

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ ИМ. В.С. СОБОЛЕВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

**САРЫГ-ООЛ БАГАЙ-ООЛ ЮРЬЕВИЧ**

**Концентрирование и формы нахождения золота и сопутствующих элементов  
при взаимодействии сульфидсодержащих отходов обогащения  
с природным органическим веществом**

1.6.4 - «Минералогия, кристаллография.

Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых»

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:  
кандидат геолого-минералогических наук  
ЛАЗАРЕВА ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА

НОВОСИБИРСК – 2023

## Содержание

Список сокращений _____	4
Введение _____	5
Актуальность исследования _____	5
Цель исследования _____	6
Задачи исследования _____	6
Научная новизна _____	6
Теоретическая и практическая значимость работы _____	7
Защищаемые положения _____	7
Фактический материал, методология исследования и степень достоверности результатов	8
Личный вклад автора _____	8
Апробация результатов исследования _____	9
Структура и объем диссертации _____	12
Благодарности _____	12
Глава 1. Состояние проблемы (литературный обзор) _____	13
1.1 Общие сведения по геохимии золота и его формах нахождения в горных породах _____	13
1.2 Золото в углеродсодержащих горных породах и его взаимодействие с органическим веществом _____	18
1.3 Хвостохранилища _____	23
1.4 Проблема изучения форм нахождения Au в природных объектах _____	28
Глава 2. Объекты исследования _____	30
2.1 Ново-Урское месторождение золота: краткое геолого-минералогическое описание _____	31
2.2 Урское хвостохранилище _____	32
2.3 Комсомольское месторождение золота: краткое геолого-минералогическое описание _____	37
2.4 Комсомольское хвостохранилище _____	38
Глава 3. Методы исследования _____	44
3.1 Отбор, подготовка и описание фактического материала _____	44
3.2 Инструментальные методы _____	48
3.3 Методика ступенчатого выщелачивания _____	51

3.4 Модельные эксперименты _____	54
Глава 4. Геохимические и минералогические особенности вещества _____	56
4.1 Колонка 2 (К2) из потока рассеяния Урского хвостохранилища _____	56
4.2 Колонка 1 (К1) из потока рассеяния Урского хвостохранилища _____	63
4.3 Разрез (Р1) из Комсомольского хвостохранилища _____	71
Глава 5. Формы нахождения элементов по данным ступенчатого выщелачивания _____	82
5.1 Колонка 2 (К2) из потока рассеяния Урского хвостохранилища _____	82
5.2 Колонка 1 (К1) из потока рассеяния Урского хвостохранилища _____	95
5.3 Разрез (Р1) из Комсомольского хвостохранилища _____	107
5.4 Обобщение результатов ступенчатого выщелачивания _____	119
Глава 6. Модельные эксперименты _____	122
6.1 Эксперименты с использованием модельных веществ и их смесей _____	122
6.2 Руды Ново-Урского месторождения и отходы их обогащения _____	124
6.3 Обобщение результатов модельных экспериментов _____	126
Глава 7. Обсуждение результатов _____	130
Выводы _____	145
Список литературы _____	147
Приложения _____	180
Приложение № 1. Минеральные формы золота. _____	180
Приложение №2. Примеры вторичных минералов, образующихся при окислении сульфидных минералов в хвостохранилищах [Lottermoser, 2010] _____	182

## Список сокращений

К1	– Колонка 1 из области потока рассеяния Урского хвостохранилища, покрытой отходами первичных руд
К2	Колонка 2 из области потока рассеяния Урского хвостохранилища, покрытой отходами руд зоны окисления
P1	– Вертикальный разрез из части Комсомольского хвостохранилища, сложенной песчаным веществом отходов
ФН	– форма нахождения
БМ	– благородные металлы
ОВ	– органическое вещество
ГВ	– гуминовые вещества
ФК	– фульвовые кислоты
ГК	– гуминовые кислоты
ПТЭ	– потенциально токсичные элементы
КДР	– кислый дренажный раствор
ААС	– атомно-абсорбционная спектрометрия
ИСП-АЭС	– атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
ИСП-МС	– масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
ИНАА	– инструментальный нейтрон-активационный анализ
ОПР	– отходы первичных руд Урского хвостохранилища
ОРЗО	– отходы руд зоны окисления Урского хвостохранилища
РФА-СИ	– рентгенофлуоресцентный анализ с синхротронным излучением
РФА	– рентгенофлуоресцентный анализ
ГСО	– государственный стандартный образец
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия
Г/О	– гидроксиды Fe(III)
LOI	– потери при прокаливании
Ф1	– водорастворимая фракция ступенчатого выщелачивания
Ф2	– ионообменная фракция ступенчатого выщелачивания
Ф3	– кислоторастворимая фракция ступенчатого выщелачивания
Ф4	– легкоокисляемая (окисляемая-1) фракция ступенчатого выщелачивания
Ф5	– восстанавливаемая фракция ступенчатого выщелачивания
Ф6	– трудноокисляемая (окисляемая-2) фракция ступенчатого выщелачивания
Ф7	– остаточная фракция ступенчатого выщелачивания

## Введение

### Актуальность исследования

Углеродсодержащие породы (черные сланцы, угли, торф) часто характеризуются высокими содержаниями U, Au, Ge, Ga, Sc, РЗЭ и других ценных элементов, достигающих в некоторых отложениях промышленных концентраций [Юдович, Кетрис, 1988, 2006; Арбузов и др., 2009; и т.д.]. Изучение взаимодействия в системе «минеральное и органическое вещество» в гипергенных условиях и выявление закономерностей накопления в последнем благородных металлов, редких и рассеянных элементов является обширной и актуальной областью исследований. Известно, что природное органическое вещество (ОВ) эффективно концентрирует микроэлементы (в том числе благородные металлы) [Юдович, Кетрис, 1994] и обладает способностью удерживать их в растворе, препятствуя сорбции элементов на минеральной составляющей отложений [Conroy et al., 2017; Otero-Fariña et al., 2017; Zheng et al., 2019; Glodowska et al., 2020], что заметно увеличивает их мобильность [Baker, 1978; Vlassopoulos et al., 1990; Wood, 1996]. Это приводит к формированию значительного количества подвижных форм элементов, в том числе благородных металлов [Reith et al., 2005; Reith and McPhail, 2007; Korshunova and Charykova, 2019]. Высокие содержания и формы нахождения мобильных форм благородных металлов являются аспектами системы, требующими детального изучения. Выявление закономерностей накопления элементов природным ОВ (торф, детрит, почва, биота) в современных условиях открывает возможности для реконструкций условий их концентрирования и выноса в процессах седиментогенеза и диагенеза углеродсодержащих отложений [Арбузов и др., 2004; Середин и др., 2007; Сорокин и др., 2009], что и определяет актуальность и практическую значимость подобных исследований.

Хорошим модельным объектом для исследования взаимодействия микроэлементов с ОВ являются природно-техногенные системы складированных сульфидсодержащих отходов обогащения – хвостохранилища, характеризующиеся высокой скоростью процессов и доступностью. Геохимические, минералогические, микробиологические аспекты трансформации вещества в хвостохранилищах рассмотрены в публикациях [Blowes et al., 1991; Shu et al., 2001; Лазарева, 2003; Бортникова и др., 2006; Lottermoser, 2010; Lindsay et al., 2015; Myagkaya et al., 2016a, 2016b; Rea et al., 2016; Reith et al., 2016, 2018; Dong et al., 2021 и др.]. Проведенные разными авторами исследования затрагивают преимущественно поведение макро- и потенциально токсичных элементов, а трансформация различных форм Au при взаимодействии отходов обогащения и техногенных растворов с природным ОВ исследована незначительно ввиду ряда аналитических сложностей при их определении и невысоких содержаний элемента.

## **Цель исследования**

Установление закономерностей концентрирования и выявление форм нахождения Au и сопутствующих элементов, возникших в результате взаимодействия сульфидсодержащих отходов обогащения с природным органическим веществом (торф, детрит) на материале Урского и Комсомольского хвостохранилищ.

## **Задачи исследования**

1. Подбор и апробация методики ступенчатого выщелачивания для определения форм нахождения Au и сопутствующих элементов в образцах, содержащих сульфиды и органическое вещество, с применением веществ и смесей с известными формами нахождения элемента.
2. Выявление закономерностей концентрирования и форм нахождения Cu, Zn, As, Se, Sb, Pb органическим веществом при его взаимодействии с сульфидсодержащими отходами обогащения в зависимости от физико-химических параметров техногенных растворов.
3. Выявление закономерностей концентрирования и форм нахождения Au и Ag. Определение условий накопления и иммобилизации элементов в органическом веществе при экзогенном изменении отходов обогащения руд на основании данных нахождения и о закономерности распределения их форм.

## **Научная новизна**

На основании литературных данных, с учетом специфики исследования, предложена модифицированная 7-ступенчатая методика выщелачивания для изучения форм нахождения Au и сопутствующих элементов в образцах природного и техногенного происхождения. Основная модификация – применение смеси 20% азотной кислоты и 20% перекиси водорода в качестве реагента для извлечения фракции, содержащей первичные сульфиды.

Впервые для Ново-Урского месторождения и Урского хвостохранилища охарактеризованы формы нахождения потенциально токсичных элементов (Cu, Zn, As, Se, Pb) и благородных металлов (Au и Ag) в первичных рудах и рудах зоны окисления, в отходах их обогащения, в обогащенном органическим веществом (торф, детрит) материале из потока рассеяния хвостохранилища. Для выяснения причин повышенной мобильности благородных металлов был изучен химический состав водных вытяжек из материала хвостохранилища.

Оценены содержания Au и Ag в отходах обогащения Комсомольского хвостохранилища, в подстилающем и новообразованном почвенных горизонтах, контактирующих с отходами. В материале Комсомольского хвостохранилища охарактеризованы формы нахождения потенциально токсичных элементов (Cu, Zn, As, Sb, Pb) и благородных металлов (Au и Ag) с

применением методики ступенчатого выщелачивания. Для выяснения причин повышенной мобильности благородных металлов изучен химический состав поровых растворов из материала хвостохранилища.

Выявлены особенности распределения Au по фракциям 7-ступенчатой методики выщелачивания с помощью применения модельных веществ с известными формами нахождения элемента, приближенных по составу к природным образцам из ореола рассеяния Урского и Комсомольского хвостохранилищ.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Установленные закономерности концентрирования золота и сопутствующих элементов органическим веществом из раствора могут объяснить процессы, приводящие к металлоносности углеродсодержащих горных пород: черные сланцы, угли и др., – а сама природно-техногенная система, сформированная на хвостохранилище, может рассматриваться как модель раннего накопления различных элементов в процессе накопления отложений.

С прикладной точки зрения закономерности концентрирования элементов органическим веществом и трансформация их форм нахождения при взаимодействии с отходами обогащения может стать отправной точкой для создания систем ремедиации и рекультивации хвостохранилищ, в которых органическое вещество предлагают использовать в качестве рекультивационного субстрата. В перспективе результаты исследований могут составить основу для создания технологий доизвлечения ценных компонентов из отходов обогащения.

### **Защищаемые положения**

1. Поступающие из сульфидсодержащих отходов обогащения и техногенных растворов Cu, Zn, As, Se, Sb, Pb аккумулируются природным органическим веществом и извлекаются из него при ступенчатом выщелачивании в легкоокисляемую (вторичные сульфиды Zn, Hg, Sb, селениды Hg) и восстанавливаемую (ассоциированные с различными вторичными соединениями Fe(III)) фракции, при этом в кислых средах доля легкоокисляемой фракции выше, а в нейтрально-слабощелочных средах существенна доля кислоторастворимой фракции.
2. При ступенчатом выщелачивании Au-содержащих веществ происходит совместное извлечение нескольких форм Au в легкоокисляемую и трудноокисляемую фракции. В легкоокисляемую фракцию преимущественно извлекается Au, соосажденное с органическим веществом и с соединениями Fe(III). Наноразмерное и связанное в эндогенных сульфидах Au извлекается в трудноокисляемую фракцию (до 71 % и 95 %, соответственно), тогда как крупное Au содержится в остатке (до 88 %).

3. Сульфидсодержащие отходы, обогащенные органическим веществом, характеризуются высокими концентрациями водорастворимых форм Au (0.035-0.23 г/т) и Ag (0.017-0.24 г/т), вне зависимости от рН среды. Au аккумулируется в виде форм, извлекаемых в легкоокисляемую (связанное с органическим веществом, до 40.7%), восстанавливаемую (связанное с соединениями Fe(III), до 29.8 %), трудноокисляемую и остаточную фракции (нано- и субмикронные выделения Au<sup>0</sup>, до 96.7 %). Ag аккумулируется в виде форм, извлекаемых в легкоокисляемую и восстанавливаемую фракции (54.0-86.6 %), аналогично потенциально токсичным элементам.

### **Фактический материал, методология исследования и степень достоверности результатов**

В основу работы положен материал, собранный автором и его коллегами в полевые сезоны 2014 и 2016 гг., а также экспериментальные и аналитические работы, проведенные в лаборатории геохимии благородных и редких элементов (№218) ИГМ СО РАН и в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН. В основе разработанной методологии работы лежит комплексное минералого-геохимическое исследование фактического материала, отобранного в ходе экспедиционных работ. Диссертантом проведены экспериментальные работы (с применением модельных веществ и смесей), призванных помочь в интерпретации полученных данных.

Достоверность результатов обеспечена: представительностью отобранных проб, методикой их отбора и подготовки, использованием современных инструментальных методов анализа, проведением комплексного минералого-геохимического исследования, точность которых обеспечивалась внутренним и внешним контролем анализов.

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в экспедиционных работах совместно с коллегами на территории Урского и Комсомольского хвостохранилищ, в отборе материалов (горных пород и руд, отходов обогащения, торфов, почв, поверхностных вод) и их первичной обработке. Автор самостоятельно провел: пробоподготовку всего отобранного фактического материала для лабораторных исследований; комплекс минералого-геохимических исследований; обработку аналитических данных. Автору была оказана помощь научным руководителем к.г.-м.н. Е.В. Лазаревой, а также коллегами и соавторами к.г.-м.н. И.Н. Мягкой, к.г.-м.н. М.А. Густайтис, И.С. Кириченко, д.г.-м.н. С.М. Жмодиком, д.х.н. О.В. Шуваевой, Н.В. Ищук. Совместно с соавторами проведена интерпретация полученных данных, написаны статьи, тезисы и материалы конференций.

## Апробация результатов исследования

Исследование проводилось с 2014 года в лаборатории геохимии благородных металлов, редких элементов и экогеохимии ИГМ СО РАН (с 2018 года после реструктуризации в лаборатории геохимии благородных и редких элементов). Полученные результаты по теме диссертации докладывались на российских и международных научных конференциях. Часть работ автором были выполнены при финансовой поддержке грантов РФФИ 15-05-05362, 15-05-06950, 16-60108, РНФ 15-17-10011, интеграционных проектов СО РАН №51, №94.

Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 23 работах, включая 1 монографию, 11 статей, 11 материалов и тезисов конференций:

### *Монографии:*

Биогеохимический мониторинг в районах хвостохранилищ горнодобывающих предприятий с учетом микробиологических факторов трансформации минеральных компонентов / [Л.П. Рихванов и др.]; М-во образования и науки РФ, Нац. исслед. Том. политехн. ун-т; Ин-т геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; Ин-т нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. – 437 с. Тираж 100, ISBN 978-5-7692-1558-2 [Абросимова Н.А., Барановская Н.В., Большунова Т.С., Горбатюк Е.А., Еделев А.В., Межибор А.М., Мягкая И.Н., Соктоев Б.Р., Юсупов Д.В., Белан Л.Н., Бортникова С.Б., Густайтис М.А., Жмодик С.М., Ищук Н.В., Кириченко И.С., Наркович Д.В., Лазарева Е.В., Оленченко В.В., Саева О.П., **Сарыг-оол Б.Ю.**, Усманова Т.В., Юркевич Н.В.]

### *Статьи в рецензируемых журналах:*

**Сарыг-оол Б.Ю.**, Мягкая И.Н., Жмодик С.М., Теплякова Т.В., Лазарева Е.В. Экспериментальные данные по ступенчатому выщелачиванию веществ с известными формами нахождения Au //Геодинамика и тектонофизика. – 2022. – Т. 13. – № 2. – С. 0619.

**Saryg-ool B.Yu.**, Myagkaya I.N., Kirichenko I.S., Gustaytis M.A., Shuvaeva O.V., Zhmodik S.M., Lazareva E.V. Redistribution and speciation of elements in gold-bearing sulfide mine tailings interbedded with natural organic matter: case study of Novo-Ursk deposit, Kemerovo Region, Siberia // Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis. – 2020. – Т. 20(3). – С. 323-336.

Myagkaya I.N., **Saryg-ool B.Yu.**, Surkov O.N., Zhmodik S.M., Lazareva E.V., Taran O.P. Natural Organic Matter from the Dispersion Train of Gold Sulfide Tailings: Fraction Compositions and Speciation of Elements // Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis. – 2021. – V. 21, №1, geochem2020-052.

Мягкая И.Н., **Сарыг-оол Б.Ю.**, Лазарева Е.В., Жмодик С.М. Моделирование процесса сорбции Au природными сорбентами в условиях потока рассеяния сульфидного

хвостохранилища // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2019. – Т. 12. - № 4. - С. 580–589.

Мягкая И.Н., **Сарыг-оол Б.Ю.**, Лазарева Е.В., Густайтис М.А., Жмодик С.М. Количественная оценка содержания Au и Ag в различных соединениях Ново-Урского месторождения и хвостохранилища // Вопросы естествознания. – 2018. - №1(15). – С. 121–127.

**Сарыг-оол Б. Ю.**, Мягкая И. Н., Лазарева Е. В. Экспериментальное исследование форм нахождения Au после сорбции из раствора на гидроксидах Fe(III) и гуминовых кислотах // Вопросы естествознания. – 2018. - №2(16). – С. 106–111.

**Saryg-ool B.Yu.**, Myagkaya I.N, Kirichenko I.S, Gustaytis M.A, Shuvaeva O.V, Zhmodik S.M, Lazareva E.V. Redistribution of elements between wastes and organic-bearing material in the dispersion train of gold-bearing sulfide tailings: Part I. Geochemistry and mineralogy // Science of the Total Environment. – 2017. – Т. 581-582. – С. 460-471.

Мягкая И.Н., **Сарыг-оол Б.Ю.**, Лазарева Е.В., Ищук Н.В., Жмодик С.М. Формы нахождения золота и серебра в рудах Ново-Урского месторождения (Салаирский кряж) // Металлогения древних и современных океанов–2017. Дифференциация и причины разнообразия рудных месторождений. Научное издание. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2017. – С. 171–176.

Мягкая И.Н., **Сарыг-оол Б.Ю.**, Лазарева Е.В. (2016). Связь корреляций Cu, Zn, Se, Ba, Hg, Ag, Au в веществе потока рассеяния Урского хвостохранилища с его минеральным составом // Вестник ВГУ. Серия: Геология. – 2016. – №2. – С. 122–132.

**Сарыг-оол Б.Ю.**, Мягкая И.Н., Лазарева Е.В., Кириченко И.С. Формы нахождения элементов в вертикальном разрезе потока рассеяния сульфидсодержащего хвостохранилища // Вопросы естествознания. – 2015. – № 3(7). – С. 140–143.

Мягкая И.Н., **Сарыг-оол Б.Ю.**, Густайтис М.А., Лазарева Е.В. Новообразованные минералы меди, цинка, селена, ртути, мышьяка, золота и серебра в потоке рассеяния сульфидсодержащего хвостохранилища // Вопросы естествознания. – 2015. – № 3(7). – С. 118–122.

*Материалы и тезисы конференций:*

**Сарыг-оол Б.Ю.**, Мягкая И.Н., Лазарева Е.В. Формы нахождения Au в отходах обогащения сульфидных руд Комсомольского месторождения золота // Современные проблемы геохимии – 2021: Материалы конференции молодых ученых (Иркутск, 14–17 сентября 2021 г.) – Иркутск: Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 2021. – С. 84-87.

**Сарыг-оол Б.Ю.**, Мягкая И.Н., Лазарева Е.В. U и Th в отходах обогащения сульфидных руд Комсомольского месторождения золота // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы VI Международной конференции (Томск, 20-24 сентября

2021 г.) В 2 томах. Том 1 / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2021. – С. 513-517.

Myagkaya I.N., Gustaytis M.A., Kirichenko I.S., **Saryg-ool B.Yu.**, Lazareva E.V. (2019). Acid Mine Drainage Contamination of the Ur Impoundment: Environmental Geochemistry // 16th International Symposium on Water-Rock Interaction and 13th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (1st IAGC International Conference). – E3S Web Conf. Volume 98. – P. 09021.

**Сарыг-оол Б.Ю.**, Мягкая И.Н., Лазарева Е.В., Жмодик С.М. Исследование форм нахождения золота в сульфидсодержащих породах с применением методики ступенчатого выщелачивания // Науки о Земле. Современное состояние: материалы IV Всерос. молодежной науч.-практ. школы-конф. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2017. – С. 43–46.

Мягкая И.Н., **Сарыг-оол Б.Ю.**, Лазарева Е.В., Густайтис М.А., Жмодик С.М. Эволюция форм нахождения Au, Ag, Hg, Se, I в системе «руды–отходы обогащения–дренажный раствор–торф потока рассеяния» на примере Ново-Урского месторождения // Науки о Земле. Современное состояние: материалы IV Всерос. молодежной науч.-практ. школы-конф. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2017. – С. 50-52.

**Saryg-ool B.Yu.**, Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Zhmodik S.M. Au speciation in sulfide- and organic-bearing materials by sequential extraction // Goldschmidt abstracts. – Paris, 2017. – P. 3511.

**Saryg-ool B.Yu.**, Myagkaya I.N., Gustaytis M.A., Lazareva E.V., Zhmodik S.M. Sequential extraction of noble metals from wastes and peat in tailing system // Proceedings of the 8th international siberian early career geoscientists conference. – Novosibirsk, 2016. – P. 109-110.

Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Kirichenko I.S., Gustaytis M.A., **Saryg-ool B.Yu.**, Zhmodik S.M. Elements accumulation in vertical profile of a dispersion train gold-sulfide tailings // Proceedings of the 8th international siberian early career geoscientists conference. – Novosibirsk, 2016. – P. 349-350.

**Saryg-ool B.**, Myagkaya I., Gustaytis M., Lazareva E., Zhmodik S. Au and Ag speciation in vertical profile of tailing's dispersion train // Goldschmidt Abstracts. – Yokohama, 2016. – P. 2738

Мягкая И.Н., Лазарева Е.В., **Сарыг-оол Б.Ю.**, Густайтис М.А., Жмодик С.М. Торий, уран и золото в потоке рассеяния Урского хвостохранилища // Материалы V международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека». – Томск, 2016. – С. 452–456.

Мягкая И.Н., **Сарыг-оол Б.Ю.**, Кириченко И.С., Густайтис М.А., Лазарева Е.В., Жмодик С.М. Формы концентрирования золота в торфяном веществе из кислого дренажного раствора // Материалы XV Международного совещания по геологии россыпей и месторождений кор выветривания (РКВ–2015) «Россыпи и месторождения кор выветривания: изучение, освоение, экология». – Пермь, 2015. – С.165-166.

## **Структура и объем диссертации**

Исследование изложено на 185 страницах, содержит 18 таблиц, 25 рисунков, 2 приложения. Диссертация состоит из «Введения», 7 глав и «Выводов». Список литературы состоит из 377 наименований.

## **Благодарности**

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.г.-м.н. Е.В. Лазаревой за внимание и помощь на всех этапах выполнения диссертационной работы; своим основным соавторам и коллегам к.г.-м.н. И.Н. Мягкой и к.г.-м.н. М.А. Густайтис за помощь на всех этапах исследования; д.г.-м.н. С.М. Жмодику, д.х.н. О.В. Шуваевой, к.г.-м.н. Б.Л. Щербову, д.г.-м.н. Э.В. Сокол, д.г.-м.н. В.Н. Реутскому за ценные консультации и замечания; к.х.н. Ж.О. Бадмаевой, Л.Н. Букреевой, В.Н. Ильиной, к.г.-м.н. Н.С. Карманову, к.т.н. Н.Г. Кармановой, Ю.П. Колмогорову, И.С. Кириченко, к.х.н. И.В. Николаевой, О.Л. Огородниковой, д.х.н. О.П. Таран, к.г.-м.н. А.Т. Титову, В.С. Пархоменко, к.х.н. Е.В. Поляковой, М.В. Хлестову за помощь в получении высококачественных аналитических данных; Ю.И. Маликову за помощь в пробоподготовке; д.б.н. Т.В. Тепляковой за предоставленные образцы гуминовых кислот; Н.В. Ищук, В.А. Ходько за помощь в проведении полевых исследований.

## Глава 1. Состояние проблемы (литературный обзор)

### 1.1 Общие сведения по геохимии золота и его формах нахождения в горных породах

Золото (Au) – химический элемент 11-й группы, шестого периода периодической системы химических элементов. Атомный номер – 79, атомная масса – 196,96655 а.е.м., плотность (при 20°C) – 19,32 г·см<sup>-3</sup>, электронная конфигурация атома – [Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>1</sup>. В природе представлен одним стабильным изотопом <sup>197</sup>Au и 26 радионуклидами. Для золота известны соединения со степенями окисления -1, 0, +1, +2, +3, +5, а также ряд кластерных соединений, содержащих металл в дробной (<1) степени окисления. Однако, основные степени окисления, встречающиеся в природе: 0 (наиболее устойчивый), +1 и +3. Электроотрицательность золота выше, чем у других металлов [Петровская, 1973; Паддефет, 1982; Иванов, 1997; Гринвуд и Эрншо, 2008].

Золото относится к рассеянным элементам с очень низким средним содержанием в земной коре (кларк 4·10<sup>-9</sup> %). Геохимия элемента, прежде всего, определяется устойчивостью и химической инертностью его элементного (самородного) состояния в стандартных природных условиях поверхности суши, неустойчивостью практически всех его соединений, ярко выраженной тенденцией к элементному (металлическому) состоянию. Однако, необходимо также учитывать склонность к комплексообразованию и существенную стабильность многих комплексов, что определяет подвижность золота в водных растворах. В целом, водорастворимые комплексы золота характерны только для степени окисления +3, Au<sup>+</sup> не образует таковых, при этом определяющим фактором для миграции Au является окислительный потенциал системы, увеличение которого способствует его миграции и перераспределению [Петровская, 1973; Паддефет, 1982; Иванов, 1997; Гринвуд и Эрншо, 2008]. Подробнее геохимия золота в природных и геологических процессах описана во многих классических работах [Щербаков, 1967; Boyle, 1979; Росляков, 1981; Миронов и др., 1986; Нестеренко, 1991; Росляков и др., 1995; и др.].

В многочисленных россыпных и коренных месторождениях с различным минеральным составом золото находится в двух формах нахождения (ФН): видимые (крупные и наноразмерные минеральные виды) и «невидимые» (связанные с сульфидами, химически связанные и др.). Разделяющая граница является весьма условной, поскольку она напрямую зависит от разрешающей способности инструментальной техники, применяемых при исследованиях. Кроме того, под «невидимым» золотом понимают так называемое «упорное», то есть трудноизвлекаемое из руд и минералов золото как традиционными, так и современными технологиями.

Под видимым понимают, прежде всего, самородное золото и другие его минеральные виды. К настоящему времени число окончательно установленных и находящихся на стадии изучения минеральных видов и разновидностей, имеющих в своем составе золото, перевалило за

40 [Иванов, 1997; Спиридонов, 2010]. Наиболее распространенными и, соответственно, промышленно значимыми являются только самородное золото и его сплавы с серебром, и, в меньшей степени, теллуриды. Известны интерметаллические соединения, сульфиды, селениды, теллуриды (см. прил. 1) [Юшко-Захарова и др., 1986; Harris, 1990; Chryssoulis and McMullen, 2005; Спиридонов, 2010; Palyanova, 2020]. Существование в природных условиях индивидуальных кристаллических соединений со связью Au–O ( $Au_2O_3$ ,  $Au_2O$  и их смесь) не установлено [Иванов, 1997]: данные соединения получаются в лабораторных условиях и крайне неустойчивы (при малейшем нагревании разлагаются с образованием металлического золота) [Shi et al., 2007; Гринвуд и Эрншо, 2008]. Тем не менее, в щелочной окислительной среде возможно образование оксида Au в виде тонких пленок на поверхности как россыпного, так и рудного золота [Щегольков, 2013].

Считается, что «невидимое» золото является универсальной и повсеместно распространённой ФН золота. Первоначально данное понятие относилось к золоту, трудноизвлекаемому из сульфидов в процессе обогащения, и представлялось как специфическая форма нахождения золота в сульфидах, поскольку именно в них золото широко распространено в невидимой форме, однако распространилось на формы золота и в других минералах (глины, карбонаты, кварц, и др.) [Петровская, 1973; Осовецкий, 2013]. По сей день «невидимое» золото изучается в тесной связи с сульфидами.

В мире накоплено огромное количество данных по содержаниям золота в различных сульфидах, которые представлены в многочисленных обзорных работах [Cook and Chryssoulis, 1990; Bortnikov et al., 2003; Chryssoulis and McMullen, 2005; и др.]. Содержания золота могут сильно варьировать в зависимости от кристаллохимических особенностей сульфидов и геохимических параметров их среды рудообразования [Осовецкий, 2013]. В настоящее время выяснено, что высокие содержания «невидимого» золота в колчеданных рудах и связанных с черносланцевыми толщами месторождений обеспечиваются примесью в мелкокристаллическом арсенипирите и тонкозернистом пирите, а наиболее высокие – в игольчатом арсенипирите [Cabri et al., 1989; Волков и др., 2006; Калинин и др., 2009; Ковалев и др., 2011; Кравцова и др., 2015; Morishita et al., 2018]. На этом основании данные минералы считаются главными концентраторами и носителями золота. Практически для всех минералов не обнаруживается какой-либо закономерности между содержанием золота и составом минерала, положительная корреляция содержаний мышьяка и золота [Cook and Chryssoulis, 1990; Morishita et al., 2018] подтверждается не для всех месторождений [Ковалёв и др., 2011; Кравцова и др., 2015].

«Невидимое» золото в сульфидах, согласно литературным данным, также разделяется на несколько форм: (1) субмикроскопические и наноразмерные частицы минеральных форм, преимущественно самородного золота; (2) связанное со структурой минерала-носителя и/или

изоморфное золото [Бортников и др., 2012; Vikentyev, 2015]. Наличие первой формы доказано результатами различных исследований. Различными исследователями обнаруживались субмикроскопические частицы золота (0.05-0.10 мкм), находящиеся в тесном контакте с пиритом, иллитом, кварцем, доломитом, баритом, и углеродистым веществом; более мелкие частицы с размерами 0.005-0.02 мкм обнаружены в объеме пирита, киновари и кварца [Bakken et al., 1989; Palenik et al., 2004; Ожогин, 2009; Кравцова и др., 2022].

Изучением распределения золота в экспериментально синтезированных сульфидах и магнетите методом радиоизотопных индикаторов с использованием  $^{195}\text{Au}$  показано, что в некоторых сульфидах (пирротин, галенит, халькопирит, гринокит) золото распределяется равномерно по всему объему минерала, в то время как в пирите, магнетите, сфалерите формирует частицы различного размера, часто расположенные на гранях кристаллов минералов [Миронов и Гелетий, 1979; Миронов и др., 1986]. Золото в мышьяковистом пирите находится преимущественно в металлическом состоянии  $\text{Au}^0$  [Cabri et al., 1989; Genkin et al., 1998]. На этом основании делается предположение о том, что самородная форма является преимущественной в сульфидах различного генезиса.

На примере руд Маломирского месторождения, где золото присутствует в самородной форме, установлено, что золото в пирите присутствует в виде кристаллов кубического габитуса, округлых и слабо удлиненных зерен, нередко приобретающих подобие огранки, имеет различную степень раскристаллизации (от хорошо раскристаллизованного до слабо раскристаллизованного и даже кристалломорфного) [Ожогин и др., 2009]. Тонкодисперсные минеральные фазы, обнаруженные в пирите, приурочены, в основном, к микротрещинам, микродислокационным нарушениям, интерстициям, интратрудным разрывам, границам зерен и микроблоков, трещинам спайности, ослабленным зонам, обусловленным дефектами структуры минерала и микропримесями [Ожогин и др., 2009; Shao et al., 2018; Fougerouse et al., 2021]. Золото – элемент с сильной тенденцией к эндокриптии, т.е. способностью к вхождению в дефекты структуры других минералов, в частности сульфидов [Смагунов, 2007]. Не исключено, что невидимое золото может быть представлено сорбированными частицами в структурных дефектах сульфидов. Известно, что сульфиды способны сорбировать на своей поверхности золото и другие благородные металлы (БМ) как в металлической, так и в ионной форме [Schoonen et al., 1992; Simon, 1999].

Предложено несколько механизмов образования субмикроскопического золота [Palenik et al., 2004; Ожогин и др., 2009]:

(1) локальное превышение растворимости золота в мышьяковистом пирите (0,5 масс % Au при 10 масс. % As) в процессе кристаллизации As-пирита, которые привели к отложению элементного золота;

(2) выделение наночастиц Au из матрицы метастабильного As-пирита при более поздних термических и деформационных воздействиях;

(3) самоочищение структуры пирита от механических примесей с концентрацией их в структурных дефектах;

(4) наложение уже на сформировавшийся пирит более поздних гидротермальных растворов с сорбцией золота по ослабленным зонам.

К сожалению, установить истинную природу такого золота не представляется возможным. Вполне вероятно протекание нескольких процессов.

Очевидно, что вышеописанные механизмы были предложены, основываясь на данных различных модельных экспериментов. В том числе первый механизм подробно описывается в работе [Reich et al., 2005], в которой было продемонстрировано, что при насыщении мышьякового пирита золотом (при соотношении  $Au/As > 0.02$ ) происходит образование наночастиц самородного золота. При меньших соотношения  $Au/As < 0.02$  золото существует в форме  $Au^+$  в виде твердого раствора As-пирита [Liang et al., 2021]. С первым механизмом опосредованно связан и второй, так как известно, что твердые растворы As-пирита метастабильны [Palenik et al., 2004].

В пользу третьего механизма собрано относительно мало данных, однако косвенным доказательством может служить тот факт, что структурная составляющая золота в природных пиритах редко превышает 0,2 г/т при максимальном пределе вхождения золота в пирит в 3 г/т [Таусон и др., 1998; Таусон и Кравцова, 2002]. Существование и значимость четвертого механизма отчетливо показано с помощью экспериментов по сорбции золота пиритом [Mycroft et al., 1995], в результате которых на поверхности пирита образуются агрегаты самородного золота, чаще сферической формы. Вероятнее всего, аналогичные сферические кластеры меньших размеров самородного золота образуются в природных пиритах.

Исследование структурно-связанного (изоморфного) золота в сульфидах является сложной задачей. Поскольку современные методы анализа не позволяют достоверно обнаружить даже минеральные формы нанометровой размерности в матрице минерала-носителя, выяснение природы изоморфного золота носит преимущественно теоретический характер и базируется на вычислительных и косвенных экспериментальных данных.

Вхождение золота в структуру сульфидов в окисленном состоянии до сих пор является предметом дискуссий. Так, на сегодняшний день предложено огромное количество механизмов изоморфного вхождения золота (главным образом, в пирит). Помимо вышеописанных проблем существуют также разногласия в терминологии: часть исследователей полагают, что необходимо отделять изоморфное золото от сорбированного в атомарном виде при росте кристаллов, однако на современном этапе это не представляется возможным [Таусон и др., 1996].

В литературе обсуждаются два основных механизма изоморфного вхождения золота. Первый предполагает замещение  $Au^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ , при этом избыток положительного заряда компенсируется сульфоарсенидом  $AsS^{3-}$ , который замещает  $S_2^{2-}$ . Данный механизм получил широкую популярность в связи с установленной корреляцией концентраций золота и мышьяка в мышьяковистых пиритах [Cook & Chryssoulis, 1990]. Предполагается, что вхождение золота вызвано хемосорбцией на богатые мышьяком поверхности роста или же сорбцией на обедненные Fe участки [Simon et al, 1999].

Однако, Таусон и соавторы (1996) полагают, что практическая реализация данного механизма не очевидна при возможности существования с кристаллохимической точки зрения: для парного замещения  $Au^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ ,  $AsS^{3-} \leftrightarrow S_2^{2-}$  отсутствует объемная компенсация (объемные эффекты замещения положительны в обеих подрешетках). Механизм с участием мышьяка, по их мнению, является недействующим, поскольку предел вхождения золота в пирит не зависит от типа элемента-проводника золота (As и Se). Тем не менее, ряд исследователей полагают, что данный механизм и соответствующие формы нахождения золота являются доминирующими в мышьяковистых пиритах и арсенипиритах.

Второй механизм предполагает замещение  $Fe^{2+} \leftrightarrow Au^+$ ; компенсирующий центр создается в направлении связи S-S, однако в данном случае остается дискуссионным тип компенсирующего центра. Предполагается вхождение водорода в пирит в виде  $HS^-$ , который имеет меньший размер, чем дисульфид, благодаря чему достигается объемная компенсация замещения железа золотом [Таусон и др., 1998]. В пользу данного механизма парного замещения  $Au^+ \leftrightarrow Fe^{2+}$ ,  $HS^- \leftrightarrow S_2^{2-}$  выступает тот факт, что при температурах ниже  $250^{\circ}C$  существуют метастабильные гидросульфиды золота [Tagirov et al, 2006]. Также нельзя игнорировать тот факт, что наряду с  $Au^0$  обнаруживается и  $Au^+$ , которое, хотя и интерпретируется исследователями как минеральное, может иметь изоморфную природу [Simon et al., 1999].

Обзорная информация по существующим ныне предложенным механизмам изоморфного вхождения золота в сульфиды представлена в работе [Vikentyev, 2006], в которой, помимо вышеописанных, также приводятся хемосорбция золота на поверхностях роста кристаллов пирита в виде  $Au^0$  и  $Au^+$  с последующим восстановлением до металлического состояния; в виде  $Au^+$  в составе комплекса  $Au(HS)^0$ ; в виде  $Au^+$  в катионной вакансии пирита; в виде  $Au^+$  в виде кластеров  $Au_2S$ ; в результате адсорбции  $Au^+$  в виде частиц  $Fe(AsS)-Au(HS)^0$  или  $Fe(AsS)-Au_2S^0$ ; в виде  $Au^+$  в комплексах  $Fe(AsS)-Au(HTe)^0$  или  $Fe(AsS)-Au_2Te^0$ . Также в работе приводится теоретическая формула  $FeAu(AsS)$ , которая отражает промежуточное соединение золота в мышьяковистых пиритах при его восстановлении до самородного состояния. Предполагается, что именно по реакции  $FeAu(AsS) + H_2S = Au_{сам} + FeS_2 + As^- + H_2$  из него образуются частицы золота при трансформации сульфидов.

Вычисления на основе теории функционала плотности показали, что золото, вероятнее всего, существует в пирите либо в виде включений в интерстициальных узлах решетки, либо замещая атомы серы. Вычисления атомного заряда подтверждают предыдущие гипотезы: золото в пирите представлено  $Au^+$  [Chen et al, 2014]. Изоморфное вхождение элемента-примеси в минерал влияет на характеристики элементарной ячейки. Вычислениями, выполненными [Chen, 2014], выяснено, что изоморфное вхождение золота в пирит приводит к увеличению длины элементарной ячейки, в частности по направлению «с».

## **1.2 Золото в углеродсодержащих горных породах и его взаимодействие с органическим веществом**

Первоначально интерес к золоту в углеродсодержащих породах возник в связи с его высокими содержаниями в породах черносланцевой формации (*черные сланцы – водно-осадочные горные породы, обычно темные, пелитоморфные и сланцеватые, обогащенные сингенетичным органическим веществом (ОВ) преимущественно аквагенного и отчасти терригенного типов*), в которых наблюдались повышенные содержания и других элементов [Vine and Tourtelot, 1970; Юдович и Кетрис, 1988]. Оценка средних содержаний микроэлементов в черных сланцах мира, проведенная Я.Э. Юдович и М.П. Кетрис (1994), показывает, что данные типы осадочных пород обогащены микроэлементами по сравнению с осадочными породами в целом [Тейлор и МакЛеннон, 1988; Ронов и др., 1990], достигая рудных содержаний [Grauch and Huysk, 1990; Meyers et al., 1992]. Накопление элементов, наблюдающееся на всем протяжении литогенеза черных сланцев, связывают с наличием ОВ [Юдович и Кетрис, 1988; Meyers et al., 1992].

Высокие содержания Au, наряду с U, а также частая пространственная связь крупных и уникальных месторождений золота с углеродистыми толщами, стали основной причиной усиленного изучения черных сланцев в XX веке [Юдович и Кетрис, 1994]. Среднее содержание Au в черных сланцах по оценке M.P. Ketris and Ya.E. Yudovich (2009) составляет порядка 7 мг/т при геохимическом фоне в 3–20 мг/т, что выше среднего в осадочных слоях Земли – 3.6 мг/т [Григорьев, 2009]. На сегодняшний день месторождения золота в породах данного типа рассматриваются как традиционные, наиболее крупные из них на территории России и стран СНГ – Олимпиада, Сухой Лог, Бакырчик, Мурунтау, Наталкинское и др. [Сазонов и др., 2011]. Высокие содержания элементов платиновой группы позволяет рассматривать черные сланцы как перспективный и нетрадиционный источник и этих элементов [Сорокин и др, 2007; Миронов и др., 2008; Ханчук и др., 2009, 2010; Pasava et al., 2013; Pasava et al., 2017].

В месторождениях черносланцевого типа крупные минеральные формы золота встречаются редко и представлены преимущественно самородным золотом. Преобладающими

являются микроминеральные формы, которые обнаруживаются в контакте или в матриксе сульфидов и органического вещества. При этом установлено, что доминирующим являются золото, так или иначе связанное с сульфидами – микроминеральные выделения в контакте с сульфидами [Sotskaya et al., 2012], «невидимое» золото в сульфидах (арсенопирит, пирит, пирротин) [Ханчук и др., 2011; Wang et al., 2014; Pasava et al., 2017].

Условия седиментогенеза и последующая постдиагенетическая история черных сланцев оказывают существенное влияние на распределение ФН золота в рудах месторождений этого типа. Например, для малоизмененных и малосульфидных пород характерны формы, связанные с органическим веществом; в высокосульфидных породах преобладают формы, связанные с сульфидами. Наложение различных процессов ведет к существенной трансформации форм золота [Юдович и Кетрис, 1994].

Не меньший интерес вызывает металлоносность углей. Доказано, что угли характеризуются аналогичными черным сланцам повышенными содержаниями многих редких элементов [Арбузов, 2007; Лаврик, 2009; Dai et al., 2018; Арбузов и др., 2019; и др.], в связи с чем рассматриваются в качестве нетрадиционного и перспективного источника золота и других ценных металлов [Арбузов и др., 2004; Арбузов, 2007; Лаврик, 2009]. Ценность представляет также зола углей, при сжигании которых содержание элементов возрастает несколько раз, что, несомненно, может представлять экономический интерес [Черепанов, 2008; Пашков и др., 2012]. Промышленно значимые концентрации золота в углях, при которых целесообразна его добыча, установлены на уровне 0,02 г/т в углях и 0,1 г/т в золе, при этом кларк Au углях оценивается на уровне 3–4 мг/т [Юдович и Кетрис, 2005].

Для углей характерно наличие/присутствие самородных и/или элементарных форм элементов [Ильенок, 2013], поэтому преимущественной ФН золота является самородное (редко с примесями и теллуриды), размерность которого может достигать десятков мкм [Gayer and Rickard, 1994; Seredin, 2004; Середин, 2007; Сорокин и др., 2009; Рождествина и др., 2011]. Золото в золе углей является существенно трансформированным: в процессе сжигания происходит переход связанных с ОВ форм золота в самородное. Кроме того, для «старых» золоотвалов характерно укрупнение золотинок и их очищение от примесей [Черепанов, 2008; Рождествина и др., 2011].

Золото в торфах (*торф – отложения органического происхождения, состоящие из остатков болотных растений (лиственных и хвойных деревьев, кустарников, трав, мхов), подвергшихся неполному разложению при недостаточном доступе воздуха [Лиштван и Король, 1989]*) представляет интерес с разных точек зрения. Во-первых, торфы как предшественники углеродсодержащих отложений изучаются для понимания процессов накопления золота на всем протяжении их генезиса [Арбузов и др., 2004; Середин, 2007; Куимова и др., 2011]. Во-вторых,

известно, что ОВ (в том числе углей и торфов) способно переводить золото в раствор и значительно увеличивать его миграционную способность за счет образования более устойчивых органических комплексов [Baker, 1978; Vlassopoulos et al., 1990; Bowell et al., 1993; Wood, 1996; и др.]. В-третьих, природное органическое вещество и различные препараты на его основе, активированный уголь успешно применяются в качестве сорбентов для золота, что может стать основой для создания технологий извлечения золота из бедных руд и отработанных отходов обогащения [McDoughall and Hancock, 1981; Machesky et al., 1992; Jia et al., 1998; Parajuli et al., 2006; Радомская и др., 2014; и др.].

Литературных данных по содержаниям золота в природных торфах крайне мало [Andrews and Fuge, 1986; Cameron et al., 1989; Арбузов и др., 2004; Юдович и Кетрис, 2005; Радомский и др., 2009]. В большинстве случаев содержания сопоставимы с кларковыми в осадочных породах. Однако, существуют торфяные месторождения с повышенными содержаниями золота, достигающими первых г/т [Dissanayake and Kritsotakis, 1984; Mezhibor et al., 2009]. Зачастую такие месторождения приурочены к территориям с рудопроявлениями золота [Радомский и др., 2009].

Сведений о ФН золота в природных торфах практически нет. В торфяниках Алтая, Салаира и Кузнецкого Алатау были обнаружены микрочастицы самородного золота с ассоциации с сульфидами, сульфатами и карбонатами [Матухина и др., 1996; Середин, 2007]. При изучении торфов из территорий рудопроявлений золота Верхнего и Среднего Приамурья было обнаружено, что до 60 % золота представлено окисленными формами и наночастицами размером менее 1 мкм при валовых содержаниях 3.9 г/т. При изучении группового состава органической составляющей верховых торфов юго-западной части Западно-Сибирской плиты по методу Инсторфа [Лиштван и Король, 1989] было получено следующее распределение золота по фракциям (табл. 1.1):

Таблица 1.1. Выход золота во фракции группового состава верхового торфа

[Арбузов и др., 2004]

Групповой торфа	состав	Выход фракций, %	Содержание мг/т	Au, %	Выход Au во фракции, %
Исходный торф		100	6,4		100
Бензольный битум		5,3	0,4		0,3
Водорастворимые легкогидролизуемые вещества	и	34,3	0,1		0,6
Гуминовые кислоты		18,6	11,0		32,0
Фульвокислоты		23,2	2,0		8,2
Целлюлоза		10,4	4,7		7,6
Лигнин		8,2	40,0		51,3

Однако, однозначно интерпретировать эти данные и говорить о связи золота, например, с гуминовыми кислотами нельзя, поскольку методики последовательного выщелачивания зачастую бывают крайне неселективными, в частности по отношению к золоту (об этом подробнее в 1.4). Кроме этого, при таких содержаниях золота обнаружить видимые формы золота не представляется возможным.

Основу природного ОВ составляют гуминовые вещества (ГВ) — темно-коричневые или темнобурые природные органические образования, широко распространенные в различных природных объектах: в почвах и торфах, в углях и сланцах, в морских и озерных отложениях, в водах рек и озер. ГВ – термодинамически устойчивая форма сохранения ОВ в биосфере. К ГВ также относятся и меланиновые (прогуминовые или парагуминовые) вещества, синтезируемые грибами и бактериями. ГВ – это сложная смесь химических соединений, несмотря на неоднородность химического состава, выделяются как самостоятельный класс природных органических высокомолекулярных гетерогенных азот- и серусодержащих соединений, некоторые структурные фрагменты которых имеют ароматическую природу [Попов, 2004].

ГВ классифицируются по растворимости в растворителях различной природы. Гумин - нерастворимая фракция ГВ. Растворением ГВ в щелочах выделяют гумусовые вещества (фульво- и гуминовые кислоты). Фульвокислоты (ФК) – фракция ГВ, растворимая во всем диапазоне pH. Гуминовые кислоты (ГК) – фракция ГВ, растворимая в щелочной и нейтральной средах, но выпадающая в осадок при обработке минеральными кислотами (при pH <2) [Livens, 1991]. В литературе предложено множество моделей гипотетической структуры фрагмента ГК, но точное строение не установлено ввиду изменчивости структуры ГК во времени [Stevenson, 1994]. В составе ГК имеется порядка десяти различных типов кислород-, азот-, и серусодержащих функциональных групп: фенольные, карбоксильные и спиртовые гидроксильные, хинонные, метоксильные, карбонильные, сложноэфирные, енольные, амино-, имидо- и амидогруппы, тиольные и дисульфидные и др., – которые и определяют их реакционную способность, в том числе сорбировать и прочно фиксировать ионы потенциально токсичных элементов (ПТЭ) [Скрипкина, 2018].

Юдович и Кетрис (1994) выделяют две основные геохимические функции природного ОВ, которые фактически регламентируют его взаимодействие с золотом: (1) концентрирование (осаждение, накопление, сорбция) элементов-примесей; (2) мобилизация и транспорт элементов.

Предложено несколько механизмов концентрирования ионов металлов природным ОВ: ионный обмен, поверхностная адсорбция, хемосорбция, комплексообразование, адсорбция-комплексообразование [Brown et al., 2000]. Однако, фиксация металлов не является жесткой и при значительном подкислении органического вещества возможно высвобождение сорбированных металлов [Tipping et al., 2003; Минкина и др, 2006].

Механизмы взаимодействия золота с ОБ остаются дискуссионными. Часть авторов придерживается мнения, что Au(I) и Au(III) образует прочные комплексы с карбоксильными и фенольными группами ГК [Varshal et al., 2000]. Однако, по мнению Vlassopoulos et al. (1990), основными комплексообразователями являются серо- и азотсодержащие функциональные группы, как известно, золото характеризуется повышенным сродством к сере. Общий ряд устойчивости комплексов Au с кислород-, серо- и азотсодержащими лигандами выглядит как  $S \gg N > O$  [Юдович и Кетрис, 2006]

Помимо комплексообразования, ОБ способно восстанавливать ионное золото до элементного состояния с образованием коллоидных частиц, размеры которых могут увеличиваться (как при высоких содержаниях золота, так и при снижении концентрации ОБ) [Avramenko et al., 2012]. Экспериментально и в условиях природно-техногенных объектов (хвостохранилищ) установлено образование частиц самородного золота на поверхности ОБ [Radomskaia et al., 2015; Myagkaya et al., 2016b] при высоких валовых содержаниях Au в среде. Кроме того, вышеописанный процесс восстановления ионных форм золота с образованием кластеров и наночастиц золота может происходить и в природных водах в присутствии растворенного ОБ [Yin et al., 2014].

Гигантская роль ОБ в мобилизации золота и его транспорте в природных водах установлена давно [Ong and Swanson, 1969; Baker, 1978; Vlassopoulos et al., 1990; Howell et al., 1993; Wood, 1996]. Было показано, что растворенное ОБ, в частности ФК, способно переводить золото в коллоидную форму [Baker, 1978; Юдович и Кетрис, 2006; и др.] путем стабилизации кластеров и наночастиц Au в растворе [Diegoli et al., 2008; Bratskaya et al., 2009; Louie et al., 2013]. Это означает, что ОБ формирует вокруг кластеров и наночастиц Au защитный слой, препятствующий как агрегации самих частиц золота, так и их взаимодействию с потенциальными сорбентами [Conroy et al., 2017; Otero-Fariña et al., 2017; Zheng et al., 2019; Glodowska et al., 2020].

Необходимо отметить особую роль микроорганизмов в гипергенной геохимии золота. Установлено, что бактерии участвуют в мобилизации/растворении, транспорте и переосаждении золота в широком диапазоне приповерхностных условий (аридные, тропические, умеренные, арктические условия) [Rea et al., 2016; Reith et al., 2016, 2018; и др.]. При этом само ионное золото оказывает токсическое действие на микроорганизмы [Etschmann et al., 2016]. Показана способность микроорганизмов сорбировать Au из раствора и аккумулировать с образованием наночастиц на поверхности клеток, что является естественным механизмом уменьшения токсического действия [Savvaidis et al., 1998; Chakraborty et al., 2008; Reith et al., 2009]. Некоторые штаммы успешно применяются для получения наночастиц золота [Radtsig et al., 2016]. Один из предложенных механизмов растворения золота микроорганизмами заключается в их

способности образовывать реакционноспособные минералы марганца (оксиды Mn, например бёрнессит), окисляющих Au(0) до Au(I) и Au(III) [Ta et al., 2015]. Микроорганизмы способствуют мобильности золота в природных водах путем экскреции комплексообразующих лигандов [Reith et al., 2007; Sanyal et al., 2019].

### 1.3 Хвостохранилища

Хвостохранилище – комплекс специальных сооружений и оборудования, предназначенный для хранения или захоронения радиоактивных, токсичных и других отвалных отходов обогащения полезных ископаемых. Отходы представляют собой гетерогенное вещество, состоящее из рудного материала, пустых/вскрышных/вмещающих пород, отходов технологического процесса (химикаты) и др. [Hudson-Edwards et al., 2011].

Хвостохранилища значительно различаются по своим физико-химическим характеристикам в зависимости от состава рудного материала и, как следствие, от применявшейся технологии добычи, обогащения руд и захоронения отходов [Lottermoser, 2010]. Традиционно для извлечения золота из рудного материала применяются методы гравитационного и флотационного обогащения в сочетании с амальгамацией и цианированием [Полькин, 1987].

Хвостохранилища представляют опасность для окружающей среды, их комплексное изучение сохраняет актуальность и по сей день. Негативное влияние хвостохранилищ распространяется на гораздо большую территорию в результате активной миграции вещества из «тела» хвостохранилища в окружающую среду. Интерес для исследований представляет именно природно-техногенная система, включающая само хвостохранилище и его ореол рассеяния. Львиную долю исследований составляют те, что посвящены охране окружающей среды и смежным темам.

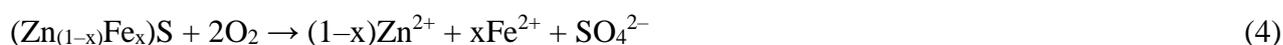
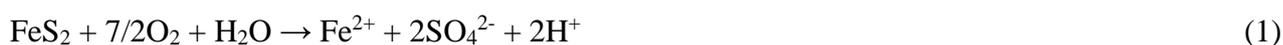
- Мониторинговые исследования по оценке экологической безопасности территорий, подверженных негативному влиянию горнодобывающей промышленности и хвостохранилищ [Pinedo-Hernandez et al., 2015; Xiao et al., 2017; Christou et al., 2017; Buch et al., 2021].
- Разработка различных технологий безопасного складирования отходов [Tozsin, 2016; Kiventera et al., 2018], в том числе усовершенствование инженерных решений для предотвращения разрушения хвостохранилищ со временем, под влиянием природных факторов (например, дожди) или в результате сейсмической активности [Rico et al., 2008; Azam and Li, 2010; Kossof et al., 2014].
- Разработка технологий использования отходов и доизвлечения полезных компонентов [Bian et al., 2012; Alfonso et al., 2016; Kiventera et al., 2016; Park et al., 2018; Araya et al., 2020]. В

последние годы исследования техногенных месторождений стали особенно актуальны и в России [Макаров и Талалай, 2012; Литвинцев и др., 2016], поскольку в России насчитывается огромное количество накопленных отходов горнодобывающей промышленности, повторное использование которых позволит решить проблему не только истощающихся запасов минерального сырья, но и экологические проблемы, связанные с хранением отходов.

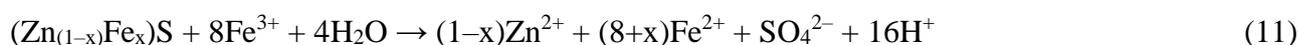
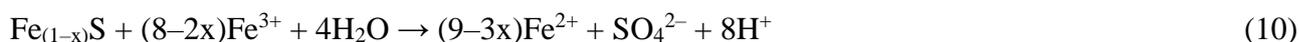
- Восстановление нарушенных и загрязненных территорий [Gil-Loaiza et al., 2016; Yang et al., 2016; Juge et al., 2021] с применением физических, химических, биологических и фитотехнологий [Sun et al., 2018]. Особое внимание уделяется технологиям ремедиации с применением растений – фитоэкстракции полезных компонентов и фитостабилизации хвостохранилищ, которые считаются наиболее дешевыми и эффективными и отвечают критериям «зеленой химии» [Karaca et al., 2018]. Поиск растений, подходящих для целей фиторемедиации, обычно являются частью мониторинговых исследований [Xiao et al., 2017; Christou et al., 2017]. Установлено более 500 видов растений-гипераккумуляторов тяжелых металлов [Sarma, 2011].
- Влияние на живые организмы и функционирование экосистем [Trannum et al., 2018; Xue et al., 2018] и охрана здоровья человека [Loh et al., 2016; Xiao et al., 2017; Khelifi et al., 2021] и т.д.

Интерес представляют исследования, направленные на изучение процессов гипергенного изменения вскрытого рудного вещества. Первичным процессом, происходящим в условиях хвостохранилищ, является окислительное выщелачивание сульфидных минералов под воздействием атмосферных факторов и природных вод [Blowes and Jambor, 1990; Lindsay et al., 2015; и др.], сопровождающееся активной миграцией элементов в окружающую среду [Bigham, 1994; Seal and Hammarstrom, 2003; Valente and Gomez, 2009]. Поэтому, проблеме окисления сульфидных минералов уделяется особое внимание [Fan et al., 2016; Shokri et al., 2016; Elghali et al., 2019; Mäkinen et al., 2020].

Процесс окисления сульфидов начинается при доступе кислорода и воды (пирит – реакция 1-2, пирротин – реакция 3, железистый сфалерит – реакция 4, халькопирит – реакция 5, арсенопирит – реакция 6) [Lindsay et al., 2015].



Образующиеся продукты реакций претерпевают дальнейшие изменения и участвуют в других реакциях. Например, при избытке кислорода Fe(II) окисляется до Fe(III) (реакция 7), которое затем либо осаждается в виде гидроксидов Fe(III) при pH среды выше 5 (реакция 8), либо сохраняется в растворенном виде при pH среды меньше 3 и участвует в окислении сульфидов (реакции 9-13) [Lindsay et al., 2015]:



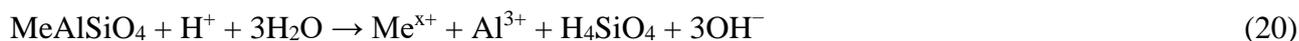
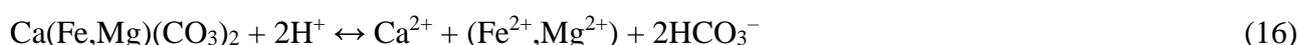
Скорость окисления зависит от множества факторов: pH, температура, концентрация кислорода и наличие других окислителей, обводненность и др. [Akciil and Koldas, 2006]. Немаловажным фактором является устойчивость сульфидов к окислению, которая в свою очередь зависит как от размера зерён, наличия примесей, структурных особенностей минерала, так и от внешних условий. Предложен следующий ряд устойчивости при равных условиях (от низкого к высокому): пирротин  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$  – галенит  $\text{PbS}$  – сфалерит  $(\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_x)\text{S}$  – борнит  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  – пентландит  $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$  – арсенопирит  $\text{FeAsS}$  – марказит  $\text{FeS}_2$  – пирит  $\text{FeS}_2$  – халькопирит  $\text{CuFeS}_2$  – магнетит  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$  – молибденит  $\text{MoS}_2$ . Значительную роль играют микроорганизмы, способные окислять восстановленные формы S и Fe [Lindsay et al., 2015].

Известно, что наиболее активные процессы проходят в зоне аэрации хвостохранилищ [Blowes and Jambor, 1990; Blowes et al., 1991], размеры которой зависят от физических параметров объекта (насыпное/заливное, степень измельчения вещества и т.д.) [Akciil and Koldas, 2006]. Поддерживая хвостохранилище затопленным, можно добиться снижения скорости окисления до минимума [Vigneault et al., 2001].

Высвобождение кислоты в результате окисления сульфидов приводит к образованию кислых дренажных растворов (КДР, в англоязычной литературе AMD – *acid mine drainage*). Поскольку элементы-примеси, содержащиеся в сульфидах, также высвобождаются в процессе окисления, то, помимо ультранизких pH, КДР характеризуются очень высокими содержаниями ПТЭ [Lindsay et al., 2015], при миграции загрязняя не только поверхностные, но и грунтовые воды [Sharma and Al-Busaidi, 2001; Olenchenko et al., 2016]. При отсутствии превентивных мер

поступление тяжелых металлов в грунтовые и природные воды падает со временем незначительно [Wong et al., 1999].

Нейтрализация КДР в пределах тела хвостохранилища обеспечивается за счет растворения рН-буферирующих соединений: карбонатов (реакции 14-17), оксидов и гидроксидов (реакции 18-19), силикатов (реакции 20-21 для силикатов в общем виде). Карбонаты расходуются в первую очередь, оксигидроксиды – во вторую, силикаты – в последнюю и только при значениях рН ниже 3 [Lottermoser, 2010; Lindsay et al., 2015]. Однако, нейтрализующий потенциал силикатов намного ниже, чем у карбонатов [Jambor et al., 2002].



Вторичное минералообразование хорошо развито в хвостохранилищах и оказывает существенное влияние на миграцию ПТЭ и продуктов окисления сульфидов. Минеральный состав вторичных соединений обширен и включает простые и смешанные (гидроксо)сульфаты, оксиды, гидроксиды и арсенаты, карбонаты, некоторые силикаты и даже самородные элементы (см. приложение № 2) [Lottermoser, 2010].

Поскольку большинство вторичных минералов являются аморфными соединениями [Bigham, 1994], их обильное образование при нейтрализации кислых дренажных растворов может привести к образованию цементированных слоев вторичных и первичных минералов (называемых в английской литературе *hardpan*), которые являются своего рода ловушкой для ПТЭ, уменьшающей их мобильность, и ограничителем дальнейшего окисления сульфидного вещества [Romero et al., 2007; Lindsay et al., 2015]. Аналогичным образом действуют «выцветы» (в английской литературе *efflorescences*), образующиеся при высыхании/испарении насыщенных, минерализованных поровых растворов на поверхности хвостохранилища в засушливый период. И выцветы, и *hardpan* являются ненадежными фиксаторами ПТЭ ввиду полной или частичной растворимости слагающих их минералов [Lottermoser, 2010].

Большинство хвостохранилищ имеют схожее строение, характеризующееся вертикальной зональностью: нижняя/глубинная часть представляет собой слабоизмененные отходы, верхняя/поверхностная часть сложена продуктами окисления, части разделены слоем *hardpan* [Blowes and Jambor, 1990; Blowes et al., 1991].

Благодаря ветровой и водной эрозии, материал хвостохранилищ (особенно заброшенных и незахороненных) рассеивается на значительные расстояния, приводя к загрязнению окружающей среды, охватывающей по площади огромные территории [Lottermoser, 2010]. Одним из подходов к ремедиации территорий хвостохранилищ является восстановление почвенного и самоподдерживающегося растительного покровов, которые как раз препятствуют эрозии вещества и окислению сульфидов [Hudson-Edwards et al., 2011]. Со временем возможно естественное восстановление [Shu et al., 2005]. Однако, в большинстве случаев физико-химические параметры хвостохранилищ, такие как: отсутствие макроэлементов (N, P и др.) и ОВ, высокие содержания ПТЭ, низкий рН, – затрудняют естественное восстановление, поэтому широко применяются мелиоранты, содержащие ОВ, и растения-экстремофилы [Yang et al., 2016]. При этом увеличивается подвижность тяжелых металлов [Schwab et al., 2007], в том числе в результате восстановительного растворения соединений Fe(III) (оксиды/гидроксиды), которые, как известно, являются сорбентами для тяжелых металлов [Ribet et al., 1995; Paktunc, 2013].

Согласно литературным данным, основными механизмами нейтрализации КДР за пределами хвостохранилищ, является разбавление природными водами и взаимодействие с ОВ. Экспериментально установлено, что при добавлении КДР к природным водам в первый момент происходит образование суспензии оксидов/гидроксидов Fe (так называемых «железистых охр» [Bigham, 1994]), гибель фитопланктона в результате токсического действия ПТЭ, резкое изменение рН. В дальнейшем ПТЭ сорбируются либо планктоном, либо новообразованными соединениями Fe и прежние показатели восстанавливаются [Bortnikova et al., 2001]

Достоверно установлено, что нейтрализация КДР и иммобилизация большинства ПТЭ природным ОВ в условиях ограниченного доступа кислорода и постоянной обводненности происходит за счет процессов сульфат-редукции с участием микроорганизмов, которая приводит к образованию вторичных сульфидов металлов и окислению органического вещества [Brown and MacQueen, 1985; Spratt et al., 1987; Gazea et al., 1996; Johnson and Hallberg; 2005; Sheoran and Sheoran, 2006]. Аналогичные процессы восстановления наблюдаются и для Se, для которого характерны образование селенит-аниона, элементарного селена, селенидов [Oremland et al., 1990], а также органических соединений Se [Masscheleyn and Patrick, 1993]. Для As известно, что в бескислородных условиях, например, в захороненном органическом веществе, возможно образование сульфидных форм (реальгар, арсенопирит и мышьяковистый пирит), но доминирующей формой в органическом веществе является более стабильные

мышьякорганические комплексы (например, с цистеином) [Langner et al., 2012; Langner et al., 2013]. Тем не менее, основным механизмом уменьшения мобильности As и Sb в приповерхностных условиях является осаждение на органическом веществе с различными соединениями железа в виде примеси [Лазарева, 2003].

Взаимодействие Au с ОВ описано в главе 1.2. Серебро является неременным спутником золота и присутствует в качестве примеси в самородном, кроме того, образует собственные минеральные формы при сульфат-редукции (йодаргирит и комплексные галоген-сульфиды с ртутью) [Myagkaya et al., 2016b]. Не исключено, что серебро участвует в процессах ионного обмена и комплексообразования с функциональными группами ОВ [Mousavi et al., 2015; Kleja et al., 2016].

#### **1.4 Проблема изучения форм нахождения Au в природных объектах**

В литературе описывается несколько химических методов изучения распределения и ФН золота в твердом веществе. Методика ступенчатого выщелачивания является универсальной и применяется для изучения ФН элементов в широком спектре объектов окружающей среды, в том числе в сульфид- и углеродсодержащем веществе. Фазовый (рациональный) анализ разработан специально для изучения распределения свободного и химически связанного (упорного) золота в рудном веществе [Винокуров и др., 2010]. Процедура, описанная в работе [Радомский и др., 2009], позволяет количественно разделить ионные и коллоидные формы от крупного самородного золота. По методике изучения группового состава органического вещества по методу Инсторфа [Лиштван и Король, 1989], которая применяется преимущественно для изучения торфов, сапропелей и др., было изучено распределение золота по фракциям органического вещества торфов Западной Сибири (см. табл. 1.1) [Arbuzov et al., 2006].

Для изучения ФН, главным образом, тяжелых металлов и породообразующих элементов в тонкодисперсных образцах (донные отложения, измельчённые отходы горнодобывающей промышленности) повсеместно применяется методика последовательного экстрагирования или ступенчатого выщелачивания. Суть методики заключается в последовательной обработке вещества различными реагентами для растворения (разложения) совокупности химических соединений с близкими свойствами [Gleyzes et al., 2002; Ладонин, 2002; Федотов и Спиваков, 2008]. Для исследования ФН некоторых элементов-анионообразователей с переменной степенью окисления (Se, As и др.) разработаны собственные методики, в которых возможно фракционирование по степеням окисления или по типам химических соединений [Gleyzes et al., 2002; Wang et al., 2012; Javed et al., 2013]. Для некоторых элементов (например, Hg) разработаны крайне селективные методики [Bloom et al., 2003].

Методика ступенчатого выщелачивания для изучения форм БМ в природных и техногенных системах применяется редко [Wang et al., 1995; Hall et al., 1995; Gray et al., 1998; Terashima and Taniguchi, 2000; Reith et al., 2005; Reith and Mc Phail, 2007; Myagkaya et al., 2013]. Во-первых, методика широко применяется именно в экологических исследованиях, а Au и Ag традиционно не рассматриваются как ПТЭ, их экологическое значение и токсичность для живых организмов оцениваются как относительно низкая [Nieder et al., 2018]. Во-вторых, редкость подобных исследований связана с аналитическими и техническими сложностями, которые затрудняют выявление истинной доли той или иной фракции золота, в том числе повторная сорбция на остаточное твердое вещество, материал химической посуды и т.д. [Hall et al., 1995; Terashima and Taniguchi, 2000]. Кроме того, образцы техногенного происхождения в большинстве случаев многокомпонентны, что в сочетании с редкой селективностью методик ступенчатого выщелачивания требует подбора более тонких условий для разделения различных фаз. Так, не исключено, что водорастворимое, или окисляемое, или восстанавливаемое золото в вышеупомянутых работах представляет собой сочетание нескольких форм золота, разделение которых невозможно без дополнительных исследований.

## Глава 2. Объекты исследования



Рисунок 2.1. Географическое местоположение объектов исследования.

## 2.1 Ново-Урское месторождение золота: краткое геолого-минералогическое описание

Ново-Урское месторождение расположено на территории Урского рудного поля (северная часть Салаирского кряжа Алтае-Саянской складчатой зоны; координаты 54°27'11.03"С, 85°24'09.76"В, см. рис. 2.1). Урское рудное поле относится к одной из семи крупных вулканоплутонических структур, наиболее известные из которых Салаирская и Урская, благодаря рудникам и складированным отходам [Бортникова и др., 2003; Бортникова и др., 2006; Алтунина и др., 2013; Рихванов и др., 2017]. Поле относится к колчеданно-полиметаллической рудной формации и в пределах Алтае-Саянской металлогенической провинции к ней относятся метасоматические залежи баритово-полиметаллических, колчеданно-полиметаллических, медно-колчеданных и серно-колчеданных руд. Рудное поле объединяет месторождения Ново-Урское, Белоключевское и Самойловское и ряд многочисленных рудопроявлений, в составе которых выявлено и разведано 11 рудных тел, содержащих промышленные руды [Болгов, 1937; Дистанов и Тычинский, 1966].

Площадь Урского рудного поля более 100 км<sup>2</sup>, оно имеет чёткие геологические границы и представляет собой удлиненное линзовидное тело, протягивающееся в субмеридиональном направлении на 12 км при ширине 1,5–2 км, сложенное нижнекембрийскими вулканогенными и вулканогенно-осадочными породами, окружённое нижнекембрийскими мраморизованными известняками [Лапухов, 1975; Росляков и др., 1995]. Урское рудное поле со всех сторон оконтуривается зонами разломов. Все породы рудного поля претерпели гидротермальный региональный метаморфизм, выразившийся в интенсивной серитизации, хлоритизации, пиритизации, карбонатизации и окварцевании [Лапухов, 1975; Росляков и др., 1995].

В рудном поле выявлены барит-полиметаллические, медно-цинковые и золото-кварцевые месторождения. В них наиболее распространёнными рудными минералами являются: пирит, арсенопирит, пирротин, халькопирит, блеклая руда, сфалерит, галенит. Редкие минералы: пирротин, аргентит, золото, алтаит, гессит, калаверит, антимонит, клаусталит [Зеркалов, 1959]. Жильные минералы: кварц, серицит, барит, кальцит, гипс. В составе руд преобладал пирит (до 95 % всей рудной массы). Золото чрезвычайно тонкозернистое (<0,02 мм). Отмечено присутствие теллуридов Ag и Au.

Ново-Урское месторождение разрабатывалось порядка 80 лет назад. Оно представляет собой линзы колчеданных руд, располагающихся в кварц-серицитовых сланцах, кварцевых порфироидах и рассланцованных кварцевых кератофирах. Руды в основной массе сплошные (полосчатая массивная и друзовая текстура), окружены ореолом прожилково-вкрапленных и вкрапленных руд и минерализованных пород. Минеральный состав руд представлен: пиритом, сфалеритом, халькопиритом, галенитом, арсенопиритом, блеклыми рудами (теннантит), киноварью, а также кварцем, баритом, кальцитом, минералами группы хлорита, серицитом,

альбитом, графитом, рутилом и флюоритом [Бессоненко, 1970; Лапухов, 1975; Рослякова и др., 1983; Росляков и др., 1995; Токарев и др., 2004].

## 2.2 Урское хвостохранилище

Урское хвостохранилище было сформировано порядка 80 лет назад и сложено отходами цианирования первичных Cu-Zn колчеданных руд и руд зоны окисления Ново-Урского месторождения. До 2016 года отходы первичных руд (ОПР) и отходы руд зоны окисления (ОРЗО) были складированы в виде двух отдельных отвалов высотой 10-12 м (на данный момент отходы перерабатываются на баритовый концентрат частной организацией), рядом с ними расположен затопленный карьер и породные отвалы (рис. 2.2a, b, c, 2.3). Поскольку отходы обогащения в хвостохранилище не были закреплены, за всё время существования они спокойно подвергались влиянию природных факторов (ветровому, водному и гравитационному сносу, в том числе природным ручьем, протекающим через них). В результате сформировались современная зона окисления промышленных отходов и обширный поток рассеяния (рис. 2.2d, 2.3), особенности которого детально изучены, проведены экологические исследования района и поселка, подверженного влиянию хвостохранилища [Щербакова и др., 2010; Густайтис и др., 2010, 2017; Маликова и др., 2011; Страховенко и др., 2012; Мягкая, 2013; Gustaytis et al., 2013, 2018; Myagkaya et al., 2013, 2016a, 2016b, 2020, 2021; Lazareva et al., 2019; и др.]. Дальнейшая информация о хвостохранилище представлена на основании данных этих публикаций. Изученность хвостохранилища позволяет использовать его в качестве модельного объекта для проведения геохимических, биогеохимических, геофизических и других исследований [Гусев и Гусева, 2012; Romanova et al., 2016; Olenchenko et al., 2016; Хусаинова, 2020; Хусаинова и др., 2021].

Состав отходов обоих типов руд изучен достаточно хорошо (таблица 2.1). ОПР преимущественно сложены баритом (15 %), пиритом с включениями других сульфидов (35 %) и кварцем (20 %). ОРЗО также сложены пиритом (4 %), баритом (9 %), кварцем (60 %), но в меньшей степени, присутствуют также гипс, гётит, и различные алюмосиликаты. Остаточные содержания Au достаточны высоки – 0.5 г/т в ОПР, 0.26 г/т в ОРЗО. Недоизвлеченное при промышленной добычи Au подвергалось гипергенным преобразованиям непосредственно в куче отходов обоих типов, что привело к образованию в них самородных частиц Au нано- и субмикронной размерности и различной пробности [Хусаинова и др., 2021].

Мощность снесённых отходов ниже хвостохранилища не превышает 0.5 м. На поверхности снесённых отходов и в ближней зоне потока рассеяния, прилегающей к хвостохранилищу, в жаркую погоду формируются сульфатные выцветы.

Образованию обширного потока рассеяния способствует не только окислительное выщелачивание сульфидсодержащих отходов, характерное для подобных хвостохранилищ, но и постоянное дренирование отходов водами природного ручья, в результате которого ручей подкисляется. Образующиеся кислые дренажные растворы (КДР, свойства представлены в таблице 2.1) далее впадают в реку Ур и, как показали геофизические исследования [Olenchenko et al., 2016], проникают на глубину 20 м и взаимодействуют с грунтовыми и подземными водами. Взаимодействуя с природными водами КДР нейтрализуются. Ниже по течению КДР, до его впадения в р. Ур образовался техногенный пруд с рыжим осадком, состоящим из рентгеноаморфных соединений железа.

Само хвостохранилище расположено непосредственно на заболоченном лугу. Под влиянием кислых растворов заболоченная территория, находящаяся ниже хвостохранилища (рис. 2.2d), выжжена, растительность частично уничтожена и вплоть до реки Ур покрыта снесённым материалом отходов. Над поверхностью отходов сохранились остатки болотных кочек (рис. 2.2d). Геохимические исследования показали, что захороненное под отходами природное органическое вещество является естественным геохимическим барьером для ПТЭ, выносимых из отходов кислыми дренажными растворами, содержания сконцентрированных на органическом веществе элементов достигают первых масс. %. По опубликованным данным, локальные содержания золота в торфе достигают 155 г/т (среднее выше 10 г/т.), серебра – 560 г/т (среднее выше 7 г/т).



Рисунок 2.2. Фотографии Урского хвостохранилища: а – вид на затопленный карьер; б – вид на породный отвал; с – вид на отвалы отходов первичных руд (слева) и отходов руд зоны окисления (справа); d – вид на заболоченный лог и поток рассеяния с отвалов отходов руд зоны окисления.

Таблица 2.1. Средние содержания химических элементов в отходах обогащения Урского хвостохранилища и физико-химические показатели КДР [Myagkaya et al., 2016a, 2016b].

Компонент	ОПР	ОРЗО	Торф I	Торф II	Компонент	КДР
Na <sub>2</sub> O, масс. %	<0.001	0.36	0.78	0.4	pH	1.9
MgO, масс. %	<0.001	0.1	0.43	0.37	Eh, mV	655
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , масс. %	0.56	4.1	4.9	4.8	O <sub>2</sub> , мг/л	<0.2
SiO <sub>2</sub> , масс. %	16	58	39.1	26	Общ. мин., г/л	4.8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , масс. %	<0.001	<0.001	0.26	0.14	C <sub>орг</sub> , мг/л	14
K <sub>2</sub> O, масс. %	0.09	0.53	0.97	0.67	Na <sup>+</sup> , мг/л	17
CaO, масс. %	0.05	0.3	0.64	0.85	Mg <sup>2+</sup> , мг/л	100
TiO <sub>2</sub> , масс. %	0.14	0.3	0.52	0.35	K <sup>+</sup> , мг/л	0.9
MnO, масс. %	<0.001	<0.001	0.02	0.02	Ca <sup>2+</sup> , мг/л	190
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , масс. %	27	9.4	9	13.5	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	4.2
LOI, масс. %	19	5.4	34.6	46.1	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	3600
Cu, г/т	290	100	216	220	Cl <sup>-</sup> , мг/л	13
Zn, г/т	286	160	193	578	Al, мг/л	>26
Se, г/т	159	107	341	2070	Fe, мг/л	780
Rb, г/т	17.8	34.8	306	127	Cu, мг/л	2.5
Sr, масс. %	0.09	0.07	214	346	Zn, мг/л	11
Cd, г/т	1.36	0.37	0.3	0.8	As, мкг/л	630
Hg, г/т	75	36	43	300	Se, мкг/л	440
As, г/т	н.д.	н.д.	238	232	Pb, мкг/л	110
Pb, г/т	2800	2000	975	1160	Hg, мкг/л	11.4
Ag, г/т	18	13	8.5	7	Ag, мкг/л	0.3
Au, г/т	0.5	0.26	17	30	Au, мкг/л	1.2

Примечание: Торф I – торфяное вещество, расположенное в потоке рассеяния отходов первичных руд; Торф II – торфяное вещество, расположенное в потоке рассеяния отходов руд зоны окисления, н.д. – нет данных [Myagkaya et al., 2016a, 2016b].

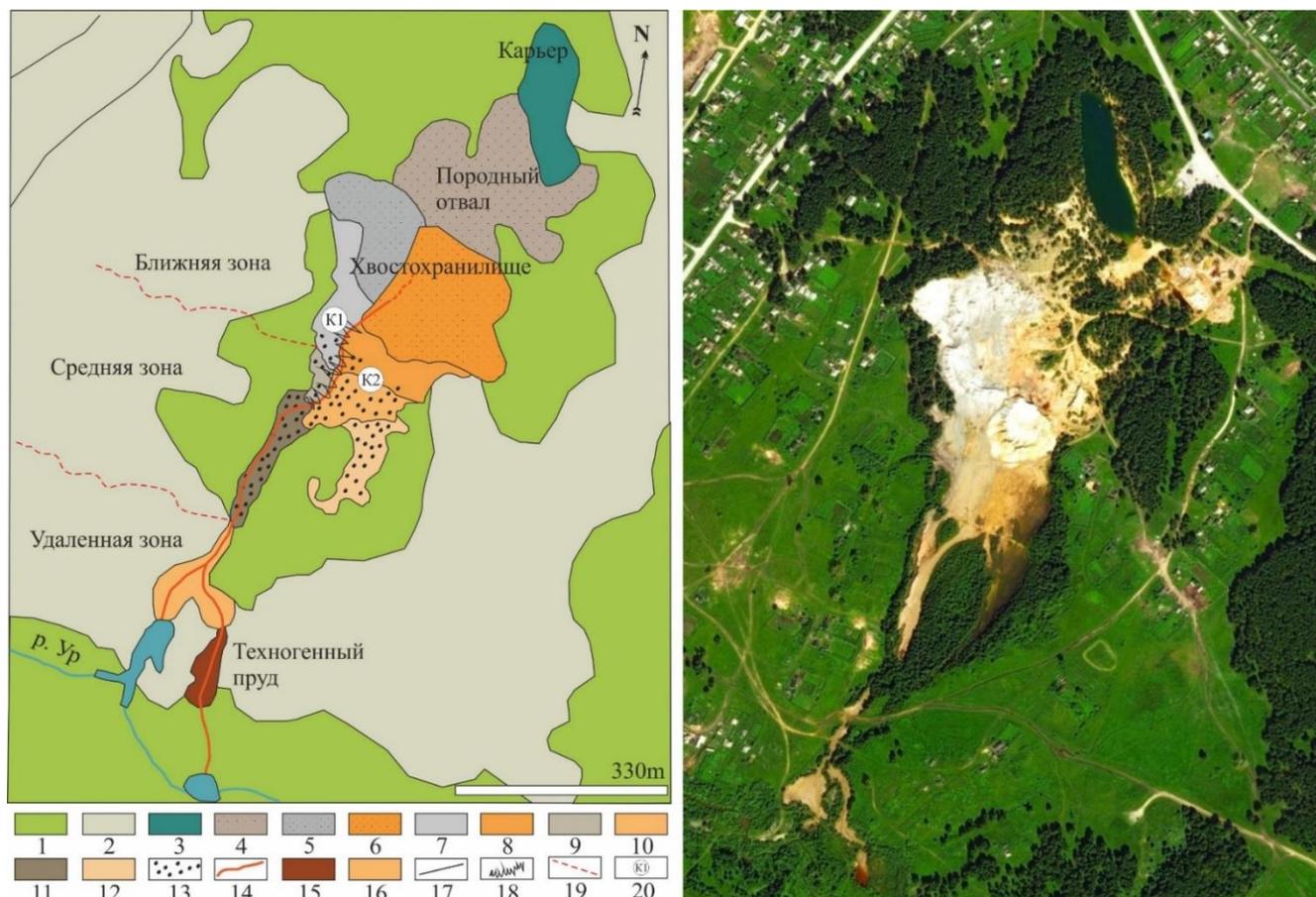


Рисунок 2.3. Схема и фотография Google Earth Урского хвостохранилища [Мягкая, 2013; Myagkaya et al., 2016a]. Условные обозначения: 1 – лесная зона; 2 – жилые кварталы; 3 – затопленный карьер; 4 – породный отвал; 5 и 6 – хвостохранилище (5 – отходы первичных руд; 6 – отходы руд зоны окисления); 7 – ближняя зона потока рассеяния, представленная снесенным веществом отходов первичных руд; 8 – ближняя зона потока рассеяния, представленная снесенным веществом отходов руд зоны окисления; 9-12 – средняя зона потока рассеяния (аналогично 7 и 8); 13 – заболоченная часть потока рассеяния; 14 – главный поток кислого дренажного ручья; 14 – техногенный пруд; 16 – наиболее удаленная зона потока рассеяния; 17 – дорога; 18 – переслаивание отходов первичных руд и отходов руд области окисления; 19 – условная граница, делящая поток рассеяния на зоны; 20 – точки отбора колонок.

### 2.3 Комсомольское месторождение золота: краткое геолого-минералогическое описание

Комсомольское месторождение и одноименное хвостохранилище расположены в пос. Комсомольск Тисульского района Кемеровской области России (координаты 55°38'07.3" СШ, 88°11'53.6" ВД, см. рис. 2.1).

Комсомольское месторождение относится к кварц-золото-сульфидному типу [Коробейников и др., 1987]. Расположено в пределах восточной ветви Кузнецко-Алатауского глубинного разлома, который контролирует размещение главных золоторудных месторождений этой части Кузнецкого Алатау. Рудное поле располагается в крупном штоке габброидов Бериккульского комплекса (Є2), прорывающего вулканогенно-осадочные (Є2), осадочные (V–Є1). Габбровый шток прорван линзообразными телами и дайками гранитов и аплитов, представляющими апофизы и дайки Дудетского гранитоидного интрузива (O–S) мартайгинского золотоносного комплекса. Интрузивные породы Дудетского батолита обнажаются юго-восточнее рудовмещающего штока. Исследователи предполагают, что, судя по наличию в рудном поле апофиз и даек гранитов и аплитов, он подстилает Комсомольский шток габбро. В рудном поле распространены останцы вмещающих пород – метаморфизованные и скарнированные известняки [Алабин и Калинин, 1999].

На месторождении известно более 150 золото-сульфидно-кварцевых жил, которые приурочены к системе нарушений взбросо-сдвигового характера северо-восточного, северо-западного, субширотного направлений и к трещинам трех типов. Преобладающее количество жил (40–50 %) заполняет трещины отрыва северо-восточного простирания, сопровождающие региональный разрыв этого направления. Около 30–35 % жил приурочено к трещинам скола северо-западного простирания и 10–20 % жил располагается в субширотных трещинах отрыва. Падают жилы на северо-восток и юго-запад под углами 30–50°. Мощность жил – 0,1–1,0 м, протяженность по простиранию – 300–500 м [Алабин и Калинин, 1999].

Рудные жилы сложены кварцем (90–91 %) с незначительным количеством кальцита, анкерита, барита, сульфидами (3–10 %): пиритом, пирротинном, халькопиритом, сфалеритом, галенитом, арсенопиритом, реже – шеелитом, киноварью и др. Золото находится в самородном виде. В связи с тем, что образование минеральных ассоциаций происходило в несколько стадий, в рудных жилах распространено несколько генераций главных нерудных и рудных минералов. Содержание золота в рудах изменяется от 1,2–3,5 до 20–35 г/т, достигая в отдельных пробах 150–300 г/т и более [Алабин и Калинин, 1999]. Обращает на себя внимание присутствие в тех или иных количествах таких элементов как ртуть, висмут, мышьяк, вольфрам, молибден, бериллий, иттрий и др., что свидетельствует о многостадийности формирования данных месторождений [Рихванов, 1999].

Главные рудные тела Комсомольского месторождения были открыты в 1937 году. Месторождение было вскрыто тремя вертикальными шахтами на глубину 200 м. Отдельные жилы прослежены бурением на глубину 1000 м. Глубина отработки составила 420 м. Разработка объекта осуществлялась до 1995 года [Рихванов и др., 2017]. В настоящее время месторождение законсервировано. Именно на его базе стало формироваться Комсомольское хвостохранилище внутри посёлка городского типа Комсомольск, часть жилых построек которого оказалась в зоне влияния золото-извлекательной фабрики (ЗИФ) [Лазарева, 2003].

#### 2.4 Комсомольское хвостохранилище

В Комсомольском хвостохранилище складированы отходы цианирования руд Комсомольского месторождения золота, штейны осадительной плавки сурьмяного концентрата Кадамжайского комбината (Кыргызстан) и высокомышьяковистых сульфидных отходов цианирования Берикульского месторождения [Лазарева, 2003; Бортникова и др. 2006, 2018; Рихванов и др., 2017].

Комсомольский золото-извлекательный завод расположен в пгт. Комсомольск Кемеровской области на территории шахты (в 20 км от райцентра – села Тисуль, в 65 км от железнодорожной станции Тяжин). Поселок расположен непосредственно на рудном поле Комсомольского месторождения в непосредственной близости от рудничных и заводских построек. Комсомольский золото-извлекательный завод был введен в эксплуатацию в 1937–1940 гг. На заводе цианированием перерабатывались золото-арсенопирит-кварцевые руды. В процессе цианирования использовались следующие реагенты: NaCN, Zn-пыль, Hg, Ca(OH)<sub>2</sub>, HCl, PbCH<sub>2</sub>COO [Лазарева, 2003; Бортникова и др. 2006; Рихванов и др., 2017; Bortnikova et al., 2018].

Хвостохранилище (см. рис. 2.4, 2.5) представляет собой естественную котловину, с 1964 г. заполнявшуюся общим стоком золото-извлекательного завода. Площадь хвостохранилища 146 тыс. м<sup>2</sup>, объем около 810 тыс. м<sup>3</sup>, количество накопленного материала превышает 1.1 млн м<sup>3</sup>, соответствующее 3.5 млн. т. С восточной, южной и северной сторон оно ограждено рельефом лога, с западной – насыпной дамбой. Дамба была построена и с северной стороны, после того, как пульпа начала переливаться через хребет между заполняемым логом и соседним (рис. 2.5). Отходы складировались без какой-либо предварительной обработки днища лога, т.е. вмещающим субстратом техногенного тела являются четвертичные отложения: почвы с остатками растительности, суглинки и элювий. Коренные породы представлены диоритами, которыми сложена дамба хвостохранилища [Лазарева, 2003; Бортникова и др. 2006; Рихванов и др., 2017; Bortnikova et al., 2018].

Кроме того, на заводе в последние годы его работы перерабатывались штейны осадительной плавки сурьмяного концентрата Кадамжайского комбината (Кыргызстан) для

доизвлечения золота. По объему они составляют незначительную часть (к 100 т руды добавлялось не более 0.5 т кеков), но по содержанию металлов более богаты, поэтому в составе отходов в высоких количествах присутствует сурьма [Лазарева, 2003; Бортникова и др. 2006; Рихванов и др., 2017; Bortnikova et al., 2018].

В хвостохранилище наблюдается ярко выраженное гранулометрическое и гравитационное фракционирование вещества, что характерно для заливных хвостохранилищ. Северная и западная части хвостохранилища, прилегающие к дамбам (так называемый «пляж»), сложены преимущественно песчаным материалом с содержанием тяжелой фракции до 7 %, остальная часть хвостохранилища – илистым. Условия эксплуатации хвостохранилища привели к образованию в толще отходов линз гравитационного обогащения, впервые наблюдавшихся для подобных техногенных объектов [Лазарева, 2003].

Материал отходов состоит главным образом из жильных (кварц, полевой шпат, кальцит) и сульфидных минералов, основными из которых являются пирит, сфалерит, галенит, пирротин и арсенопирит (табл. 2.2).

Таблица 2.2. Минеральный состав структурных единиц Комсомольского хвостохранилища, в % [Лазарева, 2003].

Минералы	Линзы гравитационного обогащения	Песчаный материал	Илистый материал
Пирит	65.5	3.7	е.з.
Арсенопирит	6.1	0.8	е.з.
Сфалерит	0.5	е.з.	е.з.
Пирротин	0.5	е.з.	е.з.
Халькопирит	0.1	е.з.	е.з.
Галенит	0.1	е.з.	е.з.
Магнетит	17.2	2.5	е.з.
Кварц	4	31	34.5
Карбонаты	2	10	10
Мусковит	2	12	25
Полевой шпат	2	20	12
Хлорит	1	7	13
Пироксен	е.з.	10	5

Примечание: е.з.- единичные зерна.

Материал отходов содержит широкий спектр ПТЭ, а именно: Sb, As, Pb, Zn, Cu и Cd (табл. 2.3).

Таблица 2.3. Химический состав отходов обогащения Комсомольского хвостохранилища [Bortnikova et al., 2018].

Компонент		Содержание, min-max/mean		Компонент		Содержание, min-max/mean	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	масс. %	46.37-53.75/49.99		<b>Na<sub>2</sub>O</b>	масс. %	1.97-2.80/2.41	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	масс. %	12.31-15.50/13.93		<b>K<sub>2</sub>O</b>	масс. %	1.11-2.05/1.58	
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	масс. %	9.05-11.64/10.54		<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	масс. %	0.28-0.46/0.38	
<b>CaO</b>	масс. %	6.50-8.74/7.95		<b>BaO</b>	масс. %	0.04-0.06/0.05	
<b>TiO<sub>2</sub></b>	масс. %	0.88-1.40/1.19		<b>S<sub>сульфид.</sub></b>	масс. %	0.64-5.59/2.35	
<b>MgO</b>	масс. %	2.60-4.40/3.24		<b>S<sub>сульфат.</sub></b>	масс. %	до 0.68	
<b>MnO</b>	масс. %	0.14-0.20/0.18		<b>CO<sub>2</sub></b>	масс. %	1.9-4.5/3.2	
<b>Cu</b>	г/т	40-930/170		<b>Ni</b>	г/т	11-98/43	
<b>Zn</b>	г/т	110-2400/780		<b>As</b>	г/т	170-5100/1900	
<b>Pb</b>	г/т	10-1100/430		<b>Sb</b>	г/т	200-2100/830	
<b>Cd</b>	г/т	<0.05-5.0/1.9		<b>Se</b>	г/т	<0.01-4.3/0.77	
<b>Cr</b>	г/т	4.0-94/29		<b>Ag</b>	г/т	0.15-5.7/1.5	

В результате складирования отходов над поверхностью твердой части образовался техногенный пруд (гидроотвал). Раньше он постоянно пополнялся за счет поступления обеззолоченных растворов (~10 %), жидкой фазы репульпированного кека (~80 %) и естественных природных стоков. Среднесуточный плановый сброс жидких стоков в хвостохранилище составлял 1000 м<sup>3</sup>, но в связи с перебоями работы предприятия в 1993 г. реально было сброшено 200 тыс. м<sup>3</sup>, в 1995 г. – 140 тыс. м<sup>3</sup>. На данный момент имеются опубликованные данные по физико-химическим показателям вод гидроотвала за 2014-2015 гг. [табл. 2.4; Bortnikova et al., 2018]. Примечательно, что некоторые из ПТЭ (Zn, Cd, Ni) и гидрокарбонат-ион распределяются крайне неравномерно по гидроотвалу.

Таблица 2.4. Физико-химические показатели вод гидроотвала Комсомольского хвостохранилища за 2014-2015 гг. по данным [Bortnikova et al., 2018]

Компонент		Содержание, min-max/mean	Компонент	Содержание, min-max/mean
<b>pH</b>		7.39-8.23/8.05	<b>Eh</b>	360-490/410
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	мг/л	200-310/260	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	мг/л 80-91/86
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	мг/л	12-79/32	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	мг/л 16-18/17
<b>Cl<sup>-</sup></b>	мг/л	2.0-8.9/5.7	<b>K<sup>+</sup></b>	мг/л 2.9-3.9/3.0
<b>F<sup>-</sup></b>	мг/л	1.2-3.8/2.1	<b>Na<sup>+</sup></b>	мг/л 13-20/17
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	мг/л	5.4-23/12	<b>Si</b>	мг/л 1.0-2.1/1.4
<b>As</b>	мг/л	0.12-0.23/0.21	<b>Cd</b>	мкг/л 0.12-18/2.9
<b>Sb</b>	мг/л	0.26-0.93/0.59	<b>Cr</b>	мкг/л 240-340/310
<b>Cu</b>	мкг/л	1.9-4.4/3.1	<b>Co</b>	мкг/л 0.33-0.50/0.40
<b>Zn</b>	мкг/л	4.1-239/43	<b>Ni</b>	мкг/л 0.13-3.2/1.2
<b>Pb</b>	мкг/л	0.9-1.4/1.1	<b>V</b>	мкг/л <0.10-1.0/0.43

В 2004 году в южной части хвостохранилища были складированы отходы цианирования сульфидных руд Берикольского золотоизвлекательного завода, который перерабатывал золото-сульфид-кварцевые жилы Старо-Берикольского и Ново-Берикольского месторождений. Общая масса транспортированных отходов составила 100 тыс. тонн. Основные рудные минералы – кварц, кальцит, пирит, пирротит, арсенопирит и халькопирит; второстепенные – сфалерит, галенит, теннантит, тетраэдрит, доломит, анкерит, золото, серебро, бурнонит, борнит. Непосредственно отходы содержат более 25 % мелкозернистых сульфидов, включая пирит (35–40 масс. %), арсенопирит (2–5 масс. %) и незначительные количества пирротина, сфалерита, халькопирита и галенита. Также в отходах преобладающими фазами являются кварц (30–35 масс. %), альбит (5–10 масс. %), хлорит (5–10 масс. %) и кальцит (3–5 масс. %). На поверхности отходов в зависимости от сезона присутствуют кислые техногенные пруды с pH растворов 1.8-2.5 [Алабин и Калинин, 1999; Bortnikova et al., 2018].

На сегодняшний день комбинат не функционирует, северная часть хвостохранилища активно зарастает, техногенный пруд (гидроотвал) пополняется за счет лишь естественных природных стоков и атмосферных осадков.



Рисунок 2.4. Фотографии Комсомольского хвостохранилища [Бортникова и др., 2006; Рихванов и др., 2017]: а – общий вид хвостохранилища (северная часть) и гидроотвала в период работы Комсомольского золото-извлекательного завода (2005 год); б – общий вид хвостохранилища (северная часть) и гидроотвала после прекращения работы Комсомольского золото-извлекательного завода (2016 год).

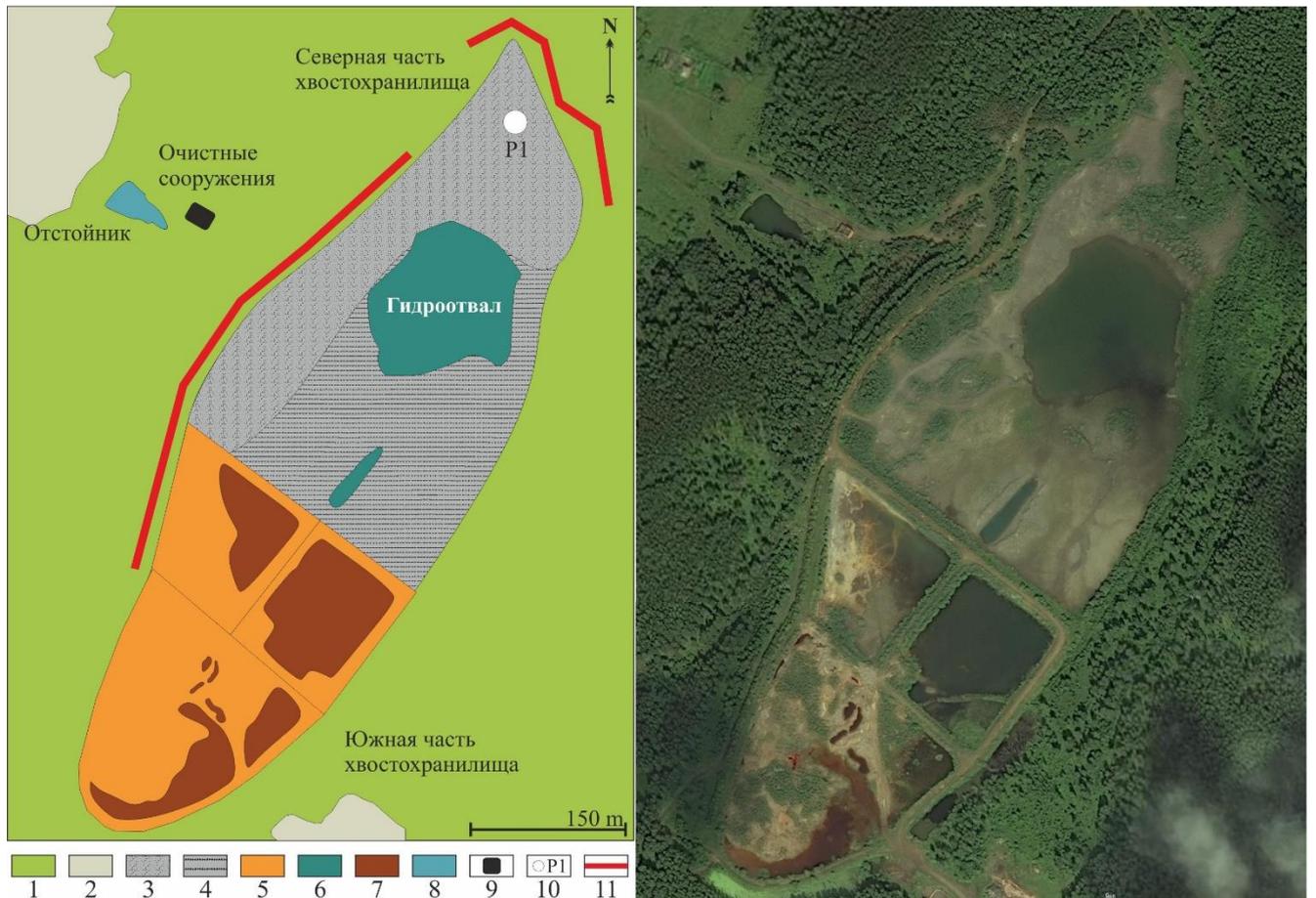


Рисунок 2.5. Схема и фотография Яндекс.Карты Комсомольского хвостохранилища. Условные обозначения: 1 – лесная зона, 2 – жилые кварталы, 3-4 – часть хвостохранилища, складированная отходами цианирования Комсомольского золото-извлекательного завода и штейнами осадительной плавки сурьмяного концентрата Кадамжайского комбината (3 – с преобладанием песчаного вещества, 4 – с преобладанием илистого вещества), 5 – часть хвостохранилища, где поверх складированы кеки цианирования Бериккульского золото-извлекательного завода, 6 – гидроотвал, 7 – техногенные пруды, 8 – отстойник, 9 – очистные сооружения, 10 – точка отбора разреза, 11 – дамба.

## Глава 3. Методы исследования

### 3.1 Отбор, подготовка и описание фактического материала

#### *Урское хвостохранилище*

В ходе экспедиционных работ в 2014 году были отобраны две колонки материала в потоке рассеяния Урского хвостохранилища. Отбор колонок проводился с применением полипропиленовой трубы диаметром 10 см, которая по возможности максимально задавливалась в вещество. Затем колонки вынимались и упаковывались в полиэтиленовую пленку.

Колонка 1 (К1; рис. 3.1) глубиной 37 см отобрана в западной части потока рассеяния, покрытой снесёнными отходами первичных руд. Место отбора располагается выше заболоченной части, на склоне лога. Колонка 2 (К2; рис. 3.1) глубиной 43 см отобрана в восточной части потока рассеяния, которая постоянно обводнена дренажными водами и покрыта отходами руд зоны окисления. Именно в этой части ранее были установлены самые высокие содержания золота и серебра в торфе [Myagkaya et al., 2016b]. Отобранные колонки являются представительными для потока рассеяния данного хвостохранилища, поскольку места их отбора были выбраны на основании данных предыдущих исследований.

В лабораторных условиях колонки разрезали вдоль на 2 части. Из одной части отбирали материал по длине колонки в специальный контейнер для дальнейшего сканирования с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа с синхротронным излучением (РФА-СИ). Поскольку отходы и детритовое вещество неравномерно перемешано между собой и сканирование по линии не предоставляет полной информации о распределении элементов по разрезу, то материал второй части каждой колонки был разделен на объёмные пробы толщиной 3 см (рис. 3.1). Далее пробы высушивали на воздухе и измельчали при помощи виброистирателя. Часть не измельчённого материала использовали для изготовления аншлифов и препаратов для изучения состава и микроморфологии исходных и новообразованных минералов методом сканирующей электронной микроскопии. Измельчённые и гомогенизированные пробы анализировали методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) (содержание основных оксидов), ААС (содержания К, Са, Sr, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Se, Cd, Pb, Ag, Au, Hg). В нескольких пробах из каждой колонки было определено содержание С, Н, N, S методом элементного CHNS-анализа. Инструментальные методы анализа, которые применялись в исследовании, подробнее описаны в главе 3.2.

К1 сложена в верхней части отходами, перемешанными с детритовым веществом, представленным преимущественно растительными остатками. В плоскости разреза отходы занимают очень небольшую часть (К1; рис. 3.1), но в объёме колонки от 0 до 10 см глубиной отходы составляют основу изучаемого материала. Ниже 10 см от поверхности колонка сложена

тёмно-серым, илистым и песчано-илистым материалом, которое представляет собой обогащённый детритовым веществом тонкозернистый суглинок, в котором преобладают кварц, полевой шпат, гидрослюда и минералы группы каолинита.

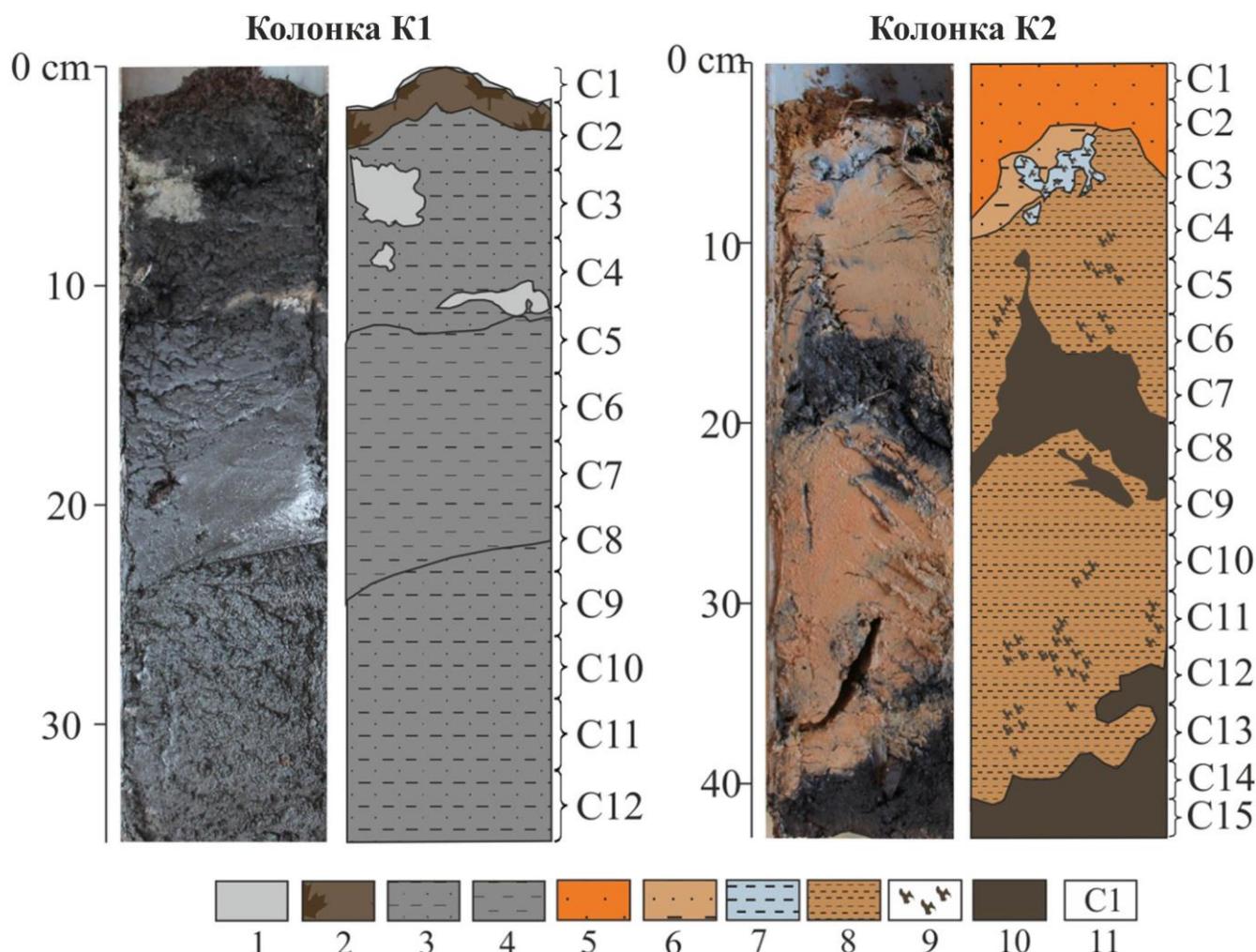


Рисунок 3.1. Колонка 1 (K1) из области потока рассеяния, покрытой отходами первичных руд, и Колонка 2 (K2) из области потока рассеяния, покрытой отходами руд зоны окисления, Урского хвостохранилища. Условные обозначения: 1 – отходы первичных руд; 2 – органическое вещество с остатками растительности; 3- илистый материал, обогащенный органическим веществом; 4 – песчано-илистый материал, обогащенный органическим веществом; 5 – песчаное материал снесенных отходов руд зоны окисления; 6 – песчано-илистый материал, пропитанный гидроксидами Fe(III); 7 – илистый материал; 8 – илистый материал, пропитанный гидроксидами Fe(III); 9 – вкрапления торфяного вещества; 10 – прослой торфяного вещества; 11 – номера слоев колонки (C1-C12 в K1 и C1-C15 в K2).

Верхняя часть K2 сложена песчаным обохренным материалом снесенных отходов (K2; рис. 3.1). Поскольку материал был очень рыхлым для его сохранения в начале работы ещё до фотографирования колонки и отбора слэба для сканирования методом РФА-СИ, оно было аккуратно разделено на две пробы K2C1 и K2C2. По этой же причине эта часть колонки не была отобрана для сканирования методом РФА-СИ и имеются только данные определения содержаний элементов в объёмных пробах. Основная часть колонки сложена преимущественно илистым материалом снесенных отходов руд зоны окисления. Среди отходов выделяются два

крупных прослоя торфа в средней (15-23 см) и нижней (38-43 см) частях колонки. Помимо крупных торфяных прослоев имеется большое количество органических остатков, перемешанных с отходами.

#### *Комсомольское хвостохранилище*

В ходе экспедиционных работ летом 2016 года было проведено опробирование твердого материала Комсомольского хвостохранилища: в части хвостохранилища, где складированы отходы переработки руд Комсомольского месторождения и Кадамжайских штейнов и преобладает песчаная фракция отходов [Лазарева, 2003]. Для этого недалеко от дамбы, поросшей лесом (см. рис. 2.5), был отобран вертикальный разрез (P1) глубиной около 130 см (рис. 3.2). Место шурфа выбрано таким образом, чтобы вскрыть подстилающую отходы захороненную почву. Верхняя часть отходов в месте отбора уже начала зарастать. Таким образом, верхний и нижний горизонты P1 содержали материал, обогащенный ОВ: новообразованную почву с корнями растений и захороненную почву с детритом растений, соответственно.

Опробование твердого материал производилось как в виде объемных послойных проб, отобранных с учетом видимой зональности вещества, так и в виде колонки, аналогично отобранным в Урском хвостохранилище.

Из материала объемных проб на месте отжимались поровые растворы ручным мобильным прессом под давлением  $150 \text{ г/см}^3$ . Дополнительно были отобраны пробы воды из гидроотвала. В растворах в полевых условиях измерялись рН, Eh и далее пробы подготавливались для определения катионного и анионного состава, содержаний  $C_{\text{орг}}$  и элементов (список методов см. ниже, в главе 3.2). Отжатое твердое вещество высушивалось на воздухе, гомогенизировалось, истиралось на виброистирателе, и анализировалось методами РФА (полный силикатный анализ), ААС, ИНАА и РФА-СИ (содержания элементов).

Материал в колонке использовался для сканирования методом РФА-СИ. Поскольку верхние горизонты P1 сложены сыпучим материалом, детальное сканирование методом РФА-СИ для P1 проведено, начиная с 40 см от дневной поверхности.

В P1 выделяется шесть доминирующих горизонтов (рис. 3.2). Наиболее крупные из них разделены на несколько слоев через 5-10 см. Основную часть P1 составляют отходы обогащения (слои с C1 по C15), которое сверху (C1) покрывается небольшим слоем новообразованной почвы, смешанной с отходами. Подстилаются отходы, как уже было сказано в пункте 2.4, почвой с остатками растительного детритового вещества (C13-C14) [Лазарева, 2003]. Также следует отметить, что в P1 выделяется крупный горизонт (рис. 3.2: C5–C9), для которого характерно присутствие линз гравитационного обогащения. Впервые наличие этих структур в хвостохранилищах были описаны на примере как раз данного объекта Е.В. Лазаревой (2003). В состав этих линз входят рудные минералы, такие как пирит, магнетит, ильменит, пирротин,

арсенопирит, халькопирит и галенит [Лазарева, 2003]. Формирование этих структур связано с таким явлением как гранулометрическое и гравитационное фракционирование, характерное для заливных хвостохранилищ [Robertson, 1994].

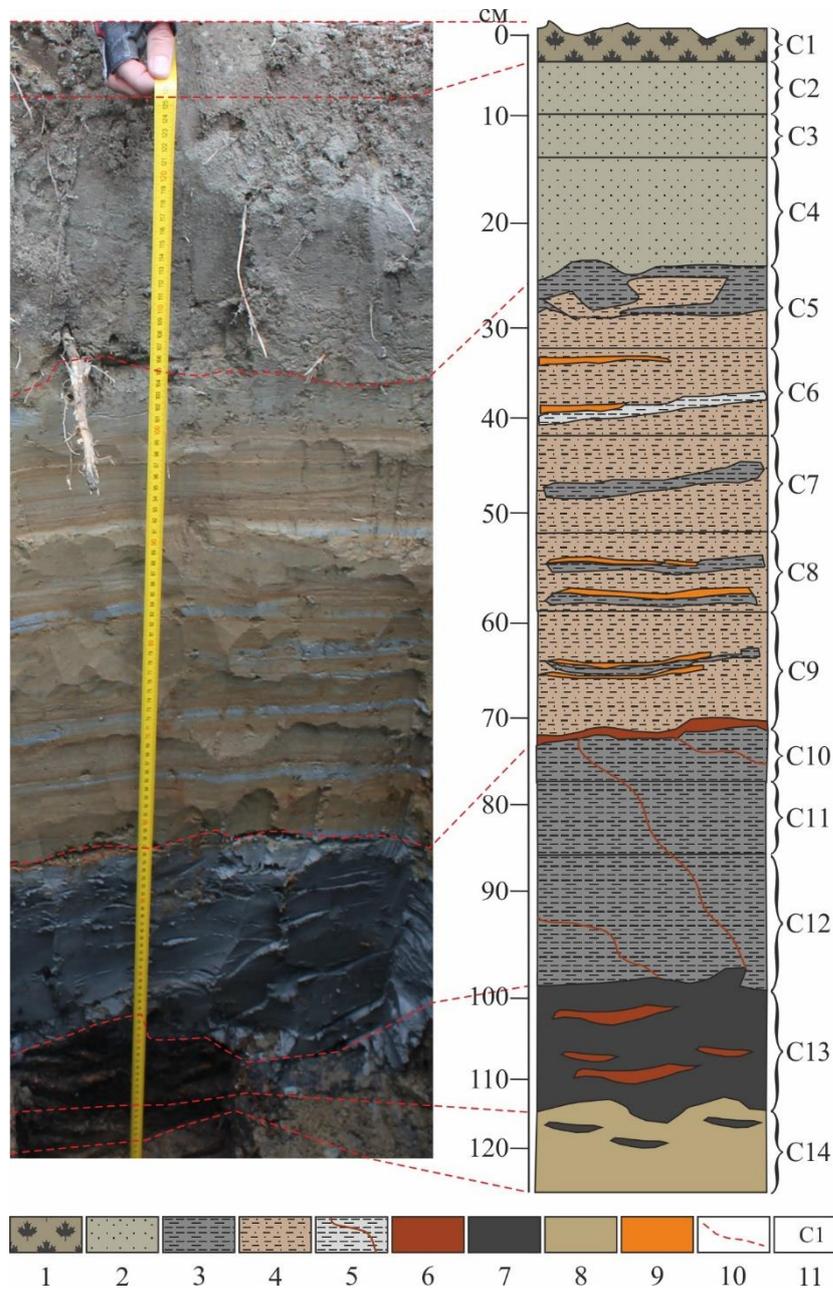


Рисунок 3.2. Вертикальный разрез (P1) из Комсомольского хвостохранилища: 1 – почва, поросшая травой и мхом с песчаным материалом отходов; 2 – песчаный материал отходов с небольшим количеством корешков и растительных остатков; 3 – илистый материал отходов; 4 – слоистый песчано-илистый материал отходов с линзами илистого; 5 – илистый материал отходов с мельчайшими прослоями гидроксидов Fe(III); 6 – прослой гидроксидов Fe(III); 7 – материал, обогащенный органическим веществом и с крупными растительными остатками, небольшим количеством отходов и линзами гидроксидов Fe(III); 8 – почва с растительными останками и вкраплениями вышележащего слоя; 9 – линзы гравитационного обогащения; 10 – граница, разделяющая преобладающие горизонты в пределах разреза; 11 – номера слоев разреза (C1-C14 в P1).

### 3.2 Инструментальные методы

В работе применялся комплекс современных инструментальных методов анализа для изучения геохимических и минералогических особенностей твердого вещества и вод.

#### *Геохимические исследования твердого материала*

Валовые содержания элементов (Na, K, Mg, Ca, Al, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Cd, Pb) в твердом материале определялись методом ААС с пламенной и электротермической атомизацией проб с применением спектрометра Solaar М6 с зеемановским и дейтериевым корректором фона (Thermo Electron, США). Минерализация проб проводилась разложением смесью кислот (HF, HNO<sub>3</sub>, HCl) с предварительным обжигом при 600°C. Определяемый диапазон концентраций 0.00001-10 масс. %, относительная погрешность анализа для всего диапазона определяемых элементов – 10-35 % (P=0.95). Для контроля правильности анализа использовались следующие государственные стандартные образцы (ГСО) состава: СДПС-3 (почва дерново-подзолистая супесчаная), СКР-3 (почва красноземная), СЧТ-3 (почва черноземная типичная), БИЛ-1 (Байкальский ил).

Содержания Au и Ag в твердых пробах определялись методом ААС с пламенной и электротермической атомизацией проб на спектрометре Solaar М6 (Thermo Electron Corporation, США). Минерализация проб проводилась разложением смесью кислот (HF, HNO<sub>3</sub>, HCl) с предварительным обжигом при 650°C. Аналиты экстрагировались в органическую фазу из 2М р-ра соляной кислоты. Сначала экстрагировалось Au 0.1 М раствором органических сульфидов нефти в толуоле, затем – Ag 0.05 М раствором ди-(2-этилгексил)-дитиофосфорной кислоты в толуоле. Погрешность анализа в зависимости от содержаний золота варьирует от 14 до 59 % ( $1 \cdot 10^{-8}$  –  $1 \cdot 10^{-2}$  масс. %), серебра – 5-59 % ( $1 \cdot 10^{-8}$  –  $1 \cdot 10^{-2}$  масс. %) при P=0.95. Для контроля правильности анализа использовались следующие государственные стандартные образцы состава: СЗР-3 (золотосодержащая руда), СЧС (черный сланец).

Содержания Hg в твердом материале определялись беспламенным атомно-абсорбционным методом с применением анализатора Hg Lumex RA-915M с пироприставкой PYRO-915+, позволяющий проводить анализ без предварительной пробоподготовки. Для калибрования прибора и контроля правильности результатов анализа использовался ГСО СДПС-3 (почва дерново-подзолистая супесчаная). Для разбавления стандарта и проб используется высокочистый Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Диапазон определяемых концентраций  $5 \cdot 10^{-7}$  –  $2.5 \cdot 10^{-2}$  масс. %, погрешность анализа не более 20 % при доверительной вероятности P=0.95.

Содержания основных породообразующих элементов (полный силикатный анализ) определялись методом РФА. Измерения выполнялись на рентгеновском спектрометре ARL-9900-XP фирмы ARL (Applied Research Laboratories). Диапазон определяемых содержаний –  $1 \cdot 10^{-7}$

$6-10^2$  масс. %, погрешность для определяемых компонентов не превышает таковую для второй категории точности по ОСТ 41-08-212-82 (не более 30 %). Подробнее методика анализа описана в работе [Карманова и Карманов \(2011\)](#).

Содержания C, H, N, S определялись методом элементного CHNS-анализа на газохроматографическом анализаторе Euro EA 3000 (Eurovector, Италия) в Аналитической лаборатории Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск. Для контроля правильности результатов анализа используются ГСО с известным содержанием C, H, N, S. (ацетанилид, сульфоамид). Погрешность анализа – 0.3-0.5 %. Диапазон определяемых концентраций 1.5-95 %.

Валовые содержания элементов в твердом материале Комсомольского хвостохранилища (K, Ca, Sr, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Pb) определялись методом рентгенофлуоресцентного анализа с синхротронным излучением (РФА-СИ) (подробнее о методе смотрите ниже), а также методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) на исследовательском ядерном реакторе Томского политехнического университета по аттестованным методикам [[НСАМ ВИМС № 410-ЯФ](#)].

#### *Детальное сканирование твердого материала методом РФА-СИ*

РФА-СИ применялся для более детального и максимально точного исследования закономерностей распределения элементов в колонках из обоих хвостохранилищ. Измерения проводились на станции коллективного пользования СЦСТИ (Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения в Институте ядерной физики СО РАН имени Г.И. Будкера), с помощью электрон-позитронного накопителя ВЭПП-3 с детектором PentaFET Si(Li) (Oxford Instruments, Великобритания). Пределы обнаружения для различных элементов зависят от состава исследуемых образцов [[Trounova et al., 1998](#)], относительная погрешность измерений не превышает 30 % для большинства элементов, диапазоны определяемых концентраций приведены в работе [[Дарьин и Ракшун, 2013](#)].

Неразрушающее, высокоразрешающее сканирование колонок с шагом 0.1 мм методом РФА-СИ проводилось согласно методике, описанной в работах [[Phedorin and Goldberg, 2005](#); [Goldberg et al., 2010](#); [Bobrov et al., 2012](#)], по линиям сканирования (белые), представленным на рисунках 4.1 и 4.3 главы 4.

Количественная идентификация в РФА-СИ проводилась с помощью метода внешнего стандарта. Одновременно с отбором исследуемого материала для РФА-СИ анализа отбирается материал для анализа методом ААС: полученные с помощью ААС данные использовались в качестве калибровочных стандартов для преобразования распределения флуоресцентных гамма квантов в концентрации элементов (в сухом веществе) с помощью линейной связи между ними, подробнее метод пересчёта описан в [[Phedorin et al., 2007](#)].

Необходимо отметить факт взаимного наложения линий Ti и Mn с линиями Ba, которые в условиях «ураганных» содержаний Ba в исследуемых пробах, приводящий к завышению концентраций Ti и Mn. Коррекция путем включения в исследуемый спектр дополнительных линий Ti с помощью программы для расчета флуоресцентных спектров «АХИЛ» позволила просканировать элементы в колонках. Для Mn такая коррекция в связи с его малыми концентрациями не удалась. Анализ распределения Mn в колонках был проведён только по данным анализа объёмных проб.

Методом РФА-СИ, как правило, не определяют содержание золота в пробе, так как флуоресцентные линии золота на фоне линий Zn, Se, Hg становятся незаметными, из-за малого количества золота которое обычно содержится в исследуемом образце горной породы или донных отложений. Проблема взаимного наложения спектров возникает для Au и для Hg – при больших содержаниях Hg стало невозможным определение Au ввиду наложения пиков фотопоглощения данных элементов. А также наоборот – в нашей работе на фоне ураганных содержаний золота до 400 г/т и средних значений по разрезу около 10 г/т, стало возможным выделить фотопики золота на фоне «мешающих элементов», и определить концентрации золота в одной из колонок. В связи с этим в K2 удалось получить методом сканирования адекватные данные о распределении Hg, а в K1 – Au. К сожалению, в P1 не удалось получить данных о распределении Au.

*Геохимические исследования вод, водных вытяжек и анализ фракций выщелачивания*

Содержания большей части рассматриваемых элементов (Na, K, Mg, Ca, Al, Fe, Cu, Zn, As, Se, Hg, Pb) в пробах воды и в аликвотах, получаемых при выщелачивании, были проанализированы методом ИСП-АЭС на приборе iCAP 6000 Series фирмы Thermo Scientific (США). Максимальная относительная погрешность измерений ( $\pm\delta$  при доверительной вероятности  $p=0.95$ ) –  $\pm 30\%$ . Диапазон определяемых содержаний для рассматриваемых элементов составляет от 0.05 до  $5 \cdot 10^4$  г/т. Содержания Au и Ag определялось методом ААС, описанным выше.

Пробы воды и водные вытяжки были проанализированы на содержание  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  методом ионной хроматографии на приборе 883 Basic IC plus фирмы Metrohm (Швейцария) при максимальной относительной погрешности измерений ( $\pm\delta$  при доверительной вероятности  $P=0.95$ ) –  $\pm 15\%$  и диапазоне определяемых содержаний  $1-1 \cdot 10^4$  г/т.

Определение pH и Eh проводилось потенциометрическим методом, используя анализатор портативной серии – «Анион 7051» (производство Инфраспек-Аналит, Новосибирск, Россия). Градуировка электрода проводилась по стандартным буферным растворам, с диапазоном pH 1.68-4.01-6.86-9.18. Наибольшая основная абсолютная погрешность при измерении pH соответствует  $\pm 0.02$ , Eh –  $\pm 2$ .

Определение содержания общего и растворенного органического углерода проводилось на анализаторе Multi N/C 2100S (Analytik Jena AG, Германия). Диапазон определяемых концентраций 0.05 до 30 000 мг/л общего органического углерода. Пределы допускаемой относительной погрешности  $\pm 6-10\%$ .

Содержания элементов в поровых растворах твердого материала P1 определялись методом ИСП-МС на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500ce в ЦКП «Ультрамикроанализ» на базе Лимнологического института СО РАН, г. Иркутск.

#### *Минералогические исследования*

Изучение особенностей морфологии и идентификации отдельных минеральных частиц проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с применением сканирующего электронного микроскопа MIRA3 LMU фирмы TESCAN (Чехия) с системой микроанализа INCA Energy 450+ на базе энергодисперсионного спектрометра X-MAX 80 фирмы Oxford Instruments NanoAnalysis (Великобритания). Разрешающая способность – 1 нм. Рабочее расстояние – 15 мм. Ускоряющее напряжение – 20 кВ. Зондовый ток – 1.5 нА. Данные о составе минералов получены при времени набора спектра 60 секунд.

### **3.3 Методика ступенчатого выщелачивания**

В настоящем исследовании схема методики ступенчатого выщелачивания была основана на тех, что применяются для выщелачивания сульфидсодержащих отходов обогащения [Fanfani et al., 1997; Dold and Fontbote, 2002; Dold, 2003; Sidenko et al., 2005], но последовательность выделения фракций выбиралась с учётом значительного содержания в материале органических остатков [McLaren and Crawford, 1973; Федотов и Спиваков, 2008]. Первоначально при исследовании колонок из Урского хвостохранилища применялась схема, в которой извлекалось суммарно 4 фракции: водорастворимая, легкоокисляемая, восстанавливаемая и остаточная. Условия выщелачивания и минералы, выщелачиваемые на каждой стадии, представлены в таблице 3.1. Исходная навеска составляет 0.5 г сухого вещества. По завершению извлечения первых трех фракций растворы центрифугировались при 6000 об/мин в течение 10 мин, сливались в стеклянные пробирки без фильтрования во избежание потерь аналитов и подкислялись царской водкой в пропорции 2 мл на 500 мл раствора.

При изучении колонок из Урского хвостохранилища количество ступеней методики было уменьшено сознательно – исключены ионообменная и кислоторастворимая фракции. Это обусловлено тем, чтобы, во-первых, минимизировать возможные потери золота в результате десорбции из аликвоты на оставшемся ОВ. Во-вторых, несмотря на то, что в веществе Урского хвостохранилища существуют глинистые минералы [Myagkaya et al., 2016a], способные внести заметный вклад в сорбцию элементов [Dold, 2003], элементы, связанные с ними, уже частично

могут извлекаться с водорастворимой фракцией [Федотов и Спиваков, 2008]. Кроме того, материал потока рассеяния Урского хвостохранилища не содержит карбонатов [Myagkaya et al., 2016a]. Их существование весьма затруднительно в этих условиях ( $\text{pH}$  of AMD  $\sim 2$ ), как правило, в зоне окисления основная часть карбонатов устойчива при  $\text{pH} > 4$  [Гаррелс и др., 1968], а по некоторым данным, при  $\text{pH} > 8$  [Яхонтова и Зверева, 2000]. В-третьих, реагент (1 М раствор ацетата аммония  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  с  $\text{pH}=7$ ), который применяется для извлечения ионообменной фракции [Ure, 1996] частично воздействует на кислоторастворимую фракцию [Ariza et al., 2000]. При извлечении кислоторастворимой фракции также применяются ацетаты – ацетат аммония ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) с  $\text{pH}=5$  [Ariza et al., 2000; Quejido et al., 2005] или ацетат натрия ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) с  $\text{pH}=5$  [Pickering, 1986]. Первый, в свою очередь, частично растворяет оксиды железа [Ariza et al., 2000], а второй – деструктивно воздействует на ОВ [Pickering, 1986], что позволит извлекаться БМ, адсорбированным на ОВ.

Извлечение легкоокисляемой фракции, связанной с ОВ, производилось перед извлечением восстанавливаемой фракции, связанной с соединениями Fe(III). Изменение порядка фракций объясняется тем, что при очень низких значениях  $\text{pH}$  среды может произойти частичное выщелачивание элементов, связанных с ОВ [McLaren and Crawford, 1973; Krishnamurti et al., 1995; Федотов и Спиваков, 2008].

Для изучения материала из Комсомольского хвостохранилища, руд Ново-Урского месторождения, отходов Урского хвостохранилища и для модельных экспериментов схема выщелачивания была значительно расширена. В первую очередь извлекались ионообменная и кислоторастворимая фракции. Поскольку чистая перекись водорода непригодна для растворения ряда первичных сульфидов (пирит, арсенопирит, галенит и т.д.) [Dold and Fontbote, 2002; Dold, 2003], в схему была добавлена трудноокисляемая фракция. Введение данной ступени стало необходимо, так как известно, что в составе отходов обогащения Комсомольского хвостохранилища присутствуют первичные сульфиды. По литературным данным для извлечения этой фракции используется сильный окислитель (например,  $\text{KClO}_3$ ) в присутствии минеральных кислот [Fu et al., 2016], на этом основании нами был подобран собственный реагент.

Таблица 3.1. Схема методики ступенчатого выщелачивания.

Фракции	Условия выщелачивания	Выщелачиваемые минералы	Источник
<b>Ф1. Водорастворимая</b>	<b>20 мл H<sub>2</sub>O<sub>дист.</sub>, 24 ч при нормальных условиях</b>	<b>Водорастворимые сульфаты и органические вещества</b>	<b>[Fanfani et al., 1997; Dold and Fontbote, 2002; Ладонин, 2002; Dold, 2003; Sidenko et al., 2005]</b>
Ф2. Ионообменная	20 мл 1 М CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> , pH=7, 1 ч при нормальных условиях	Адсорбированные, обменные и межслоевые ионы	[Bogush and Lazareva, 2011]
Ф3. Кислоторастворимая	20 мл 1 М CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> , pH=5, 5 ч при нормальных условиях	Карбонаты	[Bogush and Lazareva, 2011]
<b>Ф4. Легкоокисляемая</b>	<b>20 мл 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH=4.2, 1.5-2 ч на песчаной бане</b>	<b>Органическое вещество, сульфиды Cu, вторичные и новообразованные сульфиды</b>	<b>[Dold, Fontbote, 2002; Dold, 2003]</b>
<b>Ф5. Восстанавливаемая</b>	<b>20 мл 2М NH<sub>2</sub>OH·HCl в 25 % CH<sub>3</sub>COOH, pH=2-3, 3 ч при 90°C</b>	<b>Оксиды Mn, аморфные и кристаллические соединения Fe(III) и Al(III)</b>	<b>[Sidenko et al., 2005; Bogush and Lazareva, 2011]</b>
Ф6. Трудноокисляемая	10 мл смеси 20 % HNO <sub>3</sub> и 20 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1 ч на песчаной бане	Первичные сульфиды, сульфосоли	данное исследование
<b>Ф7. Остаточная</b>	<b>Разложение минеральными кислотами HF, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HCl</b>	<b>Кварц, силикаты, глинистые минералы и др.</b>	<b>[Hall et al., 1996; Dold, 2003; Bogush and Lazareva, 2011; Torres and Auleda, 2013]</b>

Примечания: жирным выделена укороченная схема выщелачивания, применявшаяся для изучения материала колонок из Урского хвостохранилища.

### 3.4 Модельные эксперименты

Многолетний опыт изучения ФН тяжелых металлов и токсичных элементов с использованием методики ступенчатого выщелачивания позволяет достаточно точно интерпретировать получаемые данные. Редкость исследований, посвященных изучению форм золота данной методикой, усложняет интерпретацию получаемых данных.

Для того, чтобы внести ясность в этот вопрос и более адекватно интерпретировать полученные в ходе изучения колонок из Урского хвостохранилища и разреза из Комсомольского хвостохранилища данные, были проведены эксперименты с использованием одно- и многокомпонентных модельных веществ, для которых известны ФН золота. Подобранные вещества исследовались при помощи полной, 7-ступенчатой методики ступенчатого выщелачивания.

Большая часть веществ – природного происхождения, в которых известны ФН золота (по литературным данным), другие – получены экспериментально в лабораторных условиях. Список модельных веществ, которые использовались в экспериментах, и их описание представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Реестр веществ, используемых в модельных экспериментах.

Однокомпонентные модельные вещества	
Вещества	Получение
Крупное самородное золото ( <i>Крупное Au</i> )	к 0.100 г золото-кварцевой породы (природный образец) добавляли 19.900 г кварца, измельчали и перемешивали в ступке до однородности
Наноразмерное самородное золото ( <i>Нано Au</i> )	к 0.100 г Au-углеродного катализатора, полученного согласно [Simakova et al., 2010], добавляли 9.900 г кварца, измельчали и перемешивали в ступке до однородности
Au-содержащий пирит с примесью пирротина без As ( <i>Au-FeS<sub>2</sub></i> )	Вещество, полученное путем гидротермального синтеза при 450–475 °С, 1 кбар в системе Fe-S из троилита с добавлением серы и золотой проволоки [Тагиров и др., 2015], измельчали и гомогенизировали в ступке
Au-содержащие гуминовые кислоты ( <i>Au-ГК</i> )	100 г гуминового препарата, представляющего собой растворимую часть гуминовых веществ бурых углей, полученного согласно [Патент РФ 2044757], растворяли в 500 мл дистиллированной воды. К раствору добавляли 20 мл раствора Au(III) с концентрацией 10 мг/л в 1М HCl. Раствор,

имеющий сильнощелочную реакцию, подкисляли до  $\text{pH}=1$  концентрированной  $\text{HCl}$ . Выпавшие в осадок гуминовые кислоты отделялись, промывались дистиллированной водой до нейтральной  $\text{pH}$  ( $\sim 7$ ), сушились при комнатной температуре и гомогенизировались в ступке.

Au-содержащие оксиды/гидроксиды Fe(III) (Au-Г/О)	к 100 мл насыщенного раствора $\text{FeCl}_3$ добавляли 5 мл раствора Au(III) с концентрацией 10 мг/л в 1М $\text{HCl}$ . Осаждение оксидов/гидроксидов Fe(III) проводили добавлением раствора $\text{KOH}$ до нейтральной $\text{pH}$ ( $\sim 7$ ). Осадок отделялся, сушился при комнатной температуре и гомогенизировался в ступке
--	---

Поскольку состав вещества может существенно влиять на распределение золота по фракциям ступенчатого выщелачивания, однокомпонентные модельные вещества изучались в смеси с веществами-наполнителями с низкими содержаниями золота: кварц (природный образец, 0.0024 г/т Au), известняк (природный образец, 0.043 г/т Au), оксиды/гидроксиды Fe(III) (получены осаждением из раствора  $\text{FeCl}_3$ , 0.038 г/т Au), гуминовые кислоты (получены из гуминового препарата [[Патент РФ 2044757](#)], 0.0012 г/т Au).

Смеси готовились весовым способом: точные навески модельных веществ и веществ-наполнителей в соответствии с соотношением, указанным в табл. 3.3 (в мас. % от общ.), помещались в ступку и гомогенизировались. Было приготовлено 4 смеси, масса смесей составила 2.0 г каждая.

Таблица 3.3. Смеси Au-содержащих веществ с веществами-наполнителями, используемые в модельных экспериментах

	Соотношение веществ, в масс. % от общ.	
	Au-содержащее вещество	Вещества-наполнители
Смесь 1	Au-ГК <sub>соосажд</sub> , 20%	Кварц 50%, известняк 10%, Г/О 20%
Смесь 2	Au-Г/О <sub>соосажд</sub> , 20%	Кварц 50%, известняк 10%, ГК 20%
Смесь 3	Au-FeS <sub>2</sub> , 10%	Кварц 40%, известняк 10%, Г/О 20%, ГК 20%
Смесь 4	Нано Au, 10%	Кварц 40%, известняк 10%, Г/О 20%, ГК 20%

## Глава 4. Геохимические и минералогические особенности вещества

Необходимо отметить, что описание особенностей твердого материала, отобранного на Урском хвостохранилище, начинается с К2, поскольку она была проанализирована в первую очередь. Такое решение было принято в связи с тем, что ранее в потоке рассеяния ОРЗО наблюдались аномально высокие содержания золота и серебра [Myagkaya et al., 2016b]. Таким образом, первым предоставлены результаты для К2, затем для К1. Распределение элементов по колонкам, определенное методом РФА (полный силикатный анализ), показаны в виде диаграмм, расположенных справа от схемы колонки.

Распределение элементов в Р1 было изучено с применением нескольких методов: методом РФА изучено распределение основных породообразующих оксидов; методами ИНАА, РФА-СИ, ААС были изучены валовые содержания элементов в горизонтах.

### 4.1 Колонка 2 (К2) из потока рассеяния Урского хвостохранилища

#### *Распределение элементов*

Распределение основных типов материала в колонках хорошо отражается на диаграмме, построенной по данным РФА (полного силикатного анализа) (рис. 4.1). Верхний обохренный материал в К2 характеризуется содержанием  $\text{SiO}_2$  53–57 масс. %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – около 5.5–6.1 масс. % (табл. 4.1). Содержания двух основных элементов определяются количеством кварца, минералов группы каолинита, гидрослюд и плагиоклаза. В верхней части установлено самое высокое содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до 21.47 масс. %. В данном исследовании не анализировали отдельно содержание  $\text{FeO}$  и всё  $\text{Fe}$  представлено в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , хотя, разумеется, в отходах руд зоны окисления, распространённых в восточной части ореола рассеяния, помимо гётита, минералов группы ярозита и других соединений  $\text{Fe(III)}$ , присутствует и некоторое количество пирита [Myagkaya et al., 2016a]. В верхней части К2 содержание  $\text{BaSO}_4$  достигает 7.75 масс. %. Содержания  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  в материале всего разреза невысокие (табл. 4.1, рис. 4.1). Потери при прокаливании (LOI) составляют в верхней части до 11.7 масс. %. Как показывают данные CHNS-анализа, большая часть этого значения приходится на органические остатки (содержание углерода составляет 2.2 %, рис. 4.1), и часть на S-содержащие соединения (содержание S – 1.8 %, сульфаты, сульфиды). Карбонатов в ореоле рассеяния Урского хвостохранилища не отмечено и, следовательно, весь определяемый углерод – органический.

Илистый материал отходов в разрезе К2 отличается очень равномерным распределением основных породообразующих оксидов:  $\text{SiO}_2$  – 66.18–69.69 масс. %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 10.93–13.92 масс. %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – около 5.14–6.36 масс. %. Содержание  $\text{BaSO}_4$  колеблется от 4.40 до 6.22 масс. %. LOI приближаются к 5.16 масс. %, и обеспечиваются наличием S-содержащих соединений (S – 0.85–

1.5 %) и органических остатков (С – 0.3 %, рис. 4.1). В илистом материале некоторая доля LOI может обеспечиваться за счёт потери воды гидрослюдами.

Слои торфяного вещества в разрезе резко выделяются на диаграмме основного состава увеличением значения LOI (рис. 4.1), которое составляет 29.08 масс. % в средней части колонки и 35.43 масс. % – в нижней. Как показывает CHNS-анализ, потери при прокаливании почти полностью обеспечиваются выгоранием органических остатков (С – 11.3 и 14.5 %). В среднем слое значительное количество LOI обеспечивают S-содержащие соединения (S – 1.5 %). При этом содержание  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и  $BaSO_4$  очень близко к таковому в илистом материале (табл. 4.1, рис. 4.1), а содержание  $SiO_2$  снижается до 44.21 и 37.41 масс. % соответственно (табл. 4.1, рис. 4.1). Распределение  $P_2O_5$  в разрезе хорошо сопоставляется со значениями LOI (рис. 4.1, табл. 4.1), что говорит о том, что  $P_2O_5$  имеет органическую природу.

По данным детального сканирования РФА-СИ распределение проанализированных элементов значительно отличаются в отходах и торфе, только содержание **Ca** в колонке равномерное (рис. 4.1) с небольшим увеличением содержания в верхнем и нижнем слое. Содержания **K**, **Ti**, **Fe** и **Sr** в отходах выше, чем в торфе, причём по линии сканирования в обоих типах вещества элементы распределены почти равномерно (рис. 4.1). Близкое к равномерному распределению в разрезе эти элементы демонстрируют и по результатам анализа объёмных проб, в которых вещество разного типа оказывается перемешанным неравномерно по слоям. Содержание **Mn** в торфе несколько выше, чем в отходах, а внутри вещества одного типа также близко к равномерному (рис. 4.1).

Распределение **Cu** по разрезу отличается большой неравномерностью (рис. 4.1). В основном по разрезу содержание Cu колеблется от 60 до 80 г/т. По данным РФА-СИ сканирования выделяется три обогащённых медью участка разреза: около 5 см (до 850 г/т), 9-10 см (до 1850 г/т широкий пик и до 3000 г/т – единичное значение) и 18.5-20 см (до 360 г/т). Первые два приурочены к верхней илистой части отходов, третий располагается в середине торфяного горизонта. Два первых обогащённых участка, по всей вероятности, очень локальные, поскольку по данным анализа объёмных проб значительного обогащения медью соответствующих слоёв не наблюдается. В то же время объёмные пробы торфяных слоёв обогащены медью (рис. 4.1), а на линии сканирования увеличение содержания меди в органических слоях незначительное. Следовательно, можно предположить неравномерное распределение элемента, как в отходах, так и в торфе.

Закономерности распределения **Zn**, **Se** и **Hg** в К2 очень близки между собой (рис. 4.1). Элементами резко обогащён прослой торфа в средней части колонки. Содержания резко увеличиваются на его границе, держатся высокими на всём протяжении и также резко снижаются при переходе к веществу отходов. Содержание цинка в этом прослое составляет 2 масс. %, и в

отдельных местах достигает 3 масс. %, при том, что в окружающих прослоях отходов содержание Zn на два порядка ниже и составляет 0.02 масс. %, увеличиваясь местами до 0.03 масс. %. Локальные увеличения содержания маркируют небольшие вкрапления детритового материала. Наиболее хорошо вкрапления детритового материала по линии сканирования маркируются увеличением содержания на графиках распределения Se и Hg, поскольку разница в содержании в отходах и среднем торфяном обогащённом слое не столь велика, как для Zn. Содержание Se в отходах равномерное и составляет около 30 г/т. В обогащённом слое содержание увеличивается до 800-830 г/т, а в отдельных участках до 1000 г/т. Пики, маркирующие детритовые остатки, по остальному разрезу не превышают 200 г/т. График распределения Hg повторяет график распределения Se. В илистом веществе отходов содержание Hg составляет 40-60 г/т, в обогащённом торфяном прослое – около 3000 г/т с отдельными пиками до 4500 г/т. В отдельных детритовых остатках по разрезу содержания увеличивается до 1000 г/т. Торфяное вещество в нижней части колонки обогащено Zn, Se и Hg значительно меньше, чем вещество в средней части. Анализ объёмных проб подтверждает закономерности, выявленные детальным сканированием (рис. 4.1).

Увеличение содержания **Cd**, как Zn, Se, Hg, также приурочено к среднему торфяному прослою, но внутри него элемент распределён неравномерно (рис. 4.1). Содержание Cd по разрезу в целом очень близко 1 г/т и только в торфяном прослое в средней части колонки содержание увеличивается от верхней части прослоя, резко возрастая до 100 г/т на границе с веществом отходов. Анализ объёмных проб показывает увеличение содержания Cd в торфяном прослое до 50 г/т в среднем.

Распределение **Pb** в K2 наиболее неравномерное по сравнению с другими элементами (рис. 4.1). Наблюдается много пиков, некоторые из которых достигают 0.5 масс. %. Основное количество пиков расположено в илистом материале отходов в нижней части колонки.

**Au** и **Ag** также распределены в веществе крайне неравномерно (рис. 4.1). Серебро в основном по колонке достигает 6 г/т, и наблюдается увеличение до 15 г/т на уровне 6 см, и до 23 г/т в среднем торфяном слое. В объёмной пробе в среднем торфяном слое содержание увеличивается до 18 г/т. К сожалению, высокие содержания ртути в K2 не позволили провести сканирование Au методом РФА-СИ, но данные анализа объёмных проб атомно-абсорбционным методом указывают на повышенные содержания в верхней части колонки (до 2 г/т) и резкое увеличение содержания в обоих крупных торфяных прослоях (до 8-10 г/т).

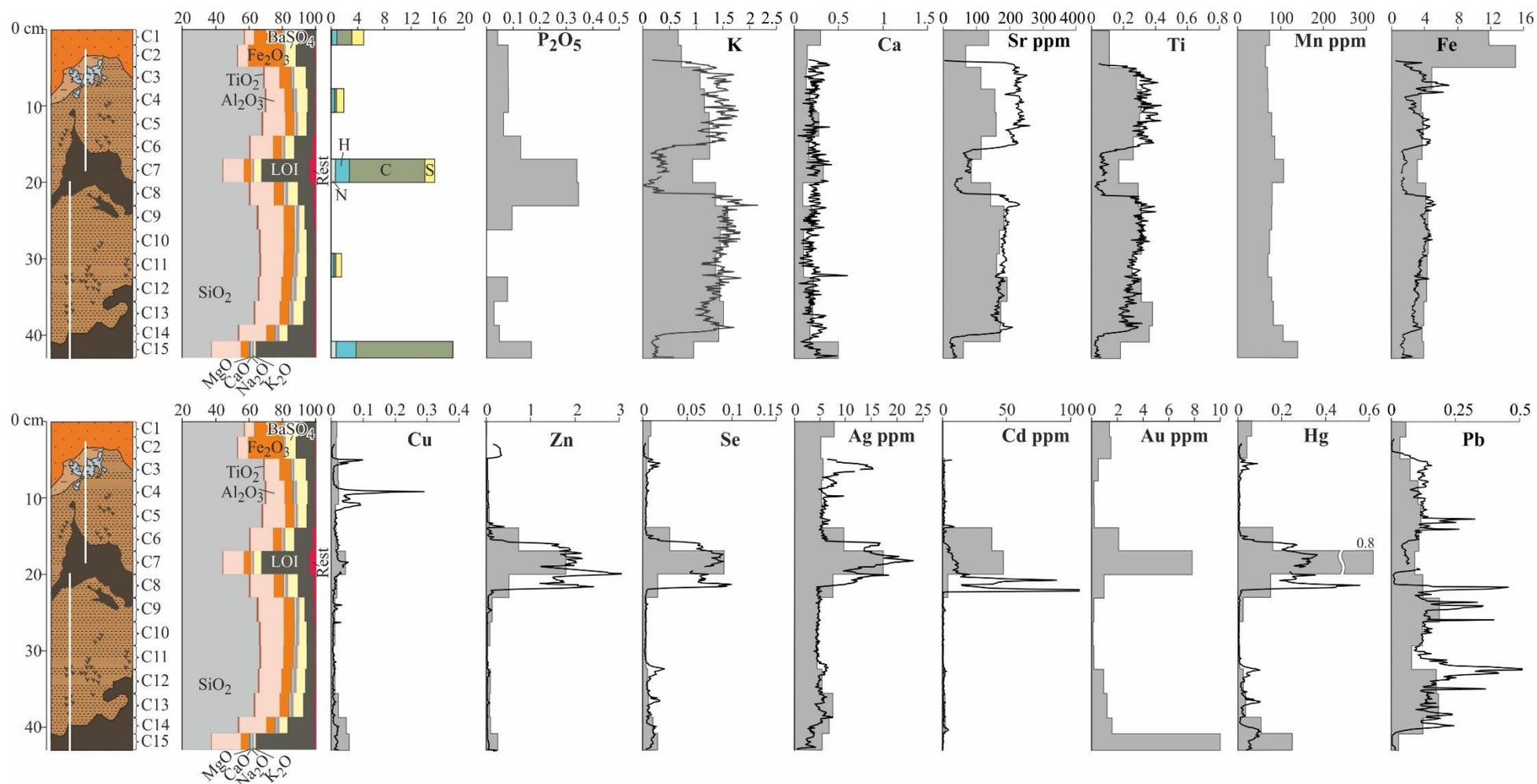


Рисунок 4.1. Распределение элементов в K2 (см. также рис. 3.1, где представлена фотография колонки). В первом ряду справа от схемы колонки располагаются диаграммы с данными РФА (полного силикатного анализа). Остальные диаграммы иллюстрируют распределение элементов по колонке согласно данным РФА-СИ сканирования (черная линия) и ААС-анализа (серые гистограммы). Данные представлены в масс. %, за исключением специально указанных.

## *Минералы в прослоях органического вещества К2*

Минералогические особенности ОРЗО и ОПР были исследованы ранее [Myagkaya et al., 2016a] и кратко описаны в главе 2. В данной работе были детально изучены минералогические особенности торфяного вещества на глубине 15-20 и 39-40 см. В торфяном веществе, контактирующем с отходами, присутствуют минералы, типичные для зон окисления сульфидных месторождений [Bigham, 1994; Lottermoser, 2010] – гидроксиды Fe(III) (рис. 4.2b), сульфаты цинка с Cd 0.12 масс. %, Cu 0.3 масс. % и As 0.72 масс. % (рис. 4.2a), гипс (рис. 4.2h). Кроме того, здесь установлен переотложенный барит с примесью Sr (0.7–1 масс. %), который присутствует в виде мелкозернистого агрегата, заполняющего пустоты в органических остатках (рис. 4.2c); также наблюдаются друзы новообразованного барита. В полостях растительных остатков встречается галенит (PbS) и сульфат Pb, предположительно англезит (PbSO<sub>4</sub>), в сростании с баритом (рис. 4.2d).

В большом количестве в торфяном веществе на глубине 15-20 см присутствуют сульфиды Zn и Hg, селениды Hg. Выделено три основных разновидности – сульфиды Zn (рис. 4.2c); селениды Hg (рис. 4.2f); сульфиды Hg с примесью Ag, Zn, Cu, Se, As, I (рис. 4.2e, g, h, i). Сульфиды Zn (рис. 4.2c) идентифицированы на данный момент как минералы, принадлежащие к группе сфалерита (ZnS). Метод СЭМ не позволяет определить структуру минерала и диагностировать, сфалерит или вюртцит формируется в торфяном веществе потока рассеяния Урского хвостохранилища. Данные выделения содержат As (0.95 масс. %). Селениды Hg (рис. 4.2f), идентифицированные как тиманнит (HgSe), установлены в виде вытянутых полых трубочек, содержащих Zn (0.4 масс. %) и Ag (0.1 масс. %). Тиманнит был также установлен ранее в торфяном веществе потока рассеяния из другой точки опробования [Myagkaya et al., 2013]. Сульфиды ртути образуют сложные выделения и/или тонкие смеси, при анализе которых установлены также Ag, Zn, Cu, Se, As, I в разных количествах. Сульфиды встречаются в виде очень мелкозернистых выделений (рис. 4.2e, h), глобул (рис. 4.2i), порой обособлений, выполняющих чехлы по клеткам микроорганизмов (рис. 4.2g). Можно выделить сульфиды ртути с примесью Cu до 0.25 масс. %, Ag до 0.34 масс. %, Zn до 0.88 масс. % и Se до 1.2 масс. % (рис. 4.2e); сульфид ртути с Cu до 0.56 масс. %, Zn до 0.72 масс. %, I до 0.85 масс. % и Se до 2.6 масс. % (рис. 4.2i). Чехлы микроорганизмов (рис. 4.2g), как мы предполагаем, могут представлять собой сростания сульфидов ртути с сульфидами Zn. Эти индивиды также содержат As до 0.56 масс. %, Cu до 0.71 масс. % и Se до 1.8 масс. %.

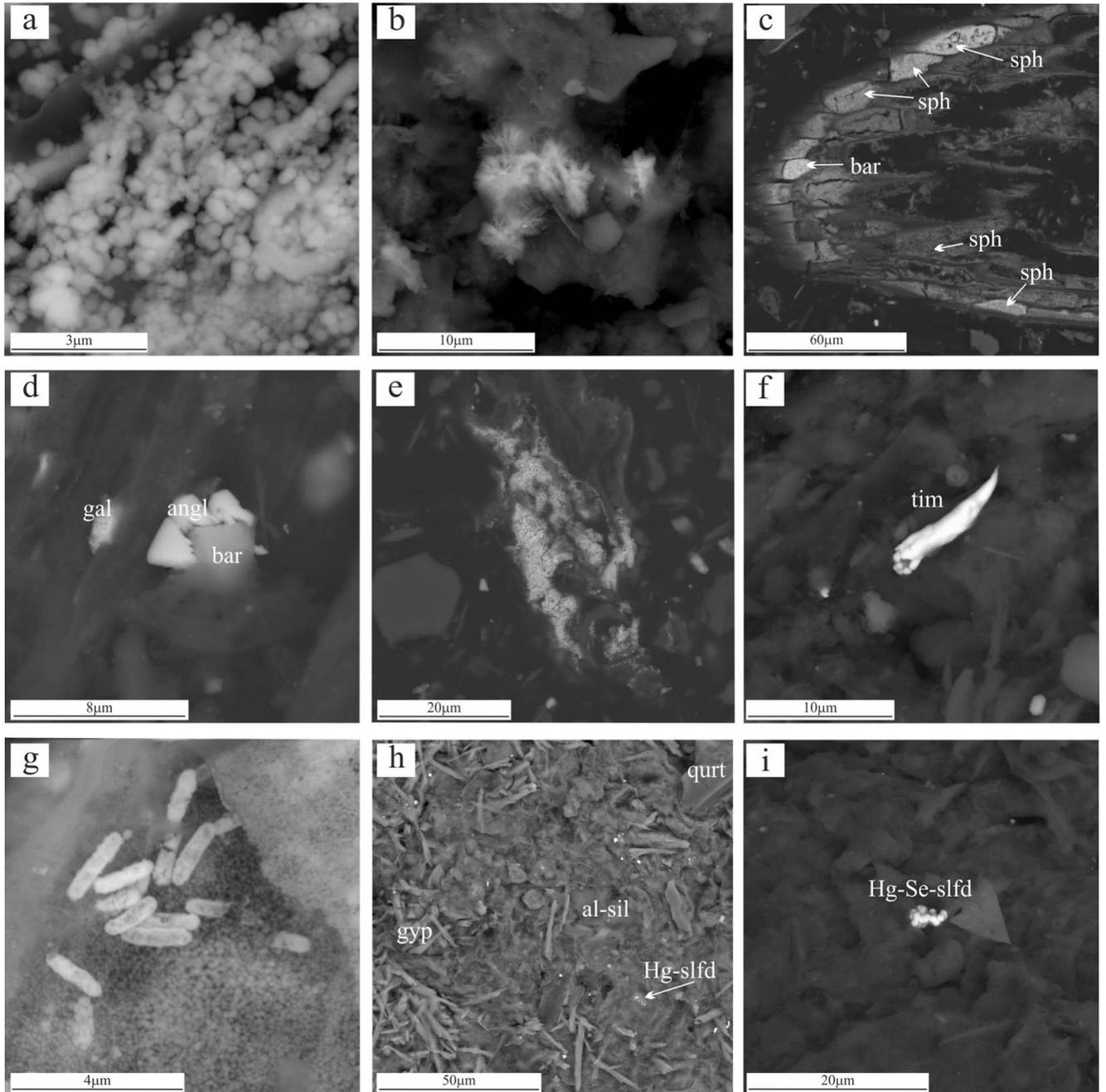


Рисунок 4.2. Минералы в прослоях торфяного вещества в K2. а – обособления сульфатов Zn в виде глобул (полированный аншлиф); б – гидроксиды Fe(III); с – сульфиды цинка (Sp) и барит (Brt) в пустотах органического остатка в полированном шлифе; д – галенит (Gn), англезит (Ang) и барит (Brt) в полости растительного остатка; е – совместное нахождение сульфидов Hg и Zn, представленных мелкозернистыми обособлениями (полированный аншлиф); ф – полая трубочка тиманнита (Tmn); г – чехлы микроорганизмов, выполненные смесью сульфидов ртути и сульфидов цинка; h – удлиненные индивиды гипса (Gp), створки диатомовых водорослей и сульфиды ртути (Hg-slfd) с кварцем (Qz) и алюмосиликатами (Als); и – глобулярные выделения селен-содержащего сульфида ртути (Hg-Se-slfd). Фото а-h – горизонт 15-20 см; фото и – горизонт 39-40 см. Фото сканирующего микроскопа в режиме BSE.

Таблица 4.1. Содержание основных породообразующих оксидов в веществе колонок по данным РФА (масс. %).

Образцы	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaSO <sub>4</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	Σ
<b>K1</b>												
K1C1	24.91	0.30	3.01	12.03	0.01	0.19	0.31	0.53	31.62	0.10	26.66	99.56
K1C2	27.09	0.34	2.72	11.88	0.00	0.24	0.46	0.60	32.18	0.07	25.62	101.13
K1C3	29.77	0.45	3.13	13.37	0.01	0.28	0.50	0.60	32.36	0.10	20.32	100.78
K1C4	51.57	0.74	8.16	4.90	0.22	0.65	0.89	1.52	5.28	0.43	25.68	99.63
K1C7	62.27	0.90	11.38	3.78	0.35	0.79	1.26	1.87	0.53	0.29	16.70	99.82
K1C8	62.59	0.87	11.25	3.72	0.52	0.86	1.18	1.99	0.31	0.24	16.39	99.70
K1C10	55.73	0.89	14.85	3.98	0.55	0.87	1.05	1.91	0.12	0.32	19.52	99.46
K1C12	62.24	0.75	14.81	4.81	1.28	0.96	1.22	1.91	0.69	0.17	11.26	99.92
<b>K2</b>												
K2C1	57.12	0.60	5.54	16.89	0.31	0.16	0.28	1.01	7.75	0.04	10.87	100.53
K2C2	53.02	0.51	6.13	21.47	0.08	0.13	0.10	0.82	5.99	0.08	11.73	99.98
K2C4	69.69	0.91	10.93	5.14	0.52	0.20	0.29	1.49	6.22	0.08	4.50	99.88
K2C7	44.21	0.57	12.30	4.50	0.01	0.21	0.34	1.19	4.23	0.34	29.08	96.65
K2C10	66.18	1.02	13.92	6.36	0.21	0.18	0.51	2.00	4.40	0.00	5.16	99.93
K2C11	66.45	1.00	13.35	6.17	0.23	0.08	0.33	1.92	5.40	0.00	5.15	100.07
K2C15	37.41	0.36	17.43	5.37	0.73	0.32	0.27	1.29	1.02	0.17	35.43	99.63

Примечание: исходное содержание BaO пропорционально пересчитано на содержание BaSO<sub>4</sub>.

## 4.2 Колонка 1 (К1) из потока рассеяния Урского хвостохранилища

### *Распределение элементов*

К1 по составу отличается от К2. Как уже было сказано выше, первые 10 см колонки представляют смесь отходов и обогащённого детритовым веществом суглинка (рис. 3.1, 4.3). Но вещество двух типов перемешано неравномерно. В плоскости разреза преобладает суглинок, а отходы занимают небольшую площадь, но в объёме преобладают отходы, что хорошо видно на графике распределения основных оксидов (рис. 4.3, первый график). Содержание  $\text{SiO}_2$  составляет 24.91–29.77 масс. %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – около 3.13 масс. % (табл. 4.1). Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  составляет 11.88–13.37 масс. %. Исходя из данных минералогического исследования этой работы и прошлых работ [Myagkaya et al., 2013, 2016a], в отходах основной формой нахождения железа является пирит. В верхней части К1 содержание  $\text{BaSO}_4$  самое высокое и достигает 32.36 масс. %. Содержания  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  максимально низкие по сравнению с содержаниями в нижележащем материале и в материале К2 (табл. 4.1, рис. 4.1, 4.3). LOI составляют в верхней части около 26.66 масс. % и, как показывают данные CHNS анализа (рис. 4.3), большая часть этого значения приходится на сульфиды, и в некотором количестве сульфаты (S – 12.5 %), но большой вклад вносят и органические остатки (C – 6.8 %). В верхней части отходы перемешаны с растительными остатками.

В суглинке с детритовым веществом (К1, слои С7, С8, С12) содержание  $\text{SiO}_2$  составляет 62.24–62.59 масс. %, и только в слое С10 снижается до 55.73 масс. %, что близко к содержанию в С4 (табл. 4.1). Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  постепенно увеличивается от слоя С4 вниз с 8.16 до 14.8 масс. % (табл. 4.1, рис. 4.3). Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  колеблется от 3.72 до 4.90 масс. %. Содержание  $\text{BaSO}_4$  не превышает 0.69 масс. %, за исключением горизонта С4 (глубина ~10 см) – 5.28 масс. %. LOI составляют 11.26 – 19.52 масс. %. В С4 также отмечаются более высокое LOI – 25.68 масс. %. LOI в этих горизонтах обеспечиваются в основном органическими остатками (C – 4.4–6.6 %), и совсем незначительным количеством S-содержащих соединений (S – 0.05 %).

По данным детального сканирования РФА-СИ графики распределений **K**, **Ca**, **Sr** и **Ti** по линии сканирования очень схожи (рис. 4.3). Содержание K и Ca в суглинке выше, чем в отходах, следовательно, в верхней части неравномерное распределение элементов может быть обусловлено переслаиванием отходов, органических остатков и вещества суглинка и почвы. Подобным образом можно объяснить закономерности распределения Sr и Ti. Содержание **Mn** постепенно увеличивается в колонке сверху вниз (рис. 4.3). Распределение **Fe** как по данным анализа объемных проб, так и по данным сканирования РФА-СИ согласуется с результатами полного силикатного анализа (рис. 4.3).

Содержание *Cu* в среднем по K1 выше, чем в K2 (рис. 4.1, 4.3). По данным сканирования РФА-СИ содержание меди колеблется от 100 до 145 г/т, и только на глубине 25-30 см снижается до 25-30 г/т (рис. 4.3). Выделяется три достаточно широкие обогащённые медью интервала: 3-5 см (до 180 г/т), 9-12 см (до 280 г/т) и 20-25 см (до 690 г/т). Первый интервал представляет собой небольшое увеличение содержаний в части колонки, где органическое вещество перемешано с отходами. Второе увеличение содержаний наблюдается на границе отходов и суглинка. Наиболее высокие содержания установлены в суглинке на 10 сантиметров ниже контакта суглинка и отходов (рис. 4.3). Содержания в объёмных пробах почти полностью соответствуют данным сканирования, только максимальное увеличение содержания наблюдается несколько ниже, чем зафиксировано по линии сканирования (рис. 4.3). В интервале 24-27 см содержание меди составляет 1390 г/т.

В отличие от K2, распределения *Zn* и *Se* в K1 различаются (рис. 4.1 и 4.3). Содержание цинка по данным сканирования в верхней части K1, представленной преимущественно отходами, выше; в среднем оно приближается 0.01 масс. %, а отдельные пики достигают 0.037 масс. %. По результатам анализа объёмных проб содержание Zn составляет около 0.02 масс. %. Наиболее высокие содержания Se также приходятся на верхнюю часть K1, где по данным сканирования содержания составляют более 1000 г/т, а местами достигают 1390 г/т. Результаты анализа объёмных проб указывают на содержания Se 560 и 400 г/т. Как уже отмечалось, линия сканирования прошла в основном по суглинку и в верхней части колонки, почти не затронуло в разрезе вещество отходов, которое осталось ниже плоскости, по которой была разрезана колонка. Сопоставление двух видов анализа указывает на то, что более высокие содержания цинка приурочены к отходам и, вероятнее всего, обеспечиваются присутствием сфалерита [Myagkaya et al., 2016a]. В разрезе суглинка, лежащего под отходами, содержание цинка по данным сканирования и по данным анализа объёмных проб ниже и увеличивается сверху вниз примерно от 0.005 до 0.013 масс. %. Но сканирование выявило достаточно широкий диапазон от 12 до 15 см, в котором содержания цинка увеличиваются до 0.01 масс. %. Содержания Se, напротив, снижаются в суглинке сверху вниз от 320 до 20 г/т. Подобно распределению цинка в верхней части суглинка наблюдается пик увеличения концентраций до 500 г/т в интервале 10-12 см на фоне общего снижения содержания.

Распределение *Hg* было изучено только по результатам анализа объёмных проб. В K1 из-за высокого содержания Au сравнительно малые содержания Hg достоверно определить методом сканирования РФА-СИ не удалось. Самые высокие содержания в K1 (165 г/т) установлены в первых верхних сантиметрах и достаточно высокие (113 г/т) – в интервале 6-9 см. В суглинке содержания сначала плавно снижаются с 42 до 5 г/т, и в нижней части колонки снова возрастают до 35 г/т.

Содержание *Cd* в K1, как и в K2, близко 1 г/т и только на глубине 25-27 см наблюдается увеличение содержания до 3.4 г/т.

Содержание *Pb* по данным РФА-СИ в целом ниже 0.1 масс. %, но выделяются три пика. На глубине 3.5-4 см и 5.3-6.5 см содержания увеличиваются до 0.2 масс. %. Это область распространения отходов. И с глубины 8.4 см содержание увеличивается, достигая на глубине 11.8 см максимального значения – 1.3 масс. %. Таким образом, максимальные содержания приурочены к контакту отходов и подстилающего материала и расположены в подстилающем материале. В случае с данными по результатам анализа объёмных проб максимальные содержания *Pb* порядка 1.6 масс. % характерны в верхней части разреза, снижаясь с глубиной (рис. 4.3).

Наиболее высокие содержания *Ag*, как и многих других элементов, приурочены к верхней части K1 (рис. 4.3). От самых верхних миллиметров до глубины 5 см содержание почти равномерно снижается от 30 до 6 г/т. Затем оно снова возрастает двумя пиками концентраций до 35 и 50 г/т. В суглинке, подстилающем отходы, содержания элемента очень низкие – менее 1 г/т.

Содержание *Au* в K1 в целом очень высокое. Анализ объёмных проб показывает, что первые слои C1-C2 содержат соответственно 30 и 32 г/т, слои C5 и C6 – 19 и 26 г/т, и до глубины 24 см содержание золота превышает 10 г/т (рис. 4.3). В слое C9 содержание снижается до 8.6 г/т, в слоях C10 и C11 – приближается к 3 г/т и только в последнем слое C12 содержание снижается до 0.3 г/т. Данные сканирования показывают локальное увеличение содержания золота в интервале от 0.5 до 3.5 см до 200 г/т, а в самом обогащённом месте до 345 г/т. Чтобы проверить данные содержания конкретно из проанализированного материала была взята проба для повторного анализа методом РФА-СИ, изготовлена таблетка и проведён анализ с применением стандарта. Полученное значение подтвердило полученные ранее данные. Таким образом, в верхней части колонки наблюдается локальное резкое увеличение содержания золота. Максимальное значение, установленное до этого в области потока рассеяния, покрытой отходами руд зоны окисления, составляло 155 г/т [Myagkaya et al., 2016b]. Кроме этого, на глубине 11-14 см наблюдается второй пик увеличения содержания до 110 г/т.

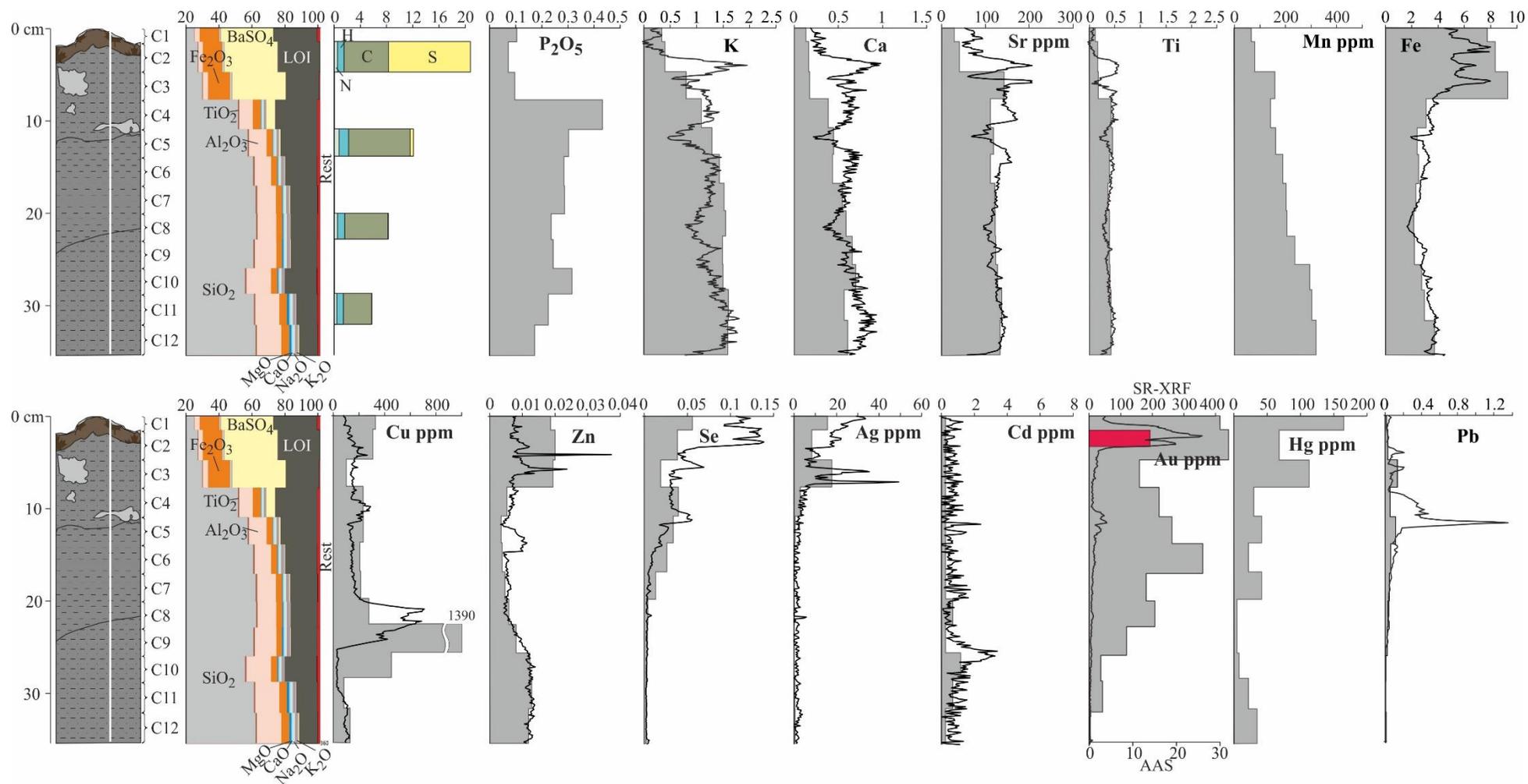


Рисунок 4.3. Распределение элементов в K1 (см. также рис. 3.1, где представлена фотография колонки). В первом ряду справа от схемы колонки располагаются диаграммы с данными РФА (полного силикатного анализа). Остальные диаграммы иллюстрируют распределение элементов по колонке согласно данным РФА-СИ сканирования (черная линия) и ААС-анализа (серые гистограммы). Данные представлены в масс. %, за исключением специально указанных. Красным квадратом на графике золота указано проверочное значение.

### *Минералы в верхних горизонтах К1*

Минеральный состав детритового вещества из К1, взаимодействующего с ОПР, менее разнообразен (рис. 4.4), что объясняется, во-первых, составом самих отходов и, во-вторых, областью отбора: К2, по сравнению с К1, находится в условиях постоянного подтопления. Итак, в детритовом веществе присутствуют обломки минералов отходов (барит и пирит, рис. 4.4g); ярозит (с As до 1.25 масс. %, Ва до 1 масс. % и Рb до 10.4 масс. %) и алюмосиликаты (рис. 4.4h). О наличии галенита свидетельствует обнаруженный нами англезит, сформированный в результате замещения сульфида цинка, который содержит Cu до 0.64 масс. % (рис. 4.4a, i). Обнаружены створки диатомовых водорослей (рис. 4.4b). В слое, обогащённом золотом, установлено самородное золото, субмикронные частички сферической формы которого покрывают растительный остаток (рис. 4.4c). Помимо скоплений самородных частиц золота, они также встречаются самостоятельно и представлены глобулами и чешуйками (рис. 4.4d-f). Все самородные частицы содержат примесь меди в диапазоне 0.19-0.8 масс. %. Ранее находки самородного золота были установлены в торфах из потока рассеяния ОРЗО [Myagkaya et al., 2013; Хусаинова, 2021].

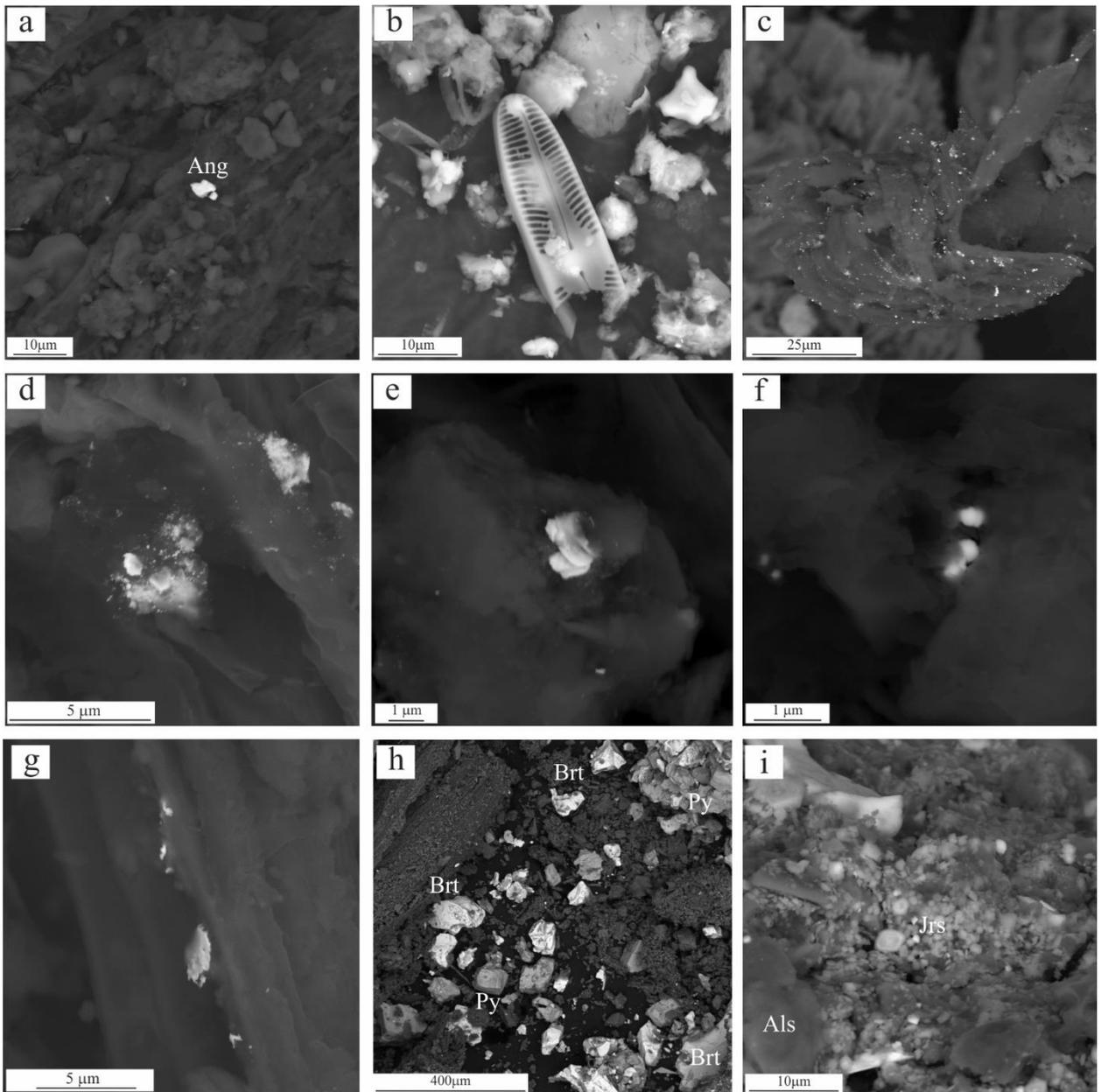


Рисунок 4.4. Минералы в верхних горизонтах K1: а – англезит (Ang) на поверхности растительного остатка; б – створка диатомовой водоросли; в – самородные выделения золота на растительном остатке; д – самородное золото, сложенное глобулами, внутри растительного остатка; е – пластинки самородного золота на поверхности растительного остатка; ф – глобулы самородного золота внутри растительного остатка; г – пластинки самородного золота на поверхности растительного остатка; h – обломки исходного барита (bar) и пирита (py) среди детритового вещества; и – ярозиты (jar) среди алюмосиликатов (al-sil). Фото а-ф – горизонт 1-4 см; фото г-и – горизонт 5-8 см. Фото сканирующего микроскопа в режиме BSE.

*Свойства водных вытяжек*

Рассмотрение свойств и состава водных вытяжек необходимо, поскольку физико-химические параметры растворов напрямую влияют на миграционную способность элементов и формы их переотложения. Небольшое количество материала, которое было извлечено колонкой, не позволило изучить состав поровых растворов, поэтому было решено изучить состав водных вытяжек. Параметры и состав водных вытяжек в данной работе рассматриваются в контексте сравнения с КДР (таблица 4.2) с допущением, что в 20 мл дистиллированной воды из 0.5 г твердой пробы (коэффициент разбавления твердого вещества  $R=40$ ) переходят основная часть водорастворимых форм элементов.

КДР имеет  $pH=1.9$ ,  $Eh=655$  mV, общую минерализацию до 4.8 г/л. Содержания сульфат-ионов достигают 3600 мг/л, железа 780 мг/л. Содержание органического углерода  $C_{орг}$  (14 мг/л) превышает содержание неорганического углерода (табл. 4.2). Содержания некоторых элементов в КДР составляют: As - 630 мкг/л, Se - 440 мкг/л, Te - 28 мкг/л, Hg - 11.4 мкг/л, and Cd - 18 мкг/л [Myagkaya et al., 2016a]. Поровые растворы в потоке рассеяния Урского хвостохранилища имеют более высокие значения общей минерализации: от 6 до 18 г/л при том же Al-Fe-SO<sub>4</sub> основном анионном составе раствора. Значение pH поровых растворов материала отходов столь же низкое (около 2), но pH поровых растворов органического вещества выше – до 4-4.5 [Shcherbakova et al., 2010; Myagkaya et al., 2016a]. Кроме того, поровые растворы обогащены  $C_{орг}$ , в болотных кочках содержание которого достигает до 440 мг/л, в захороненном торфе колеблется от 24 до 110 мг/л [Shcherbakova et al., 2010].

Водные вытяжки, полученные из материала колонок K1 и K2, имеют pH от 2.4 до 4.9, а Eh от 285 до 600 mV (табл. 4.2). Самые низкие значения pH наблюдаются в верхней части K1, что ожидаемо, поскольку материал содержит значительное количество сульфидов из ОПР. Значения pH в K1 равномерно увеличиваются с глубиной от 2.4 до 4.1. Закономерность изменения Eh имеет обратную зависимость, в приповерхностных слоях достигают 600 mV, снижаясь до 390 mV в нижних слоях колонки. Условия K2 чуть менее кислые и окисленные, а вариации изменения параметров меньше. pH изменяется от 3.5 до 4.9, Eh от 285 до 390 mV (табл. 4.2). Общая минерализация рассчитывалась по сумме проанализированных ионов. Наиболее минерализованными оказываются вытяжки из верхней части K1 (1.1 г/л), имеющие самые низкие значения pH, но к нижним слоям значения снижаются почти в 10 раз (0.14 г/л) (табл. 4.2). В песчаных поверхностных слоях K2 минерализация составляет 0.24 г/л, а в илистых – только 0.1-0.08 г/л, тогда как в органических прослоях значения наиболее высокие из всех проанализированных в колонке – 0.3 г/л. Также, как и в КДР, в основном ионном составе водных вытяжек преобладают Fe, Al, SO<sub>4</sub>, но в отличие от КДР большая доля приходится на Ca, K, Mg, за счёт растворения сульфатов этих элементов (гипс и т.д.). Наиболее высокие содержания  $C_{орг}$

установлены в приповерхностном слое К1, а также в органических прослоях К2. Водные вытяжки имеют достаточно высокие содержания ПТЭ и БМ, особенно горизонты с высоким содержанием ОБ.

Таблица 4.2. Физико-химические показатели КДР и водных вытяжек из материала колонок К1 и К2.

Параметр	КДР	К2					К1			
		С-1	С-4	С-7	С-11	С-15	С-2	С-5	С-8	С-11
pH	1.9	4.1	4.9	4.3	4.7	3.8	2.4	2.5	3.0	4.1
Eh, мВ	655	340	375	330	330	390	610	570	480	390
TDS, г/л	4.8	0.24	0.11	0.32	0.08	0.32	1.1	0.62	0.20	0.14
Na, мг/л	17	2.5	2.0	1.35	2.2	1.1	0.7	0.8	1.0	1.7
K, мг/л	0.9	4.75	4.75	4.25	4.5	6.75	0.4	3.0	4.75	6.5
Mg, мг/л	100	4.75	2.5	5.25	2.15	6.75	1.9	3.75	5.0	6.0
Ca, мг/л	190	7.5	3.75	13	3.25	23.75	7.5	5.75	5.75	11
Al, мг/л	26	4.75	2.5	5	1.2	6.5	12	12	3.75	2.5
Fe, мг/л	780	59	8.75	30	4.8	7	113	47.5	6.5	4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	3600	150	75	250	60	260	920	540	160	100
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	4.2	6.6	6.1	10.7	5.1	12.9	46.2	15.2	7.6	9.1
C <sub>орг</sub> , мг/л	14	14,7	5.5	32.1	5.4	32.8	74.3	47.3	29.5	24.1
F <sup>-</sup> , мг/л	n.d	0.7	0.9	0.7	0.3	0.6	0.6	1.1	0.6	0.7
Cl <sup>-</sup> , мг/л	13	0.6	0.1	0.5	0.4	0.7	0.35	0.6	0.5	0.6
Br <sup>-</sup> , мг/л	n.d	<1	<1	<1	<1	<1	2.3	1.7	1.2	<1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	n.d	1	<1	<1	<1	<1	1.1	<1	<1	1
Au, мкг/л	1.2	0.095	0.055	0.88	0.065	0.96	5.9	0.22	0.18	0.05
Ag, мкг/л	0.3	1.6	1.3	1.7	1.8	0.5	2.9	0.3	0.3	0.3

Примечание: n.d = нет данных. Содержания элементов в КДР были получены методом ИСП-МС на спектрометре Agilent 7500 quadrupole фирмы Agilent Technologies и опубликованы в [Муягкая et al., 2016a].

### 4.3 Разрез (P1) из Комсомольского хвостохранилища

#### *Распределение элементов*

По данным РФА (полного силикатного анализа) построены диаграммы, отражающие распределение основных типов вещества в разрезе (рис. 4.5, 4.6, табл. 4.3). Основные породообразующие элементы, в целом, распределены достаточно равномерно, не наблюдается резких скачков содержаний, содержания  $MnO$ ,  $P_2O_5$ ,  $BaO$ ,  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$  и  $NiO$  в материале разреза невысокие (не более 0.5 масс. %). Визуально наблюдаемые типы вещества, описанные в главе 3.1, различаются по распределению некоторых элементов.

Верхний горизонт, содержащий новообразованную почву и детритовое вещество (C1), характеризуется самыми высокими содержаниями  $SiO_2$  в разрезе –53.82 % (рис. 4.5, табл. 4.3), также наблюдаются относительно высокие содержания  $Al_2O_3$  15.16 %,  $Na_2O$  2.98 %, при этом содержания других породообразующих элементов достаточно низкие  $Fe_2O_3$  9.11 %,  $CaO$  5.09 %,  $K_2O$  1.51 %,  $MgO$  2.19 %. Низкое содержание  $SO_3$  1.69 % и минимальное по разрезу LOI 4.25 % может говорить и о минимальном содержании сульфидов на поверхности, и о незначительной доле  $OB$  в горизонте.

Песчаный материал отходов (C2-C4) отличается существенно более высоким LOI 5.75-6.46 %, что вызвано, прежде всего, наличием в нем детритового вещества (корни растений и растительные остатки). Тем не менее, по содержаниям и распределению большинства элементов (например,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SO_3$ ) C2 аналогичен C1, таким образом, он является переходным между двумя типами вещества. В C3-C4 наблюдаются более низкие содержания  $SiO_2$  48.94-49.90 %,  $Na_2O$  1.82-2.07 % и более высокие  $Fe_2O_3$  9.76-10.18 %,  $MgO$  2.38-2.55 %,  $CaO$  6.66-7.14 %,  $K_2O$  2.00-2.51 %,  $SO_3$  2.75-2.95 %.

Содержания  $SiO_2$  49.91-51.26 %,  $Al_2O_3$  13.56-14.55 %,  $MgO$  2.42-2.86 %,  $CaO$  7.46-7.86 %,  $Na_2O$  2.29-2.40 %,  $K_2O$  1.59-1.80 % в горизонтах песчаного материала отходов с линзами гравитационного обогащения (C5-C9) варьируют в достаточно узком диапазоне, что свидетельствует об однородности вещества. При этом более существенный разброс содержаний  $Fe_2O_3$  9.06-10.12 %,  $SO_3$  2.38-3.25 % и LOI 4.66-5.26 % вызван дифференцированием материала в результате гравитационного обогащения, образованием прослоев вторичных минералов  $Fe(III)$ . Основной вклад в LOI в C1-C12 вносят сохранившиеся в материале отходов первичные сульфиды.

Горизонты илистого материала (C10-C12) характеризуются минимальными по разрезу содержаниями  $SiO_2$  45.03-48.65 %, максимальными  $Fe_2O_3$  10.06-11.89 %,  $MgO$  2.96-3.62 %,  $CaO$  8.24-8.94 %. Содержания других элементов варьируют в пределах, характерных для всего разреза. Существенное увеличение LOI до 5.18-5.98 % вызвано вкладом потерь воды из гидрослюд при прокаливании. Верхняя часть подстилающего почвенного горизонта (C13) во

многим имеет аналогичное илистому материалу распределение элементов, что также позволяет говорить о его переходном статусе, увеличивается лишь LOI до 8.13 % за счет вклада ОБ. При переходе в захороненному почвенному горизонту (C14) существенно уменьшается содержание профильных для хвостохранилища элементов: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 7.72 %, MgO до 2.34 %, CaO до 4.14 %, SO<sub>3</sub> до 0.52 %. Увеличение LOI до 14.56 % вызвано соответственно увеличением доли ОБ.

Таблица 4.3. Содержание основных породообразующих оксидов в основных типах вещества P1 по данным РФА (масс. %).

	C1	C2	C7	C11	C13	C14
<b>SiO<sub>2</sub></b>	53.82	53.71	49.91	46.77	45.32	49.12
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1.21	1.11	1.17	1.10	0.99	1.44
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15.16	13.26	14.55	15.68	14.67	13.56
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9.11	8.84	10.12	10.06	10.13	7.72
<b>MnO</b>	0.15	0.14	0.17	0.19	0.17	0.11
<b>MgO</b>	2.19	2.26	2.86	3.20	3.21	2.34
<b>CaO</b>	5.09	6.66	7.75	8.60	7.13	4.14
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2.98	2.58	2.29	2.21	2.12	2.80
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.51	1.55	1.81	2.14	2.11	1.14
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.34	0.35	0.40	0.38	0.30	0.16
<b>BaO</b>	0.05	0.04	0.04	0.05	0.05	0.04
<b>SO<sub>3</sub></b>	1.69	1.80	3.25	2.46	2.79	0.52
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01
<b>NiO</b>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01
<b>LOI</b>	4.25	6.27	4.66	5.81	8.13	14.56
<b>Σ</b>	97.59	98.62	98.99	98.69	97.16	97.71

Примечание: LOI – потери при прокаливании.

Распределение макро- и микроэлементов (K, Ca, Sr, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Ag, Cd, Sb, Pb) по разрезу изучалось методом РФА-СИ, Au и Ag – методом ААС (см. рис. 4.5, 4.6). При этом контроль правильности определения проводился параллельно с использованием независимого метода анализа – ИНАА, при помощи которого были определены содержания Fe, Zn, As, Ag, Sb, Au (см. рис. 4.5). Данные, полученные комплексом методов, согласуются между собой в пределах регламентированных погрешностей определения. Результаты детального сканирования методом РФА-СИ согласуются результатами анализа объемных проб.

По картине распределения (см. рис. 4.5) в P1 были выделены несколько групп элементов. Первая группа элементов, которая характеризуется схожим распределением по разрезу, – **Ca, Mn, Fe**. Перечисленные элементы являются профилирующими для данного хвостохранилища и их распределение зависит от минералогических особенностей материала. Поэтому в горизонтах, сложенных преимущественно отходами (C1-C13), они распределены равномерно, минимальные содержания наблюдаются в подстилающем почвенном горизонте (C14). Выявленные закономерности подтверждаются результатами РФА-СИ сканирования, за исключением более

высоких содержаний кальция в горизонтах илистого материала (С10-С12). К предыдущей группе элементов можно отнести и **К**, но поскольку он является более мобильным элементом, нежели Са, Мп, Fe, он характеризуется крайне неравномерным распределением по результатам анализа объемных проб. По результатам РФА-СИ сканирования калий распределен в толще отходов равномерно.

Следующая группа элементов (**As, Cd, Pb**) имеют крайне неравномерное распределение по разрезу (см. рис. 4.5). Их содержание также зависит от минералогических особенностей материала отходов. Содержания As снижаются вниз по разрезу и максимальные содержания характерны для материала отходов с линзами гравитационного обогащения (С5). Диапазон содержаний As 105–1500 г/т. Высокие содержания Pb характерны для горизонтов, содержащих органическое вещество, в С13 накапливаются максимальные по разрезу содержания. Диапазон содержаний Pb – 45-740 г/т. Аналогично свинцу в горизонтах, обогащенных ОВ, накапливается Cd, который, как известно, является высокоподвижным элементом. Кроме того, на распределение Cd, по-видимому, существенное влияние оказывает сорбция различными соединениями в илистом материале. Диапазон содержаний Cd – 0.27-4.3 г/т. Результаты РФА-СИ сканирования подтверждают закономерности, выявленные для As, Cd, Pb при анализе объемных проб, за исключением более низких содержаний Pb в целом по разрезу, результаты по кадмию представлены в относительных единицах.

Последняя группа элементов – **Cu, Zn, Ag, Sb, Au** – имеет равномерное распределение по всей глубине разреза, где материал сложен только отходами, со значительным концентрированием в подстиляющем почвенном горизонте (С13 – С14) и небольшим в верхнем (С1 – С4) (см. рис. 4.5). Диапазоны содержаний для вышеперечисленных элементов в описываемых горизонтах приведены в табл. 4.4. Элементы этой группы показывают высокие содержания в поровых водах. Сканирование РФА-СИ показывает, что концентрирование Cu, Zn и Ag в подстиляющих детритовом и почвенном горизонтах происходит в достаточно узком диапазоне на глубине 108-110 см от дневной поверхности, при этом содержания элементов в этом участке разреза существенно превышают содержания в объемных пробах.

Таблица 4.4. Диапазоны содержаний Cu, Zn, Ag, Sb, Au в Р1. в г/т.

Горизонты	Cu	Zn	Ag	Sb	Au
С1 – С4	18-67	290-445	0.4-2.0	500-930	0.28-0.89
С5 – С12	18-40	170-430	0.27-1.2	300-1130	0.13-0.41
<b>С13 – С14</b>	<b>780-1770</b>	<b>1280-2130</b>	<b>8.1-10.3</b>	<b>3330-5070</b>	<b>0.86-3.0</b>

Примечание: жирным выделены подстиляющие разрез детритовый и почвенный горизонты.

**Sr** является непрофилирующим элементом, поэтому его содержания в Р1 по данным анализа объемных проб варьируют незначительно. Согласно сканированию РФА-СИ, в верхних

горизонтах илистого материала (С10) и в подстилающей почве наблюдается небольшое увеличение содержания стронция (до 665 г/т и 510 г/т, соответственно). *Ti* распределен также равномерно, увеличение в горизонтах песчаного материала связано с его накоплением в тяжелой фракции в линзах гравитационного обогащения. Сканирование РФА-СИ показала увеличение содержания титана также в С13.

*Минералогические особенности вещества Комсомольского хвостохранилища*

Минералогические особенности материала Р1 специально не изучались, в основном, из-за невысоких содержаний Au и Ag. Однако, минералогия отходов Комсомольского хвостохранилища исследовалась ранее и подробно описана в работе [Лазарева, 2003]. Необходимо отметить, что в ядре линз гравитационного обогащения, которые преимущественно состоят из сульфидных минералов и магнетита (до 90 %), были обнаружены облаковидные образования, представляющие собой скопления Fe-Sb-S фаз, (рис. 4.7а, б). В подстилающих почвенных горизонтах, соответствующих слоям С13-С14, установлены сурьмяные фазы, которые обнаруживаются в тканях отмерших растений (рис. 4.7с, д).

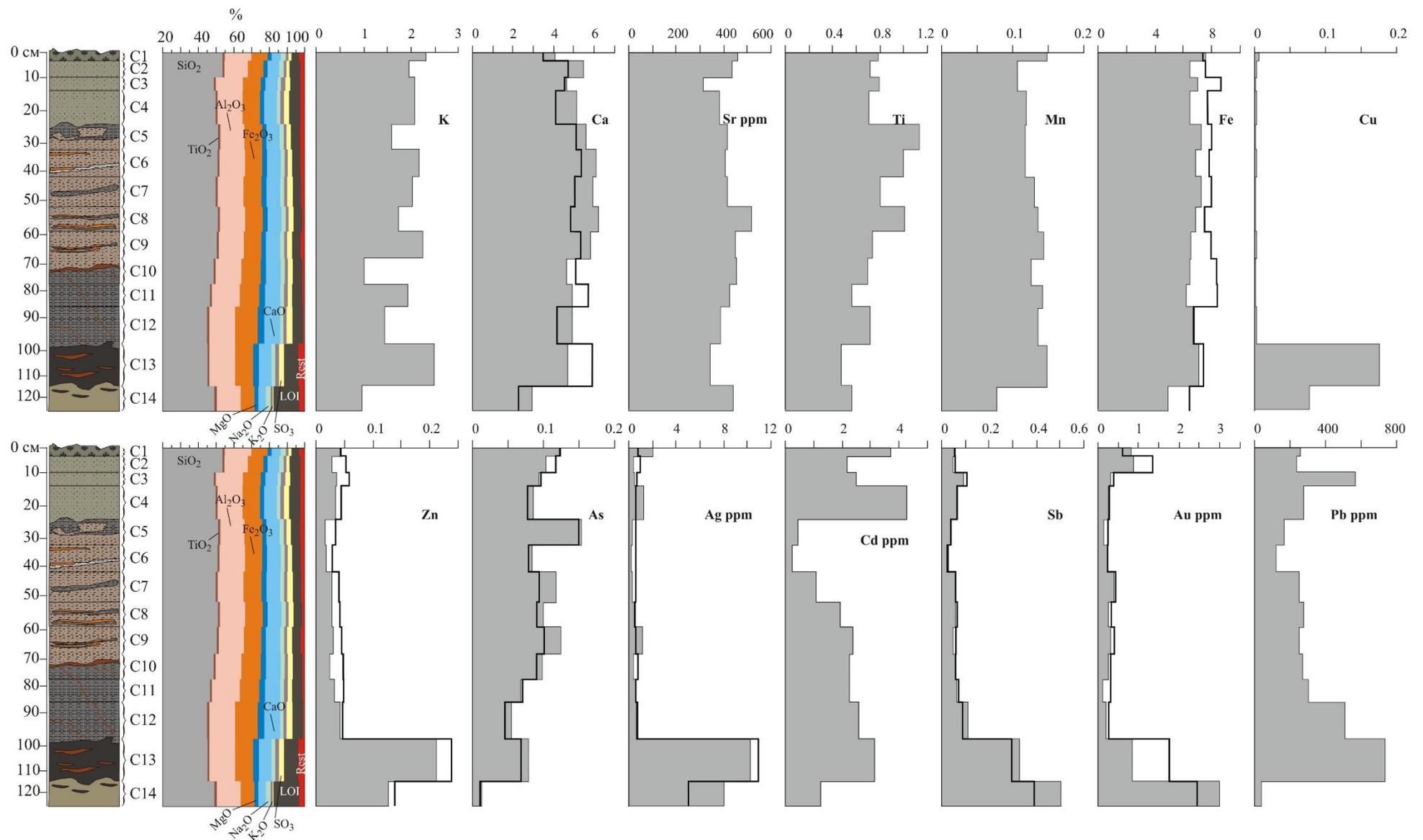


Рисунок 4.5. Распределение элементов в P1 (см. также рис. 3.2, где представлена фотография разреза). В первом ряду справа от схемы разреза располагаются диаграммы с данными РФА (полного силикатного анализа). Остальные диаграммы иллюстрируют распределение элементов по разрезу согласно данным РФА-СИ и ААС анализа (серые гистограммы) и по данным ИНАА (черные линии). Данные представлены в масс. %, за исключением специально указанных.

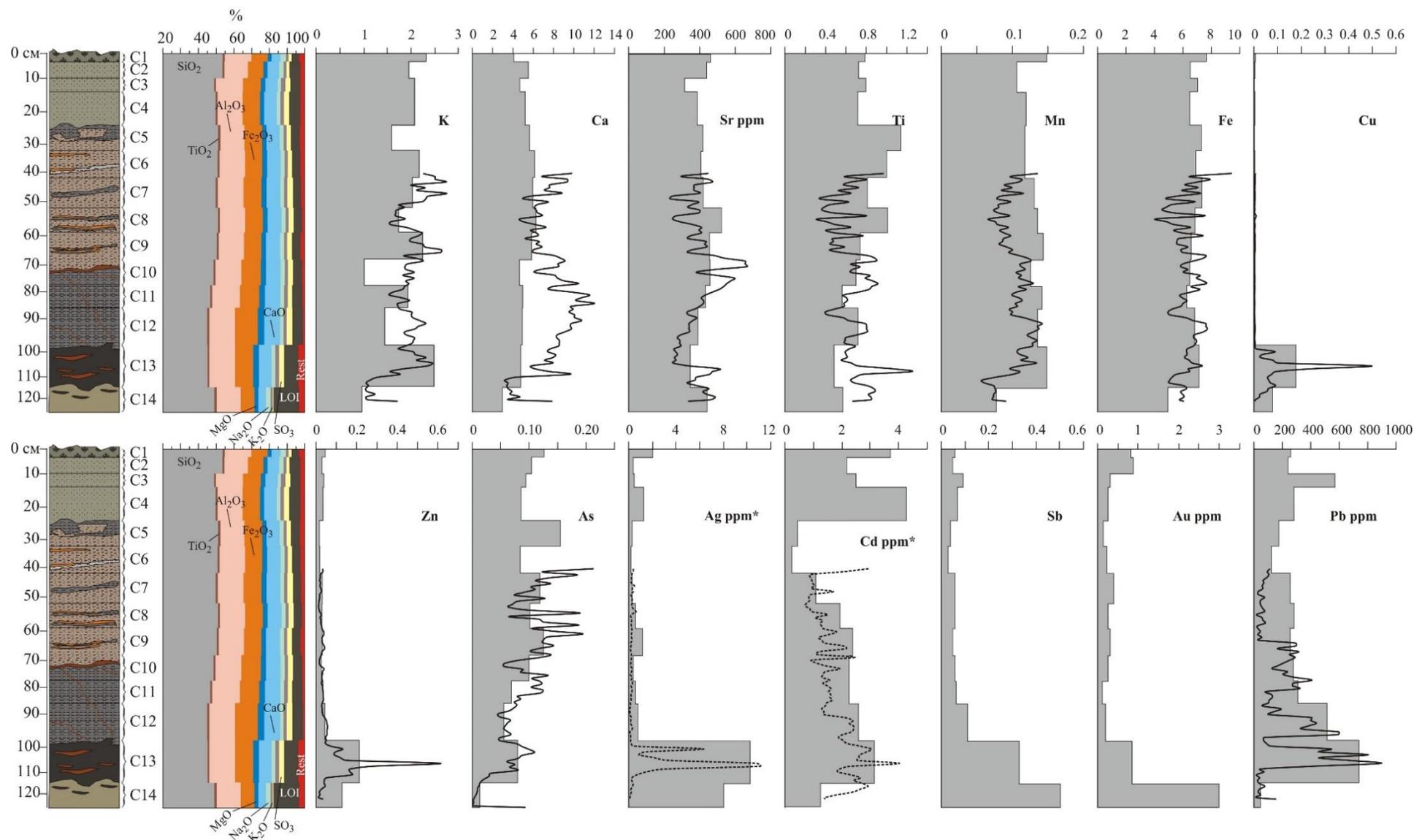


Рисунок 4.6. Распределение элементов в Р1 (см. также рис. 3.2, где представлена фотография разреза). В первом ряду справа от схемы разреза располагаются диаграммы с данными РФА (полного силикатного анализа). Остальные диаграммы иллюстрируют распределение элементов по разрезу согласно данным РФА-СИ и ААС анализа (серые гистограммы) и по данным сканирования РФА-СИ (черные линии). Данные представлены в масс. %, за исключением специально указанных. \* - пунктирной линией показаны распределения элементов по данным РФА-СИ сканирования в относительных единицах без привязки к концентрациям.

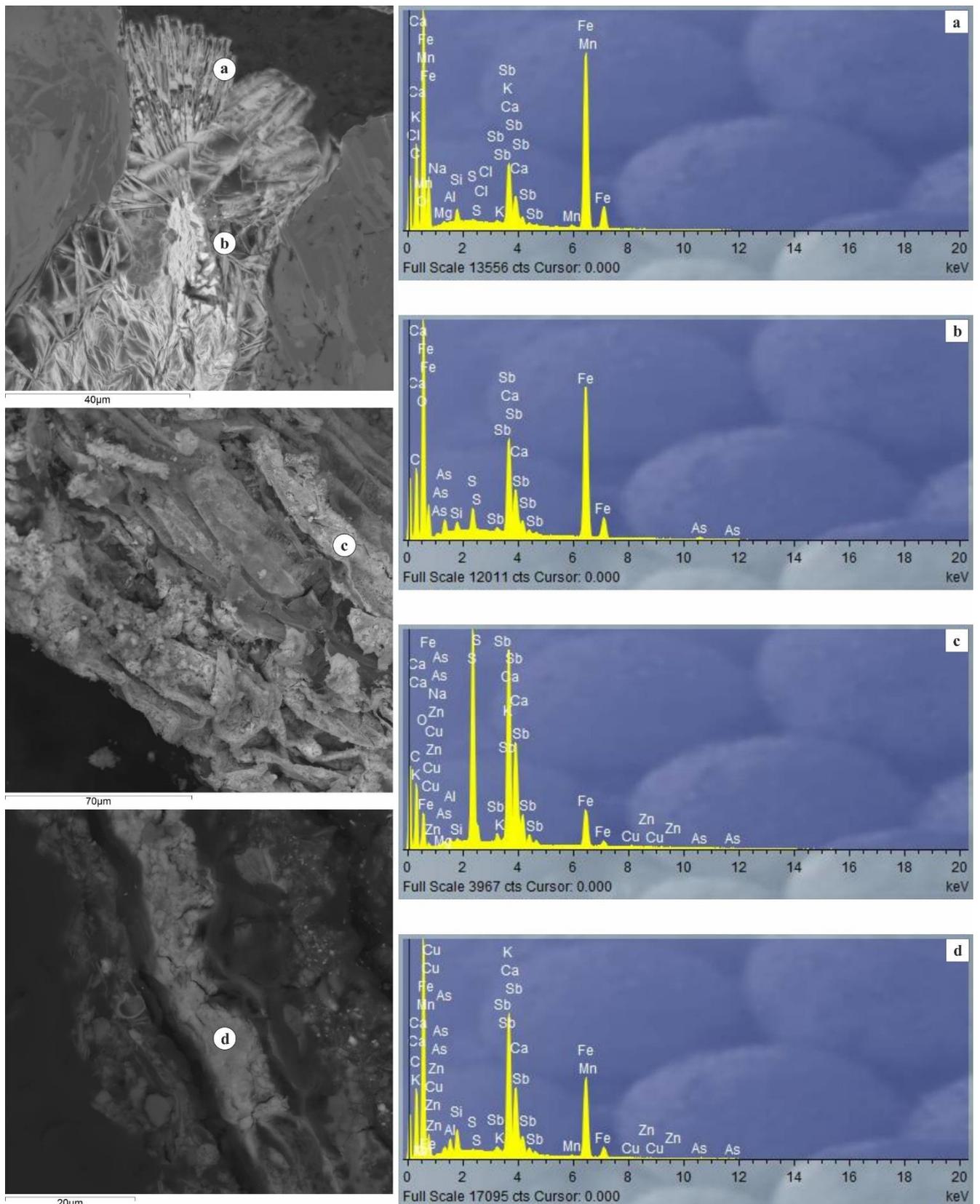


Рисунок 4.7. Минералогические особенности материала Комсомольского хвостохранилища: а, б – облаковидные образования в линзах гравитационного обогащения, представляющие собой скопления Fe-Sb-S фаз; с, d – сурьмяные фазы в тканях отмерших растений в подстилающем детритовом горизонте.

*Свойства вод гидроотвала и поровых растворов материала P1*

Вода в гидроотвале согласно геохимической классификации [А.И. Перельмана \(1989\)](#) и [О.А. Алекина \(1970\)](#) – холодная, кислородсодержащая ( $O_2$  7.5 мг/л), слабо-/сильнощелочная (рН 8.6), с окислительной обстановкой ( $Eh$  +485 мВ), пресная (минерализация 0.44 г/л), кальций-сульфатного типа (табл. 4.5; мг/л: Al 0.21, Fe 0.47, K 3, Na 13.7, Mg 16.2, Ca 82, F 0.18,  $NO_3$  0.25, Cl 1.4,  $HCO_3$  118,  $SO_4$  201). Минерализация в 2016 году была достаточно близка к значениям в 1996-1999 годах (0.52-1.5 г/л), когда работу завода периодически останавливали [[Лазарева, 2003](#)]. Содержание тяжелых и токсичных элементов в гидроотвале высокие и в настоящее время – Zn 20 мкг/л, Cu 5.1 мкг/л, As 300 мкг/л, Sb 860 мкг/л, Pb 8.4 мкг/л, а также Ni (2 мкг/л) и Ti (3.8 мкг/л). Содержания тяжелых металлов по сравнению с 1996-1999 годами снизились, за исключением As и Fe, и согласуются с опубликованными данными за 2014-2015 гг. [[Bortnikova et al., 2018](#)].

Таблица 4.5. Физико-химические показатели вод гидроотвала в сравнении с литературными данными и поровых растворов вещества P1.

Параметр	Гидроотвал		Поровые растворы					
	2014-2015 [1]	2016	C1	C2	C7	C11	C13	C14
рН	8.05	8.6	7.96	7.25	7.54	7.05	7.00	6.56
$Eh$ , мВ	410	485	486	495	490	325	322	513
TDS, г/л	0.41	0.44	1.00	0.76	1.57	2.55	2.90	3.30
Na, мг/л	17	13.7	4.1	3.3	3.0	4.2	8.3	12.4
K, мг/л	3.0	3.0	33	9.8	14.8	22	31	36
Mg, мг/л	17	16.2	13.1	13.2	35	55	85	107
Ca, мг/л	86	82	220	150	400	510	520	550
Al, мг/л	0.046	0.21	0.88	6.2	0.64	1.16	2.0	2.2
Fe, мг/л	0.35	0.47	3.0	12.7	2.6	4.3	9.0	4.1
$SO_4^{2-}$ , мг/л	260	200	640	360	930	1700	2000	2500
$S_{неорг}$ , мг/л	6.3	23.2	26.7	38.0	36.5	58.7	47.2	17.5
$S_{орг}$ , мг/л	n.d.	10.0	21.9	112	15.0	17.3	43.3	38.7
F <sup>-</sup> , мг/л	2.1	0.18	0.7	0.19	0.46	1.39	1.41	<0.10
Cl <sup>-</sup> , мг/л	5.7	1.4	26.5	5.8	2.6	1.9	5.6	6.6
Br <sup>-</sup> , мг/л	n.d.	0.72	0.58	0.92	2.17	2.08	2.7	1.25
$NO_3^-$ , мг/л	12	<0.50	2.75	1.37	<0.50	<0.50	<0.50	0.55
Au, мкг/л	n.d.	0.012	0.17	0.92	0.072	0.044	0.042	0.4
Ag, мкг/л	n.d.	0.036	1.66	15.8	0.12	0.007	0.015	0.63

Примечание: TDS - минерализация раствора, n.d. – нет данных. [1] – по данным [Bortnikova et al. \(2018\)](#).

Поровые растворы материала P1 можно отнести к холодным, нейтральным/слабощелочным (рН 6.4-8.4), с окислительной обстановкой ( $Eh$  +300 – +515 мВ), минерализация в разрезе варьирует от пресных до соленых (0.75-3.3 г/л), основной ионный состав поровых растворов, также, как и воды гидроотвала, кальций-сульфатного типа (рис. 4.8).

Содержания макро-, микроэлементов в поровых растворах высокие (табл. 4.5, рис 4.8, 4.9). Распределения элементов в поровых растворах P1 представлены на рис. 4.8 и 4.9. Наибольшие значения рН и Eh характерны для приповерхностных горизонтов. Значительные изменения окислительно-восстановительных условий происходит на глубине 68-77 см (рис. 4.8). Минерализация вод коррелирует с содержанием сульфат-анионов и увеличивается с глубиной (TDS с 0.76 до 3.3 г/л;  $\text{SO}_4^{2-}$  с 630 до 2490 мг/л, соответственно), это можно связать с расположением на глубине илистого пласта (рис. 4.8: C10– C12) и слоя, сложенного детритовым веществом с органическими остатками с подстилающей почвой (рис. 4.8: C13-C14). Содержание остальных анионов на один-два порядка ниже и распределены они в разрезе неоднородно, с обогащением некоторых горизонтов (рис. 4.8). Содержания анионов составляют:  $\text{HCO}_3^-$  (до 350 мг/л),  $\text{Cl}^-$  (до 27 мг/л),  $\text{NO}_3^-$  (до 6 мг/л) и  $\text{F}^-$  (до 2 мг/л).

Содержания  $\text{C}_{\text{орг}}$  наиболее высокие в верхнем горизонте (5-24 см), который начинает постепенно зарастать и представляет собой формирующуюся почву, где присутствуют растения и их корни (до 140 мг/л), и в нижнем захороненном горизонте на глубине 97-114 см, для которого характерны большие количества растительных остатков (до 40 мг/л). В поровых водах песчаного и илистого материала отходов содержания  $\text{C}_{\text{орг}}$  не превышают 10-16 мг/л.

Содержания основных катионов ( $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) увеличиваются от верхних горизонтов к нижним, достигая максимума на глубине 127 см. При этом содержания калия в самом верхнем горизонте (формирующейся почве) также высокие (рис. 4.8).

Другие элементы (Fe, Al, Sr, Ti, Mn, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Hg, Pb), в целом, распределяются по разрезу сходным образом (рис. 4.8 и 4.9): в горизонте, близком к поверхности (современный подпочвенный слой 5-10 см), установлены повышенные содержания многих элементов. Самый верхний горизонт характеризуется пониженным содержанием элементов, а самые низкие содержания установлены в мощном горизонте слоистого песчано-илистого материала с линзами гравитационного обогащения (24-68 см). С отметки 68 см закономерности распределения элементов расходятся – содержание большей части элементов увеличиваются, а содержания Cu, Zn, Cd - снижаются. В поровом растворе захороненного детритового горизонта наблюдаются очень высокие содержания элементов. Здесь установлены максимальные содержания в растворе Sr, Ti, Mn, Cu, Zn, As, Sb (рис. 4.9).

Максимальные содержания золота в поровых растворах наблюдаются в подпочвенном горизонте (5-10 см) и захороненном детритовом, а серебра также в подпочвенном и нижележащем горизонтах (14-24 см).

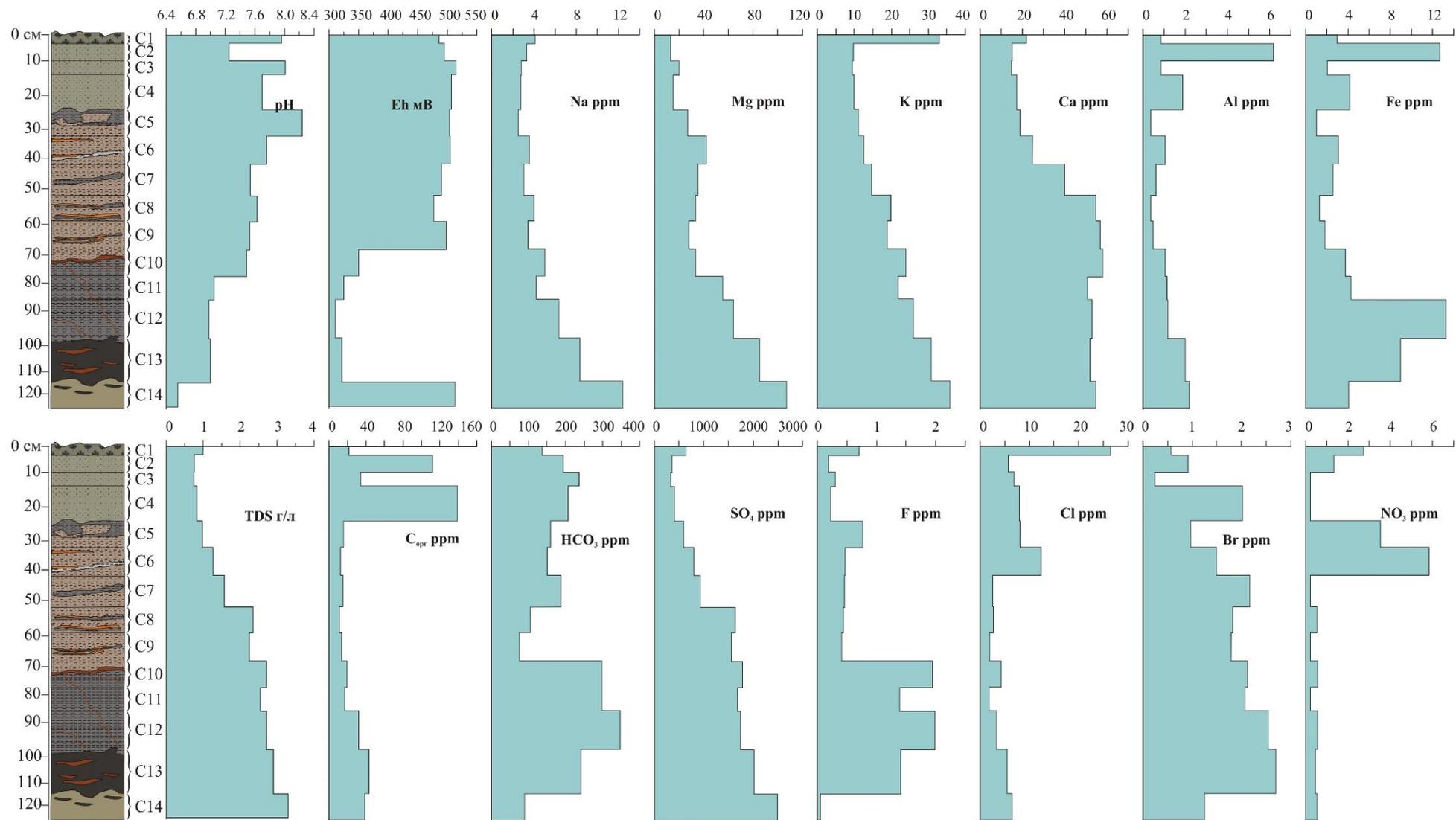


Рисунок 4.8. Физико-химические показатели поровых растворов материала P1.

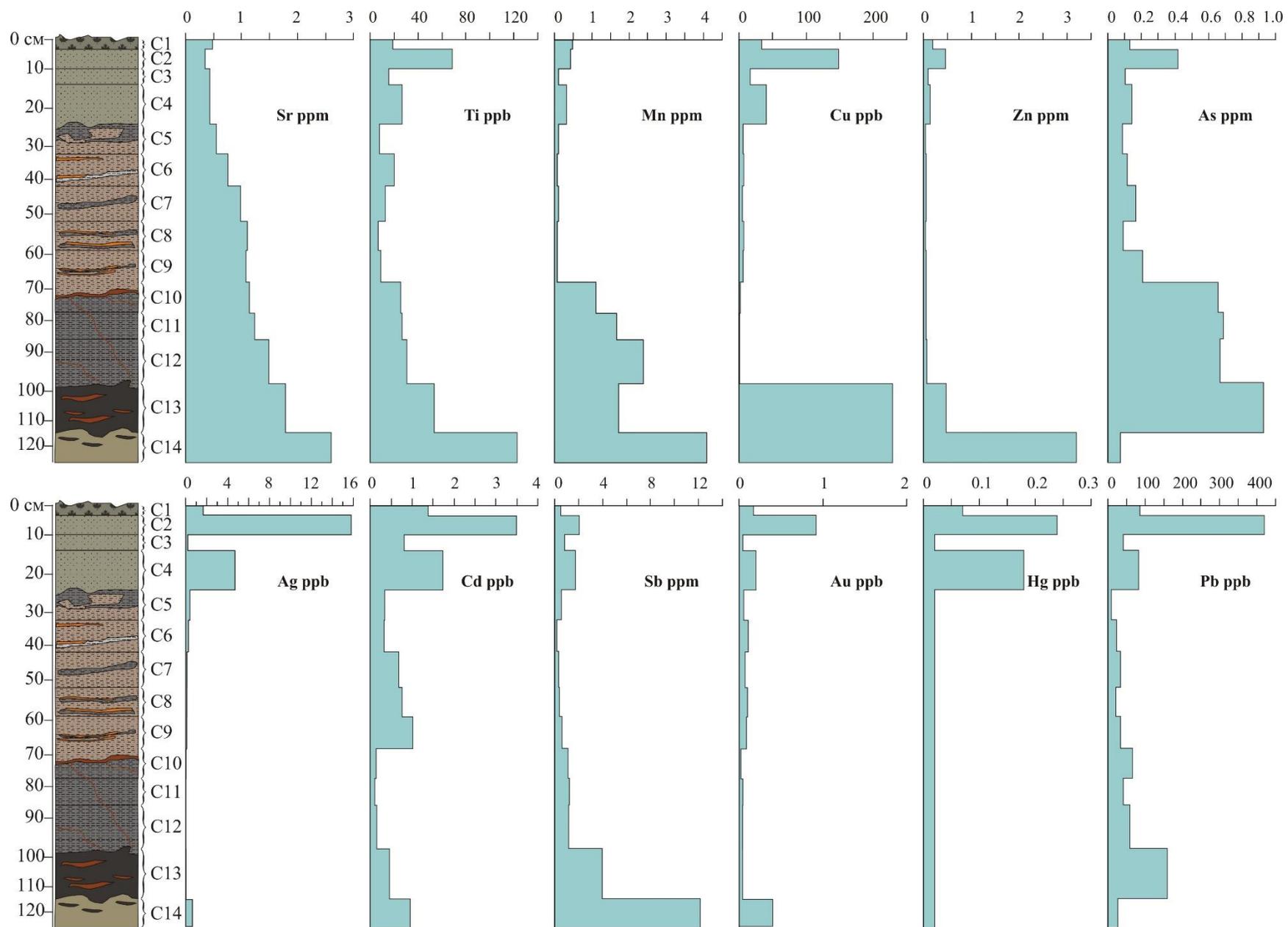


Рисунок 4.9. Распределение элементов в поровых растворах материала P1.

## Глава 5. Формы нахождения элементов по данным ступенчатого выщелачивания

### 5.1 Колонка 2 (К2) из потока рассеяния Урского хвостохранилища

Валовые содержания элементов по сумме извлекаемых фракций хорошо согласуются с данными, полученными ранее с применением методов РФА и ААС. Рассматривая данные о ФН элементов в К2, будут рассмотрены слои, наиболее полно отвечающие разному типу материалов, а именно – песчаный материал ОРЗО (слои С-1,2); илистый материал ОРЗО (С-3,4,5 и С-9,10,11,12,13); органические прослой (С-7 и С14, 15). Слои С-6 и С-8 представляют смесь илистого материала и органического вещества. Общая картина распределения ФН элементов представлена на рисунках 5.1 и 5.2. Более подробные данные о содержании элементов в водорастворимой, легкоокисляемой и восстанавливаемой фракциях приведены в таблице 5.1.

#### *Натрий и калий*

Закономерности распределения валовых содержаний и различных форм натрия и калия в К2 очень сходны между собой. От 84 до 99 % от валового содержания элементов содержится в остаточной фракции и связано с алюмосиликатами (рис. 5.1). Самые низкие содержания Na и K приходится на верхние 6 см колонки (рис. 5.1, С-1, 2), которые сложены песчаным обохренным материалом отходов. Содержание водорастворимой фракции элементов тут составляют около 100 г/т для Na и 190 г/т для K, а доля от общего содержания наиболее высокая по разрезу (5.2, 5.6 % для Na, 3.6, 3.9 % для K). Содержание легкоокисляемой фракции низкое (1.0, 1.4 % для Na, 1.4, 1.4 % для K), а восстанавливаемой заметное (8.6, 8.7 % для Na, 9.8, 10.5 % для K). В илистом материале отходов 6-15 см (рис. 5.1, пробы С-3,4,5) и 27-40 см (рис. 5.1, пробы С-9,10,11,12,13), хотя и различаются валовые содержания (в нижнем интервале выше, рис. 5.1), распределение форм элементов подобно с небольшими вариациями. Содержания водорастворимой фракции очень близкие по разрезу (табл. 5.1). Доля водорастворимой фракции в верхней илистой части колонки незначительно выше (2.3-2.9 % для Na, 1.5-2.1 % K, табл. 5.1), чем в нижней (0.4-2.0 % для Na, 0.3-1.2 % для K, табл. 5.1). Доля легкоокисляемой фракции в верхнем илистом слое мала (1.1-1.5 % для Na, 1.1-1.4 % для K) по сравнению с нижним интервалом (0.6-0.8 % для Na, 0.3-1.2 % для K) при почти равных содержаниях фракций (табл. 5.1). Доля и валовые значения восстанавливаемой фракции элементов постепенно снижаются сверху вниз внутри обоих илистых простоев: в верхнем с 2.5 до 0.9 % для Na, с 2.5 до 1.2 % для K; в нижнем с 0.7 до 0.1 % для Na и с 1.45 до 0.7 % для K. Средний (рис. 5.1, пробы С-7) и нижний (рис. 5.1, пробы С-14,15) органические прослой отличаются снижением валового содержания элементов в целом. В нижнем прослое наиболее высокие содержания водорастворимой и легкоокисляемой фракций

(рис. 5.1). Доли водорастворимой, легкоокисляемой и восстанавливаемой фракций оказываются выше на фоне общего снижения содержания элементов.

#### *Магний*

Валовое распределение магния в К2 близко распределению Na и K (рис. 5.1). Разница состоит в накоплении элемента в нижней части колонки – в нижнем детритовом прослое. Доля водорастворимой формы у магния значительно выше и, как у предыдущих элементов, самая высокая в верхней обохренной части – 12.7, 13.6 % (табл. 5.1 и рис. 5.1, пробы С-1, 2). Доли легкоокисляемой и восстанавливаемой фракций составляют 5.0, 5.3 % и 6.6, 11.5 %, соответственно. Содержание восстанавливаемой фракции в обохренных верхних слоях самое низкое по разрезу (табл. 5.1). В илистых слоях доля водорастворимой фракции также значительная. Она снижается в верхнем илистом прослое (рис. 5.1, пробы С-3,4,5) с 6.3 до 2.8 % снизу-вверх, а в нижнем (рис. 5.1, пробы С-9,10,11,12,13) – колеблется от 1.1 % до 2.9 %. Доля легкоокисляемой фракции в верхнем илистом слое составляет 3.1-3.6 %, а в нижнем – 1.2-3.1 %. Доля восстанавливаемой фракции в верхнем илистом слое составляет 10.9-16.4 %, а в нижнем – 9.6-21.3 %. Самая высокая доля восстанавливаемой фракции наблюдается в илистом материале под детритовым прослоем (рис. 5.1, пробы С-9) – 21.3 %, что соответствует 720 г/т. Прослой органического вещества отличаются значительными содержаниями водорастворимой фракции элемента: 207 г/т (6.3 %) в среднем (рис. 5.3, пробы С-7) и 160, 270 г/т (3.8, 4.6 %) в нижнем (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-14,15) слоях. Заметное содержание имеет и легкоокисляемая фракция здесь – 83 г/т в среднем и 139, 81 г/т в нижних слоях. Содержание восстанавливаемой фракции для магния немного ниже, чем в илистом материале (табл. 5.1).

#### *Кальций*

Основными ФН кальция в разрезе являются водорастворимая (15-48.9 %) и остаточная (13.6-72.6 %, рис. 5.1, табл. 5.1). В верхней части колонки доля водорастворимой фракции высока и составляет 37.5, 38.3 %; легкоокисляемая (4.5, 4.7 %) и восстанавливаемая (6.0, 6.3 %) содержатся в небольших количествах. Илистые слои содержат минимальное по разрезу количество водорастворимой фракции кальция – от 15.1 до 22.6 %. Доли легкоокисляемой (2.9-19.1 %) и восстанавливаемой фракций (2-8.1 %) еще меньше. Органические прослой (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-7 и С-14,15) отличаются самыми высокими содержаниями водорастворимой, легкоокисляемой и восстанавливаемой фракций кальция, особенно нижний органический слой.

### *Алюминий*

Закономерности распределения валовых содержаний алюминия схожи с распределением калия (рис. 5.1). Основная доля алюминия приходится на остаточную фракцию (77-94 %). Содержание водорастворимой фракции в целом очень низкое, но в поверхностной обохренной части (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-1, 2) оно существенное (0.7, 1.1 %). В этой части колонки небольшие содержания легкоокисляемой (395, 193 г/т, 0.7-1.5 %) и восстанавливаемой (1750, 1440 г/т, 5.4-6.9 %) фракций (рис. 5.1). В илистых слоях (рис. 5.1, пробы С-3,4,5 и С-9,10,11,12,13) доля водорастворимой фракции алюминия совсем незначительная (0.03-0.2 %), доля легкоокисляемой фракции чуть выше (1.8-3.1 %), и ещё выше доля восстанавливаемой фракции (3.9-8.4 %). Доля подвижных форм Al в органических прослоях увеличивается, что хорошо заметно на диаграмме (рис. 5.1). Содержание водорастворимой фракции составляет 200 г/т и 260 г/т в слоях С-7 и 15, что равно доле в 0.3 и 0.4 %. Самое высокое содержание легкоокисляемой фракции наблюдается в органических слоях (С-7 и 15) 6200 и 4700 г/т, что составляет 11.2 и 6.2 % от валового содержания. Самая высокая доля восстанавливаемой фракции также приходится на органические слои (С-7 и 15) – 11.4 и 12.4 % соответственно.

### *Железо*

Как и следовало ожидать, значительная доля железа в колонке К2, сложенной преимущественно отходами переработки руд зоны окисления, представлена восстанавливаемой фракцией, т.е. находится в виде соединений Fe(III). В верхнем обохренном слое (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-1, 2) валовое содержание железа наиболее высокое и доля восстанавливаемой фракции составляет 60-50 %. Тут же самое высокое содержание водорастворимой фракции (2370, 1510 г/т), но ее доля невелика 1.8, 0.9 %. Содержание легкоокисляемой фракции здесь составляет только 150, 95 г/т (0.1 %). Оба илистых горизонтах (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-3,4,5 и С-9,10,11,12,13) содержат железа значительно меньше в целом. Доля водорастворимой формы в них колеблется от 0.2 до 1.7 %, легкоокисляемой фракции и того меньше – от 0.1 до 0.5 %. А доля восстанавливаемой фракции вполне значительная – 30-50 %. Органические прослои (рис. 5.1, пробы С-7 и С-14,15) отличаются как заметными содержаниями водорастворимой (4.1, 1.6, 0.8 %, что соответствует 1200, 560 и 280 г/т), так и легкоокисляемой (3.1, 1.5, 0.8 %, что соответствует 900, 540, 280 г/т) фракций. А вот содержания восстанавливаемой фракции в органических слоях ниже, чем в материале отходов – 33, 26, 25 %. Следует специально отметить, что в остаточной фракции железо находится как в форме силикатов, так и исходных сульфидов, в основном пирита.

### *Мышьяк*

Содержание мышьяка в целом в К2 невысокое. В верхней окисленной части (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-1, 2) содержания не превышают 200 г/т. Содержание водорастворимой и легкоокисляемой фракций ниже предела обнаружения прибора. Доля восстанавливаемой фракции составляет всего 9 и 5 %. Основное количество элемента сосредоточено в остаточной фракции, т.е. в исходных сульфидах отходов. Содержания мышьяка в илистых слоях различаются, в верхнем слое (рис. 5.1, пробы С-3,4,5) содержания колеблются от 114 до 153 г/т, а в нижнем от 160 до 330 г/т (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-9,10,11,12,13). Содержание водорастворимой фракции в илистых слоях очень незначительное и составляет долю от 0.1 до 1.6 %. Также невелико содержание легкоокисляемой фракции – от 0.7 до 2.8 %. Доля восстанавливаемой фракции, которая отражает количество мышьяка, связанного с соединениями Fe(III) [Jambor, 1999], достаточно заметная и колеблется от 23 до 30 % в верхнем илистом слое и от 25 до 45 % в нижнем. Только средний из органических прослоев (рис. 5.1, пробы С-7) характеризуется резким увеличением содержания мышьяка. В нем возрастает содержание всех фракций: водорастворимой (72 г/т, 9.4 % от валового содержания), легкоокисляемой (32.6 г/т, 4.3 %), восстанавливаемой (450 г/т, 59 %). Очевидно, что увеличение содержания связано с переотложением мышьяка.

### *Свинец*

Распределение свинца в К2 подобно распределению мышьяка. В верхней окисленной части (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-1, 2) содержание не более 400 г/т. Доля водорастворимой фракции менее 1 %, а содержание легкоокисляемой – ниже предела обнаружения прибора. Значительную долю составляет восстанавливаемая фракция – 54-52 %, что отражает вхождение свинца в качестве изоморфной примеси в минералы группы ярозита [Jambor, 1999]. Содержания свинца в илистых слоях различаются, в верхнем слое (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-3,4,5) содержания колеблются от 350 до 390 г/т, а в нижнем от 645 до 2200 г/т (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-9,10,11,12,13). Доля водорастворимой фракции и в верхнем илистом слое, и в нижнем составляет не более 1.6 %. Содержание и доля легкоокисляемой фракции разнятся в этих илистых горизонтах – в верхнем составляют диапазон от 2.9 до 17 г/т (от 0.8 до 4.3 %), а в нижнем – от 34 до 140 г/т (от 4.2 до 6.5 %). Содержание восстанавливаемой фракции в верхнем илистом слое составляет 195-230 г/т (56-59 %), и 366-1360 г/т (55-73 %) в нижнем. Увеличения содержания свинца наблюдается в среднем органическом прослое (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-7) до 1440 г/т, из которых 0.4 % приходится на водорастворимую фракцию, 9.4 % на легкоокисляемую и 67 % на восстанавливаемую. В нижнем органическом прослое содержание свинца незначительное, как и мышьяка (рис. 5.1).

### *Медь*

Распределение меди и её различных форм нахождения в К2 не равномерное. В верхней окисленной части (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-1, 2) валовое содержание составляет 127, 112 г/т. Содержание водорастворимой фракции невысокое (1.6, 1.2 г/т) и составляет 1.2 и 1 % от общего содержания. Содержание легкоокисляемой фракции самое низкое в колонке (10.4, 2.4 г/т – 8.2, 2.1 %). Восстанавливаемая фракция преобладает (83, 63 г/т или 65, 56 %, рис. 5.1), что связано с вхождением меди в минералы группы ярозита в виде изоморфной примеси [Jambor, 1999]. В остальной части колонки преобладает легкоокисляемая фракция меди, что отражает эффективное связывание элемента ОВ и переотложение его в виде вторичных новообразованных сульфидов. Илистые слои (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-3,4,5 и С-9,10,11,12,13) отличаются в целом невысокими содержаниями водорастворимой фракции: от значений ниже предела обнаружения до 0.65 г/т, что составляет долю не более 0.6 %, только в слое С-4 зафиксировано увеличение содержания до 3.7 г/т (2 %). Содержание легкоокисляемой фракции наиболее высоко в верхней части илистого слоя (рис. 5.1, табл. 5.1, С-4, 5) и составляет 106, 123 г/т, или 64, 71 % от валового содержания. В слое С-6 содержание ниже, но также значительное (50 г/т, 54 %). В нижнем илистом слое содержание восстанавливаемой фракции устойчиво ровное 22-28 г/т (27-37 %). Содержание восстанавливаемой фракции меди в илистых слоях близкое – в верхних частях обоих илистых слоёв оно выше (40, 36 г/т), чем в остальной части (18-26 г/т), что обеспечивает долю 64, 45 и 15-33 % соответственно. Органические прослои (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-7 и С-14,15) обогащены медью относительно остального разреза. Содержание водорастворимых соединений в них составляет 0.5, 0.8 и 2.2 г/т, что составляет долю в 0.2-0.6 %. Увеличение содержания меди в органических прослоях происходит за счёт увеличения легкоокисляемой фракции – 234, 240, 210 г/т, что обеспечивает долю в 76, 68 и 54 % от общего содержания элемента в слоях. Содержание восстанавливаемой фракции также заметное и составляет 56, 79 и 134 г/т (18, 22 и 34 %).

### *Цинк*

Содержание цинка в колонке имеет резко неравномерное распределение. В верхней окисленной части (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-1, 2) валовое содержание самое низкое 180, 170 г/т, что логично и объясняется выносом легко подвижного в данной системе цинка из руд, согласно ряду устойчивости сульфидов к окислению [Свешников, 1967; Jambor, 1994; Alpers et al., 1994]. Содержание водорастворимой (37, 33 г/т), легкоокисляемой (28, 18 г/т) и восстанавливаемой (58, 54 г/т) фракций также небольшое, соответствуя долям выхода в 20, 10-15 и 31 %. Илистые слабопроницаемые слои отличаются чуть большим содержанием цинка – 400-650 г/т в верхнем (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-3,4,5) и 580-760 г/т в нижнем (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-9,10,11,12,13) слоях. Содержание водорастворимой фракции в верхнем илистом

слое колеблется от 55 до 110 г/т (14-23 %), а в нижнем от 50 до 125 г/т (8.5-15 %). Значительно больше содержание легкоокисляемой фракции – 240-370 г/т в верхнем (50-60 %) и 380-790 г/т в нижнем (48-60 %). Содержание восстанавливаемой фракции ниже – 55-75 г/т в верхнем (11-13 %) и 95-270 г/т в нижнем (13-20 %). На остаточную фракцию приходится не более 90 и 130 г/т (13 и 14-20 %). Органические прослои обогащены цинком не в равной степени (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-7 и С-14,15). В середине колонки (рис. 5.1, проба С-7) валовые содержание цинка превышает 15200 г/т. Как было показано при сканировании с шагом 1 мм на отдельных участках местах достигает 30000 г/т. В нижнем органическом прослое (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-14,15) содержание цинка не такое высокое, как в среднем, но заметно превышает содержания в тех частях колонки, что сложены отходами и составляют 1040 и 2650 г/т. В органических прослоях высокое содержание водорастворимой фракции цинка 1080, 155 и 675 г/т, что составляет 7, 15 и 25 % от валового содержания. В среднем органическом прослое (рис. 5.1, табл. 5.1, проба С-7) высокие содержания цинка обеспечиваются высоким содержанием легкоокисляемой фракции. Минералогические исследования показывают обилие сульфидов цинка образовавшихся в этом слое. Очевидно, что именно они разлагаются при извлечении легкоокисляемой фракции. Содержание легкоокисляемой фракции цинка здесь составляет 11600 г/т – 76 % от общего содержания. В нижнем органическом слое (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-7 и С-14,15) содержание легкоокисляемой фракции значительно ниже 500 и 610 г/т – 48 и 23 % от общего содержания. Содержание цинка в восстанавливаемой фракции в органических слоях (С-7 и С-14,15) также наиболее высокое по разрезу и составляет 2270, 200 и 1010 г/т, т.е. 15, 19 и 38 % от общего содержания. Самое высокое содержание цинка в остаточной фракции приходится на органические прослои – 250, 190, 350 г/т, т.е. 1.6, 18 и 13 %. Возможно, что при очень высоких содержаниях сульфидов, немного не хватило реагента для разложения их в совокупности с ОВ полностью, в результате чего содержания цинка в остаточной фракции в органических слоях оказались повышены. Также возможно, что попавший в органические слои исходный сфалерит сохранился в них, будучи устойчив в локальных насыщенных сульфидом условиях восстановительной среды.

### *Селен*

Распределение валовых содержаний селена очень сходно с распределением цинка в колонке. В верхней окисленной части колонки (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-1, 2) валовое содержание селена составляет 150 и 84 г/т. Содержание водорастворимой фракции ниже предела обнаружения. Содержания легкоокисляемой фракции невысокие – 37 и 10 г/т, что составляет 24 и 12 % от валового содержания соответственно. Наибольшие содержания и наибольшая доля приходится на восстанавливаемую фракцию – 90 и 60 г/т, 60 и 70 % от валового содержания (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-1, 2). Содержание остаточной фракции составляет 24 и 15 г/т, 16 и 17 %.

Вероятно, в песчаном материале отходов могли сохраниться мелкие включения селенидов в барите, или пирите. Илистые слои (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-3,4,5 и С-9,10,11,12,13) отличаются наиболее низкими содержаниями селена в колонке: 40-60 г/т установлено в верхнем и 24-86 г/т в нижних слоях. Водорастворимая фракция выявлена только в верхнем илистом слое. Слои С-4 и 5 содержат 0.18 и 0.46 г/т селена в водорастворимой фракции. Содержание легкоокисляемой фракции в илистых слоях высокое 31-34 г/т в верхнем и 24-58 г/т в нижнем, что составляет 55-78 % и 67-100 % соответственно. Следовательно, селен, главным образом, в илистых слоях находится в виде селенидов. Содержание восстанавливаемой фракции составляет 8-27 и 5-15 г/т, т.е. 20-44 и 13-16 %. Органические прослойки обогащены селеном (также, как и цинком) не в равной степени. В середине колонки (рис. 5.1, табл. 5.1, проба С-7) содержание селена составляет 1000 г/т, а в нижнем (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-14,15) – 130 и 170 г/т. Содержание водорастворимой фракции селена, как и почти во всём разрезе, ниже предела обнаружения. Высокие содержания в среднем органическом слое (рис. 5.1, табл. 5.1, проба С-7) обеспечиваются легкоокисляемой фракцией, которая составляет 790 г/т, т.е. 79 % от валового содержания. В нижнем органическом слое (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-14,15) содержание легкоокисляемой фракции 105 и 140 г/т, что составляет 81 и 82 % от валового содержания. Восстанавливаемая фракция содержит 65, 16 и 28 г/ селена (рис. 5.1, табл. 5.1, пробы С-7, С-14,15), что составляет 6.5, 12 и 16 %. В среднем слое также высокое содержание и остаточной фракции – 145 г/т (14.5 %). В нижнем слое ее содержания значительно ниже 9 и 3 г/т (7 и 1.5 %). Причины нахождения столько высоких содержаний селена в остаточной фракции, вероятно, те же, что и для цинка.

### *Ртуть*

Использованная методика выщелачивания совершенно не подходит для определения содержания ФН ртути, поскольку часть фракций извлекаются при нагревании, что неминуемо приводит к потере элемента в результате испарения [Bloom et al., 2003]. Тем не менее, из полученных данных можно составить некоторое представление. Самые высокие содержания водорастворимой формы приходятся на средний органический слой, обогащённый элементом (рис. 5.1, табл. 5.1, проба С-7). Также значительные содержания в этом слое приходятся на легкоокисляемую и восстанавливаемую фракции. Поскольку минералогические данные говорят об отложении в этом месте сульфидов и селенидов ртути, можно предположить, что в процессе процедуры выщелачивания произошло перераспределение элемента - выщелачивание легкоокисляемых соединений и временная фиксация на гидроксидах железа. По сумме фракций содержание элемента в слое С-7 чуть превышает 2000 г/т, а как показали данные ААС-анализа содержание Hg в слое составляет около 8000 г/т. Следовательно, потери элемента в процессе выщелачивания составили 75 %.

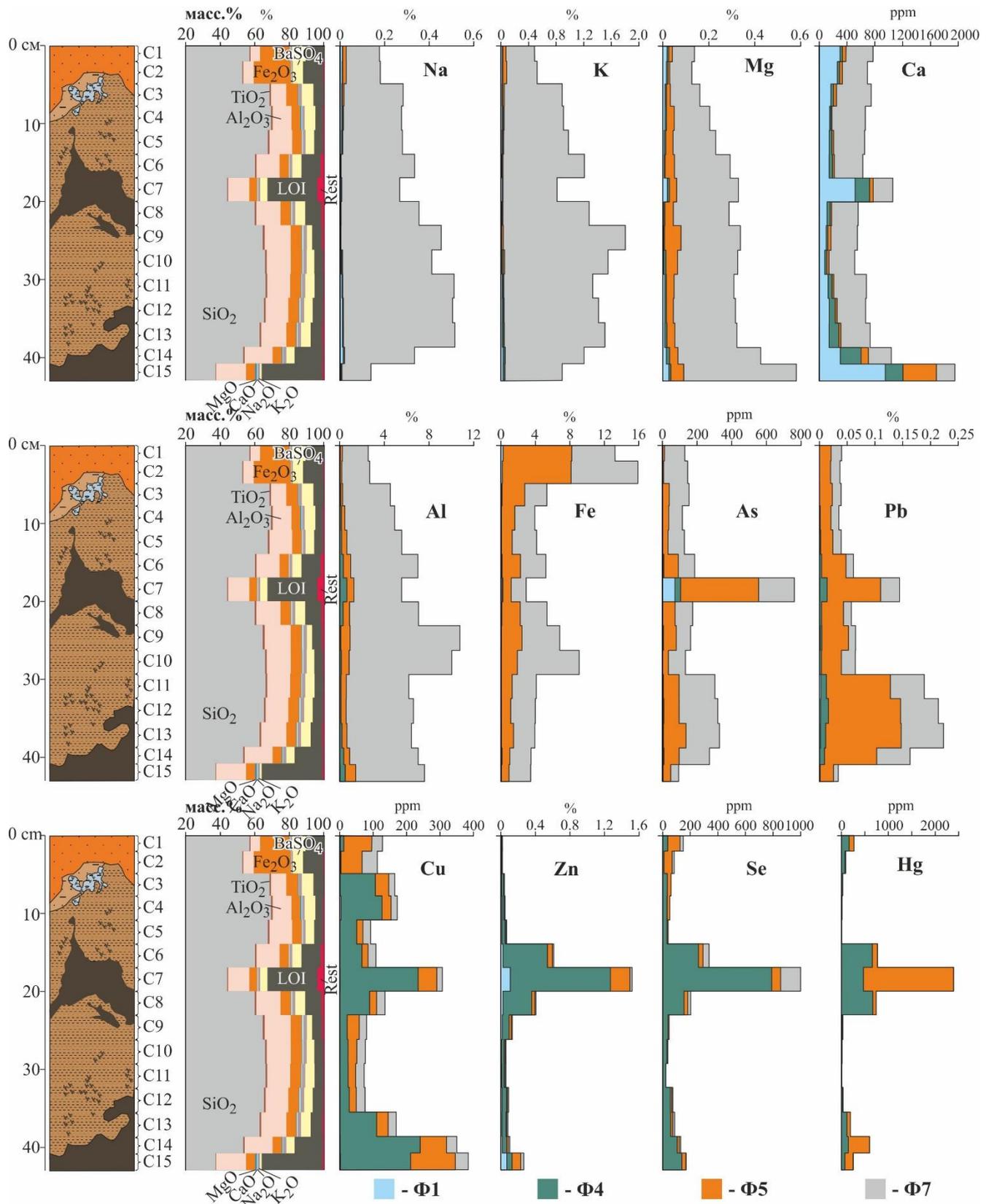


Рисунок 5.1. Формы нахождения элементов в К2: Φ1 – водорастворимая фракция, Φ4 – легкоокисляемая фракция, Φ5 – восстанавливаемая фракция, Φ7 – остаточная фракция.

### *Серебро и золото*

Данные о содержаниях Ag и Au в K2, полученные методом ААС, хорошо согласуются с результатами, полученными по сумме фракций выщелачивания (рис. 5.2). В верхней окисленной части (рис. 5.2, пробы С-1, 2) валовое содержание серебра составляет 8.0, 6.3 г/т. Содержание водорастворимой фракции 63.5, 52 мг/т, что соответствует 0.8 % от валового содержания в обоих слоях. Содержание легкоокисляемой фракции близко таковому по разрезу в целом и составляет 1.5, 1.2 г/т (19 % в обоих случаях). Самые высокие содержания Ag приходятся на восстанавливаемую фракцию (4.6, 3.3 г/т, т.е. по 54, 52 % от валового содержания), что логично, поскольку серебро является примесью в минералах группы ярозита [Dill, 2001]. Содержание остаточной фракции составляет 1.8 г/т в слоях С-1,2, что соответствует 22.6, 28 %. Валовые содержание серебра в верхнем (рис. 5.2, пробы С-3,4,5) и нижнем (рис. 5.2, С-9,10,11,12,13) илистых слоях различаются. Верхний слой характеризуется сравнительно равномерным валовым содержанием серебра (5.5-6.0 г/т) и таким же равномерным содержанием фракций: водорастворимая – 46-56 мг/т (0.8-1.0 %), легкоокисляемая – 1.4-1.8 г/т (25-29 %), восстанавливаемая – 2.5-2.9 г/т (43-48 %), остаточная – 1.3-1.7 г/т (22-30 %). В нижнем илистом слое (рис. 5.2, С-9,10,11,12,13) содержания серебра неравномерные: слои С-9,10 с содержанием 4 г/т, а слои С-11,12,13 с содержанием 9.5-10 г/т. Это, в свою очередь, отражается на разнице содержаний водорастворимой (10, 7.5 мг/т, 0.2 % – С-9,10; 48-72 мг/т, 0.5-0.8 % – С-11,12,13) и остаточной (1.2, 1.1 г/т, 30 % – С-9,10; 6.8-7.9 г/т, 63-73 % – С-11,12,13) фракций. Содержания серебра в легкоокисляемой фракции по всему нижнему илистому слою (рис. 5.2, С-9,10,11,12,13) близкие (0.4-1.0 г/т), также, как и восстанавливаемой (1.7-2.1 г/т). Оба органических прослоя (рис. 5.2, С-7, С-14,15) отличаются сравнительно высокими валовыми содержаниями серебра – 18.8, 12.9, 8.8 г/т. Слой С-7 отличается высокими содержаниями водорастворимой (68 мг/т, 0.4 %), легкоокисляемой (6.3 г/т, 33 %), восстанавливаемой (3.9 г/т, 20.7 %) и остаточной (8.6 г/т, 45.7 %) фракций. Примечательно, что самые высокие содержания восстанавливаемой фракции в разрезе наблюдаются не в самом слое С-7, а в примыкающих к нему слоях С-6 и С-8, т.е. на границе илистого и органического вещества. В нижнем органическом слое (рис. 5.2, С-14,15) содержания водорастворимой фракции (33.5, 20 мг/т, 0.3%) невысокие, как и легкоокисляемой (1.1, 0.9 г/т, 8.7, 10.8 %) и восстанавливаемой (2.2 г/т, 17.7, 25.8 %). Повышенные содержания обеспечиваются остаточной фракцией (9.5, 5.5 г/т, 73.6, 63 %). Высокие содержания серебра в остаточной фракции говорят или о переотложении элемента в виде вторичных соединений, устойчивых для разложения 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, или, что с нашей зрения менее вероятно, объясняется консервацией исходных серебрясодержащих сульфидов в органическом слое.

Распределение золота в K2 крайне неравномерное. Повышенные валовые содержания наблюдаются в верхнем слое, сложенном песчаным мате́риалом отходов руд зоны окисления (2.7,

1.7 г/т – С-1,2, рис. 5.2), и очень обогащены элементом органические прослои, где установлено 9 г/т в слое С-7, и 8.2, 10.7 г/т в слоях С-14,15. Содержания водорастворимой фракции, превышающие предел обнаружения, установлены в поверхностной части песчаного материала отходов (С-1, рис. 5.2) и составляют 3.8 мг/т, что соответствует 0.1 % от общего содержания. Содержания легкоокисляемой фракции в песчаном горизонте (С-1,2) составляют 0.044 и 0.032 г/т (1.6, 1.9 %). Более половины от общего содержания металла в С-1 и С-2 связано с восстанавливаемой фракцией – 1.4, 0.8 г/т (52, 49 %). Остаточная фракция, представляющая содержание самородного золота, составляет чуть менее половины от общего содержания (1.2, 0.8 г/т, 46, 49 %). Оба илистых слоя (рис. 5.2, пробы С-3,4,5 и С-9,10,11) характеризуются невысоким и равномерным общим содержанием золота от 0.1 до 0.3 г/т, но в слоях С-12,13, около контакта с органическим слоем содержание увеличивается до 1.1, 2.2 г/т. Водорастворимая фракция в илистом материале ниже предела обнаружения (2 мг/т), или приближается к нему (2.2-2.6 мг/т), а в нижней части (С-12,13, рис. 5.2) увеличивается до 18.6, 17.6 мг/т (1.6, 0.8 %). Содержание легкоокисляемой фракции невысокое (0.01-0.087 г/т), увеличиваясь только в слое С-13 до 0.6 г/т. Но на фоне общих небольших содержаний доля этой фракции составляет от 4.8 до 40 %. Подобным образом выглядит и распределение восстанавливаемой фракции золота, содержание которой колеблется от 0.014 до 0.06 г/т (5.3-50 %) и только на верхнем контакте с органическим веществом увеличивается до 0.6 и 0.4 г/т (слои С-6 и С-13 соответственно). Содержание остаточной фракции колеблется от 0.04 до 0.2 г/т, и только в слоях С-12,13 возрастает до 1 г/т. В органических слоях содержание золота самое высокое в колонке. При этом, помимо валового содержания золота, высока доля и всех выщелачиваемых фракций. Содержание водорастворимой фракции составляет 35, 42 и 38 мг/т (С-7, С-14,15, рис. 5.2), что соответствует 0.4, 0.5, 0.4 %. Особенно высокое содержание легкоокисляемой фракции золота наблюдается в слое С-7 – 1.6 г/т (18 %), в слоях С-14,15 содержания ниже – 0.6, 0.06 г/т (7.3, 0.6 %). Содержания восстанавливаемой фракции также высокие и соответствуют содержаниям этой фракции в верхних слоях колонки: С-7 – 0.8 г/т (9 %), С-14,15 – 0.9, 0.3 г/т (11, 2.4 %). Но самые высокие содержания приходятся в органическом веществе на остаточную фракцию: С-7 – 6.5 г/т (72.6 %), С-14,15 – 6.7, 10.3 г/т (81, 96.6 %). В целом по колонке наблюдается положительная корреляция между содержанием золота и LOI, которое отражает, в основном содержание ОВ.

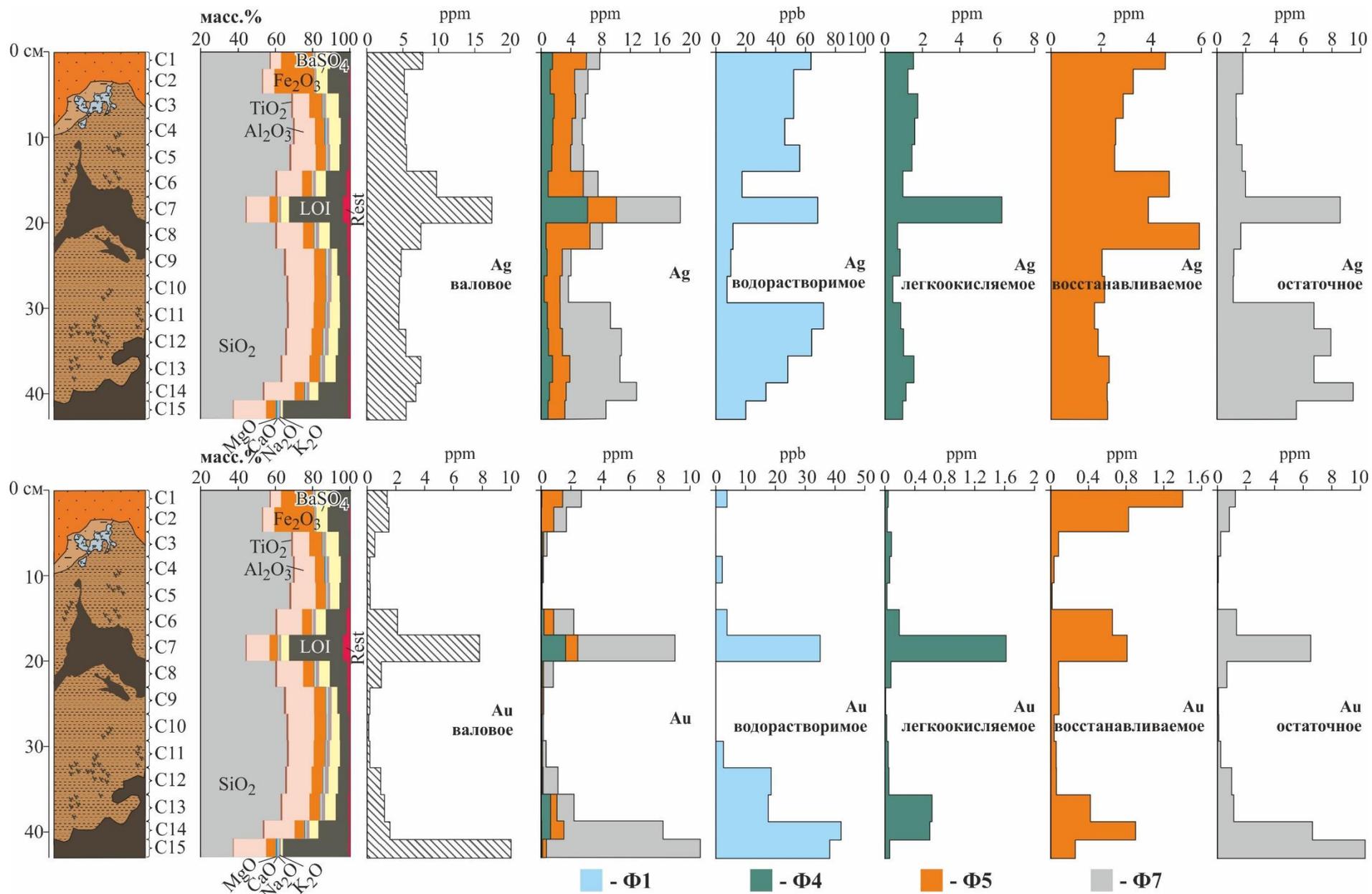


Рисунок 5.2. Формы нахождения золота и серебра в K2: Φ1 – водорастворимая фракция, Φ4 – легкоокисляемая фракция, Φ5 – восстанавливаемая фракция, Φ7 – остаточная фракция.

Таблица 5.1. Содержания элементов (в г/т) в водорастворимой (Ф1), легкоокисляемой (Ф4) и восстанавливаемой (Ф5) фракциях в К2.

	Ф1	Ф4	Ф5	Ф1	Ф4	Ф5	Ф1	Ф4	Ф5	Ф1	Ф4	Ф5
Слой	Na			K			Mg			Ca		
C-1	100	19	152	190	67	480	187	73	158	300	35	49
C-2	93	25	157	190	75	550	161	63	83	260	33	41
C-3	71	31	71	150	100	220	102	58	176	168	37	43
C-4	81	40	34	191	128	134	103	67	335	150	19	14
C-5	64	33	25	143	122	116	65	71	312	143	40	25
C-6	29	7	14	70	94	132	58	45	408	141	52	24
<b>C-7</b>	<b>54</b>	<b>23</b>	<b>&lt;</b>	<b>168</b>	<b>110</b>	<b>&lt;</b>	<b>207</b>	<b>83</b>	<b>318</b>	<b>517</b>	<b>208</b>	<b>53</b>
C-8	28	6	15	65	91	123	47	45	370	113	46	21
C-9	19	<	20	48	59	226	37	41	720	101	25	45
C-10	51	33	27	114	191	213	44	100	500	77	32	31
C-11	86	31	<	183	123	95	86	71	337	128	57	25
C-12	103	40	7	209	148	94	87	73	304	142	88	28
C-13	103	41	10	204	171	99	85	96	350	141	140	30
<b>C-14</b>	<b>142</b>	<b>49</b>	<b>6</b>	<b>312</b>	<b>244</b>	<b>55</b>	<b>160</b>	<b>139</b>	<b>363</b>	<b>303</b>	<b>300</b>	<b>104</b>
<b>C-15</b>	<b>44</b>	<b>32</b>	<b>8</b>	<b>270</b>	<b>241</b>	<b>66</b>	<b>270</b>	<b>81</b>	<b>560</b>	<b>950</b>	<b>255</b>	<b>480</b>
	Al			Fe			As			Pb		
C-1	190	395	1750	2370	150	79600	<	<	11.6	1.0	<	210
C-2	305	193	1440	1510	95	79800	<	<	7.2	0.3	<	200
C-3	56	830	1750	930	142	26500	0.2	1.1	38.0	1.4	3.0	230
C-4	100	1390	3200	350	179	15500	0.3	1.4	34.6	5.6	7.8	196
C-5	33	1700	4650	400	156	12400	1.2	1.1	30.0	4.9	16.9	220
C-6	45	3240	6500	660	442	21600	3.9	4.0	83.6	1.6	37.8	440
<b>C-7</b>	<b>200</b>	<b>6200</b>	<b>6340</b>	<b>1200</b>	<b>900</b>	<b>9700</b>	<b>72.3</b>	<b>32.6</b>	<b>450.0</b>	<b>5.5</b>	<b>136.0</b>	<b>960</b>
C-8	24	3020	5850	520	424	21400	2.4	0.0	71.0	2.2	36.9	394
C-9	28	910	8400	360	74	24000	1.5	4.6	74.0	8.7	35.0	480
C-10	17	1460	6980	182	93	18700	0.5	<	34.0	2.8	34.1	360
C-11	48	1130	4700	192	71	12650	3.0	2.0	91.0	25.4	102.0	1150
C-12	48	1160	4500	280	73	11000	5.1	3.0	88.0	21.7	140.0	1300
C-13	46	2000	4400	275	204	14100	4.9	1.2	130.0	20.1	93.0	1360
<b>C-14</b>	<b>45</b>	<b>3600</b>	<b>5300</b>	<b>560</b>	<b>537</b>	<b>9200</b>	<b>6.5</b>	<b>2.1</b>	<b>87.5</b>	<b>5.2</b>	<b>86.0</b>	<b>940</b>
<b>C-15</b>	<b>260</b>	<b>4700</b>	<b>9400</b>	<b>280</b>	<b>279</b>	<b>8700</b>	<b>2.5</b>	<b>1.5</b>	<b>44.0</b>	<b>1.6</b>	<b>12.0</b>	<b>240</b>

	Ф1	Ф4	Ф5	Ф1	Ф4	Ф5	Ф1	Ф4	Ф5	Ф1	Ф4	Ф5
	Cu			Zn			Se			Hg		
C-1	1.6	10	84	37	28	58	<	37	89	0.6	165	102
C-2	1.2	2	63	33	18	54	<	10	59	0.5	74	17
C-3	0.7	106	40	56	240	53	<	35	27	0.1	25	2
C-4	3.7	123	27	112	240	53	0.2	32	20	0.1	12	<
C-5	0.1	50	19	112	370	75	0.5	31	8	<	4	<
C-6	<	66	18	223	5160	580	<	260	33	<	660	108
<b>C-7</b>	<b>0.5</b>	<b>234</b>	<b>56</b>	<b>1080</b>	<b>11600</b>	<b>2270</b>	<	<b>790</b>	<b>65</b>	<b>1.5</b>	<b>470</b>	<b>1920</b>
C-8	<	89	21	230	3330	360	<	155	28	<	670	71
C-9	<	22	36	160	790	270	<	39	8	<	15	16
C-10	<	25	26	49	320	105	<	31	6	<	14	<
C-11	0.2	25	23	91	280	94	<	25	<	<	6	3
C-12	0.4	28	21	125	520	117	<	57	10	<	26	9
C-13	0.4	110	35	116	460	100	<	58	15	<	120	71
<b>C-14</b>	<b>0.8</b>	<b>240</b>	<b>79</b>	<b>154</b>	<b>500</b>	<b>200</b>	<	<b>106</b>	<b>16</b>	<	<b>150</b>	<b>449</b>
<b>C-15</b>	<b>2.2</b>	<b>210</b>	<b>134</b>	<b>675</b>	<b>610</b>	<b>1010</b>	<	<b>140</b>	<b>28</b>	<	<b>73</b>	<b>177</b>

Примечание: <= ниже предела обнаружения; жирным = выделены торфяные горизонты.

## 5.2 Колонка 1 (К1) из потока рассеяния Урского хвостохранилища

В колонке 1 (К1) преобладают два типа материала – верхние 9 сантиметров (Слои С-1,2,3, рис. 3.1) представлены отходами первичных руд, перемешанными с ОВ, ниже располагается суглинок (С-5-12, рис. 3.1), обогащенный органическим веществом, а слой С-4 представляет собой переходный тип вещества, в котором попали оба типа материала при разделении слоёв. Общая картина распределения ФН элементов представлена на рисунках 5.3 и 5.4. Более подробные данные о содержании элементов во фракциях приведены в таблице 5.2.

### *Натрий и калий*

В К1 закономерности распределения форм натрия и калия по разрезу очень схожи. В верхних 3 слоях (С-1,2,3, рис. 5.3) содержания элементов низкие (680-810 г/т – Na, 1060-1480 г/т – К). Содержание водорастворимой фракции натрия снижется от поверхностного слоя в глубину с 36 до 13 г/т, калия – с 16 до 9 г/т (табл. 5.2), что составляет 3.3 и 1.6 % от валового содержания для натрия и 1.5 и 0.6 % для калия. Заметное количество натрия присутствует в виде легкоокисляемой фракции – от 96 до 7 г/т (11.3-1 %), тогда как содержание калия в этой фракции ниже предела обнаружения. Содержание восстанавливаемой фракции натрия даже ниже, чем водорастворимой и составляет 20-13 г/т (3-1.6 %), у калия эти значения выше – 75-68 г/т (6.4-5.1 %). Самые высокие содержания приходятся на остаточную фракцию – 590-690 г/т (85-93 %) для натрия и 980-1400 г/т (92-94 %) для калия. В суглинке общие содержания элементов выше (С-5–12, рис. 5.3). Содержание водорастворимой фракции в суглинке выше, чем в отходах и колеблется от 33 до 68 г/т (0.3-0.6 %) для Na и от 120 до 280 г/т (1–3.5 %) для К. Содержания легкоокисляемой и восстанавливаемой фракций становятся значительно выше с глубины 18 см (слой С-7, табл. 5.2). До этого слоя содержания обеих фракций натрия ниже предела обнаружения, а в слое С-7 содержание легкоокисляемой фракции увеличивается до 75 г/т (0.6 %), и держится с увеличением глубины почти постоянной, немного увеличиваясь до 99 г/т в последнем слое. Содержание восстанавливаемой фракции натрия в слое С-7 увеличивается до 2250 г/т, что соответствует 19 % от общего содержания и с глубиной снижается плавно до 1070 г/т (10.2 %). Содержание легкоокисляемой фракции калия колеблется от 28 до 200 г/т, что составляет от 0.5 до 1.4 %, самые высокие содержания также приурочены к нижним слоям. Содержание восстанавливаемой фракции калия также значительное и в слоях С-5,6 составляет 99 и 93 г/т (0.8, 1.2 %), резко увеличивается в слое С-7 до 280 г/т (2 %) и продолжает постепенно расти до 330 г/т (2.3 %) в слое С-11. Остаточная фракция в суглинке также является основной, но если в слоях С-5,6 она составляет у натрия 8960, 5840 г/т (99 %), то в слое С-7 составляет 9500 г/т (80 %). Доля её у калия остается почти постоянной в разрезе – 94-95 % хотя содержания колеблются от 4600 до 14500 г/т.

### *Магний*

Распределение магния и его форм напоминает распределение натрия и калия в разрезе (рис. 5.3, табл. 5.2). Содержания водорастворимой фракции в верхних слоях (С-1,2,3, рис. 5.3) наиболее низкие в разрезе и снижаются от поверхности с 87 до 57 г/т (6.7-4.1 %, табл. 5.2). Содержание легкоокисляемой фракции значительное только в верхнем слое (185 г/т, 13.3 %), а ниже уменьшается до 19 и 28 г/т (1.4, 2 %). Содержание восстанавливаемой фракции также незначительное 18-19 г/т (1.3-1.4 %). Валовое содержание самое низкое в разрезе (1100-1300 г/т), из них 79 % приходится на остаточную фракцию в верхнем слое С-1 и 91-92 % в слоях С-2,3 (рис. 5.3, табл. 5.2). В суглинке (С-5-12, рис. 5.3) содержание водорастворимой фракции магния намного выше, и оно увеличивается к слою С-6 до 220 г/т, сохраняясь ниже на одном уровне (от 185 до 240 г/т – 1.8-6.6 %). Содержание легкоокисляемой фракции почти по всему разрезу суглинка незначительное (18-19 г/т) и немного выше в нижнем слое – 79 г/т, но доля выхода элемента низкая (0.2-0.8 %). Содержание восстанавливаемой фракции постепенно увеличивается с глубиной с 200 до 2200 г/т (с 6 до 20 %). Валовое содержание также растет с глубиной с 2860 до 8150 г/т, из которых доля остаточной фракции снижается с глубиной от 88 до 76 %.

### *Кальций*

Хотя валовое содержание кальция в верхних 9 сантиметрах (1270-1940 г/т) ниже, чем в суглинке (С-1,2,3, рис. 5.3), но тут выше доля подвижных форм. Содержание водорастворимой фракции снижается от слоя С-1 (350 г/т, 18 %) к слою С-3 (250 г/т, 16 %, рис. 5.3, табл. 5.2). Содержание легкоокисляемой фракции наиболее высокое в поверхностном слое (910 г/т, 46 %). Вероятнее всего на этой стадии происходит окончательное разложение гипса, который, несомненно, присутствует в материале отходов [Myagkaya et al., 2016a]. Содержание восстанавливаемой фракции кальция низкое 8-21 г/т (0.6 - 1.1 %). Остаточная фракция кальция составляет в верхних 9 см 660-890 г/т (34-65 %). В суглинке (С-5-12, рис. 5.3) содержание кальция выше, чем в верхних слоях, но содержание водорастворимой фракции близкое, в основном составляет 230 г/т (6 %), увеличиваясь в слоях С-4 и С-11 до 395 и 440 г/т (13 и 10 %). Содержание легкоокисляемой фракции почти во всех слоях ниже предела обнаружения (табл. 5.2), а содержание восстанавливаемой фракции увеличивается вниз от слоя С-5 (60 г/т, 1.6 %) к слою С-11 284 г/т (6.5 %). Доля остаточной фракции снижается от 94 до 82 % при валовых содержаниях от 2600 до 3770 г/т.

### *Алюминий*

В распределении алюминия в К1 наблюдаются общие черты с распределениями натрия, калия и магния. Валовое содержание элемента в верхних слоях (С-1,2,3, рис. 5.3) ниже, чем в суглинке (С-5-12, рис. 5.3). Содержание водорастворимой фракции высокое и снижается с 515 г/т

(4.9 %) в приповерхностном слое до 353 г/т (2.9 %) в слое С-3 (табл. 5.2). Содержание легкоокисляемой фракции также снижается с 1000 г/т (9.5 %) в слое С-1 до 430 г/т (3.5 %) в слое С-3. Содержание восстанавливаемой фракции самое низкое 32-45 г/т (0.3-0.4 %). Валовое содержание в слоях С-1,2,3 невысокое 9000-11300 г/т из которых 85-93 % приходится на остаточную фракцию. В суглинке (С-5-12, рис. 5.3) содержание водорастворимой фракции снижается с 490 г/с в слое С-5 до 100 в слое С-11 (табл. 5.2), т.е. от 1.3 до 0.2 % от валового содержания. А содержание легкоокисляемой фракции наоборот увеличивается с глубиной с 44 до 1120 г/т (с 0.1 до 1.9-8 %). Также и содержание восстанавливаемой фракции увеличивается с 1100 до 8860 г/т (с 2.8 до 14 %). Соответственно доля остаточной фракции снижается от 95 до 84 %.

### *Железо*

Общее содержание железа в верхних слоях (С-1,2,3, рис. 5.3), сложенных ОПР, в которых высокое содержание пирита, значительно выше, чем в суглинке (С-5-12, рис. 5.3) и колеблется 8.8-10 масс. %. В верхних 3х слоях самое высокое содержание водорастворимой фракции железа, оно снижается с 6000 г/т в слое С-1 до 3000 г/т в слое С-3 (табл. 5.2), что составляет 6 и 3 % от валового содержания. Очень высокое содержание легкоокисляемой фракции железа – 34400, 54100 г/т, что составляет долю 39, 55 %. Было установлено, что органические остатки в материале колонки содержат до 7 масс. % железа и встречаются внутри остатков в виде выделений новообразованного сульфида железа. Не исключено также небольшое растворение исходных сульфидов. Процессы окислительного выщелачивания, разрушающие сульфиды в течение длительного времени, бесспорно, привели к тому, что поверхность сульфидов значительно корродированна [Tabelin et al., 2017; Tu et al., 2017], что ускоряет взаимодействие минералов с реагентами. Возможно также разложение промежуточных фаз, которые могут сформироваться на поверхности минералов при их окислительном выщелачивании (ярозит, гидроксиды Fe(III) и др. [Tabelin et al., 2017; Tu et al., 2017]). Очевидно, что в материале содержится значительное количество железа в легкоокисляемой фракции. Восстанавливаемая фракция железа содержится в материале в количествах от 16700 до 23700 г/т (табл. 5.2), что соответствует 17, 27 % от общего содержания. Остаточная фракция составляет только 23-32 % от общего содержания. В суглинке (С-5-12, рис. 5.3) содержание водорастворимой фракции снижается с глубиной с 1900 г/т до 180 г/т (с 8 до 0.6 %). Также уменьшается содержание легкоокисляемой фракции с 1420 до 83 г/т (6, 0.4 %). Распределение восстанавливаемой фракции чуть более сложное, также наблюдается общая тенденция снижения содержания от С-5 с 12600 до 6200 г/т к С-11 (с 53 до 21 %, соответственно). Содержание остаточной фракции увеличивается с глубиной (от 7600 г/т в слое С-5 до 23200 г/т в слое С-12), растёт и её доля с 32 до 85 %.

### *Мышьяк*

Общее содержание мышьяка в верхних слоях, сложенных ОПР (С-1,2,3, рис. 5.3), выше, чем в захороненном под ними суглинке (С-5-12, рис. 5.3) и составляет 206-375 г/т. Содержание водорастворимой фракции тут выше и снижается от слоя С-1 (9.4 г/т, 4.4 %) к слою С-3 (2.4 г/т, 0.6 %). Содержание легкоокисляемой фракции высокое 120-320 г/т (табл. 5.2), что обеспечивает 58-85 % от общего содержания. Содержание восстанавливаемой фракции мышьяка ниже предела обнаружения. Остаточная фракция составляет от 14 до 39 % от валового содержания. В суглинке содержания водорастворимой и легкоокисляемой фракций мышьяка очень низкие (табл. 5.2), но установлено значительное содержание восстанавливаемой фракции. Оно снижается с 109 г/т (72 %) в слое С-5 до 8.2 г/т (14.5 %) в слое С-9, а в слоях С-10-11 содержание ниже предела обнаружения. Валовые содержания элемента снижаются также с 150 г/т (С-5) до 23 г/т (С-11). При этом доля остаточной фракции растёт от 27 до 96 %. Трудно оценить, что представляет собой остаточная фракция мышьяка в суглинке.

### *Свинец*

Валовое содержание свинца в верхней части К1 (С-1,2,3, рис. 5.3) выше, чем в нижележащем материале, но не существенно – 990-2630 г/т. Содержание водорастворимой фракции свинца в верхних слоях (С-1,2) очень низкое – 2.5, 3.5 г/т (0.2, 0.3 %), но увеличивается в слое С-3 до 115 г/т (9.5 %). Закономерности распределения легкоокисляемой и восстанавливаемой фракций во всей К1 идентичны, но содержание легкоокисляемой фракции колеблется от 8.8 до 21.7 г/т, что составляет 0.8-0.9 % от валового содержания, а восстанавливаемая фракция резко доминирует и составляет 66-77 % в верхней части колонки (от 660 до 1930 г/т). Остаточная фракция в С-1-3 составляет 21-32 % от валового содержания. В суглинке (С-5-12, рис. 5.3) содержание водорастворимой фракции падает с 86 г/т (слой С-5) до 0.3 г/т (слой С-11), т.е. с 7.9 до 0.4 %. Содержания легкоокисляемой фракции снижаются с 12.8 до <ПО, а восстанавливаемой от 990 до 77 г/т (табл. 5.2). Поскольку снижается содержание всех фракций, то и валовое содержание свинца падает от 1124 до 24 г/т, немного увеличиваясь только в последнем слое С-12 до 104 г/т. Таким образом, основной формой нахождения свинца является восстанавливаемая, что логично, поскольку элемент входит в качестве изоморфной примеси в минералы группы ярозита [Jambor, 1999]. Кроме того, на данной стадии, вероятно разлагается англезит. В стандартной схеме выщелачивания англезит разрушается во время извлечения карбонатной стадии [Fanfani et al., 1997]. Но в нашей схеме карбонатная стадия отсутствует, следовательно, англезит будет разрушаться в восстанавливаемую стадию.

### *Медь*

На верхнюю часть К1 (С-1,2,3, рис. 5.3) приходится не самое высокое валовое содержание меди. Здесь оно сравнительно ровное и достаточно высокое 490-616 г/т. Содержание водорастворимой фракции снижется от верхнего слоя С-1 до слоя С-3 с 70 до 33 г/т, т.е. с 10 до 6.7 % от валового содержания. Максимальная доля приходится на легкоокисляемую фракцию 80-85 % (400-535 г/т, табл. 5.2). Содержание меди в восстанавливаемой фракции самое низкое 12-9 г/т (не более 2 %). На остаточную фракцию приходится не более 7 %. Содержание меди в суглинке (С-5-12, рис. 5.3) немногим ниже, чем в материале отходов (180-240 г/т в слоях С-5-8 и 62-405 г/т в слоях С-10-12, рис. 5.3), и тут же располагается пик самого высокого содержания элемента - 1140 г/т (С-9, рис. 5.3). Содержание водорастворимой фракции генерально снижается от слоя С-5 к слою С-12 с 28 до 1 г/т (3.3, 0.3 %), и только в слое С-9 наблюдается самое высокие содержание по разрезу – 83 г/т (7.3 %). Распределение легкоокисляемой и восстанавливаемой фракций повторяет друг друга и распределение валовых содержаний. Содержание легкоокисляемой фракции в слое С-5 составляет 160 г/т (62 %) и далее оно снижается до слоя С-7 (80 г/т, 44 %) с последующим ростом, образуя пик в слое С-9 – 610 г/т (54 %). В нижней части колонки содержания этой фракции самые низкие – 13, 39 г/т (20, 38 %, С-11,12, рис. 5.3, табл. 5.2). Содержание восстанавливаемой фракции в суглинке значительно выше и в слое С-5 составляет 58 г/т (23 %) к слою С-9 содержание увеличивается до 410 г/т (36 %) и снова снижается до слоя С-12 (табл. 5.2). Остаточная фракция составляет в основном не более 10 %, за исключение С-6, 11 и 12. Таким образом, в слое С-9 увеличивается содержание всех фракций за исключением остаточной.

### *Цинк*

Валовое содержание цинка в верхних трёх слоях К1 меняется от 255 до 310 г/т (С-1,2,3, рис. 5.3). Содержание водорастворимой фракции элемента, как алюминия, железа и меди снижается от слоя С-1 (30 г/т – 9.7 %) к слою С-3 до (16 г/т – 6 %). Тут же наиболее высокое содержание легкоокисляемой фракции – 108-134 г/т, т.е. около 43 % от общего содержания. Содержание восстанавливаемой фракции незначительное 3-5 г/т (около 2 %). Содержание остаточной фракции составляет почти половину (рис. 5.3). В суглинке (С-5-12, рис. 5.3) валовое содержание цинка много меньше, чем в вышележащих горизонтах (рис. 5.3, табл. 5.2). Содержание водорастворимой фракции колеблется от 9 до 17 г/т, что составляет на фоне меньших валовых содержаний от 11 до 35 %. Содержание легкоокисляемой фракции очень низкое, как правило, ниже предела обнаружения (табл. 5.2). А содержание восстанавливаемой фракции растёт с глубиной от 9 до 53 г/т (от 15 до 40 %). Примерно также увеличивается и содержание остаточной, доля которой составляет от 37 до 53 %.

### *Селен*

Общее содержание селена в слоях С-1,2,3 снижается от 1180 до 530 г/т (рис. 5.3). Значимое содержание водорастворимой фракции установлено только в слое С-1 – 3 г/т (0.3 %). Основное количество элемента находится в виде легкоокисляемой фракции 84-92 % от общего содержания (490-1060 г/т). Содержание восстанавливаемой фракции небольшое – 39-115 г/т (7-14 %). В остаточной фракции элемент содержится в незначительных количествах 26, 12 г/т. В переходном слое С-4 содержание легкоокисляемой и восстанавливаемой фракций селена значительное – 720 и 108 г/т (87 и 13 %). В суглинке от слоя С-5 общее валовое содержание элемента резко уменьшается от 360 г/т до 32 г/т. Содержание водорастворимой фракции элемента в материале одинаково низкое – не более 0.5 г/т. Почти полностью, на 93-100 % элемент содержится в виде легкоокисляемой фракции (рис. 5.3, табл. 5.2).

### *Ртуть*

Использованная методика выщелачивания совершенно не подходит для определения содержания ФН ртути, поскольку часть фракций извлекаются при нагревании, что неминуемо приводит к потере элементов в результате испарения [Bloom et al., 2003]. Ртуть в результате процедуры ступенчатого выщелачивания почти вся была потеряна, и удалось зафиксировать низкие её содержания только в верхних 3х сантиметрах, составляющие только 1/10 часть от установленных в материале.

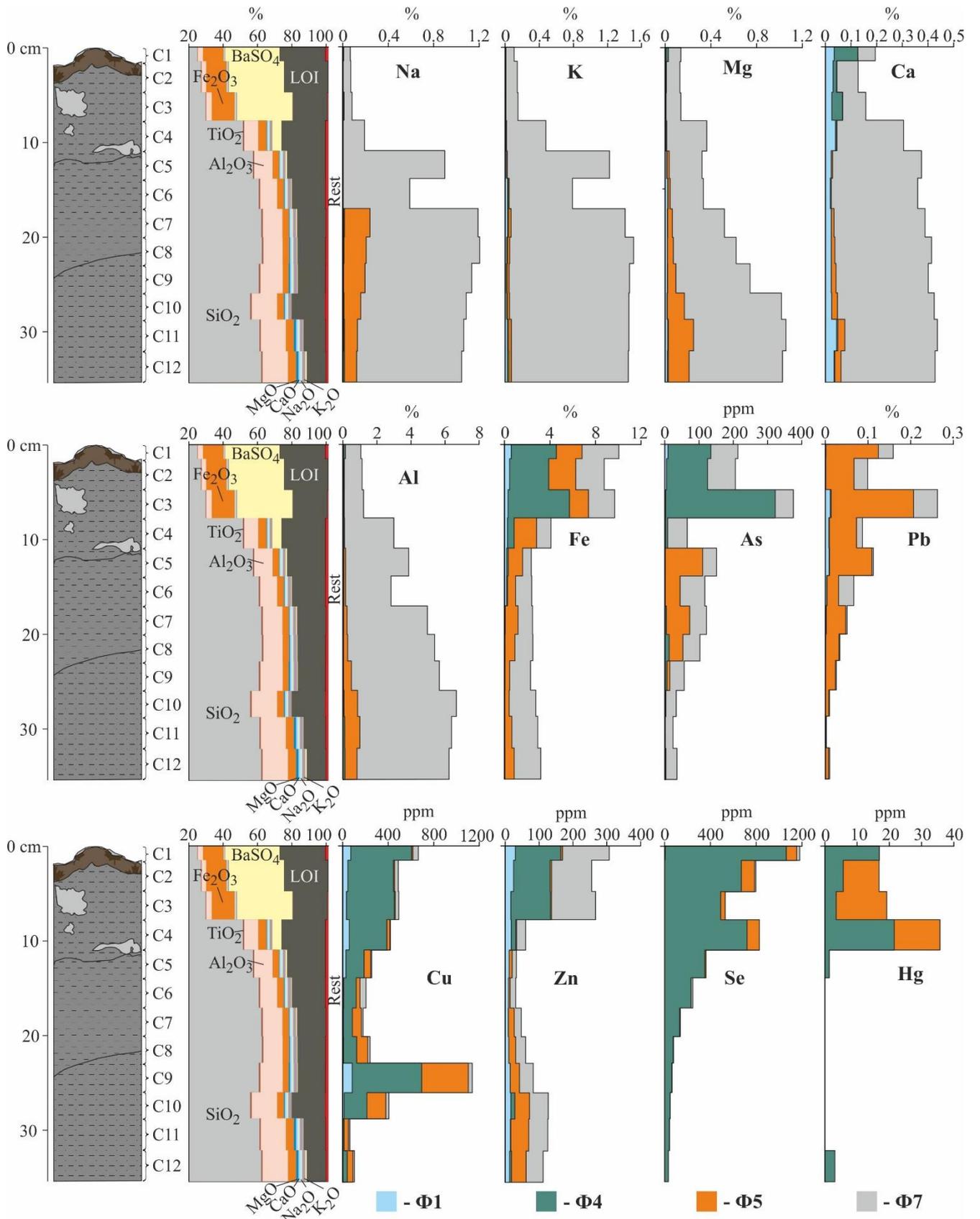


Рисунок 5.3. Формы нахождения элементов в К1: Ф1 – водорастворимая фракция, Ф4 – легкоокисляемая фракция, Ф5 – восстанавливаемая фракция, Ф7 – остаточная фракция.

*Серебро и золото*

Данные о содержании золота и серебра, как и других элементов, очень хорошо согласуются между разными видами анализа. Расхождения, которые наблюдаются в случае золота, вполне закономерны, поскольку, как показано в главе 4, в материале установлены самородные частицы золота, которые, как правило, распределяются не равномерно. По содержанию золота и серебра, и распределению их ФН (рис. 5.4) К1 сильно отличается от К2. Содержание серебра в целом в К1 значительно ниже, а содержания золота намного выше.

Валовое содержание серебра в К1 низкое. В первых 3х слоях (С-1,2,3, рис. 5.4) – 9-19 г/т. Тем не менее, в этом веществе присутствует водорастворимая фракция элемента, содержание которой снижается от слоя С-1 (240 мг/т, 1.2 %) к слою С-3 (113 мг/т, 0.7 %, рис. 5.4). Содержание легкоокисляемой формы серебра сопоставимо с содержанием водорастворимой формы и колеблется от 0.018 до 0.17 г/т (рис. 5.4). Наибольшее количество приходится на восстанавливаемую фракцию – 6.6-12.2 г/т, что составляет 63-72 % от общего содержания. Доля остаточной фракции не высока – 26-34 %. Содержание серебра в суглинке низкое. Только в переходном слое С-4 установлено 3.5 г/т, а начиная со слоя С-5 и ниже содержания нигде не превышают 0.9 г/т. Соответственно незначительное содержание и всех фракций. Содержание водорастворимой – менее 8 мг/т, легкоокисляемой – менее 0.026 г/т, восстанавливаемой – менее 0.9 г/т. Но также как в верхних слоях колонки, основной формой нахождения серебра является восстанавливаемая, доля которой главным образом составляет 80-99 %. Только в двух слоях, переходном С-4 и нижнем С-12, наблюдается значительное содержание легкоокисляемых форм – 0.5 и 0.15 г/т, что обеспечивает 15 и 18 % от общего содержания.

Валовое содержание золота во всей К1 очень высокое. В верхних слоях (С-1,2,3, рис. 5.4) содержания золота по сумме выщелачиваемых фракций колеблются от 12.8 до 25 г/т. В этой части колонки самое высокое содержание водорастворимой фракции золота – от 32 до 230 мг/т (0.2-1.3 %). Содержание легкоокисляемой фракции достаточно ровное 0.4-0.5 г/т (2-3 %), содержание восстанавливаемой фракции ниже – 0.02-0.3 г/т (0.2-2 %). Более 94 % в материале составляет остаточная фракция золота, т.е. элемент содержится главным образом в виде самородных частиц, которые и были установлены в результате минералогических исследований. В захороненном под отходами суглинке общее содержание золота тоже снижается от слоя С-5 (20 г/т) к слою С-9 (10 г/т) и далее падая к нижнему слою С-12 до 0.6 г/т (рис. 5.4). Содержания водорастворимой фракции тут ниже, чем в верхних слоях и снижается от переходного слоя С-4 (60 мг/т) до нижнего слоя С-12 (2 мг/т). Доля водорастворимой фракции составляет менее 0.5 %. Содержание легкоокисляемой фракции резко возрастает в переходном слое С-4 до 5 г/т и постепенно снижается к слою С-12 до 0.14 г/т. Высокие содержания этой фракции обеспечивают долю выхода золота от 8 до 40 %. Закономерности распределения восстанавливаемой фракции

золота аналогичны, но содержание её всё-таки невысокое – не более 0.9 г/т, что обеспечивает долю до 8 %. В суглинке основное количество металла также связано с остаточной фракцией, но доля ниже, чем в верхних горизонтах – от 60 до 86 %.

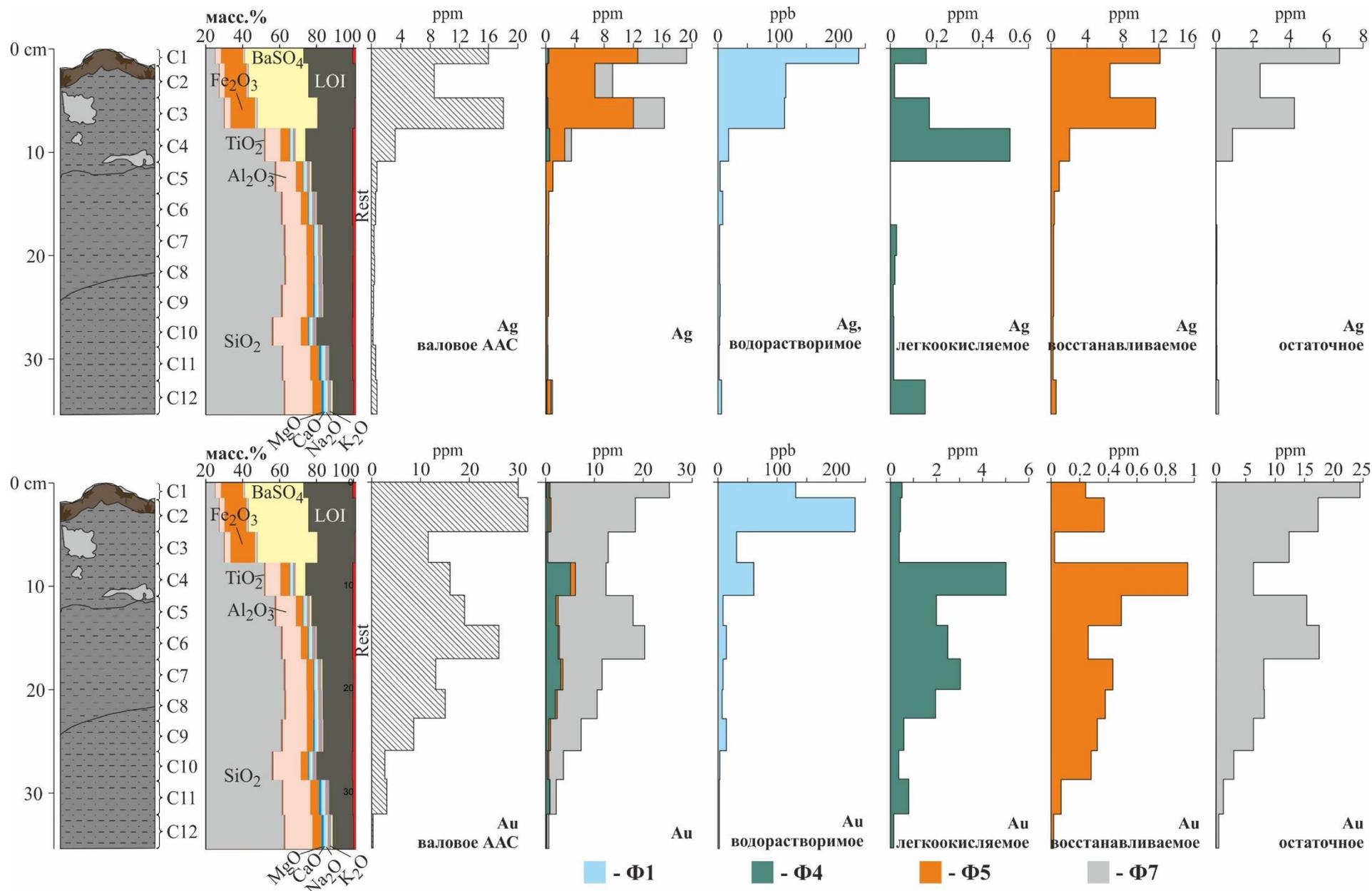


Рисунок 5.4. Формы нахождения золота и серебра в К1: Φ1 – водорастворимая фракция, Φ4 – легкоокисляемая фракция, Φ5 – восстанавливаемая фракция, Φ7 – остаточная фракция.

Таблица 5.2. Содержания элементов (в г/т) в водорастворимой (Ф1), легкоокисляемой (Ф4) и восстанавливаемой (Ф5) фракциях в К1.

	Ф1	Ф4	Ф5	Ф1	Ф4	Ф5	Ф1	Ф4	Ф5	Ф1	Ф4	Ф5
Слой	Na			K			Mg			Ca		
С-1	36	37	20	16	<	68	87	185	19	350	910	21
С-2	27	7	12	15	<	84	75	19	18	296	140	8
С-3	13	96	13	9	<	75	57	28	18	250	420	13
С-4	33	<	4	88	28	40	90	21	36	395	43	14
С-5	32	<	<	120	28	99	150	18	200	230	<	60
С-6	56	<	<	280	87	93	220	28	200	200	<	32
С-7	67	75	2250	280	113	280	205	19	430	230	<	101
С-8	41	77	1950	190	83	280	200	14	500	230	<	137
С-9	39	54	1850	150	67	260	210	14	720	235	<	176
С-10	46	60	1500	160	83	260	185	19	1490	240	<	237
С-11	68	71	1150	260	142	330	240	41	2200	440	37	284
С-12	51	99	1070	240	200	300	210	79	1820	330	43	234
	Al			Fe			As			Pb		
С-1	515	1000	45	6000	39600	22500	9,4	125,0	<	2,5	12,8	1225
С-2	480	320	32	4500	34400	23700	5,1	120,0	<	3,3	8,8	660
С-3	353	430	43	3000	54100	16700	2,4	320,0	<	115,0	21,7	1930
С-4	566	270	98	2700	5700	19800	2,0	6,3	<	83,0	9,3	640
С-5	490	44	1100	1900	1420	12600	0,3	1,1	109,0	89,0	12,8	990
С-6	340	205	1070	1860	835	6990	0,4	0,7	43,7	36,0	4,0	270
С-7	270	150	2020	440	205	11300	0,5	4,3	67,9	14,1	5,9	460
С-8	150	200	2430	260	190	8750	0,6	12,3	39,9	4,7	5,7	310
С-9	150	200	4620	320	51	4200	0,8	5,5	8,2	2,5	2,6	230
С-10	160	530	7960	120	40	3980	0,5	2,6	<	0,4	<	82
С-11	100	980	8860	160	83	6200	0,2	0,8	<	0,3	<	14
С-12	110	1120	7100	180	132	8300	0,1	0,7	2,5	<	<	77
	Cu			Zn			Se			Hg		
С-1	70	535	12	30	134	5	3	1060	91	<	17	<
С-2	46	400	10	25	108	5	<	670	115	<	6	11
С-3	33	420	9	16	117	3	<	490	39	<	4	16
С-4	58	330	27	18	13	3	<	720	108	<	22	14
С-5	28	160	58	12	<	9	1	350	10	<	1	<
С-6	9	110	34	10	<	5	<	230	<	<	<	<

	Ф1	Ф4	Ф5	Ф1	Ф4	Ф5	Ф1	Ф4	Ф5	Ф1	Ф4	Ф5
С-7	6	80	78	9	<	18	<	130	6	<	<	<
С-8	7	115	98	10	<	21	<	75	3	<	<	<
С-9	83	610	410	15	<	27	<	61	2	<	<	<
С-10	13	200	165	17	12	43	<	48	<	<	<	<
С-11	0	13	38	15	1	53	<	42	<	<	<	<
С-12	1	39	50	13	5	43	<	32	<	<	3	<

Примечание: <= ниже предела обнаружения.

### 5.3 Разрез (P1) из Комсомольского хвостохранилища

На данный момент ФН профилирующих и потенциально токсичных элементов изучены по всему разрезу, ФН серебра и золота исследованы выборочно: в одной пробе из каждого доминирующего горизонта (см. рис. 3.2) – С1, С2, С7, С11, С13, С14 (рис. 5.5, табл. 5.3). В экспериментах применялась полная, 7-ступенчатая схема выщелачивания (табл. 3.1). Общая картина распределения ФН представлена на рисунках 5.5 и 5.6. Более подробные данные о содержании элементов во фракциях приведены в таблице 5.3.

#### *Натрий и Калий*

Оба элемента имеют схожее и равномерное распределение ФН по всему разрезу в независимости от типа материала (рис. 5.5, табл. 5.3): 94-97 % Na и 89-93 % K выщелачиваются в остаточную фракцию. Доля Na в первых четырех фракциях крайне мала, небольшая доля в восстанавливаемой (1.5-2.5 %) и трудноокисляемой (0.8-2.9 %) фракциях. Доля K в первых четырех фракциях также мала, в восстанавливаемой фракции – в пределах 0.4-1.5 %, трудноокисляемой повыше – 4.7-7.8 %. Учитывая, что формами нахождения натрия и калия в разрезе являются алюмосиликаты, не исключено, что на стадии извлечения трудноокисляемой фракции происходит их частичное растворение.

#### *Алюминий*

По распределению ФН алюминий аналогичен натрию и калию (рис. 5.5, табл. 5.3): доминирующими являются остаточные (79-86 %) формы. Существенна доля трудноокисляемых форм (8.9-14 %), что вызвано частичным растворением алюмосиликатов на этой стадии. Высокая доля восстанавливаемых форм (4.6-8.3 %) может быть вызвана образованием в условиях хвостохранилища минералов группы алунита и/или вхождением алюминия в качестве примеси в состав вторичных соединений Fe(III) [Jambor, 1999]. Примечательно, что обогащенные ОВ горизонты характеризуются наибольшей долей восстанавливаемых форм Al (7.9-8.3 % в С1, С13, С14 против 4.6-6.9 % в С2-С12). Оксиды/гидроксиды частично растворяются при извлечении кислоторастворимой фракции, что объясняет относительно высокую долю алюминия в этой фракции (0.1-0.4 %). Доля водорастворимых, ионообменных и легкоокисляемых форм, что неудивительно, крайне мала.

#### *Магний*

Распределение ФН магния существенно отличается от других породообразующих элементов (рис. 5.5, табл. 5.3). По характеру распределения материал отходов в С1-С13 отличается от подстилающего почвенного горизонта С14. Доминирующими по всему разрезу являются трудноокисляемые формы – от 30.9 до 49.9 % в С1-С13 и 38.0 % в С14, при этом доля остаточных форм – от 14.3 до 21.9 % в С1-С13 и 30.9 % в С14. Такой расклад вызван тем, что при

извлечении трудноокисляемой фракции магний интенсивнее выщелачивается из алюмосиликатов. Сумма фракций Ф6+Ф7 варьирует от 58.7 до 68.9 %. Существенной является доля магния в восстанавливаемой фракции – от 24.0 до 34.7 %. Как известно, магний может входить в состав вторичных минералов Fe(III) в качестве примеси. Кроме того, высокая доля магния в легкоокисляемой фракции (2.3-9.7 % в С1-С13 и <0.1 % в С14) указывает на то, что на этой стадии происходит частичное растворение оксидов/гидроксидов Fe(III). Доля мобильных форм магния относительно небольшая: водорастворимых форм в С1-С12 менее 1 %, в С13-С14 увеличивается до 1.4-3.0 %; ионообменных форм в С1-С13 менее 1 %, в С14 – до 2.5 %; кислоторастворимых форм – в пределах 1.0-2.8 %.

### *Железо*

По распределению форм железа разрез можно разделить на основную толщу, сложенную отходами (С1-С13), и подстилающий горизонт (С14) (рис. 5.5, табл. 5.3). Значительная часть железа в Р1 извлекается в восстанавливаемую фракцию, то есть элемент находится в виде вторичных соединений Fe(III) – 44-54 % в С1-С13 и 37.5 % в С14. Вторыми по распространенности являются трудноокисляемые формы (31.6-39.2 %), при этом их содержание в С14 (35.3 %) сопоставимо содержанию восстанавливаемых форм. Содержание остаточных форм ниже: 9.8-15.6 % в С1-С13 и 26.7 % в С14. В слоях С1-С13 наблюдается достаточно высокая доля кислоторастворимых (карбонатных) форм – 0.8-3.6 %, тогда как в С14 их доля составляет 0.1 %. Материал отходов с линзами гравитационного обогащения (С5-С9) характеризуется существенной долей легкоокисляемых форм – от 0.5 до 2.4 %. Доля водорастворимых и ионообменных форм по всему разрезу низкая.

### *Кальций*

Наличие в составе отходов Комсомольского хвостохранилища карбонатов оказывает существенное влияние именно на распределение ФН кальция (рис. 5.5, табл. 5.3). Практически для всего разреза (С1–С13) основными являются кислоторастворимые и ионообменные формы кальция, их суммарная доля Ф2+Ф3 составляет от 54.5 до 70.1 %, падая до 23.6 % в С14. С глубиной наблюдается увеличение доли водорастворимых форм, достигая максимальных значений 14.1-14.5 % в слоях захороненного детритового вещества С13-С14. Мобильные формы кальция связаны так или иначе с карбонатами. В С1-С13 доля легкоокисляемых форм варьирует от 0.9 до 6.1 %, восстанавливаемых форм – от 6.1 до 12.9 % и, по аналогии с Mg, эти формы представлены примесью кальция во вторичных соединениях Fe(III), частично растворяемых в легкоокисляемой фракции. Доля трудноокисляемых форм – от 4.2 до 10.0 %, остаточных форм – от 11.4 до 17.8 %. В С14 на фоне падения валовых содержаний кальция резко доминируют его остаточные формы и практически отсутствуют легкоокисляемые.

### *Марганец*

Формы этого элемента на примере колонок из потока рассеяния Урского хвостохранилища, к сожалению, не изучались. По распределению форм марганец аналогичен кальцию (рис. 5.5, табл. 5.3). Известно, что исходно в составе руд присутствовал анкерит [Алабин и Калинин, 1999], который может включать в себя примесь марганца. В слоях С1-С13 доминируют кислоторастворимые и, соответственно, ионообменные формы марганца – сумма  $\Phi_2 + \Phi_3$  составляет 39.4-56.9 %. Не исключено, что руды Комсомольского месторождения и, соответственно, отходы содержат карбонаты марганца, который выщелачивается в кислоторастворимую фракцию и частично в ионообменную фракцию. Марганец аналогично железу в условиях хвостохранилищ образует вторичные оксиды/гидроксиды [Jambor, 1999], выщелачиваемые в восстанавливаемую (16.2-26.6 %) и частично в легкоокисляемую (0.5-10.9 %) фракции. Марганец в трудноокисляемой (11.3-17.1 %) и остаточной (9.1-16.3 %) фракциях представлен примесью в алюмосиликатах.

Слой С14 также существенно отличается от основной толщи разреза: здесь доминируют остаточные формы – 46.6 %, доля трудноокисляемых форм – 19 %, доля восстанавливаемых форм – 19 %, наблюдается наиболее высокая по Р1 доля водорастворимых форм – 4.8 %, минимальная доля кислоторастворимых форм – 3.4 %, практически отсутствуют легкоокисляемые формы – менее 0.1 %.

### *Мышьяк*

Исходно мышьяк в отходах содержался в виде арсенопирита, что объясняет схожее с железом распределение элемента по фракциям ступенчатого выщелачивания (рис. 5.5, табл. 5.3). Поскольку арсенопирит является одним из наиболее устойчивых к окислению сульфидов в сернокислых растворах [Яхонтова и Зверева, 2000], трудноокисляемые формы мышьяка (28.6-73.8 %) являются одним из основных в разрезе, наряду с восстанавливаемыми (24.1-64.4 %), которые представлены примесью элемента во вторичных соединениях Fe(III). В целом соотношение восстанавливаемых форм к трудноокисляемым меняется в зависимости от горизонта: трудноокисляемые формы мышьяка преобладают в горизонтах илистого материала (С10-С13) и новообразованной почвы с корнями растений (С1-С2).

Содержание водорастворимых форм мышьяка в Р1 низкое, менее 1 % от валовых содержаний (табл. 5.3). Значительная доля ионообменных (до 2.0 %) и кислоторастворимых (до 3.7 %) форм As в песчаном материале отходов, видимо, вызвано частичным растворением оксидов/гидроксидов Fe(III), поскольку в этих слоях преобладающими являются восстанавливаемые формы мышьяка. Доля остаточных форм также низкая (до 1 %). Распределение легкоокисляемых форм неравномерное (0.6-6.0 %), что вызвано частичным растворением на этой стадии других форм, преимущественно восстанавливаемых. Наиболее

высокие содержание и доля легкоокисляемых форм мышьяка соответствуют песчаному материалу отходов, где присутствуют линзы гравитационного обогащения (С3-С9).

### *Свинец*

Изначально свинец в отходах содержался в виде галенита и по распределению форм нахождения аналогичен и тесно связан с Fe и As. В разрезе резко доминируют восстанавливаемые формы свинца: на эту фракцию приходится от 53.8 до 86.1 % от общего содержания (рис. 5.5, табл. 5.3). Как известно, Pb может входить в качестве примеси во вторичные соединения Fe(III). Существенную долю составляют кислоторастворимые формы: в слоях С1-С13 доля от 8.3 до 39.5 %, в С14 – 5.8 %. Возможно, что в условиях данного хвостохранилища, где поровые воды обогащены гидрокарбонат-ионом, образуются малорастворимые карбонаты свинца, извлекаемые в кислоторастворимую фракцию. Наличие сульфат-ионов, скорее всего, способствует образованию практически нерастворимых сульфатов свинца, которые выщелачиваются в трудноокисляемую фракцию, однако доля таких форм невелика – от 2.0 до 5.2 %.

Свинец в остаточной фракции практически не обнаружен, его содержания меньше пределов обнаружения метода ИСП-АЭС. Доля водорастворимых форм свинца крайне мала, ниже и на уровне пределов обнаружения метода (см. табл. 5.3). Доля ионообменных форм колеблется в пределах 0.6-2.4 % в горизонтах разреза, сложенным песчаным материалом отходов (С1-С8), увеличиваясь до 2.5-4.3 % в горизонтах илистого материала и подстилающего детритового вещества (С9-С13). Существенные содержания и доля легкоокисляемых форм свинца обнаружены в материале с линзами гравитационного обогащения. – до 4.3 % в С5.

### *Медь*

Источником меди в отходах были первичные сульфиды (халькопирит и др.), поэтому по распределению ФН элемент схож с другими ПТЭ (рис. 5.5, табл. 5.3). По всему разрезу доминируют восстанавливаемые формы, доля которых варьирует от 50.4 % до 81.3 %. Существенную долю составляют кислоторастворимые формы – от 7.8 до 21.9 % от валовых содержаний.

Оценить долю других форм меди в разрезе крайне сложно из-за его низких содержаний в отходах и, соответственно, низких содержаний во фракциях ступенчатого выщелачивания, зачастую находящихся на уровне или ниже пределов обнаружения метода ИСП-АЭС. Содержания водорастворимых форм меди в С1-С12 на уровне или ниже пределов обнаружения метода и существенно увеличиваются в С13-С14 на фоне увеличения валовых содержаний элемента. Аналогичным образом ведут себя ионообменные формы, за исключением слоя С9, где содержания Cu в Ф2 достигает 16 г/т, соответствующих 35.1 % от валового содержания. Распределение легкоокисляемых форм крайне неравномерное: наиболее высокие содержания

этих форм наблюдаются в подстилающем детритовом веществе (С13-С14) и в песчаном материале отходов (С4-С5), в других слоях разреза на уровне или ниже пределов обнаружения метода определения. Содержания и доля трудноокисляемых и остаточных форм меди низкая по всему разрезу.

### *Цинк*

По распределению ФН цинк схож с медью (рис. 5.5, табл. 5.3). Основными являются восстанавливаемые формы, доля которых составляет 52.1-76.9 %. Примечательным является то, что слои с минимальной долей восстанавливаемых форм (С3, С13) характеризуются высокой долей кислоторастворимых и ионообменных форм цинка. В целом, доля кислоторастворимых форм в разрезе, за исключением вышеупомянутых слоев, варьирует в пределах 5.1-11.7 %. Доля ионообменных форм в разрезе коррелирует с долей кислоторастворимых форм, за исключением С14, где Zn в Ф2 достигает 12.3 % против 11.6 % в Ф3. Трудноокисляемые формы распределены по разрезу равномерно – 9.5-17.2 % в С1-С12 и 7.4-8.0 % в С13-С14.

Легкоокисляемые формы цинка распределены крайне неравномерно по разрезу: наименьшая доля в С14 – менее 0.1 %, в С1-С13 варьирует от 0.3 до 12.0 %, наибольшая доля наблюдается в слоях С5, С10, С13, являющихся переходными типами вещества. Несмотря на то, что источником цинка в отходах, помимо первичных сульфидов, были также технологические растворы, доля водорастворимых форм элемента крайне низкая и увеличивается до 4.1 % лишь в С14. Остаточных форм цинка мало – их доля варьирует от 0.5 до 3.3 %.

### *Сурьма*

ФН сурьмы также не изучались на примере колонок из потока рассеяния Урского хвостохранилища. Данный элемент является профилирующим для Комсомольского хвостохранилища и существенно отличается от других ПТЭ по распределению форм нахождения в разрезе (рис. 5.5, табл. 5.3): наряду с восстанавливаемыми формами (от 23.8 до 51.6 %) в разрезе существенными являются остаточные формы сурьмы (25.8-44.0 %). Доля трудноокисляемых форм в С3-С13 достаточно равномерное – от 3.5 до 5.9 %, и повышается в горизонтах, обогащенных ОВ, – до 5.9 % в С1, до 7.8 % в С2, до 9.2 % в С14. В трудноокисляемую и остаточную фракции выщелачиваются, по-видимому, исходные формы сурьмы, привнесенные из Кадамжайского штейна, – стекловатые Al-Si-Fe-Sb фазы, состав которых может сильно варьировать, и самородная (металлическая) сурьма [Лазарева, 2003]. Сурьма в восстанавливаемой фракции может быть представлена в виде примеси во вторичных соединениях Fe(III).

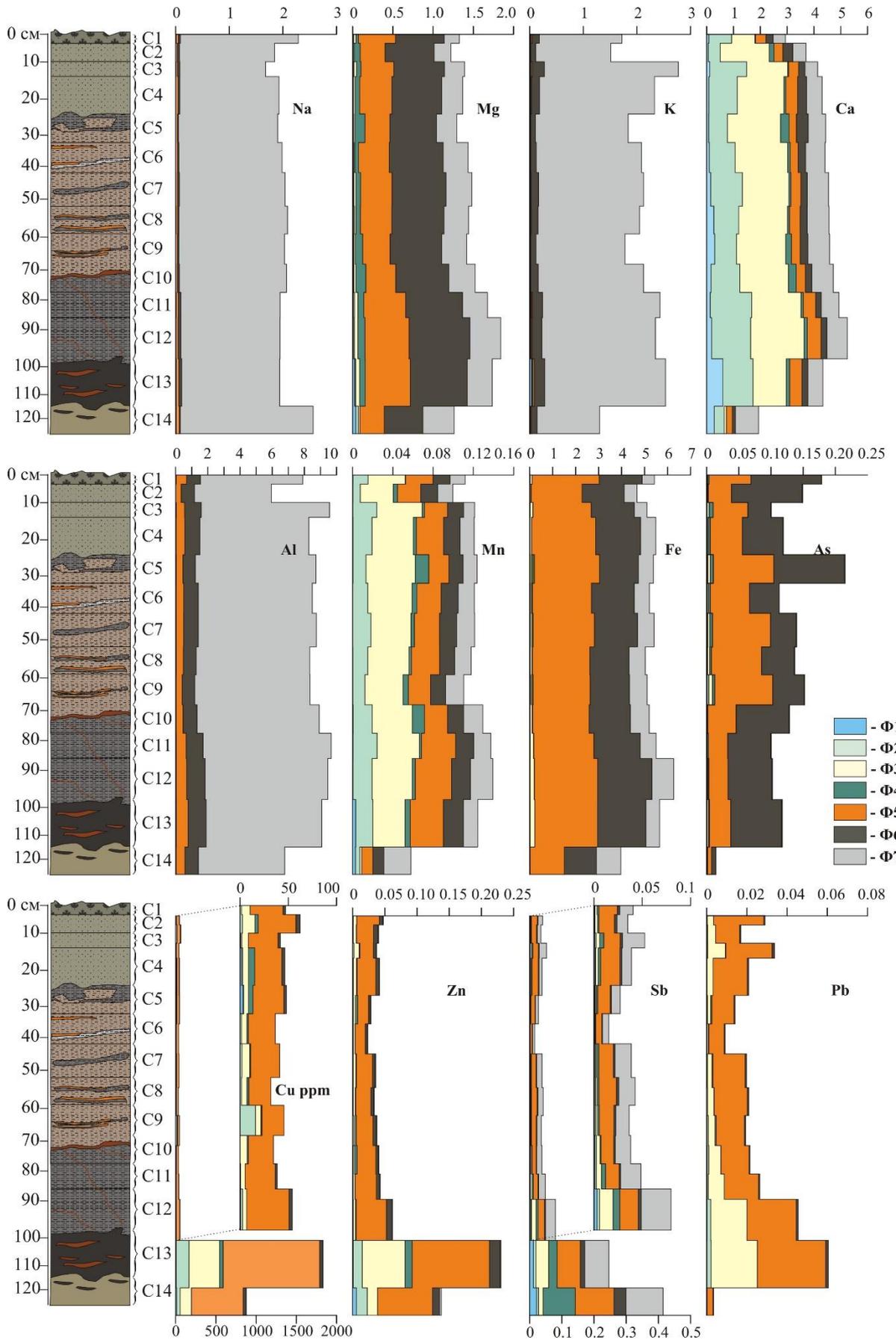


Рисунок 5.5. Формы нахождения элементов (масс. %) в P1: Ф1 – водорастворимая фракция, Ф2 – ионообменная фракция, Ф3 – кислоторастворимая фракция, Ф4 – легкоокисляемая фракция, Ф5 – восстанавливаемая фракция, Ф6 – трудноокисляемая фракция, Ф7 – остаточная фракция. В серых областях представлены данные для Cu и Sb в увеличении.

Для отходов в слоях С1-С12 характерна небольшая доля легкоокисляемых форм сурьмы – от 3.2 до 9.0 %, что вероятно вызвано частичным растворением сурьма-содержащих фаз, извлекаемых в последующих стадиях выщелачивания. Однако в слоях С13-С14 доля легкоокисляемых форм Sb существенно возрастает, до 10.6 % в С13 и до 24.1 % в С14, что вызвано разложением органических остатков, содержащих на поверхности фазы Sb. Следует отметить, что с глубиной увеличивается доля водорастворимых форм сурьмы, которые в С14 достигают в 5.1 %. В илистом материале отходов (С10-С12) существенно увеличивается доля ионообменных и кислоторастворимых форм. Сумма Ф2+Ф3 в слоях С1-С9 варьирует в пределах 4.0-9.2 %, а в С10-С13 увеличивается до 13.1-20.9 %, падая в С14 до 4.9 %.

### *Серебро*

По распределению ФН серебро тяготеет к другим ПТЭ (рис. 5.6). Доминирующими являются восстанавливаемые формы: в горизонтах С1-С12 доля форм составляет 37–58 %, при переходе к обогащенным ОВ горизонтам (С13–С14) возрастает до 70–83 %. В С2 наблюдается максимальная по разрезу доля и содержание легкоокисляемых форм (33 % и 0.71 г/т соответственно), в С1, С7, С11 варьирует в пределах 9-15 %. Минимальная доля легкоокисляемых форм хоть и наблюдается в горизонтах С13-С14, но это вызвано более высоким содержанием других форм Ag.

Доля форм серебра в остаточной фракции хоть и различается в зависимости от горизонта, но в валовых концентрациях варьирует в узком диапазоне – 0.27-0.55 г/т (рис. 5.6). Тем не менее, верхние горизонты, сложенные отходами (С1-С12), характеризуются высокой долей форм в остаточной фракции – от 12 до 28 %, захороненный детритовый и почвенный горизонты минимальными – 4.4-4.9 %. В толще отходов (С1-С13) трудноокисляемые формы Ag распределены достаточно равномерно (11-19 %), в С14 наблюдается минимальная доля – 7.9 %.

Доля водорастворимых и ионообменных форм по разрезу не превышает 1 % от валовых содержаний. Количественно значимые содержания характерны для захороненного ОВ (С13 и С14). Для илистого материала отходов (С11) и захороненного детритового вещества (С13) обнаружены достаточно высокие содержания кислоторастворимых форм, 0.18 г/т и 0.07 г/т соответственно (рис. 5.6).

### *Золото*

Несмотря на гораздо более низкие валовые содержания элемента по разрезу по сравнению с колонками из Урского хвостохранилища, золото в отходах обогащения Комсомольского хвостохранилища характеризуется более высокой мобильностью (рис. 5.6). Так, доля водорастворимых форм варьирует в пределах 2.8-8.5 % в горизонтах С1-С12 и закономерно уменьшается в горизонтах С13-С14 до 2.3-2.4 %. Количественно, разумеется, содержания

водорастворимых форм в обогащенных ОВ горизонтах выше, чем в отходах. В горизонтах песчаного и илистого материала высока доля ионообменных (4.1 % в С7 и 2.8 % в С11) и кислоторастворимых (4.1 % в С7 и 2.1 % в С11) форм, количественные содержания этих форм сопоставимы по всему разрезу. Необходимо отметить, что доля мобильных форм в горизонте С7 в сумме достигает 16.7 % от валового.

По распределению золота по фракциям ступенчатого выщелачивания в разрезе можно выделить четыре разных участка, которые соответствуют основным типам вещества: верхние горизонты (С1, С2) с новообразованным почвенным слоем и растительными остатками, песчаный материал отходов (С7), песчано-илистый материал отходов (С11) и захороненный детритовый и почвенный горизонты (С13, С14).

Верхние горизонты характеризуется низкой долей мобильных форм. Здесь преобладают трудноокисляемые и остаточные формы (26 % и 49 % в С1, 32 % и 38.5 % в С2, соответственно). В горизонте С7 золото практически равномерно распределяется по фракциям: 16.7 % мобильных, 20.5 % легкоокисляемых, 24.4 % восстанавливаемых, 23.1 % трудноокисляемых, 15.1 % остаточных форм. В горизонте С11 резко доминируют трудноокисляемые форм – 69 %, небольшие доли восстанавливаемых и мобильных форм – 16 % и 8.3 %, соответственно. С13 и С14 имеют одинаковое распределение и содержание мобильных, легкоокисляемых и трудноокисляемых форм, однако, в С13 больше остаточных форм, в С14 – восстанавливаемых.

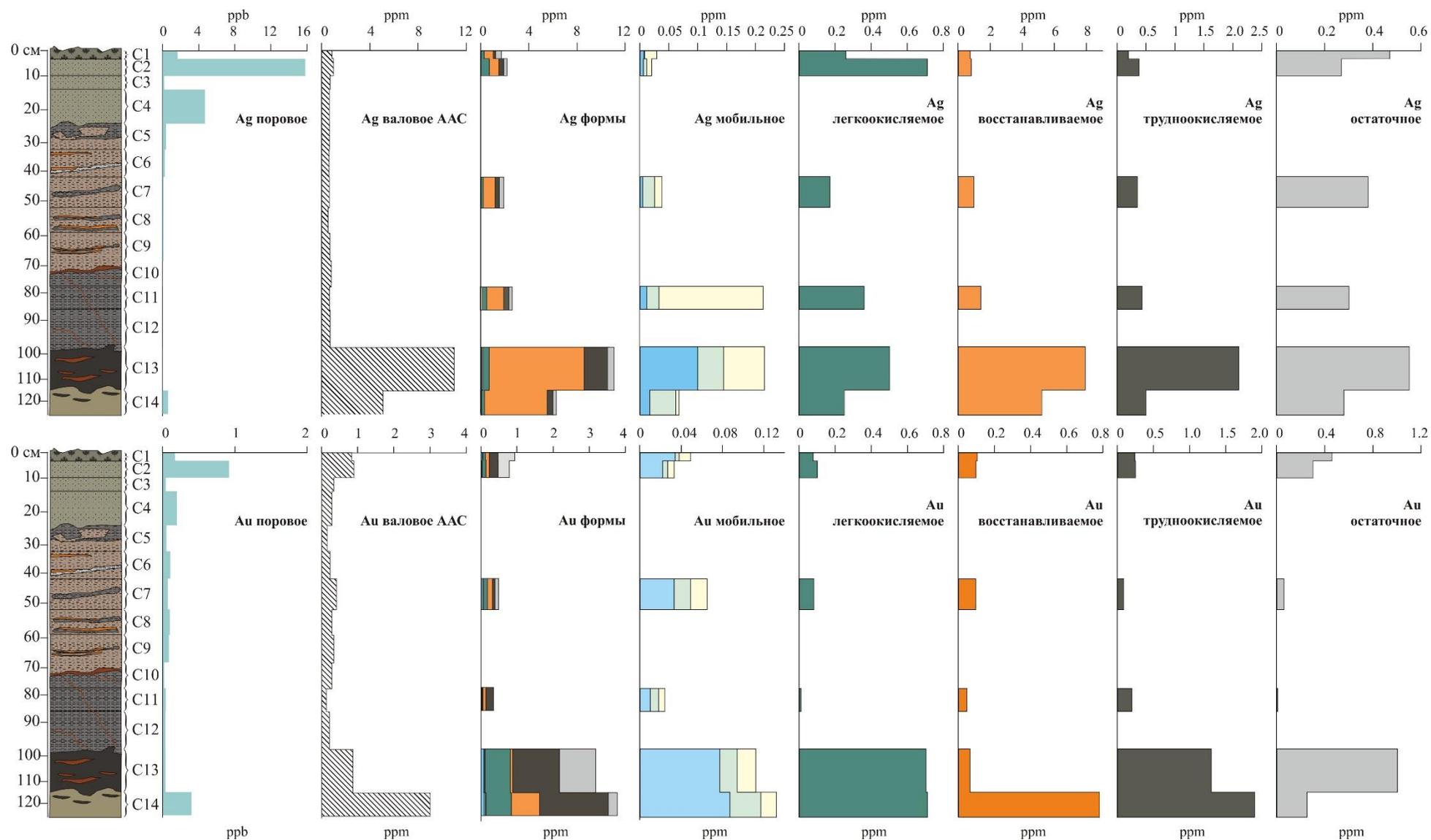


Рисунок 5.6. Формы нахождения золота и серебра в Р1:Ф1 – водорастворимая фракция, Ф2 – ионообменная фракция, Ф3 – кислоторастворимая фракция, Ф4 – легкоокисляемая фракция, Ф5 – восстанавливаемая фракция, Ф6 – трудноокисляемая фракция, Ф7 – остаточная фракция.

Таблица 5.3. Содержания элементов (в г/т) в водорастворимой (Ф1), ионообменной (Ф2), кислоторастворимой (Ф3), легкоокисляемой (Ф4), восстанавливаемой (Ф5) и трудноокисляемой (Ф6) фракциях в Р1.

	Ф1	Ф2	Ф3	Ф4	Ф5	Ф6	Ф1	Ф2	Ф3	Ф4	Ф5	Ф6
Слой	Na						Mg					
C1	43	12	13	<	430	390	46	70	300	300	4600	6050
C2	7,4	4,7	7,5	<	270	400	24	23	130	750	3100	6100
C3	26	11	11	<	310	410	65	110	300	540	4100	6300
C4	12	6,6	7,2	<	410	320	39	59	180	580	4000	6200
C5	9,2	5,4	10	<	310	180	44	61	160	1250	3100	5800
C6	6,5	8,0	9,3	<	330	240	39	77	140	490	3800	6700
C7	13	8,8	8,9	<	340	290	62	99	240	590	3900	6700
C8	15	23	7,8	<	340	220	92	100	220	540	3900	6500
C9	5,2	7,3	7,4	<	310	240	62	69	190	930	3400	6400
C10	9,9	12	7,8	<	300	340	63	86	240	1250	3700	6600
C11	29	16	11	<	390	530	85	130	440	730	5200	7050
C12	22	12	15	<	390	530	100	100	440	880	5500	7550
<b>C13</b>	<b>61</b>	<b>15</b>	<b>14</b>	<	<b>480</b>	<b>570</b>	<b>250</b>	<b>110</b>	<b>490</b>	<b>710</b>	<b>5600</b>	<b>7100</b>
<b>C14</b>	<b>59</b>	<b>10</b>	<b>4,0</b>	<	<b>600</b>	<b>195</b>	<b>385</b>	<b>310</b>	<b>180</b>	<	<b>3050</b>	<b>4800</b>
	K						Ca					
C1	110	83	35	55	210	1300	810	8500	8700	250	3800	2700
C2	40	29	15	29	72	930	590	4500	18200	1800	3300	3700
C3	140	140	39	63	160	2200	1200	13700	15300	360	3700	2400
C4	79	73	24	40	140	1500	810	10600	17400	740	4400	3300
C5	34	27	12	58	69	860	770	7000	19800	3200	2700	4400
C6	34	29	11	29	91	1050	1000	9600	19600	910	3000	2800
C7	55	43	14	37	110	1400	1500	11800	17300	760	3800	2400
C8	62	74	14	24	110	1300	2700	9300	18100	760	4000	2600
C9	37	22	6.4	29	68	1000	3000	8100	18400	2100	3300	2800
C10	53	35	8.9	36	80	1400	1600	10800	18100	2900	3400	2400
C11	130	120	27	46	190	1900	1300	15500	18400	840	4600	2100
C12	120	90	35	51	170	1800	1900	14500	19900	1300	5000	2200
<b>C13</b>	<b>320</b>	<b>180</b>	<b>60</b>	<b>67</b>	<b>250</b>	<b>1950</b>	<b>6100</b>	<b>11200</b>	<b>12400</b>	<b>1300</b>	<b>4500</b>	<b>2200</b>
<b>C14</b>	<b>80</b>	<b>88</b>	<b>12</b>	<	<b>190</b>	<b>1000</b>	<b>2800</b>	<b>3800</b>	<b>760</b>	<	<b>2200</b>	<b>1200</b>

	Φ1	Φ2	Φ3	Φ4	Φ5	Φ6	Φ1	Φ2	Φ3	Φ4	Φ5	Φ6
	Al						Mn					
C1	25	25	160	9,7	6500	8600	2,6	150	370	5,8	270	170
C2	16	2,4	48	4,6	3350	8200	1,6	73	330	41	230	170
C3	17	34	210	55	5200	10400	1,4	240	450	22	230	160
C4	24	6,5	100	6,5	5500	9400	2,2	190	410	31	270	165
C5	29	31	51	190	4200	7800	2,4	130	490	135	200	140
C6	5,6	49	68	91	4800	9000	0,5	150	440	49	240	170
C7	8,5	57	100	93	4650	9100	0,8	180	400	33	250	170
C8	3,8	130	120	41	4400	8100	1,0	150	410	23	280	150
C9	7,0	58	59	61	3800	7900	1,0	120	380	53	220	150
C10	17	54	85	35	4400	8600	3,5	190	400	120	230	160
C11	39	65	160	22	6200	10500	2,9	240	420	21	340	180
C12	25	14	220	18	6500	11400	2,6	190	400	30	360	190
<b>C13</b>	<b>14</b>	<b>50</b>	<b>360</b>	<b>&lt;</b>	<b>7200</b>	<b>11300</b>	<b>30</b>	<b>170</b>	<b>320</b>	<b>52</b>	<b>330</b>	<b>200</b>
<b>C14</b>	<b>38</b>	<b>16</b>	<b>80</b>	<b>36</b>	<b>5600</b>	<b>8300</b>	<b>28</b>	<b>42</b>	<b>20</b>	<b>&lt;</b>	<b>110</b>	<b>110</b>
	Fe						As					
C1	57	95	870	50	29200	18700	2,3	1,4	11	23	650	1100
C2	41	13	490	75	22200	18300	2,7	<	9,1	13	360	1100
C3	38	110	1150	170	25300	18800	2,4	5,3	33	60	540	360
C4	58	25	720	41	27900	19500	3,7	<	18	33	500	630
C5	100	150	510	1300	28300	17000	6,1	13	37	47	940	1100
C6	23	200	440	510	25700	18600	1,1	7,2	18	30	610	460
C7	26	270	680	510	26700	18700	2,0	16	33	41	900	400
C8	8,5	250	700	230	25000	17000	1,6	12	33	26	780	510
C9	27	300	590	580	24800	17100	3,9	30	57	35	900	490
C10	43	190	820	220	24600	18000	1,0	1,5	7,3	8,0	440	820
C11	89	180	1400	88	26200	20200	0,3	0,9	7,1	20	300	670
C12	63	85	1850	57	27500	23600	0,9	<	16	16	300	680
<b>C13</b>	<b>34</b>	<b>150</b>	<b>2050</b>	<b>&lt;</b>	<b>27300</b>	<b>21000</b>	<b>1,2</b>	<b>3,2</b>	<b>25</b>	<b>14</b>	<b>330</b>	<b>790</b>
<b>C14</b>	<b>80</b>	<b>30</b>	<b>41</b>	<b>42</b>	<b>14900</b>	<b>14000</b>	<b>1,7</b>	<b>&lt;</b>	<b>&lt;</b>	<b>13</b>	<b>63</b>	<b>61</b>
	Cu						Zn					
C1	<	1,5	9,0	<	34	2,6	<	9,3	53	1,6	350	56
C2	<	2,5	13	3,4	39	4,7	<	7,9	47	8,2	260	69
C3	0,6	1,1	6,9	<	31	2,2	<	17	85	9,4	210	44

	Φ1	Φ2	Φ3	Φ4	Φ5	Φ6	Φ1	Φ2	Φ3	Φ4	Φ5	Φ6
C4	1,5	1,2	6,2	6,3	28	3,3	1,2	11	45	12	290	53
C5	2,9	1,1	4,9	4,5	32	2,8	0,9	10	32	34	170	30
C6	<	1,5	5,7	1,4	28	<	<	9,5	25	7,2	155	32
C7	<	2,2	7,8	1,0	30	<	<	11	37	9,9	250	41
C8	<	1,6	5,5	1,9	23	<	<	7,9	32	5,7	235	46
C9	<	16	5,7	0,9	23	<	<	16	25	15	260	52
C10	<	<	7,6	1,1	26	<	<	6,3	21	42	290	39
C11	0,6	<	4,8	<	31	2,2	<	5,3	29	4,2	330	52
C12	0,6	2,1	4,2	<	44	3,2	<	9,3	34	11	470	81
<b>C13</b>	<b>5,2</b>	<b>160</b>	<b>380</b>	<b>44</b>	<b>1200</b>	<b>35</b>	<b>7,9</b>	<b>140</b>	<b>665</b>	<b>110</b>	<b>1200</b>	<b>170</b>
<b>C14</b>	<b>12</b>	<b>42</b>	<b>140</b>	<b>3,0</b>	<b>640</b>	<b>37</b>	<b>57</b>	<b>170</b>	<b>160</b>	<b>1,0</b>	<b>850</b>	<b>110</b>
	Sb						Pb					
C1	5,5	4,7	21	20	190	24	0,7	2,5	31	<	250	6,3
C2	7,7	2,4	25	16	160	27	0,7	4,1	39	<	120	4,9
C3	11	10	38	42	170	23	0,8	4,7	87	2,8	230	12
C4	12	5,3	25	26	200	19	1,1	1,3	30	<	170	6,7
C5	6,7	6,4	12	14	130	12	1,6	2,5	16	6,0	110	4,8
C6	2,1	2,4	3,7	10	63	5,8	<	1,0	7,6	2,1	77	4,2
C7	4,9	9,4	13	22	150	17	0,2	3,6	23	4,5	160	7,3
C8	5,2	10	16,5	20	180	25	<	4,3	32	1,4	165	6,7
C9	5,7	14	16	19	150	20	0,4	7,5	34	5,6	140	5,9
C10	11	13	38	12	130	16	1,2	9,3	59	1,7	140	4,4
C11	12	11	53	44	140	17	1,3	6,7	80	<	170	6,4
C12	30	27	140	69	190	33	1,3	19	180	<	245	9,9
<b>C13</b>	<b>115</b>	<b>77</b>	<b>400</b>	<b>260</b>	<b>720</b>	<b>140</b>	<b>0,7</b>	<b>21</b>	<b>230</b>	<b>&lt;</b>	<b>340</b>	<b>14</b>
<b>C14</b>	<b>210</b>	<b>64</b>	<b>140</b>	<b>1000</b>	<b>1200</b>	<b>380</b>	<b>0,2</b>	<b>&lt;</b>	<b>2,0</b>	<b>&lt;</b>	<b>29</b>	<b>1,8</b>

Примечание: < - ниже пределов обнаружения, жирным выделен подстилающие детритовый и почвенный горизонты.

## 5.4 Обобщение результатов ступенчатого выщелачивания

В Колонке 2 (К2) доля водорастворимых форм большинства элементов (Al, Fe, K, Cu, As, Se, Hg, Pb) в слоях отходов составляет менее 5 % от общего содержания. Наиболее существенная доля водорастворимых форм в колонке установлена для Ca, Zn, Mg, Na. Самые высокие содержания зафиксированы либо в поверхностных слоях (С-1,2), либо органических прослоях (С7, С14-15). В прослоях торфяного вещества наблюдается увеличение содержания водорастворимых форм тех элементов, которые хорошо мигрируют в кислых сульфатных растворах (Al, Fe, K, Ca, Mg, Zn, As), и что особенно существенно – ПТЭ (Zn, As) и также БМ (Au).

Доля легкоокисляемых форм основных породообразующих элементов Al, Fe, Na, K, Ca, Mg мала, причем максимальные значения соответствуют слоям, сложенным преимущественно торфяным веществом. Наибольший интерес представляют Zn, Cu, Se, Hg, которые формируют новообразованные сульфиды и селениды, и выщелачиваются в легкоокисляемую фракцию. Следовательно, не только сульфиды меди разлагаются 30 %  $H_2O_2$ , как было показано ранее [Dold, Fontbote, 2002; Dold, 2003], но и новообразованные сульфиды Zn, Hg, и селениды Hg.

Восстанавливаемая фракция резко доминирует у Fe, Pb и As, значительную долю от общего содержания составляет у Al и Mg, Cu и Ag. В материале колонки очень распространены соединения Fe(III) (гётит, минералы группы ярозита и т.д.) и набор элементов, связанных с восстанавливаемой фракции фактически отражает состав этих соединений и характерных для них примесных элементов.

В остаточной фракции ожидаемо содержится большая часть основных породообразующих элементов (Al, Fe, Na, K, Ca, Mg). Поскольку используемая методика не предполагала извлечение исходных сульфидов, значительная доля в остаточной фракции содержится Fe, As, Pb, Ag – элементов характерных для сульфидов.

В Колонке 1 (К1) высокая доля ( $\geq 5$  %) водорастворимых форм характерна также для Ca, Cu, Fe, Mg, Na, Pb, Zn (табл. 5.1). Содержание водорастворимых соединений различных элементов, в том числе ПТЭ и БМ в К1 выше, что логично из-за более кислых условий среды и присутствия исходных окисляющихся сульфидов. Наблюдается уменьшение доли водорастворимых форм с глубиной, что совершенно согласуется с увеличением pH и уменьшением Eh водных вытяжек (глава 4, пункт 4.2). В суглинке на контакте с отходами (С4 – С6), наблюдается существенное увеличение доли водорастворимых форм Cu (11-13 %), Fe (6.6-8.1 %), Pb (5.4-9.5 %), Zn (30-35.5 %).

Преимущественно легкоокисляемыми формами по всей длине разреза представлены Cu, Se, Hg, тогда как Zn наряду с As и Ag, а также с Na, Mg, Ca, Al и Fe, имеют существенную долю

легкоокисляемых форм лишь в горизонтах, где органическое вещество перемешано с отходами (рис. 5.1, 5.2: C1 – C4); в нижележащем суглинке доля легкоокисляемых форм данных элементов незначительна (табл. 5.1). Доля форм К и Рb крайне незначительна (до 1 %). В подстилающем суглинке резко увеличивается содержание легкоокисляемой формы золота – до 5 г/т.

В восстанавливаемую фракцию также извлекаются различные соединения Fe (14-54 %) и Al (0.3-14 %), содержащие в качестве примесей Рb (41-91 %), As (15-72 %), Ag (59-100 %), Mg (1-21 %), Cu (17-61 %), Zn (15-42 %), Se (до 14 %), Hg (до 82 %). В суглинке увеличивается содержание и восстанавливаемой фракции золота до 1 г/т.

Граница между отходами, перемешанными с органическими остатками, и захороненным суглинком в К1 не проявлена изменением рН-Eh, но характеризуется скачкообразным изменением форм нахождения Fe и As – в верхней части резко преобладают легкоокисляемые формы элементов, ниже – восстанавливаемые. Резкое увеличение содержания восстанавливаемой фракции Na и К происходит в слое С-7, при рН 3 и Eh 500 mV. В захороненном суглинке резко снижается содержание водорастворимых форм золота и серебра и резко увеличивается содержание легкоокисляемой и восстанавливаемой фракций золота.

*Разрез (P1)* из Комсомольского хвостохранилища характеризуется крайне малой долей водорастворимых форм как породообразующих, так и потенциально токсичных элементов в отходах (менее 1 % от валовых содержаний в C1-C12), за исключением Sb и Ca, для которых обнаружены до 3.8 % и 6.6 % водорастворимых форм соответственно. В подстилающем детритовом и почвенном горизонтах (C13-C14) увеличивается доля водорастворимых форм Mg, Ca, Mn, Cu, Zn, Sb, в то время как для Na, Al, K, Fe, As, Рb такой закономерности не наблюдается.

Ионообменные и кислоторастворимые формы в контексте изучения ФН элементов в P1 необходимо рассматривать вместе, так как последние частично растворяются при извлечении Ф2. Поэтому, первых форм существенно меньше, чем вторых. В составе отходов присутствуют карбонаты (преимущественно кальцит и анкерит), их содержание достигает до 10 масс. % в песчаном и илистом материале [Лазарева, 2003]. Связи с этим ионообменные и кислоторастворимые формы элементов обнаруживаются преимущественно в той части разреза, в которой присутствует материал отходов – C1-C13. В C14 доля и содержание этих форм падают на порядок, зачастую приводя к превалированию ионообменных форм, например, Zn, Mn, Mg, Ca, над кислоторастворимыми. Существенной долей этих форм характеризуются все элементы, кроме Na, Al, K.

Легкоокисляемых форм в разрезе значительно меньше, чем в колонках из Урского хвостохранилища, и их высокие содержания наблюдаются в горизонтах, обогащенных ОВ (C13, C14), где доля, например, Sb достигает 24.1 %, Zn – 4.8 %, Cu – 2.4 %, Au – 22.0 %. В толще отходов (C1-C12) легкоокисляемые формы элементов занимают подчиненное положение: либо

их содержание крайне мало, либо связано с доизвлечением кислоторастворимых форм элементов (Mg, Ca, Mn).

Различные вторичные минералы Fe обнаружены в материале отходов Комсомольского хвостохранилища. На раннем этапе эти минералы образуются в виде кайм замещения по железистым сульфидам и представляют собой ассоциацию вторичных сульфатов и гидроксидов железа [Лазарева, 2003]. Эти минералы могут содержать широкий спектр элементов-примесей, поэтому в восстанавливаемой фракции присутствуют как породообразующие элементы – Mn (16.2-26.6 %), Mg (24.0-34.7 %), Ca (6.1-12.9 %), Al (4.6-8.3 %), так и ПТЭ – As (24.2-64.4 %), Cu (50.4-81.3 %), Zn (52.1-76.9 %), Sb (23.8-51.6 %), Pb (53.8-86.1 %). Доля Au в данной фракции варьирует в широких пределах в зависимости от горизонта (от 2 до 24 %).

В трудноокисляемую фракцию преимущественно выщелачиваются элементы, входящие в состав первичных сульфидов, сохранившихся в отходах Комсомольского хвостохранилища: Fe (31.6-39.2 %), As (28.6-73.8 %), Cu (до 7.5 %), Zn (7.4-17.2 %), Pb (2.0-4.6 %), Ag (7.9-19 %). Небольшая доля сурьмы в этой фракции вызвано частичным растворением её форм, извлекаемых с остаточную фракцию. Кроме того, на данной ступени происходит частичное растворение алюмосиликатов, что подтверждается достаточно высокой долей трудноокисляемых форм породообразующих элементов. Трудноокисляемое Au – одно из основных форм нахождения золота в разрезе и составляет от 23 до 69 % от валовых содержаний по разрезу.

Помимо породообразующих элементов (Na, K, Al, Mg, Ca, Mn, Fe), в остаточную фракцию выщелачивается значительная доля сурьмы, что позволяет утверждать, что основные минералы и фазы Sb извлекаются на данной ступени. Ввиду того, что разрез изучался с добавлением трудноокисляемой фракции, доля золота в остаточной фракции существенно меньше, чем в колонках из Урского хвостохранилища.

## Глава 6. Модельные эксперименты

### 6.1 Эксперименты с использованием модельных веществ и их смесей

#### *Крупное самородное золото*

Крупное самородное золото выщелачивается преимущественно в остаточную фракцию (до 90 %), до 10 % выщелачивается в трудноокисляемую фракцию, до 1 % в легкоокисляемую фракцию (см. рис. 6.1a). Доля самородного золота, выщелачиваемого в других фракциях (водорастворимой, ионообменной, кислоторастворимой, восстанавливаемой) крайне мала, небольшие содержания, обнаруживаемые в этих фракциях, видимо, связаны с переносом взвеси при декантации.

#### *Наноразмерное самородное золото*

Наноразмерное золото, которое находится на поверхности углеродного катализатора, разбавленного кварцем, выщелачивается преимущественно в трудноокисляемую фракцию (до 71 %, см. рис. 6.1b). Незначительная доля элемента (до 5 %) выщелачивается в легкоокисляемую фракцию, еще меньше (до 2.4 %) – в остаточную. Доля водорастворимых, ионообменных и кислоторастворимых форм крайне мала (менее 1 % суммарно). Высока доля Au, выщелачиваемого в восстанавливаемой фракции (до 21 %). Это объясняется тем, что синтез наночастиц золота происходит из водного раствора тетрахлороаурата водорода  $\text{HAuCl}_4$  при  $\text{pH}=2.5$ , в результате чего некоторая доля элемента адсорбируется на углеродный носитель в виде сложных  $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$  комплексов [Simakova et al., 2010]. Десорбция этих комплексов в восстанавливаемую фракцию вызвана более низким  $\text{pH}$  реагента и наличием хлорид-ионов.

В смеси веществ наноразмерное золото (смесь 1, табл. 3.3, рис. 6.1c) выщелачивается по-другому, чем в модельном веществе (рис. 6.1b): в смеси увеличивается доля и содержание кислоторастворимых форм, значительно падает доля/содержание восстанавливаемых, трудноокисляемых и остаточных форм. Содержания легкоокисляемых форм, при этом, количественно не меняются: 0.71 г/т в модельном веществе (рис. 6.1b), 0.78 г/т в смеси веществ (рис. 6.1c).

#### *«Невидимое» золото в пирите*

Золото в пирите (рис. 6.1d) выщелачивается преимущественно в трудноокисляемую фракцию (до 95 %), небольшая часть остается в остаточной фракции (до 3 %). Доля форм во фракциях Ф1-Ф5 крайне мала в этом модельном веществе. В смеси веществ (смесь 2, табл. 3.3, рис. 6.1e) содержания форм Au во фракциях Ф1-Ф5 количественно не меняются относительно модельного вещества (рис. 6.1d), в трудноокисляемой фракции падают соответственно коэффициенту разбавления.

### *Au-содержащие гуминовые кислоты*

Золото, соосажденное с гуминовыми кислотами (рис. 6.1f), полностью выщелачивается из модельного вещества в легкоокисляемую фракцию вместе с органическим веществом (79 %). Суммарная доля мобильных форм золота достаточно высока (19.5 %).

В смеси веществ (смесь 3, табл. 3.3, рис. 6.1g) с уменьшением валового содержания золота содержание мобильных форм (Ф1-Ф3) сохраняется на прежнем уровне, как и в модельном веществе (рис. 6.1f). Содержание золота в легкоокисляемой фракции уменьшается в смеси веществ согласно коэффициенту разбавления.

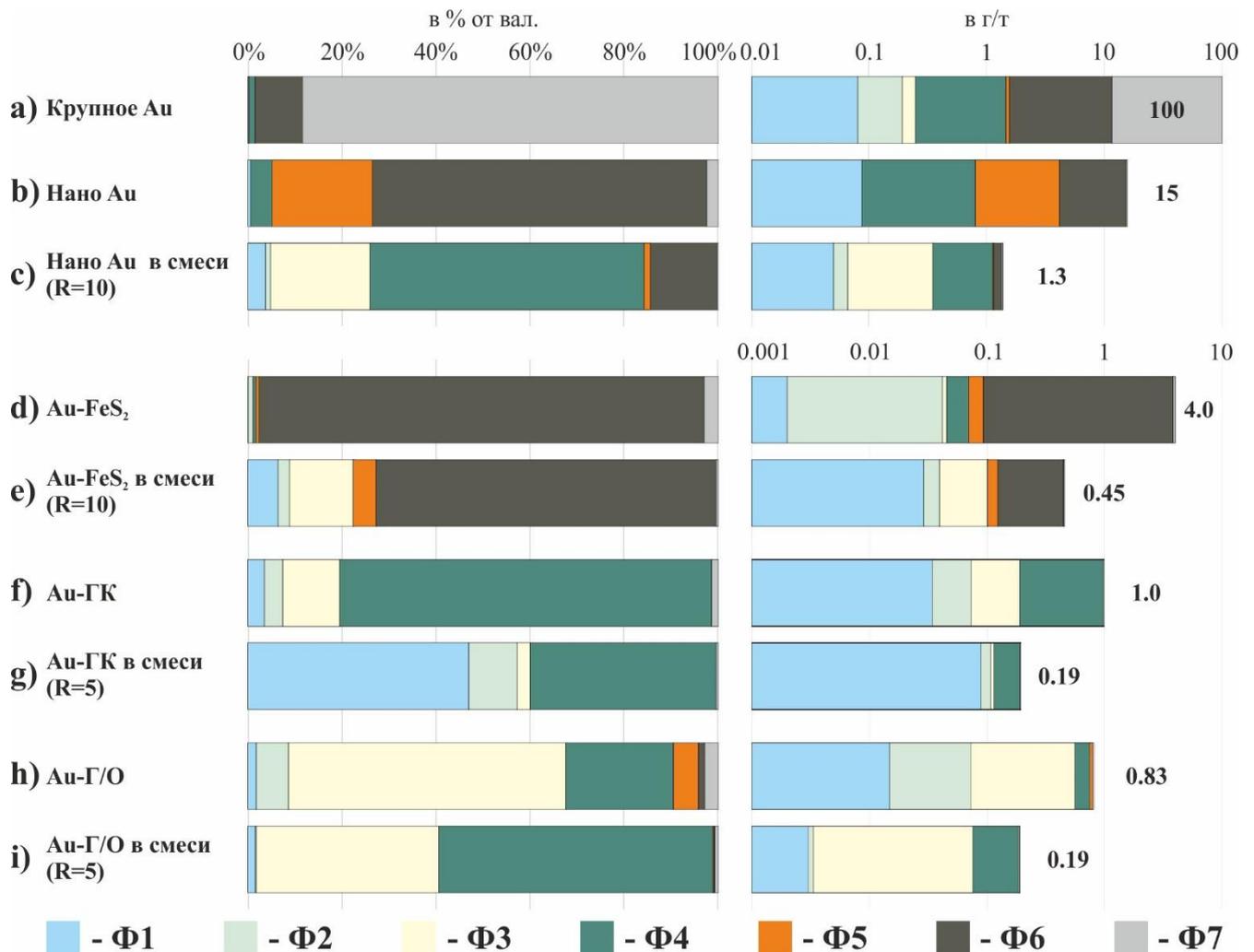


Рисунок 6.1. Распределение золота в модельных веществах и в их смесях по фракциям ступенчатого выщелачивания: Ф1 – водорастворимая фракция, Ф2 – ионообменная фракция, Ф3 – кислоторастворимая фракция, Ф4 – легкоокисляемая фракция, Ф5 – восстанавливаемая фракция, Ф6 – трудноокисляемая фракция, Ф7 – остаточная фракция.

### *Au-содержащие оксиды/гидроксиды Fe(III)*

Золото, соосажденное с оксидами/гидроксидами Fe(III) (рис. 6.1h), находится преимущественно в виде мобильных форм, доля которых составляет 1.8 % для водорастворимых, 7.0 % – ионообменных, 58.9 % – кислоторастворимых форм. Непосредственно в

восстанавливаемую фракцию, в которой растворяются различные соединения Fe(III) [Dold, Fontbote, 2002], выщелачивается незначительная доля золота (5.3 %); существенна доля в легкоокисляемой фракции – 22.8 %. В остаточной фракции выщелачивается 2.9 % золота.

В смеси веществ (смесь 4, табл. 3.3, рис. 6.1i) значительно увеличивается доля легкоокисляемых форм и уменьшается доля мобильных по сравнению с модельным веществом (рис. 6.1h).

## 6.2 Руды Ново-Урского месторождения и отходы их обогащения

### *Первичные руды Ново-Урского месторождения и отходы их обогащения*

Распределения золота и серебра по фракциям ступенчатого выщелачивания из первичных руд Ново-Урского месторождения имеют схожие черты. Золото (см. рис. 6.2) преимущественно извлекается в трудноокисляемую фракцию (от 82 до 96 %), небольшая часть в легкоокисляемую фракцию (от 1 до 7 %). В зависимости от степени окисленности образцов меняется доля восстанавливаемых форм золота (ниже пределов обнаружения в массивных колчеданных рудах до 12 % в отходах). Для отходов наблюдается незначительные доли кислоторастворимых (>1 %) и остаточных форм (3 %). В целом для руд значительных содержаний мобильных и остаточных форм золота не наблюдается.

Серебро (см. рис. 6.2) преимущественно в восстанавливаемой фракции (от 62 до 84 % от общ.), в легкоокисляемой, трудноокисляемой и остаточной фракциях распределено крайне неравномерно в зависимости от образца. Также наблюдается крайне низкая доля мобильных форм серебра.

### *Руды зоны окисления Ново-Урского месторождения и отходы их обогащения*

В рудах зоны окисления Ново-Урского месторождения и отходах их обогащения распределения элементов по фракциям выщелачивания также имеют схожие черты, но уже существенно отличаются от распределения в первичных рудах. Для золота (см. рис. 6.3) наблюдается увеличение легкоокисляемых (до 43 %), восстанавливаемых (до 11 %) и остаточных (до 7 %) форм, хотя доминирующими всё также являются трудноокисляемые (от 48 до 84 %). Доля мобильных форм для руд крайне незначительна, для отходов составляет порядка 3 %.

В рудах зоны окисления и отходах увеличивается доля серебра (см. рис. 6.3) в остаточной фракции. Для образца с ураганными содержаниями серебра наблюдается существенно отличающееся распределение форм по фракциям выщелачивания: доминируют остаточные формы (74 %), доля восстанавливаемых – 20.5 %, трудноокисляемых – 2.5 %, легкоокисляемых – менее 1 %, мобильных – менее 2 %. Образцы, которые характеризуются умеренными содержаниями серебра, также имеют схожее распределение серебра по фракциям. Доминирующими являются восстанавливаемые формы серебра – от 47 до 82 %, доля

трудноокисляемых форм – от 9 до 16.5 %, остаточных – 4.4-31 %. Легкоокисляемые формы существенны в отходах – 7 %. Стоит отметить, что для землистых агрегатов гидроксидов железа наблюдается существенная доля мобильных форм серебра при его умеренных валовых содержаниях.

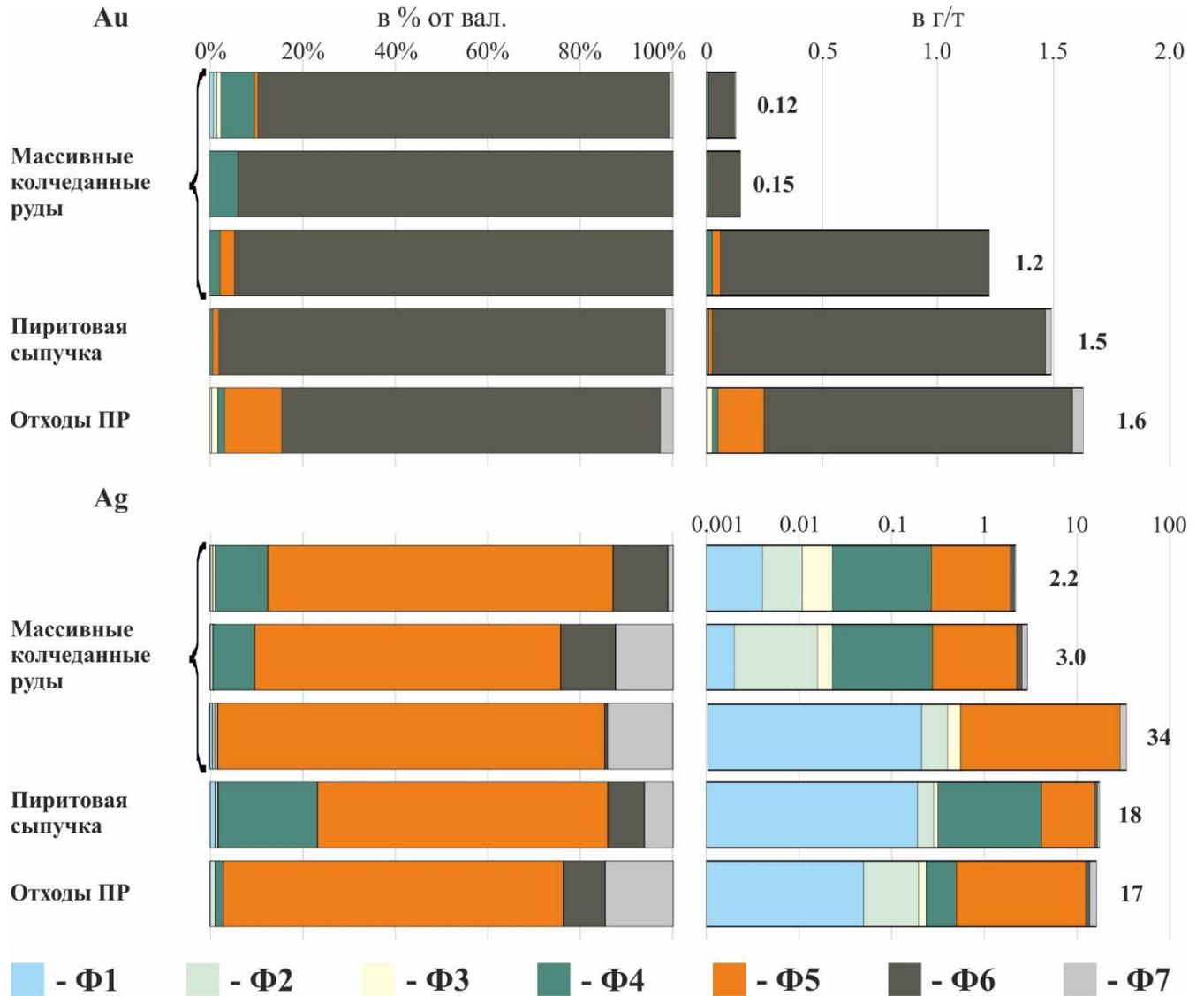


Рисунок 6.2. Распределение золота и серебра в первичных рудах Ново-Урского месторождения и отходах их обогащения по фракциям ступенчатого выщелачивания: Ф1 – водорастворимая фракция, Ф2 – ионообменная фракция, Ф3 – кислоторастворимая фракция, Ф4 – легкоокисляемая фракция, Ф5 – восстанавливаемая фракция, Ф6 – трудноокисляемая фракция, Ф7 – остаточная фракция.

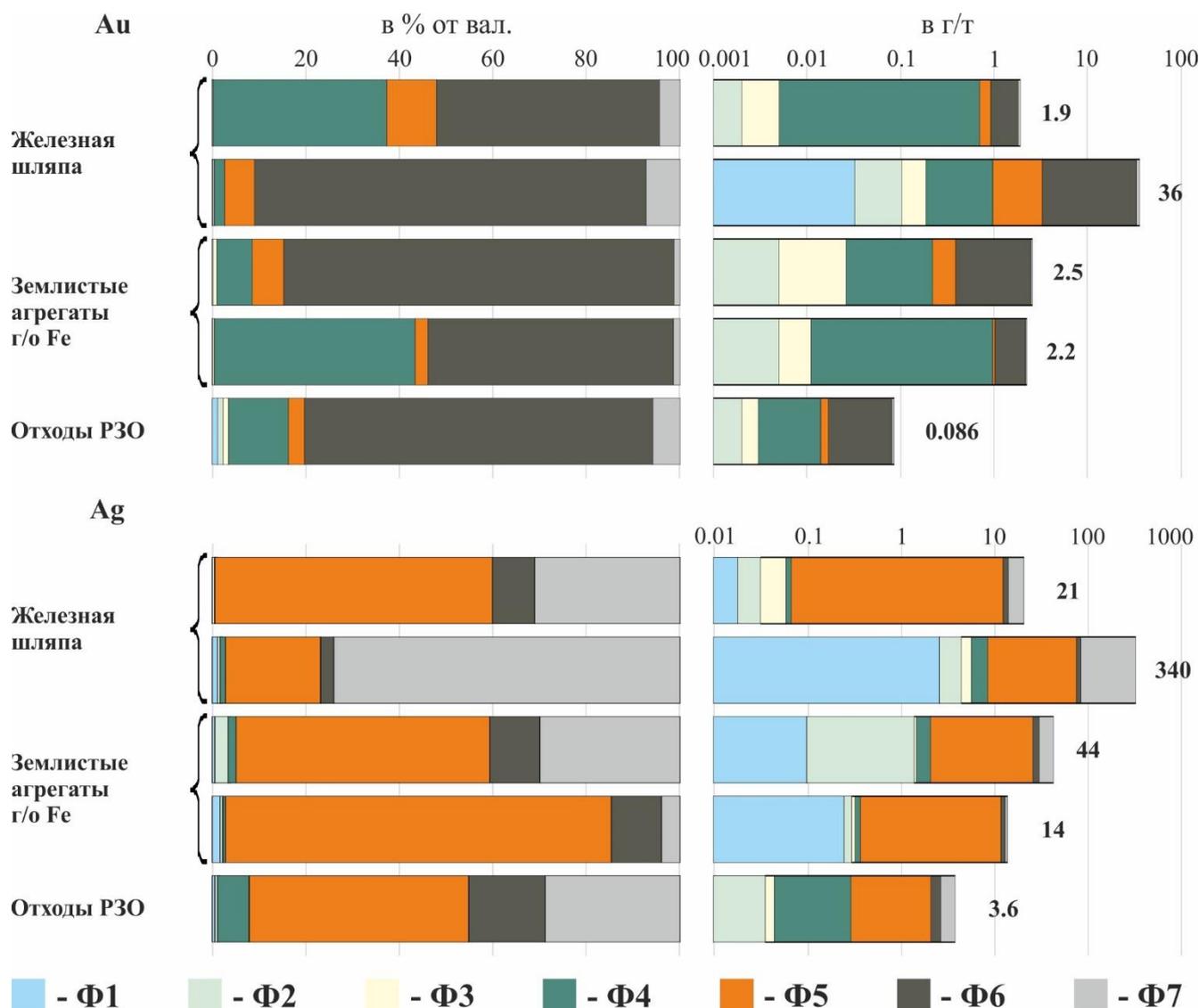


Рисунок 6.3. Распределение Au и Ag в рудах зоны окисления Ново-Урского месторождения и отходах их обогащения по фракциям ступенчатого выщелачивания: Ф1 – водорастворимая фракция, Ф2 – ионообменная фракция, Ф3 – кислоторастворимая фракция, Ф4 – легкоокисляемая фракция, Ф5 – восстанавливаемая фракция, Ф6 – трудноокисляемая фракция, Ф7 – остаточная фракция.

### 6.3 Обобщение результатов модельных экспериментов

Результаты модельных экспериментов позволили установить некоторые особенности и закономерности поведения *золота* при ступенчатом выщелачивании образцов, содержащих сульфиды и ОВ.

Как показывают эксперименты, поведение самородного золота при ступенчатом выщелачивании зависит от размеров частиц Au и его валовых содержаний в образце. Крупное золото частично извлекается в трудноокисляемую, полностью в остаточную. Наноразмерное частично извлекается в легкоокисляемую фракцию и практически полностью в трудноизвлекаемую. Поскольку синтез наночастиц золота происходит из водного раствора тетрахлороаурата водорода  $\text{HAuCl}_4$  при  $\text{pH}=2.5$ , некоторая доля элемента адсорбируется на

углеродный носитель в виде сложных  $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$  комплексов [Simakova et al., 2010]. Эти комплексы полностью десорбируются в кислых условиях восстанавливаемой фракции из-за более низкого pH реагента (pH~2) и наличия хлорид-ионов.

Золото в пирите селективно извлекается в трудноокисляемую фракцию и, согласно данным [Тагиров и др., 2015], оно находится в матрице пирита в виде наночастиц сульфида золота(I) –  $\text{Au}_2\text{S}$ . Данная форма золота, как и другие первичные сульфиды, полностью растворяется в присутствии сильных окислителей [Dold, Fontbote, 2002]; влияния других веществ на характер выщелачивания не выявлено.

При соосаждении комплексов Au(III) с оксидами/гидроксидами Fe(III) происходит специфическая внутрисферная сорбция комплексов элемента на поверхность минерала [Machesky et al., 1991; Greffie et al., 1996; Ran et al., 2002]. При извлечении водорастворимой, ионообменной и кислоторастворимой фракций происходит десорбция этих комплексов. В наших экспериментах восстановление золота до  $\text{Au}^0$  и образование самородных частиц затруднено из-за отсутствия восстановителей в системе ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , органическое вещество) [Greffie et al., 1996; Ran et al., 2002]. Однако, высокая доля легкоокисляемых форм Au в оксидах/гидроксидах Fe(III) свидетельствует об образовании наноразмерных частиц золота, скорее всего, за счет фотовосстановления [Ran et al., 2002]. В смеси веществ существенное влияние оказывают гуминовые кислоты, которые частично сорбируют комплексы золота, извлеченные во фракциях Ф1-Ф3.

Известно, что взаимодействие водных комплексов Au(III) с гуминовыми кислотами также идет по механизму специфической внутрисферной сорбции и сопровождается восстановлением Au с образованием самородных частиц за счет окисления органического вещества [Ran et al., 2002; Radomska et al., 2015], что затрудняет определение доли золота, непосредственно сорбированного органическим веществом. Другие вещества не оказывают существенного влияния на распределение Au, связанного с органическим веществом, по фракциям ступенчатого выщелачивания.

Таким образом, при ступенчатом выщелачивании наблюдается совместное извлечение нескольких форм золота в одной фракции. Например, в легкоокисляемую фракцию совместно с золотом, связанным с органическим веществом, извлекается частично наноразмерное самородное Au; в восстанавливаемую – золото, связанное с соединениями Fe (III), и сорбированные на поверхности других минералов комплексы Au; в трудноокисляемую – полностью наноразмерное золото, «невидимое» золото в сульфидах и частично крупное самородное; в остаточную – крупное самородное и золото, связанное с силикатами. На данный момент для разделения, например, наноразмерного золота от золота, связанного с органическим веществом или сульфидами, необходимо проведение дальнейших исследований.

Мобильное золото, извлекаемое в водорастворимую, ионообменную и кислоторастворимую фракции, вероятнее всего, является десорбированными исходными водными комплексами золота, которые были зафиксированы на твердом веществе в неизменном виде. То есть, сорбированное золото некоторое время существует в виде исходных комплексов, способных иммобилизоваться. Тем не менее, фиксация комплексов ионного Au на поверхности минералов является достаточно прочной и полная иммобилизация возможна при существенном подкислении среды. Как показывают модельные эксперименты, увеличению мобильности золота сопутствует и частичное растворение органического вещества и оксидов/гидроксидов железа, которое приводит к высвобождению в раствор комплексообразователей, способных удерживать золото.

Отказ от использования фильтров при отделении получаемых фракций от твердого вещества неизбежно ведет к тому, что при декантации растворов незначительная часть взвеси твердого вещества может сливаться вместе с раствором. Это приводит к неконтролируемому вкладу твердого вещества в долю золота во фракциях, что особенно важно для корректной оценки доли мобильных форм.

Оценить степень повторной сорбции золота на остаточное твердое вещество крайне затруднительно, однако на основании экспериментов с применением гуминовых кислот и оксидов/гидроксидов Fe можно предположить, что в образцах, в которых отсутствует углеродистое, графитизированное вещество, процессы повторной сорбции незначительны.

Поведение форм нахождения *серебра* при ступенчатом выщелачивании также требует отдельных исследований с применением модельных веществ. Результаты экспериментов позволяют сделать предположение, что в стадии выделения восстанавливаемой фракции растворяются большая часть собственных минеральных форм Ag, за исключением тех, что обладают низкой растворимостью – галогениды серебра.

Сводная информация по формам золота, извлекаемым на каждой стадии ступенчатого выщелачивания представлена в табл. 6.1.

Таблица 6.1. Формы нахождения Au, извлекаемые в ходе ступенчатого выщелачивания.

<b>Фракции</b>	<b>Выщелачиваемые формы Au</b>
<b>Водорастворимая</b>	Мобильные формы
<b>Ионообменная</b>	
<b>Кислоторастворимая</b>	
<b>Легкоокисляемая (окисляемая-1)</b>	Au, связанное с органическим веществом, с вторичными и Су сульфидами, в незначительной степени наноразмерное

<b>Фракции</b>	<b>Выщелачиваемые формы Au</b>
<b>Восстанавливаемая</b>	Au, связанное с оксидами/гидроксидами Fe, Al, Mn Комплексы ионного Au на поверхности минералов
<b>Трудноокисляемая (окисляемая-2)</b>	Связанное с первичными сульфидами Наноразмерное В незначительной степени крупное
<b>Остаточная</b>	Связанное с силикатами Крупное самородное

## Глава 7. Обсуждение результатов

Исследование распределения валовых содержаний элементов, проведенное комплексом методов в исследованных образцах, позволили выделить некоторые закономерности накопления элементов, возникающие при взаимодействии природного органического вещества с сульфидсодержащими отходами обогащения руд. В колонках из потока рассеяния Урского хвостохранилища и в вертикальном разрезе из Комсомольского хвостохранилища установлено концентрирование ПТЭ и БМ веществом, обогащенным ОВ. При этом колонки и разрезы различаются по многим аспектам: состав отходов, гранулометрические характеристики материала, водонасыщенность, распределение и валовые содержания ПТЭ и БМ, доминирование вторичных минералов, формы нахождения Au (см. табл. 7.1), – поэтому целесообразно рассмотреть их отдельно.

Таблица 7.1 Сравнительные характеристики К1, К2 и Р1.

	<b>К1</b>	<b>К2</b>	<b>Р1</b>
<b>Тип отходов</b>	Отходы цианирования первичных руд с высоким содержанием сульфидов	Отходы цианирования руд зоны окисления с преобладанием соединений Fe(III)	Отходы цианирования руд с малым содержанием сульфидов и наличием карбонатов
<b>Гранулометрические характеристики вещества</b>	Песчаное	Илистое	Песчаное наверху, илистое внизу
<b>Органическое вещество</b>	Детритовое вещество и обогащенный ОВ суглинок	Торф осокового типа	Детритовое и почвенное ОВ
<b>Структура</b>	Отходы, перемешанные с детритовыми остатками, слагают слой обогащенным суглинком	Отход перемешаны с детритовыми остатками, выделяются два крупных слоя с торфяным веществом	Отходы подстилаются почвенным и детритовым веществом, сверху небольшой слой новообразованной почвы

	<b>K1</b>	<b>K2</b>	<b>P1</b>
<b>Источник дренажных растворов</b>	Паводковые дождевые воды	и Постоянное обводнение природным ручьём	Паводковые дождевые воды
<b>Пики ПТЭ и БМ</b>	Пики максимальных концентраций Zn, Se, Hg, Cu, Cd, Pb, Ag, Au находятся на различной глубине колонки	Zn, Se, Hg, Cu, Cd концентрируются в среднем органическом прослое. Золото одинаково накапливается в обоих органических слоях	Cu, Zn, Ag, Sb, Au концентрируются в подстилающем детритовом и почвенном горизонтах.
<b>Вторичные минералы</b>	Минералы группы ярозита, гидроксиды Fe	Сульфиды Zn, Hg, селениды Hg, минералы группы ярозита, гидроксиды Fe	Гидроксиды Fe, антимонаты Fe
<b>Формы нахождения Au</b>	Самородное наноразмерное	«Невидимое»	«Невидимое», мобильное

В целом, на перераспределение элементов в колонках из *Урского хвостохранилища* влияют физические (проницаемость дренажных вод в зависимости от гранулометрических характеристик вещества и направления стоков), химические (окислительное выщелачивание сульфидов, комплексобразование, сорбция органическим веществом и гидроксидами Fe(III)), биохимические (деятельность микроорганизмов) и минералогические (вторичное минералообразование) процессы.

Известно, что скорость миграции минерализованных вод в теле хвостохранилища зависит от проницаемости вещества, которая, в свою очередь, зависит от гранулометрических характеристик и направления движения потока [Robertson, 1994]. Согласно геофизическим данным в потоке рассеяния Урского хвостохранилища растворы двигаются как по уклону лога, так и просачиваются вглубь [Olenchenko et al., 2016]. Известно, что в песчаном материале растворы просачиваются быстрее на два порядка, чем в илистом. В горизонтально стратифицированном материале (хвостохранилища) вертикальная проницаемость может быть на порядок и более ниже, чем горизонтальная проницаемость [Robertson, 1994].

В K2 торфяное вещество перемешано с илистым слабопроницаемым материалом отходов. В данном случае следует ожидать, что основное направление просачивания в области

опробования K2 будет горизонтальное. Органические прослой среди илистого материала имеют сообщения с болотными кочками и нижележащими слоями. Следовательно, более проницаемое органическое вещество является основным каналом для транспорта дренажных растворов с поверхности. Несмотря на то, что дренажные растворы хорошо достигают обоих органических слоёв в K2, элементы накапливаются в них неодинаково.

В среднем торфяном прослое наблюдается значительное концентрирование Zn, Se, Ag, Cd, Hg, а в нижнем такого концентрирования не наблюдается. Рассчитанные относительно ОРЗО коэффициенты концентрирования (КК) этих элементов в среднем торфяном прослое составляют 113, 8.5, 1.4, 127, 67 соответственно. Cu накапливается не только в среднем торфяном прослое, но и в нижнем, где установлены его максимальные содержания (КК=5.3). Высокие содержания Zn, Cu, Pb, Hg, Ag в среднем прослое торфа проявились в виде аутигенных минералов – сульфиды Zn (группа сфалерита), сложные сульфиды Hg с примесью Ag, Zn, Cu, Se, As, I, тиманнит. Наличие большого количества псевдоморфоз облекания сульфидов по клеткам микроорганизмов в среднем торфяном слое позволяет нам считать, что основным агентом, благодаря которому концентрируются элементы, являются микроорганизмы. Вероятно, что для развития микроорганизмов в этой части потока рассеяния хвостохранилища были благоприятные условия, чтобы благодаря своей жизнедеятельности они сформировали достаточное количество  $\text{HS}^-$ , чтобы связать Zn и Hg в виде сульфидов. Несмотря на высокие содержания Au в K2 минеральные формы золота на данном этапе не удалось зафиксировать.

K1 расположена непосредственно под кучей отходов и тут доминирует песчаный материал [Shcherbakova et al., 2010], поэтому высока вертикальная проницаемость. В K1 высокие концентрации элементов связаны с верхней частью колонки, в которой отходы перемешаны с органическими остатками, но очевидна также миграция элементов в подстилающий материал и его обогащение. Причём для различных элементов пики концентрирования внутри подстилающего материала располагаются на различной глубине. Ближе всего к контакту с отходами располагаются пики Se и Au (КК = 3.5 и 64), затем – Pb (КК=0.5), ниже – Zn (0.7), далее – Cu (КК=4.8) и последний – Cd (КК=0.9). Менее очевидно обогащена Zn и Hg и нижняя часть колонки. Вероятнее всего данный ряд отражает миграционную способность элементов в данных условиях. Часть вышеописанных элементов накапливаются в детритовом веществе и суглинке K1, но для свинца и цинка содержания в ОПП гораздо выше.

K1 отобрана в области, где основное поступление дренажных растворов происходит во время снеготаяния и дождей. Первый период достаточно длительный и уже после таяния снега возможно ещё значительное время горизонтальное движение растворов из кучи увлажнённых отходов в лог. Просачивающиеся поровые воды, несущие элементы к захороненным горизонтам, в первую очередь оказывают влияние на верхние части колонки, приводя к окислению ОПП.

Установлено, что режим смены сухих/влажных условий при окислительном выщелачивании сульфидов может приводить к интенсивному образованию вторичных оксидов, препятствующих окислению минералов [Novikova and Gas'kova, 2013], а, следовательно, дальнейшей миграции элементов в глубину разреза. Характер распределения элементов в К1 отражает эту зависимость.

Средние содержания Au и Ag в обогащенных ОВ материалах обеих областей опробования превышают минимальные промышленные значения. Накопление крайне высоких концентраций золота в К1 невозможно при перераспределении элемента из тонкого 9 см слоя отходов. Содержания золота в К1 высоки на всем ее протяжении, с экстремально высокими значениями в верхней части. Для такого количества элемента в материале колонки нужны большие объёмы окисляющегося вещества. Очевидно, что этим источником служила на протяжении 80 лет вся куча отходов первичных руд, из которой в результате постоянного окисления выносилось Au и переотлагалось на органическом веществе.

Минералогические различия вещества колонок оказал особенно значимый эффект на распределение Pb в них. В К2 содержание свинца в органических прослоях незначительное по сравнению с отходами, и его присутствие на данном этапе установлено нами только минералогически. Основной формой нахождения свинца в отходах являются англезит и минералы группы ярозита, устойчивые в окислительной обстановке [Bigham, 1994; Sidenko et al., 2005; Gas'kova et al., 2007]. Таким образом, перераспределение элемента идёт незначительно за счёт небольшого количества сохранившихся сульфидов. В К1, где основная форма свинца в отходах сульфидная, не устойчивая в поверхностных условиях [Shapter et al., 2000; Blowes et al., 2003], элемент подвижен и накапливается в органическом веществе в значительном количестве.

Процессы вторичного минералообразования сопровождают активную сорбцию элементов. Выщелачивание рудного материала и накопление вторичных фаз контролируется органическим веществом, которое способно влиять на образование растворимых и нерастворимых комплексов с катионами металлов в зависимости от состава (фульво- и гуминовые кислоты, гумин) и концентрации [Garcia-Mina, 2006; Novikova and Gas'kova, 2013]. При этом в К1 процессы сорбции за счет вторичного минералообразования проявлены менее активно. Это связано с составом органического вещества. В обогащенном ОВ материале К1 минеральный состав менее разнообразен (обломки исходных минералов отходов (барит и пирит); ярозит, алюмосиликаты, а также англезит). Важно отметить, что здесь обнаружены субмикронные частички самородного золота, находки которого были ранее установлены только в торфах из области отходов руд зоны окисления [Myagkaya et al., 2013, 2016b]. Минералогия торфа в К2 охватывает различные вторичные минералы – преимущественно гидроксиды Fe(III) и ярозит, сульфиды Zn, сульфиды Hg-Zn-Se, тиманнит, барит, англезит, гипс и др.

В работах других исследователей, рассматривающих природные торфяники, также были зафиксированы разнообразные аутигенные минералы (барит, гидроксиды Fe(III), сульфиды Fe, Cu, Zn, Pb и Hg, самородные фазы Au и Au-Ag) [Cabala et al., 2013; Pham et al., 2014; Smieja-Król et al., 2010, 2015, 2022]. В их формировании была признана главенствующая роль микробиологических процессов (сульфат-редукция) [Korobushkina and Korobushkin, 1998; Castillo et al., 2012; Awid-Pascual et al., 2015], но также возможно формирование их за счет комбинации биотических и абиотических процессов [Wang et al., 2013]. Известно, что сульфатредуцирующие бактерии одновременно способны окислить органическое вещество и восстановить сульфат [Barton and Fauque, 2009], с образованием сульфидов металлов [Castillo et al., 2012]. Для Se тоже существует подобный процесс восстановления до нерастворимых селенидов [Nakamaru and Altansuvd, 2014; Lusa et al., 2015; Nancharaiyah and Lens, 2015].

В формировании новообразованного золота в зоне гипергенеза деятельность микроорганизмов также признана [Korobushkina and Korobushkin, 1998; Lengke and Southam, 2006; Kuimova et al., 2012; и др.]: происходит разрушение тиосульфатных комплексов золота (способных удерживать золото в растворе) с последующим восстановлением и переотложением золота в самородной форме или совместно с вторично образованными сульфидами. Однако, для золота характерно также осаждение на органическом веществе без участия бактерий с образованием видимых фаз самородного золота [Radomskaya et al., 2015] и сорбция на поверхности и структурных дефектах сульфидов [Tauson et al., 2008]. Установленные в K1 самородные частицы золота располагаются внутри органических остатков. Существуют тонкие органические плёнки, плотно усеянные частицами золота нанометровой размерности (рис. 4.4с, d). Возможно, такие плёнки являются продуктом жизнедеятельности микроорганизма, но на данном этапе нет возможности установить их происхождение. И поскольку в месте концентрирования вторичных сульфидов не происходит экстремального накопления золота, то можно считать, что осаждение золота не связано с деятельностью сульфатредуцирующих бактерий, по крайней мере, не с деятельностью тех бактерий, которые развиваются в K2. Характер распределения золотин говорит скорее об осаждении золота на органических остатках с последующим восстановлением и переотложением в самородной форме.

Немаловажным фактором в перераспределении элементов являются гидроксиды Fe(III), которые присутствуют в торфах потока рассеяния Урского хвостохранилища в том или ином количестве [Myagkaya et al., 2016a, b]. Для системы «раствор – металлы – органическое вещество – гетит» установлена возможность нескольких последовательных процессов взаимодействия: адсорбция катионов металлов на гетите, образование комплексных соединений металлов с органическими лигандами и их сорбция гетитом с образованием минерал-органических кластеров [Perelomov et al., 2011]. В отношении гидроксидов Fe(III) известна его способность

осаждать на себя золота, согласно реакции 22 [Xia, 2008]. Эти процессы наиболее вероятны в условиях K2, и не исключается для K1, где гетит менее распространен.



Определенную роль в перераспределении элементов играет деградация природного органического вещества, обычно сопровождаемая увеличением содержания растворенного  $\text{C}_{\text{орг}}$ . Известно, что под воздействием отходов и кислых дренажных растворов происходят ускоренная деградация детритового вещества [Niyogi et al., 2013], окисление ОВ в результате сульфат-редукции и абиотического восстановления Fe и Mn [Canfield et al., 1993; Machel et al., 1995; Lindsay et al., 2015], гидролиз полисахаридов в составе ОВ образующейся кислотой [Myagkaya et al., 2021].

Аналогичные процессы оказывают влияние на перераспределение элементов в разрезе из *Комсомольского хвостохранилища*. Следует отметить, что природное органическое вещество содержится в С13, С14 и в небольших количествах в С1, С2-С4. Подстилающие детритовый и почвенный горизонты аккумулирует Cu, Zn, Ag, Sb, Au (КК = 41.5, 5.9, 4.9, 6.0, 9.4 соответственно), менее интенсивно As, Cd, Pb (КК = 0.9, 1.5, 2.7 соответственно). Аккумулирующие свойства новообразованной почвы слабо выражены, практически не наблюдается обогащения элементов, за исключением Au. Таким образом, и новообразованное, и захороненное органическое вещество обладает выраженными осадительными свойствами по отношению к золоту в условиях Комсомольского хвостохранилища. Исходное распределение основных профилирующих элементов (Fe, As, Sb) определялось гравитационной дифференциацией при формировании хвостохранилища [Лазарева, 2003].

По данным геофизических исследований водные потоки в хвостохранилище направлены к его центру в сторону гидроотвала [Yurkevich et al., 2017]. Однако, место отбора разреза является достаточно пологим по мощности отходов [Bortnikova et al., 2018] и большая часть разреза сложена песчаным веществом с высокой проницаемостью (до 77 см, см. рис. 3.2), что позволяет предположить, что дренажные и поровые воды напрямую просачиваются к подстилающему детритовому и почвенному горизонту. Илистый материал, предшествующий обогащенному ОВ подстилающему и переслаивающему с песчаным, обладает меньшей проницаемостью и накапливает в поровых водах достаточно высокие содержания элементов. Вышесказанное подтверждается данными распределения элементов в поровых водах: в горизонтах илистого материала и детритового вещества наблюдаются повышенные содержания элементов. Таким образом, вырисовывается следующая закономерность – в приповерхностных горизонтах происходит накопление элементов ОВ из просачивающихся вод, в переслаивающихся песчано-илистых горизонтах с линзами гравитационного обогащения происходит окислительное

выщелачивание и просачивание обогащенных выщелоченных растворов в илистый и в захороненный детритовый слой.

Интенсивность процессов окислительного выщелачивания и, как следствие, скорости миграции химических элементов в Комсомольском хвостохранилище гораздо ниже, чем в Урском. Основным влияющим фактором является присутствие в составе отходов карбонатов [Blowes et al., 1991]. Нельзя не отметить вклад технологического процесса. Известно, что при  $\text{pH} > 10$  большинство первичных сульфидов менее устойчивы к окислению [Sato, 1992], поэтому при цианировании происходит полное/частичное растворение первичных сульфидов (на примере  $\text{Ag}_2\text{S}$ , реакция 23) [Luna and Lapidus, 2000], что несомненно уменьшает кислотопродуцирующий потенциал сульфидов.



где  $x=2-4$ ;  $\text{SO}_y = \text{S}^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ;  $\text{OH}^- = \text{OH}$  или  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Установленное ранее вторичное минералообразование на поверхности сульфидных минералов с образованием кайм замещения [Лазарева, 2003] также препятствует полному окислению сульфидов.

Наличие карбонатов в составе отходов вносит существенный вклад на перераспределение элементов в разрезе. Растворением карбонатов нейтрализуется образующаяся кислота (реакции 14-17 в главе 1.3), поддерживается гидрокарбонатная, нейтрально-слабощелочная среда в поровых водах, которая является благоприятной для (со)осаждения и адсорбции ПТЭ. Непосредственный вклад карбонатов заключается в том, что высокая реакционная способность поверхности карбонатных минералов приводит к образованию слоя вторичных минералов (преимущественно минералы группы ярозита, гипса, гетита, акаганита, аморфных оксигидроксидов Fe и сидерита), с которыми соосаждаются многие ПТЭ. Различия в растворимости карбонатов приводит к тому, что при нейтрализации кислоты растворяются более растворимые карбонаты (например, кальцит) с осаждением менее растворимых (например, сидерит) [Al et al., 2000]. Согласно произведениям растворимости, можно составить следующий ряд растворимости карбонатов  $\text{Mg} < \text{Ni} < \text{Ca} < \text{Ba} < \text{Cu} < \text{Sr} < \text{Fe} < \text{Mn} < \text{Zn} < \text{Ag} < \text{Cd} < \text{Pb} < \text{Hg}$  [Лурье, 1979]. Таким образом, возможно (со)осаждение избытка ряда элементов в виде карбонатов.

Очевидно, что процессы вторичного минералообразования в отходах при нейтрально-слабощелочных условиях не гарантируют надежной и полной фиксации ПТЭ. Значительное накопление в подстилающих детритовом и почвенном горизонтах Cu, Zn, Ag, Sb, Au свидетельствует об их высокой мобильности в условиях Комсомольского хвостохранилища. Высокая миграционная способность анионогенных элементов (Sb) была установлена в предыдущих исследованиях [Лазарева, 2003]. Высокая мобильность золота и серебра вызвана:

- сохранением в поровых растворах (при ограниченном доступе кислорода) цианид-иона, который образует устойчивые в растворе комплексы с Au и Ag. На 1999 год содержание  $CN^-$  в водах достигало 0.1 мг/л [Лазарева, 2003].
- образованием тиосульфат-иона в результате окисления сульфидов (в том числе и при участии  $CN^-$ ). Как известно,  $S_2O_3^{2-}$  растворяет металлическое золото и образует с ним более устойчивые, нежели цианидные, комплексы и стабилен при pH выше 5 [Xu et al., 2017].

Механизмы взаимодействия просачивающихся дренажных растворов с подстилающим органическим веществом в Комсомольском хвостохранилище, в целом, не отличаются от таковых на Урском (сульфат-редукция, переотложение соединений Fe(III), самородного золота, сульфатных и карбонатных минералов). Минералогические исследования выявили серусодержащие соединения Sb с примесью других элементов на поверхности органических остатков.

В захороненном детритовом и почвенном веществе, по-видимому, также хорошо развита анаэробная микробиальная деятельность, способствующая накоплению элементов. Несмотря на то, что цианиды считаются крайне токсичными соединениями для живых организмов, существует огромное количество цианид-продуцирующих, цианид-резистентных, цианид-разрушающих бактерий [Knowles, 1976, 1988]. Микроорганизмы способны разлагать не только свободный цианид, но металлокомплексы с ним [Ebbs, 2004]. Тиосульфат-ион также разлагается, поскольку участвует как промежуточное соединение в реакциях сульфат-редукции [Shen and Buick, 2004]. Однако, согласно данным по распределению элементов в поровых водах разреза, мобильность многих элементов в обогащенных ОВ горизонтах сохраняется и даже повышается за счет образования комплексов с водорастворимыми органическими соединениями, которые препятствуют сорбции элементов на минеральное вещество [Conroy et al., 2017; Otero-Fariña et al., 2017; Zheng et al., 2019; Glodowska et al., 2020].

На поверхности Комсомольского хвостохранилища обнаружено огромное разнообразие бактерий, в том числе рода *Bacillus* [Abrosimova et al., 2017]. Известно, что их роль в данных условиях (зарастающее хвостохранилище) заключается не только в участии в процессах выщелачивания сульфидов [Lu and Wang, 2012] и окисления золота [Ta et al., 2015], но и в ремедиации территории. Деятельность азотфиксирующих бактерий увеличивает содержание биогенных элементов [Zhan and Sun, 2011], что ведёт к естественной revegetации и фиксации поверхности хвостохранилища, предотвращающую эрозию и пыление [Becerra-Castro et al., 2012]. Кроме того, бактерии в ризосфере растений увеличивают биодоступность ПТЭ, в том числе и Au, что способствует их аккумуляции [Reith et al., 2007; Rodriguez et al., 2007; Sheoran et al., 2013].

Применяемая в исследовании методика ступенчатого выщелачивания (табл. 3.1) позволяет с хорошей точностью определять формы нахождения Na, K, Mg, Ca, Al, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Ag, Sb, Pb. Подтверждает пригодность методики сходимость полученных данных с минералогическими исследованиями вещества и данными, полученными методами ААС и РФА-СИ. Исключение составляет Hg, для которой наблюдаются значительные потери в ходе процедуры выщелачивания, поскольку эксперимент проводился открытым способом. В целом методики извлечения неорганических фракций ртути сильно отличаются от применяемой нами [Bloom, 2003; Fernández-Martínez and Rucandio, 2013; Pinedo-Hernández, 2015]. Однако качественная оценка результатов по ртути позволяет выявить преимущественные формы накопления Hg в представленных колонках из Урского хвостохранилища.

Извлекаемые формы нахождения элементов, сопутствующие Au, мы сопоставили с минералогическими особенностями вещества. Часть элементов – Na, K, Mg, Ca, Al и Fe существует в материале потока рассеяния *Урского хвостохранилища*, как водорастворимые соединения, преобладающие в отходах. В виде водорастворимых соединений присутствуют также и Cu, Zn, As и Pb, которые выщелачиваются преимущественно из органического вещества. Для зон окисления характерно наличие разнообразных вторичных сульфатов [Alpers et al., 1994; Jambor, 1994; Яхонтова и Зверева, 2000]. В отходах Урского хвостохранилища встречаются гипс, водорастворимые сульфаты Fe, Al и т.д. [Мягкая, 2013], растворение которых и отражает присутствие большей части обсуждаемых элементов. Работы других исследователей тоже демонстрируют, что с водорастворимой фракцией выщелачиваются преимущественно легкорастворимые вторичные сульфаты [Fanfani et al., 1997; Dold, 2003; Sidenko et al., 2005; Bogush and Lazareva, 2011]; помимо них на этой стадии могут растворяться и органические соединения, в частности легкорастворимые комплексы с фульвокислотами [Ладонин, 2002]. Таким образом, наличие водорастворимых соединений, в частности Cu, Zn, Pb, As и Fe, отражает вероятность того, что элементы, удерживаемые органическим веществом, будут повторно мобилизованы и вовлечены в повторную миграцию при смене условий. Невзирая на высокие валовые содержания тяжёлых элементов в обогащенном ОВ материале и накопление порой в очень высоких концентрациях, содержания подвижных форм также очень высокие. Это очень важно учитывать при оценке и разработке методик ремедиации с применением органического вещества [Parviainen et al., 2014].

Для K2 и нижних горизонтов K1 содержания водорастворимых форм серебра лежат на уровне пределов обнаружения метода и возможно только их качественное определение. Высокое содержание водорастворимых форм серебра установлено в верхних горизонтах K1 в смеси отходов первичных руд и детритового вещества, что может свидетельствовать о сорбции элемента органическим веществом (до 0.24 г/т на сухую массу) [Jacobson et al., 2005]. Известно,

что сорбция серебра органическим веществом сопровождается образованием наночастиц серебра [Badireddy et al., 2014], способными стабилизироваться органическими лигандами, в том числе гуминовыми и фульвовыми кислотами торфов и детрита, вновь переходить в раствор и удерживаться в нем достаточно долгое время [Coutris et al., 2012; Sharma et al., 2014]. В такой форме серебро способно мигрировать на значительные расстояния [Adegboyega et al., 2013]. В лабораторных условиях была показана высокая мобильность наночастиц серебра в почвах [Sagee et al., 2012].

Железо в легкоокисляемой фракции, сохранился только в приповерхностных слоях K1 (C-1 – C-4), что может быть связано с тем, что здесь детритовое вещество смешана с отходами первичных руд, где содержится исходный пирит. Минерал содержит также включения других рудных минералов [Myagkaya et al., 2016a], что отражает значительную долю легкоокисляемых форм Ag, As, Cu, Zn, Se, Hg. В легкоокисляемую фракцию разлагаются не только сульфиды, но и органическое вещество, разделить которые пока невозможно [Arunachalam et al., 1996; Dold, 2003; Favas et al., 2016]. Но считается, что с применением перекиси водорода исходные сульфиды не разлагаются [Dold, 2003]. В K2 доля легкоокисляемой формы Fe совсем незначительна (0.1-3.1 %), даже в торфяном веществе, тогда как в K1 на легкоокисляемой стадии было извлечено от 40 до 56 % железа. Процессы окислительного выщелачивания, разрушающие материал отходов в течение длительного времени, бесспорно, приводят к коррозии поверхности сульфидов [Tabelin et al., 2017; Tu et al., 2017], что ускоряет взаимодействие минералов с реагентами. Возможно также разложение промежуточных фаз, которые могут сформироваться на поверхности минералов при их окислительном выщелачивании (ярозит, гидроксиды Fe(III) и др.) [Tabelin et al., 2017; Tu et al., 2017]. Таким образом процессы окислительного выщелачивания, происходившие в течении 80 лет в условиях Урского хвостохранилища повлияли на устойчивость пирита, сильно корродировав его поверхность, и подготовив его к разрушению. Возможно, пирит уже был частично преобразован в более легкоокисляемые сульфиды. В веществе K1 установлено, что органические остатки содержат до 7 масс. % железа и встречаются внутри остатков в виде выделений новообразованного сульфида железа. Итак, не исключается, что железо в значительной мере выщелочилось из исходных, и\или новообразованных сульфидов, а также было осаждено органическим веществом.

В K2 элементы (Ag, As, Cu, Zn, Se, Hg) имеют схожее поведение – выщелачиваются преимущественно в виде легкоокисляемых форм, при этом они в максимальных количествах концентрируются именно в органических остатках. В детритовых слоях этой колонки обнаружены многочисленные агрегаты сульфидов и селенидов с широким спектром примесей (Ag, Cu, Zn, Hg, As) (рис. 4.2), что указывает на связь этих элементов с новообразованными сульфидами. Установлено, что при восстановительных, богатых серой условиях происходит

трансформация ионных и наноразмерных самородных форм серебра в пользу сульфидов серебра [Kim et al., 2010]. Таким образом, увеличение доли водорастворимых форм элементов в торфяных горизонтах и накопление в них значительных количеств легкоокисляемых форм отчетливо свидетельствует о перераспределении элементов, т.е. бактериальном и/или термохимическом восстановлении подвижных, окисленных форм элементов, характерных для высокосульфидного хвостохранилища (сульфаты, тиосульфаты,  $\text{Fe}^{3+}$ , и др.), за счет окисления органического вещества [Canfield et al., 1993; Machel et al., 1995; Lindsay et al., 2015] с образованием малоподвижных вторичных сульфидов и селенидов.

Извлекаемое в восстанавливаемую фракцию Fe отражает растворение соединений Fe(III) – ярозит, швертманит, гетит, гематит, ферригидрит и др. [Dold, 2003]. В условиях Урского хвостохранилища – это гетит и APS минералы (aluminium-phosphate-sulphate minerals of the alunite supergroup). Известно, что APS минералы с формулой  $\text{AB}_3(\text{XO}_4)_2(\text{OH})_6$ , имеют обширный ряд примесей. Позиция А в формуле может соответствовать  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  и  $1/2\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{REE}^{3+}$  др.; В –  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ; X –  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ,  $(\text{PO}_4)^{3-}$ ,  $(\text{AsO}_4)^{3-}$ ,  $(\text{CO}_3)^{2-}$ ,  $(\text{SbO}_4)^{3-}$ ,  $(\text{CrO}_4)^{2-}$ ,  $(\text{SiO}_4)^{2-}$  и др. [Rattray et al., 1996; Jambor, 1999; Dill, 2001; Figueiredo and Pereira da Silva, 2011]. Ожидается, что из материала потока рассеяния Урского хвостохранилища Cu, Zn, As, Pb, Ag и другие элементы выщелачиваются в восстанавливаемой фракции.

Можно предположить, что Se образует селенат-анионы  $(\text{SeO}_4)^{2-}$ , аналогичные сульфат-анионам  $(\text{SO}_4)^{2-}$ , которые способны входить в позицию X в APS минералах. При исследовании ярозитов Dutrizac and Jambor (2000) сделано упоминание, что во время формирования ярозитов, селенат и сульфат-анионы осаждаются примерно при одинаковых молярных соотношениях. Ранее Dutrizac et al. (1981) синтезировал аналоги ярозита, содержащего селенат-анион вместо сульфата. В отношении Hg также установлено, что она может входить в положение А, как  $1/2\text{Hg}^{2+}$ , однако известны только синтезированные подобные ртуть-содержащие ярозиты [Dutrizac and Chen 1981; Jambor, 1999; Dutrizac and Jambor, 2000]. Кроме того, извлекаемые на этой стадии различные рентгеноаморфные соединения, включая оксиды железа, алюминия и марганца [Gleyzes et al., 2002], могут содержать элементарную ртуть [Bloom et al., 2003; Pinedo-Hernández et al., 2015]. Кроме того, сорбционная способность оксидов/гидроксидов Fe и Mn по отношению ко многим элементам известна давно [McKenzie, 1980], в том числе Au и Ag [Ran et al., 2002, Ta et al., 2015].

С остаточной фракцией по данным ступенчатого выщелачивания извлекаются Na, K, Mg, Ca, Al и Fe, связанные главным образом с силикатами (плаггиоклазы, слюды, минералы группы каолинита и т.д.) [Hall et al., 1996; Dold 2003; Torres and Auleda 2013]. Это не противоречит данным о минеральном составе руд месторождения и отходов обогащения (см. главу 4; Myagkaya et al., 2016a). На стадии разложения остаточной фракции помимо силикатов разлагаются и

недоизвлечённые сульфиды [Sidenko et al., 2005; Bogush and Lazareva, 2011]. Высокую долю некоторых элементов (As, Pb, Cu, Zn, Se, Ag) в остаточной фракции подтвердить минералогическими исследованиями не удалось, но сделаны предположения, что данные элементы содержатся в остаточной фракции, как примеси в сульфидах. К тому же, в остаточную фракцию при применяемой укороченной схеме выщелачивания переходят различные продукты окисления галенита: сульфаты, арсенаты, сульфоарсенаты [Jambor, 1994; Sidenko et al., 2005] – которые малорастворимы в присутствии солей гидроксиламина [пат. РФ 2561372]. Ранее в образцах торфа из области потока рассеяния, покрытой отходами руд зоны окисления (K2), был зафиксирован йодаргирит (AgI) [Мягкая и др., 2016]. Минерал, обладая низкой растворимостью, устойчив в широком диапазоне pH [Andreu et al., 2015], поэтому предполагается, что основная его доля может растворяться только при извлечении на остаточной фракции. Таким образом, Ag в остаточной фракции может находиться в виде йодаргирита или в примеси новообразованного самородного золота.

Распределение форм нахождения элементов в материале *Комсомольского хвостохранилища* имеет некоторые особенности. Во-первых, разрез характеризуется крайне малой долей водорастворимых форм большинства элементов, что объясняется нейтрально-слабощелочной обстановкой. Извлекаемые на этой стадии формы представлены преимущественно различными водорастворимыми органическими соединениями, сульфатами (гипс, тенардит) и ограниченно растворимыми в воде карбонатами (кальцит и магнезит). В остальном закономерности распределения водорастворимых форм аналогичны Урскому хвостохранилищу.

Во-вторых, высока доля кислоторастворимой фракции, в которой извлекаются карбонаты. Помимо Ca и Mn, на этой стадии извлекаются и другие элементы (Cu, Zn, Pb), в том числе и небольшая доля БМ. Образование вторичных карбонатов в хвостохранилищах известно давно [Al et al., 2000; Paktunc and Dave, 2002], этот процесс сопровождается соосаждением и в последующем адсорбцией катионов металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и др.). При поступлении гидрокарбонатно-сульфатных дренажных растворов в обогащенный ОВ материал, помимо процессов сульфат-редукции, происходит отложение вторичных карбонатов [Paktunc and Dave, 2002]. Окислительная обстановка в отходах практически исключает образование сидерита (для которого необходимо наличие  $\text{Fe}^{2+}$ ), что объясняет низкую долю железа в кислоторастворимой фракции. В обогащенном ОВ материале при восстановительной обстановке и наличии S образующийся сидерит замещается пиритом [Paktunc and Dave, 2002; Ziegenbalg et al., 2010].

В-третьих, на долю органического вещества приходится небольшая часть разреза. При этом процессы сульфат-редукции, которому сопутствует, в том числе, восстановление Fe(III) до Fe(II) [Canfield et al., 1993], в органическом веществе развиты слабо, что вызвано, прежде всего,

высоким рН поровых растворов (сульфат-редукция максимальна при рН=2-3) и низкими содержаниями сульфат-ионов, поступающих с дренажными растворами [Praharaј and Fortin, 2004]. Поэтому, не удивительно, что главную роль в перераспределении элементов в обогащенных ОВ горизонтах играют различные соединения Fe(III): доля элементов в восстанавливаемой фракции резко преобладают над долей в легкоокисляемой. Данные выщелачивания подтверждают ранее полученные результаты о том, что аккумуляция элементов в захороненных детритовом и почвенном горизонтах (C13-C14) происходит за счет осаждения на органическом веществе с различными соединениями железа в виде примеси. Исключение составляет Sb, которая, по-видимому, тесно ассоциируется с органическим веществом. О закономерностях распределения восстанавливаемых форм подробнее говорилось на примере вещества из Урского хвостохранилища. Но полностью исключать сульфат-редукцию нельзя, вероятно требуется более тонкое разделение вещества разреза.

Органическое вещество верхнего новообразованного почвенного горизонта (C1), на данный момент, практически не проявляет аккумуляционных свойств, здесь доля легкоокисляемых форм на уровне таковых в отходах. При переходе к C2 ситуация меняется: судя по всему, корни растений и растительные остатки аккумулируют элементы, находящиеся в виде катионов: Mn, Cu, Zn, Ag, Au. Несмотря на то, что в ризосфере растений развиваются благоприятные условия для сульфат-редукции [Cabala et al., 2004], в данном случае слабая развитость растительного покрова позволяет утверждать лишь о сорбции металлов и их аккумуляции в тканях растений.

Распределение трудноокисляемых форм не в полной мере отражает картину распределения первичных сульфидов (преимущественно пирита и арсенопирита) в материале разреза из-за формирования линз гравитационного обогащения. Для адекватной оценки необходимо более тонкое разделение вещества. Кроме того, на этой стадии происходит частичное растворение алюмосиликатов, которые полностью извлекаются в остаточную фракцию (мусковит, полевые шпаты, минералы группы хлорита, пироксен, гидрослюды [Лазарева, 2003]). Преобладание сурьмы в остаточной фракции позволяет предположить, что фазы сурьмы как в отходах, так и в детритовом и почвенном веществе извлекаются полностью только на этой стадии (металлическая сурьма, антимонаты, сурьмяные стёкла различного состава, кермезит ( $Sb_2S_2O$ ) и кокандит  $Sb_6O_8(SO_4) \cdot (H_2O)$  [Лазарева, 2003]). Поскольку эти фазы могут содержать широкий ряд примесей (Fe, Cu, Zn, As и т.д.), небольшое содержание этих элементов в остаточной фракции объяснимо. Тем не менее, не исключено, что частичное растворение форм сурьмы происходит и на стадии извлечения трудноокисляемой фракции. Исследование форм нахождения сурьмы с применением методики ступенчатого выщелачивания

на других объектах показывает, что сурьма также преимущественно извлекается в трудноокисляемую+остаточную фракцию [Wang et al., 2023].

Распределение форм нахождения золота как наиболее стратегически важного элемента, рассмотрено отдельно. Концентрации золота в колонках из *Урского хвостохранилища* в целом превышают значения, определенные для отходов обогащения [Myagkaya et al, 2016a]. В торфяных и обогащенных ОВ горизонтах, контактирующих с отходами, происходит активное концентрирование золота (до 10 г/т в К2, до 25 г/т в К1, а в отдельных локальных участках до 250 г/т). Анализ содержания золота в отходах *Комсомольского хвостохранилища* проведен впервые. В материале, слагающем разрез из Комсомольского хвостохранилища, валовые содержания Au не превышают 0.4 г/т, концентрирование в обогащенных ОВ горизонтах достигает 3 г/т.

Существенные содержания водорастворимых форм золота, достигающих 40 мг/т для К2, 230 мг/т для К1 и 90 мг/т для Р1 на сухую массу, характерны для обогащенного ОВ материала. На основании результатов модельных экспериментов наличие столь высоких содержаний водорастворимых форм Au в органическом веществе может быть вызвано или десорбцией золота с органического вещества и вторичных минералов Fe(III), или извлечением сорбированных золото легкорастворимых органических соединений [Ладонин, 2002]. Схожесть водных вытяжек из вещества колонок с КДР Урского хвостохранилища позволяет предположить, что золото сорбируется в неизменном виде, с течением времени перераспределяется между фазами, мобилизуется и переотлагается при благоприятных условиях. Переотложение сорбированного золота в виде наноразмерного справедливо для гидроксидов Fe(III), для которых установлено уменьшение доли водорастворимого золота со временем, в то время как органическое вещество сохраняет мобильность золота с течением времени. F. Reith с соавторами (2005, 2007) тоже изучали формы нахождения золота (водорастворимой, ионообменной, органической и связанной с аморфными гидроксидами марганца и железа, остаток) в коре выветривания Австралии. Ими было установлено, что значительная часть золота также присутствовала в виде водорастворимых форм при более высоких валовых содержаниях (86 г/т).

Высокое содержание мобильных форм золота, связанных с органическим веществом, имеет важное значение. Во-первых, при изучении Урского хвостохранилища этот факт однозначно доказывает то, что переотложение золота на органическом веществе происходит из раствора путем восстановления ионного золота до металлического, а не путем механического сноса самородных частиц с отходов, что неоднократно оспаривалось. Во-вторых, способность золота сохранять мобильность после сорбции на органическом веществе и соединениях Fe(III) имеет важное геохимическое значение: система «органическое вещество – сульфидсодержащие

отходы обогащения» может быть рассмотрена как природная модель раннего накопления различных элементов для потенциальных месторождений углей и черных сланцев.

Наличие золота, связанного с легкоокисляемой и восстанавливаемой фракциями, как мы предполагаем, может быть связано с формированием вторичных сульфидов и гидроксидов, которые характерны для хвостохранилища. Однако форма вхождения золота остается дискуссионной, вероятно, часть золота в данных минералах является «невидимой», равномерно распределенной, захваченной в процессе их образования, другая – сорбированная позднее из раствора, поскольку сорбционная способность сульфидов и гидроксидов по отношению к золоту хорошо известна [Schoonen et al., 1992; Greffié et al., 1996; Widler and Seward, 2002]. Так, наличие восстанавливаемых форм золота может указывать на тесную связь элемента с соединениями Fe(III) [Andreu et al., 2015], за счет сорбции последними, которая происходит при разрушении тиокомплексов золота (при pH <5) с последующим его переосаждением (реакция 22) [Xia, 2008].

К тому же, модельными экспериментами доказано, что сорбция золота из раствора с более высокими его концентрациями на поверхности органического вещества, сульфидов, гидроксидов сопровождается его восстановлением с образованием самородных частиц [Mycroft et al., 1995; Greffié et al., 1996; Radomskii et al., 2009; Radomskaya et al., 2015], что сильно затрудняет определение истинной доли золота, связанного с данными минералами. Вероятно, что в техногенных системах в условиях хвостохранилища в составе «новых» минералов золото может находиться и в ионной форме, и в самородной.

Необходимо отметить, что для однозначной интерпретации результатов ступенчатого выщелачивания золота, несмотря на проведенные модельные эксперименты, необходимо проведение дополнительных исследований. Показано, что наноразмерное золото извлекается совместно и с органическим веществом, и с гидроксидами Fe, и с первичными сульфидами. Эту неопределенность в результаты вносят используемые нами реагенты: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, который может окислять большое количество наноразмерного металлического золота, и реагент для извлечения восстанавливаемой фракции, в составе которого есть хлориды. В литературе есть работы, в которых гидроксилламин-гидрохлорид применяется для синтеза и роста наночастиц золота [Dement'eva et al., 2009].

Таким образом, применяемая методика ступенчатого выщелачивания не позволяет точно оценить долю золота, связанного с конкретной минеральной фракцией. При извлечении легкоокисляемой, восстанавливаемой и трудноокисляемой фракций возможно протекание процессов, которые искажают реальную картину распределения золота.

## Выводы

1. Природное органическое вещество, взаимодействующее с отходами обогащения сульфидных руд, во всех рассмотренных случаях обладает резко выраженными осадительными свойствами по отношению к ПТЭ вне зависимости от физико-химических условий хвостохранилища. При этом на материале Урского и Комсомольского хвостохранилищ установлено, что миграцию, переотложение и аккумуляцию элементов обогащенным ОВ материалом контролируют несколько процессов: физические (проницаемость материала для дренажных растворов), химические (окислительное выщелачивание сульфидов, нейтрализация кислоты карбонатами, комплексообразование, сорбция органическим веществом и гидроксидами Fe (III), окисление органического вещества), минералогические (вторичное минералообразование) и биохимические (деятельность микроорганизмов). Вклад каждого процесса зависит от обводненности материала, pH дренажных растворов, типа и состава отходов и природного органического вещества. Наибольшая аккумуляция сопровождается образованием вторичных минеральных фаз, в первую очередь, различных соединений Fe(III) с обширным примесным составом, далее при благоприятных условиях – аутигенных фаз сульфидов Zn и Hg и селенидов Hg. И те, и другие вторичные фазы содержат золото и серебро.
2. Аккумуляция ПТЭ и БМ обогащенным ОВ материалом сопровождается образованием форм элементов, способных к повторной иммобилизации при смене условий среды. Так, установлены высокие содержания водорастворимых форм элементов (возможно в виде органо-минеральных соединений), способных к дальнейшей миграции с дренажными растворами. Легкоокисляемые формы в виде вторичных сульфидов и форм, связанных с органическим веществом, как правило, не устойчивы в поверхностных условиях. Восстанавливаемые формы, связанные с соединениями Fe(III), могут высвободиться при постоянном поступлении более кислых дренажных растворов [Bigham, 1994]. Это необходимо учитывать при проектировании систем очистки, консервации отходов обогатительного производства, геохимических барьеров для накопления БМ.
3. Наличие водорастворимых форм золота, извлекаемых в большом количестве из обогащенного ОВ материала, свидетельствует о концентрировании золота путем фиксации из раствора на ОВ с дальнейшим переотложением в виде самородного. Кроме того, сорбировать золото способны и вторичные фазы сульфидов и соединений Fe(III), образующихся при участии ОВ. Не исключено, что в процессе аккумуляции происходит перераспределение золота между различными фазами, влияющее на распределение его ФН. Данные процессы происходят в средах как с кислой, так и с нейтрально-щелочной обстановкой. Золото (и в

отходах, и в органическом веществе) преимущественно переотлагается в виде наноразмерного самородного.

4. Примененная методика ступенчатого выщелачивания позволяет с хорошей точностью определять формы нахождения Na, K, Mg, Ca, Al, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Ag, Sb, Pb, что подтверждается данными минералогических исследований вещества. Сравнение валовых содержаний элементов, полученных по сумме фракций, и данных, полученных методом ААС и РФА-СИ для твердых проб, позволило определить, что методика пригодна для всех изучаемых элементов, за исключением ртути.
5. Методика ступенчатого выщелачивания ограничено применима для изучения форм нахождения Au. Химия золота не позволяет нам однозначно интерпретировать результаты, получаемые по этому элементу. На данном этапе невозможно определить, соответствуют ли полученные содержания элемента, например, в легкоокисляемой или восстанавливаемой фракции формам золота, действительно ассоциированным с органическим веществом или соединениями Fe(III). Тем не менее, эксперименты показали, что концентрации золота в легкоокисляемой фракции могут достигать 5 г/т, а в восстанавливаемой – 1 г/т. При изучении форм нахождения золота с применением методики ступенчатого выщелачивания наблюдается совместное извлечение нескольких форм золота в одной фракции. В легкоокисляемую фракцию совместно с наноразмерным Au<sup>0</sup> извлекается золото, связанное с органическим веществом; в трудноокисляемую – золото в сульфидах эндогенного происхождения, наноразмерное и, частично, крупное (с размером частиц >1 мкм) Au<sup>0</sup>; в остатке – крупное Au<sup>0</sup> золото.

## Список литературы

1. Алабин, Л.В. Металлогения золота Кузнецкого Алатау / Л.В. Алабин, Ю.А. Калинин. – Новосибирск: Изд-во ОИГГМ СО РАН, 1999. – 234 с.
2. Алекин, О.А. Основы гидрохимии / О.А. Алекин. – Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 446 с.
3. Арбузов, С.И. Аномальные концентрации золота в бурых углях и торфах юго-восточной части Западно-Сибирской плиты / С.И. Арбузов, Л.П. Рихванов, С.Г. Маслов, В.С. Архипов, З.И. Павлов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2004. – Т. 307. – №. 7. – С. 25-30.
4. Арбузов, С.И. Металлоносность углей Сибири / С.И. Арбузов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2007. – Т. 311. – №. 1. – С. 77-83.
5. Арбузов, С. И. Угли Сибири – перспективный источник благородных и редких металлов / С.И. Арбузов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2008. – №. 12. – С. 85-95.
6. Арбузов, С.И. Среднее содержание некоторых элементов-примесей в торфах юго-восточной части Западно-Сибирской плиты / С.И. Арбузов, В.С. Архипов, В.К. Бернатонис, В.А. Бобров, С.Г. Маслов, А.М. Межибор, Ю.И. Прейс, Л.П. Рихванов, А.Ф. Судыко, А.И. Сысо // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2009. – Т. 315. – №. 1. – С. 44-48.
7. Арбузов, С. И. Формы нахождения редкоземельных элементов (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) в углях Северной Азии (обзор) / С.И. Арбузов, Р.Б. Финкельман, С.С. Ильенок, С.Г. Маслов, А.М. Межибор, М.Г. Блохин // Химия твердого топлива. – 2019. – №. 1. – С. 3-25.
8. Бессоненко В.В., Винким М.К., Кузнецов А.М. Геологическая карта СССР, Масштаб 1:200000, Серия Кузбасская, Лист N-45-XIV, Объяснительная записка. – М., 1970.
9. Биогеохимический мониторинг в районах хвостохранилищ горнодобывающих предприятий с учетом микробиологических факторов трансформации минеральных компонентов / [Л.П. Рихванов и др.]; М-во образования и науки РФ, Нац. исслед. Том. политехн. ун-т; Ин-т геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; Ин-т нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. – 437 с.
10. Болгов, Г.П. Сульфиды Салаира. Урская группа полиметаллических месторождений / Г.П. Болгов // Известия Томского индустриального института. – 1937. – Т. 58. – № 3. – С. 45-96.
11. Бортников, Н.С. Формы нахождения благородных металлов в рудах комплексных месторождений: методология изучения, количественные характеристики, технологическое значение / Н.С. Бортников, В.В. Дистлер, И.В. Викентьев, Г.Н. Гамянин, А.В. Григорьева,

- Т.Л. Гроховская, С.Ф. Служеникин, Б.Р. Тагиров // Проблемы минерогенеза России. – 2012. – С. 365-384.
12. Бортникова, С. Б. Техногенные озера: формирование, развитие и влияние на окружающую среду / С.Б. Бортникова, О.Л. Гаськова, А.А. Айриянци, Г.Н. Аношин. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. – 116 с.
  13. Бортникова, С. Б. Геохимия техногенных систем / С.Б. Бортникова, О.Л. Гаськова, Е.П. Бессонова. – Новосибирск: Гео, 2006. – 169 с.
  14. Викентьев, И. В. Формы нахождения и условия концентрирования благородных металлов в колчеданных рудах Урала / И.В. Викентьев, В.П. Молошаг, М.А. Юдовская //Геология рудных месторождений. – 2006. – Т. 48. – №. 2. – С. 91-125.
  15. Винокуров, С. Ф. Определение ионной формы золота в колчеданных рудах / С.Ф. Винокуров, И.В. Викентьев, В.А. Сычкова //Геохимия. – 2010. – №. 5. – С. 544-550.
  16. Волков, А.В. О формах нахождения золота в рудах месторождений Наталкинское и Майское (Северо-Восток России) / А.В. Волков, А.Д. Генкин, В.И. Гончаров //Тихоокеанская геология. – 2006. – Т. 25. – №. 6. – С. 18-29.
  17. Гаррелс, Р.М. Растворы, минералы, равновесия / Р.М. Гаррелс, Ч.Л. Крайст; пер. с англ. И. В. Витовской; под ред. И.Д. Рябчикова, В.В. Щербина. – М.:Мир, 1968. – 367 с.
  18. Григорьев, Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры Екатеринбург, Издательство УрО РАН, 1999 г. // Уральский геологический журнал. – 2010. – №. 3. – С. 85-90.
  19. Гринвуд, Н. Химия элементов: в 2 т. /Н. Гринвуд, А. Эрншо; пер. с англ. В.А. Михайлова [и др.]. – М.: Бинوم. Лаб. знаний, 2008. – 2 т. – 670 с.
  20. Гусев, А.И. Биогеохимические индикаторы накопления тяжелых металлов растениями на горнорудных предприятиях горного и рудного Алтая / А.И. Гусев, О.И. Гусева //Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. – 2012. – №. 1. – С. 194-199.
  21. Густайтис, М.А. Распределение ртути и её химических форм в зоне сульфидного хвостохранилища / М.А. Густайтис, Е.В. Лазарева, А.А. Богущ, О.В. Шуваева, И.Н. Щербакова, Е.В. Полякова, Ж.О. Бадмаева, Г.Н. Аношин // Доклады АН. – 2010. – Т. 432. – № 5. – С. 655-659.
  22. Густайтис, М.А. Распределение ртути в донных отложениях водных объектов в зоне влияния Урского хвостохранилища (Кемеровская область) / М.А. Густайтис, И. Н. Мягкая, Б.Ю. Сарыг-оол, Е.В. Лазарева //Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. – 2017. – №. 4. – С. 114-122.
  23. Дарьин, А.В. Методика выполнения измерений при определении элементного состава образцов горных пород методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием

- синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 / А.В. Дарьин, Я.В. Ракшун //Научный вестник НГТУ. – 2013. - №2(51). – С. 112-118.
24. Дистанов, Э.Г. Рудные формации свинцово-цинковых полиметаллических месторождений Алтае-Саянской складчатой области / Э.Г. Дистанов, А.А. Тычинский //Эндогенные формации Сибири и Дальнего Востока. – М.: Наука, 1966. – С. 169-180.
25. Добровольский, В.В. Роль органического вещества почв в миграции тяжелых металлов / В.В. Добровольский //Природа. – 2004. – №. 7. – С. 35-39.
26. Зеркалов, В.И. Новые минералы в рудах Урских месторождений Салаира/ В.И. Зеркалов //Вестник Западно-Сибирского и Новосибирского геологического управления. – 1959. – №. 4. – С. 57-59.
27. Иванов, В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: В 6 кн./ В.В. Иванов; под ред. Э.К. Буренкова. – М.: Экология, 1997. – Кн. 5: Редкие d-элементы. – 576 с.
28. Ильенок, С. С. Самородные элементы в углях и золах углей Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна / С.С. Ильенок //Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2013. – Т. 323. – №. 1. – С. 65-71.
29. Калинин, Ю. А. Золото коры выветривания Суздальского месторождения (Казахстан) / Ю.А. Калинин, К.Р. Ковалев, Е.А. Наумов, М.В. Кириллов //Геология и геофизика. – 2009. – Т. 50. – №. 3. – С. 241-257.
30. Карманова, Н.Г. Универсальная методика рентгенофлуоресцентного силикатного анализа горных пород на спектрометре ARI-9900XP / Н.Г. Карманова, Н.С. Карманов //VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу (Новосибирск, 19-23 сентября 2011): Тезисы докладов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. – С. 126.
31. Каталитические, сорбционные, микробиологические и интегрированные методы для защиты и ремедиации окружающей среды / Л. К. Алтунина [и др.]; под ред. О. П. Таран, В. Н. Пармона; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т катализа им. Г. К. Борескова, Ин-т геологии и минералогии им. В. С. Соболева, Ин-т цитологии и генетики [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. – 298 с. (Интеграционные проекты СО РАН; вып. 45)
32. Ковалев, К.Р. Золотоносность арсенопирита золото-сульфидных месторождений Восточного Казахстана / К.Р. Ковалев, Ю.А. Калинин, Е.А. Наумов, М.К. Колесникова, В.Н. Королук //Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – №. 2. – С. 225-242.
33. Коробейников, А.Ф. Условия концентрации золота в палеозойских орогенах / А.Ф. Коробейников; Сибирское отделение АН СССР; Институт геологии и геофизики; Томский политехнический институт; Под ред. Ю.Г. Щербакова. – Новосибирск: 1987. – 176 с.

34. Кравцова, Р.Г. Формы нахождения золота, платины и палладия в арсенопиритах золоторудного месторождения Наталкинское (Северо-восток России) / Р.Г. Кравцова, В.Л. Таусон, Е.М. Никитенко //Геохимия. – 2015. – №. 11. – с. 991-999.
35. Кравцова, Р.Г. Формы нахождения золота в рудах и минералах Наталкинского месторождения (Северо-восток России) / Р.Г. Кравцова, А.С. Макшаков, В.Л. Таусон, О.Ю. Белозерова, В.В. Татаринцов // Геодинамика и тектонофизика. – 2022. – Т. 13. – № 2s. – С. 0595.
36. Куимова, Н.Г. Экспериментальное моделирование процессов концентрирования золота в торфах / Н.Г. Куимова, Л.М. Павлова, А.П. Сорокин, Л.П. Носкова, А.Г. Сергеева //Литосфера. – 2011. – №. 4. – С. 131-136.
37. Лаврик, Н.А. Благородные металлы в бурых углях Сутарского проявления / Н.А. Лаврик //Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2009. – Т. 5. – №. 12. – С. 70-78.
38. Ладонин, Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения / Д.В. Ладонин // Почвоведение. – 2002. – № 6. – С. 682-692.
39. Лазарева, Е.В. Поведение мышьяка и сурьмы в процессе гипергенного преобразования отходов цианирования золото-арсенопирит-кварцевых руд : дис. ... канд. геол.-минерал. наук : 25.00.90 / Лазарева Елена Владимировна. – Новосибирск, 2003. – 149 с.
40. Лапухов, А. С. Зональность колчеданно-полиметаллических месторождений / А.С. Лапухов, Г.Л. Поспелов. – Новосибирск: Наука, 1975. – 264 с.
41. Литвинцев, В.С. Типоморфные особенности золота техногенных россыпей Приамурья в аспекте новых технологий / В.С. Литвинцев, Н.А. Леоненко, Т.С. Банщикова //Тихоокеанская геология. – 2016. – Т. 35. – №. 4. – С. 89-99.
42. Лиштван, И. И. Физика и химия торфа: учеб. пособие для вузов / И.И. Лиштван, Е.Т. Базин, Н.И. Тамаюнов, А.А. Терентьев. – М.: Недра, 1989. – 304 с.: ил.
43. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 456 с.
44. Макаров, А.Б. Техногенно-минеральные месторождения и их экологическая роль / А.Б. Макаров, А.Г. Талалай //Литосфера. – 2012. – №. 1. – С. 172-176.
45. Маликова, И.Н. Подвижные формы ртути в почвах природных и природно-техногенных ландшафтов / И.Н. Маликова, Г.Н. Аношин, Ж.О. Бадмаева //Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – №. 3. – С. 409-425.
46. Марченко, Л. Г. Генезис и минеральные ассоциации золота и платиноидов в месторождениях «черносланцевого» типа Казахстана : автореф. дис. ... доктора геол.-минерал. наук : 25.00.11 /Марченко Любовь Григорьевна. – СПб, 2011. – 53 с.

47. Матухина, В.Г. Процессы вторичного минералообразования в торфяных залежах на территориях, сопредельных с горным обрамлением / В.Г. Матухина, М.В. Попова, Л.Д. Малюшенко //Отечественная геология. – 1996. – №. 5. – С. 65.
48. Меркулов, В.Г. Исследование распределения некоторых благородных и редких металлов в рудах и технологических материалах Зун-Холбинского черносланцевого золоторудного месторождения методом инструментального нейтронно-активационного анализа / В.Г. Меркулов, В.Н. Митькин, Д.В. Кабанов, Б.М. Шавинский, И.А. Сукачева, В.Е. Керженцева, С.М. Жмодик, В.П. Фадеева //Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55. – №. 11-2. – С. 406-409.
49. Методика выполнения измерений НСАМ № 510-ЯФ. Определение микроэлементов в горных породах, рудах, почвах, донных отложениях, золах растений, углях и в твердых биологических материалах растительного и животного происхождения нейтронноактивационным методом. – Издание 2016 г.
50. Минкина, Т.М. Взаимодействие тяжелых металлов с органическим веществом чернозема обыкновенного / Т.М. Минкина, Г.В. Мотузова, О.Г. Назаренко //Почвоведение. – 2006. – №. 7. – С. 804-811.
51. Миронов, А.Г. Экспериментальные исследования геохимии золота с помощью метода радиоизотопных индикаторов / А.Г. Миронов, А.И. Альмухамедов, В.Ф. Гелетий, Д.С. Глюк, Н.С. Жатнуев, С.М. Жмодик, Э.Г. Конников, А.Я. Медведев, А.М. Плюснин. – Новосибирск: Наука, 1989. – 281 с.
52. Миронов, А.Г. Экспериментальное изучение микропримесей золота в сульфидах и магнетите (с использованием радиоизотопов) / А.Г. Миронов, В.Ф. Гелетий, И.Н. Нестерова, А.И. Цепин //Геохимия. – 1986. – Т. 5. – С. 703-715.
53. Миронов, А.Г. Элементы платиновой группы в золото-сульфидных и полиметаллических рудах Саяно-Байкальской складчатой области и возможные формы нахождения платины и палладия в сульфидах / А.Г. Миронов, С.М. Жмодик, Г.М. Колесов, В.Н. Митькин, Б.Б. Дамдинов, С.Б. Заякина //Геология рудных месторождений. – 2008. – Т. 50. – №. 1. – С. 47-66.
54. Миронов, А.Г. Экспериментальное исследование распределения золота в сульфидах / А.Г. Миронов, В.Ф. Гелетий //Докл. АН СССР. – 1979. – Т. 247. – №. 1. – С. 218-222.
55. Мягкая, И.Н. Минералого-геохимические особенности концентрирования золота органическим веществом в системе сульфидные отвалы – торф (на примере Урского хвостохранилища, Кемеровская область, Россия) : дис. ... канд. геол.-минерал. наук : 25.00.09 / Мягкая Ирина Николаевна. – Новосибирск, 2013. – 185 с.
56. Мягкая, И.Н. Связь корреляций меди, цинка, селена, бария, ртути, серебра и золота в веществе потока рассеяния Урского хвостохранилища с его минеральным составом (Россия,

- Кемеровская область) / И.Н. Мягкая, Б.Ю. Сарыг-оол, Е.В. Лазарева // Вестник ВГУ. Серия: Геология. – 2016. – № 2. – С. 122-132.
57. Ожогин, Д.О. Тонкодисперсное золото в рудах месторождения Маломыр и возможность его извлечения / Д.О. Ожогин, В.Т. Дубинчук, Н.И. Орлова, В.В. Ружицкий, Н.Г. Власов // Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов: сборник научных статей по материалам Российского семинара по технологической минералогии. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2009. – С. 70-78.
58. Осовецкий, Б.М. Природное нанозолото: монография / Б.М. Осовецкий; Перм. гос. исслед. ун-т. – Пермь, 2013. – 216 с.: ил.
59. Нестеренко, Г.В. Прогноз золотого оруденения по россыпям (на примере районов юга Сибири) / Г.В. Нестеренко. – Новосибирск: Наука, 1991. – 201 с.
60. Паддефет, Р. Химия золота / Р. Паддефет; пер. с англ. П.А. Чельцова-Бebutова; под ред. Р.Н. Щелокова. – М.: Мир, 1982. – 264 с.
61. Пашков, Г.Л. Золы природных углей–нетрадиционный сырьевой источник редких элементов / Г.Л. Пашков, С.В. Сайкова, В. И. Кузьмин, М.В. Пантелеева, А.Н. Кокорина, Е.В. Линок // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2012. – №.5. – С. 520-530.
62. Перельман, А.И. Геохимия: учебник для геол. спец. вузов / А.И. Перельман. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1989. – 528 с.: илл.
63. Петровская, Н.В. Самородное золото: (общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса) / Н.В. Петровская. – М.: Наука, 1973. – 347 с.: илл.
64. Польшкин, С.И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов: учебник для вузов / С.И. Польшкин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1987. – 428 с.
65. Попов, А. И. Гуминовые вещества / А.И. Попов; под ред. Е.И. Ермакова. – СПб.: Изд-во С.-петерб. ун-та, 2004. – 248 с.
66. Радомская, В.И. Сорбционные свойства торфа и гуминовых кислот по отношению к благородным металлам / В.И. Радомская, Л.М. Павлова, Л.П. Носкова, В.Ю. Котельников, В.В. Иванов, А.В. Поселюжная // Химия растительного сырья. – 2014. – №. 3. – С. 279-288.
67. Радомская, В. И. Взаимодействие торфа и его составляющих с ионами золота и палладия в водных растворах / В.И. Радомская, Л.М. Павлова, Л.П. Носкова, В.В. Иванов, А.В. Поселюжная // Химия твердого топлива. – 2015. – №3. – С. 28-38.
68. Радомский, С.М. Наночастицы благородных металлов в торфе Верхнего и Среднего Приамурья / С.М. Радомский, В.И. Радомская, Н.В. Моисеенко // Доклады Академии наук. – 2009. – Т. 426. – №. 2. – С. 232-234.

69. Рихванов, Л.П. Радиогеохимическая типизация рудно-магматических образований Алтае-Саянской складчатой области : дис. ... д-ра геол.-минерал. наук : 04.00.11 / Рихванов Леонид Петрович. – Томск, 1999. – 473 с.
70. Рождествина, В.И. Содержание золота в буром угле и в продуктах его горения /В.И. Рождествина, А.П. Сорокин, В.М. Кузьминых, А.А. Киселева //Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2011. – №. 6. – С. 123-130.
71. Ронов, А.Б. Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов / А.Б. Ронов, А.А. Ярошевский, А.А.Мигдисов – М.: Наука, 1990. – 182 с.
72. Росляков Н.А. Геохимия золота в зоне гипергенеза /Н.А. Росляков. – Новосибирск: Наука. 1981. – 238 с.
73. Росляков, Н.А. Золотоносность кор выветривания Салаира / Н.А. Росляков, Г.В. Нестеренко, Ю.А. Калинин, И.П. Васильев, А.И. Неволько, Н.В. Рослякова, С.Р. Осинцев, В.Г. Свиридов, В.В. Колпаков, Л.П. Бобошко / РАН, Сиб. Отд-ие, Объед. ин-т геологии, геофизики и минералогии. – Новосибирск: НИЦ ОИГГМ, 1995. – 170 с.
74. Рослякова, Н.В. Условия золотоносности колчеданно-полиметаллических месторождений / Н.В. Рослякова, Ю.Г. Щербаков, Н.Ф. Агеенко, Д.И. Портянников, С.Б. Бортникова, Н.Е. Радостева //Условия образования, принципы прогноза и поисков золоторудных месторождений. Тр. ИГиГ, Вып. 533. – Новосибирск, 1983. – С. 31-65.
75. Савонина, Е.Ю. Динамическое фракционирование форм ртути в почвах и донных отложениях с применением вращающихся спиральных колонок / Е.Ю. Савонина, П.С. Федотов, Т.Г. Лапердина //Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66. – №. 2. – С. 123-128.
76. Сазонов, В.Н. Золото в «черных сланцах» Урала / В.Н. Сазонов, В.А. Коротеев, В.Н. Огородников, Ю.А. Поленов, А.Я. Великанов //Литосфера. – 2011. – №. 4. – С. 70-92.
77. Свешников, Г.Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях / Г.Б. Свешников; под ред. А.С. Семенова. – Ленинград: изд-во Ленингр. ун-та, 1967. – 160 с.
78. Середин, В.В. Распределение и условия формирования благородного оруденения в угленосных впадинах / В.В. Середин // Геология рудных месторождений. – 2007. – Т.49. – № 1 – С. 3-36.
79. Скрипкина, Т.С. Механохимическая модификация структуры гуминовых кислот для получения комплексных сорбентов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.21 /Скрипкина Татьяна Сергеевна. – Новосибирск, 2018. – 124 с.
80. Смагунов, Н.В. Исследование форм и пределов вхождения золота в минералы и неорганические кристаллы : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Смагунов Николай Владимирович. – Иркутск, 2007. – 20 с.

81. Сорокин, А.П. Благороднометалльное оруденение в углеродистых формациях (обзор материалов по восточным районам России) / А.П. Сорокин, Л.В. Эйриш, В.М. Кузьминых //Тихоокеанская геология. – 2007. – Т. 26. – №. 5. – С. 43.
82. Сорокин, А.П. Золото в бурых углях: условия локализации, формы нахождения, методы извлечения / А.П. Сорокин, В.М. Кузьминых, В.И. Рождествина //Доклады академии наук. – 2009. – Т. 424. – №. 2. – С. 239-243.
83. Спиридонов, Э.М. Обзор минералогии золота в ведущих типах Au минерализации / Э.М. Спиридонов //Золото Кольского полуострова и сопредельных регионов. Труды Всероссийской (с международным участием) научной конференции, посвящённой 80-летию Кольского НЦ РАН (Апатиты, 26-29 сент. 2010 г.). – Апатиты, 2010. – С. 143-171.
84. Способ получения концентрированных растворов нитрата гидроксилamina : пат. 2561372 Рос. Федерация : МПК С 01 В 21/14, С 01 В 21/00.
85. Способ получения жидких водорастворимых продуктов из бурого угля. патент 2044757 Рос. Федерация : МПК С 10 G 1/04.
86. Страховенко, В.Д. Распределение ртути в компонентах окружающей среды Сибири / В.Д. Страховенко, И.Н. Маликова, Б.Л. Щербов //Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20. – №. 1. – С. 117-123.
87. Тагиров, Б.Р. “Невидимое” золото в ковеллине (CuS): синтез и изучение методами РСМА, ЛА-ИСП-МС, РФЭС / Б.Р. Тагиров, Ю.П. Диков, М.И. Булеев, Е.В. Ковальчук, Д.А. Чареев, М.А. Кох, С.Е. Борисовский, В.Д. Абрамова, Н.Н. Баранова, М.И. Гарасько, В.А. Коваленкер, Н.С. Бортников //Доклады Академии наук. – 2014. – Т. 459. – №. 1. – С. 90-95.
88. Таусон, В.Л. Золото в сульфидах: состояние проблемы форм нахождения и перспективы экспериментальных исследований / В.Л. Таусон, А.Г. Миронов, Н.В. Смагунов, Н.Г. Бугаева, В. В. Акимов //Геология и геофизика. – 1996. – Т. 37. – №. 3. – С. 3-14.
89. Таусон, В.Л. Структурное и поверхностно-связанное золото в пиритах месторождений разных генетических типов / В.Л. Таусон, Р. Г. Кравцова, Н.В. Смагунов, А.М. Спиридонов, В.И. Гребенщикова, А.Е. Будяк //Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55. – №. 2. – С. 350-369.
90. Таусон, В.Л. Оценка примеси золота в структуре пирита эпitherмальных золото-серебряных месторождений (северо-восток России) / В.Л. Таусон, Р.Г. Кравцова //Зап. РМО. – 2002. – Т. 131. – №. 4. – С. 1.
91. Таусон, В.Л. О пределе и форме вхождения золота в гидротермальный пирит / В.Л. Таусон, Т.М. Пастушкова, О.И. Бессарабова //Геология и геофизика. – 1998. – Т. 39. – №. 7. – С. 924-933.
92. Тейлор, С.Р. Континентальная кора: её состав и эволюция / Тейлор С. Р., Мак-Леннан С.М.; пер. с англ. Р.Н. Соболева, Л.Т. Соболевой; под ред. Л.С. Бородина. – М.: Мир, 1988. – 384 с.

93. Токарев В.Н., Шатилова Г.А., Котик О.П. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:200000, Издание второе. Серия Кузбасская, Лист N-45-XIV, Объяснительная записка. – Санкт-Петербург, 2004. – 188 с.
94. Федотов, П.С. Статические и динамические методы фракционирования форм элементов в почвах, илах и донных отложениях / П.С. Федотов, Б.Я. Спиваков // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – № 7. – С. 690-703.
95. Ханчук, А.И. Тонкодисперсные золото и платиноиды в графитовых сланцах Буреинского массива – новый тип благороднометалльного оруденения на Дальнем Востоке России / А.И. Ханчук, Н.В. Бердников, А.А. Черепанов, Н.С. Коновалов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2009. – Т. 5. – №. 12. – С. 9-18
96. Ханчук, А.И. Графитовые сланцы как перспективный источник благородных металлов на Дальнем Востоке России / А.И. Ханчук, А.Н. Диденко, И.Ю. Рассказов, Н.В. Бердников, Т.Н. Александрова // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2010. – №. 3. – С. 3-12.
97. Ханчук, А. И. Распределение благородных металлов в черных сланцах золоторудного месторождения Дегдекан (Северо-Восток России) / А.И. Ханчук, Л.П. Плюснина, Т.В. Кузьмина, Н.Н. Баринов // Тихоокеанская геология. – 2011. – Т. 30. – №. 2. – С. 3-11.
98. Хусаинова, А.Ш. Поведение золота в техногенно-минеральных образованиях месторождений золото-сульфидного типа : дис. ... канд. геол.-минерал. наук : 25.00.11 / Хусаинова Альфия Шамилевна. – Новосибирск, 2020. – 169 с.
99. Хусаинова, А.Ш. Типоморфная характеристика золота из вхостохранилищ колчеданно-полиметаллических месторождений Сибири / А.Ш. Хусаинова, Ю.А. Калинин, О.Л. Гаськова, С.Б. Бортникова // Георесурсы. – 2021. – Т. 23. – № 3. – С. 149-163.
100. Черепанов, А.А. Благородные металлы в золошлаковых отходах Дальневосточных ТЭЦ / А.А. Черепанов // Тихоокеанская геология. – 2008. – Т. 27. – №. 2. – С. 16-28.
101. Черепнин, В.К. К вопросу о составе и генезисе руд Урских месторождений Салаира / В.К. Черепнин // Известия Томского политехнического института. – 1958. – Т. 90. – С. 56-68.
102. Щегольков, Ю.В. Образование тонких пленок оксида золота на самородном золоте в природных условиях / Ю.В. Щегольков // Записки Российского минералогического общества. – 2013. – Т. 142. – №. 1. – С. 126-132.
103. Щербаков, Ю.Г. Распределение и условия концентрации золота в рудных провинциях / Ю.Г. Щербаков. – М.: Наука, 1967. – 268 с.
104. Щербакова, И. Н. Миграция тяжелых металлов (Cu, Pb, Zn, Fe, Cd) в ореоле рассеяния Урского хвостохранилища (Кемеровская область) / И.Н. Щербакова, М.А. Густайтис, Е.В.

- Лазарева, А.А. Богуш //Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18. – №. 621. – С. 621-633.
105. Юдович, Я.Э. Геохимия черных сланцев / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис; под ред. А.И. Перельмана. – Л.: Наука, 1988. – 272 с.
106. Юдович, Я.Э. Элементы-примеси в черных сланцах / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис. – М.: Наука, 1994. – 303 с.
107. Юдович, Я.Э. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 649 с.
108. Юдович, Я.Э. Ценные элементы-примеси в углях / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис; под ред. Ю.А. Ткачева. – УрО РАН, 2006. – 538 с.
109. Юшко-Захарова, О. Е. Минералы благородных металлов: Справочник / О.Е. Юшко-Захарова, В.В. Иванов, Л.Н. Соболева и др. – М.: Недра, 1986. – 272 с.
110. Яхонтова, Л.К. Основы минералогии гипергенеза / Л.К. Яхонтова, В.П. Зверева. – Владивосток: Дальнаука, 2000. – 336 с.
111. Abrosimova, N. As and Sb in wastes of Komsomolsk gold-extraction factory: results of investigation of water-wastes-bacteria interaction / N. Abrosimova, A. Edelev, S. Bortnikova, L. Rikhvanov, A. Reutsky, V. Chernukhin //Procedia Earth and Planetary Science. – 2017. – Т. 17. – С. 261-264.
112. Adegboyega, N.F. Interactions of aqueous  $Ag^+$  with fulvic acids: mechanisms of silver nanoparticle formation and investigation of stability / N.F. Adegboyega, V.K. Sharma, K. Siskova, R. Zbořil, M. Sohn, B.J. Schultz, S. Banerjee //Environmental Science and Technology. – 2013. – Т. 47. – №. 2. – С. 757-764.
113. Akcil, A. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies / A. Akcil, S. Koldas //Journal of cleaner production. – 2006. – Т. 14. – №. 12-13. – С. 1139-1145.
114. Al, T.A. Carbonate-mineral/water interactions in sulfide-rich mine tailings / T.A. Al, C.J. Martin, D.W. Blowes //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2000. – Т. 64. – №. 23. – С. 3933-3948.
115. Alfonso, P. Recycling of tailings from the Barruecopardo tungsten deposit for the production of glass / P. Alfonso, D. Castro, M. García-Vallès, M. Tarragó, O. Tomasa, S. Martínez //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2016. – Т. 125. – №. 2. – С. 681-687.
116. Alpers, C.N. Secondary Minerals and Acid mine-water chemistry / C.N. Alpers, D.W. Blowes, D.K. Nordstrom, J.L. Jambor // Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-wastes: Mineralogical Association of Canada / Jambor J.L. and Blowes D.W. eds. – Waterloo Ontario. 1994. – С. 247-270.

117. Andreu, E. Weathering profile of the Cerro de Maimón VMS deposit (Dominican Republic): textures, mineralogy, gossan evolution and mobility of gold and silver / E. Andreu, L. Torró, J.A. Proenza, C. Domenech, A. García-Casco, C.V. de Benavent, C. Chavez, J. Espailat, J.F. Lewis // *Ore Geology Reviews*. – 2015. – T. 65. – C. 165-179.
118. Andrews, M.J. Cupriferous bogs of the Coed y Brenin area, North Wales and their significance in mineral exploration / M.J. Andrews, R. Fuge // *Applied Geochemistry*. – 1986. – T. 1. – №. 4. – C. 519-525.
119. Araya, N. Towards mine tailings valorization: Recovery of critical materials from Chilean mine tailings / N. Araya, A. Kraslawski, L.A. Cisternas // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – T. 263. – C. 121555.
120. Arbuzov, S.I. Anomalous gold contents in brown coals and peat in the south-eastern region of the Western-Siberian platform / S.I. Arbuzov, L.P. Rikhvanov, S.G. Maslov, V.S. Arhipov, A.M. Belyaeva // *International journal of coal geology*. – 2006. – T. 68. – №. 3. – C. 127-134.
121. Ariza, J.G. Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments / J.G. Ariza, I. Giraldez, D. Sanchez-Rodas, E. Morales // *Analytica Chimica Acta*. – 2000. – T. 414. – №. 1. – C. 151-164.
122. Arunachalam, J. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples / J. Arunachalam, H. Emons, B. Krasnodebska, C. Mohl // *Science of the Total Environment*. – 1996. – T. 181. – №. 2. – C. 147-159.
123. Avramenko, V.A. Humic acids in brown coals from the southern Russian Far East: General characteristics and interactions with precious metals / V.A. Avramenko, S.Y. Bratskaya, A.S. Yakushevich, A.V. Voit, V.V. Ivanov, S.I. Ivannikov // *Geochemistry International*. – 2012. – T. 50. – №. 5. – C. 437-446.
124. Awid-Pascual, R. The evolution of authigenic Zn–Pb–Fe-bearing phases in the Grieves Siding peat, western Tasmania / R. Awid-Pascual, V.S. Kamenetsky, K. Goemann, N. Allen, T.L. Noble, B.G. Lottermoser, T. Rodemann // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2015. – T. 170. – №. 2. – C. 17.
125. Azam, S. Tailings dam failures: a review of the last one hundred years / S. Azam, Q. Li // *Geotechnical news*. – 2010. – T. 28. – №. 4. – C. 50-54.
126. Badireddy, A.R. Formation of silver nanoparticles in visible light-illuminated waters: mechanism and possible impacts on the persistence of AgNPs and bacterial lysis / A.R. Badireddy, J. Farner Budarz, S.M. Marinakos, S. Chellam, M. R. Wiesner // *Environmental Engineering Science*. – 2014. – T. 31. – №. 7. – C. 338-349.
127. Bailey, S.E. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals / S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian // *Water research*. – 1999. – T. 33. – №. 11. – C. 2469-2479.

128. Baker, W.E. The role of humic acid in the transport of gold / W.E. Baker // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1978. – T. 42. – №. 6. – C. 645-649.
129. Bakken, B. M. High-resolution microscopy of gold in unoxidized ore from the Carlin mine, Nevada / B.M. Bakken, M.F. Hochella, A.F. Marshall, A.M. Turner // *Economic Geology*. – 1989. – T. 84. – №. 1. – C. 171-179.
130. Barton, L.L. Biochemistry, physiology and biotechnology of sulfate-reducing bacteria / L.L. Barton, G.D. Fauque // *Advances in applied microbiology*. – 2009. – T. 68. – C. 41-98.
131. Becerra-Castro, C. Pseudometallophytes colonising Pb/Zn mine tailings: a description of the plant–microorganism–rhizosphere soil system and isolation of metal-tolerant bacteria / C. Becerra-Castro, C. Monterroso, A. Prieto-Fernández, L. Rodríguez-Lamas, M. Loureiro-Viñas, M.J. Acea, P.S. Kidd // *Journal of hazardous materials*. – 2012. – T. 217. – C. 350-359.
132. Benedetti, M. Mechanism of gold transfer and deposition in a supergene environment / M. Benedetti, J. Boulègue // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1991. – T. 55. – №. 6. – C. 1539-1547.
133. Bian, Z. The challenges of reusing mining and mineral-processing wastes / Z. Bian, X. Miao, S. Lei, S.E. Chen, W. Wang, S. Struthers // *Science*. – 2012. – T. 337. – № 6095. – C. 702-703.
134. Bigham, J.M. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters / J.M. Bigham, D.K. Nordstrom // *Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance* / edited by C. N. Alpers, J. L. Jambor, and D. K. Nordstrom. – Washington D.C., 2000. – C. 351-404.
135. Bigham, J.M. Mineralogy of ochre deposits formed by sulfide oxidation / J.M. Bigham // *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-wastes: Mineralogical Association of Canada* / Jambor J.L. and Blowes D.W. eds. – Waterloo Ontario, 1994. – C. 103-132.
136. Bloom, N.S. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils / N.S. Bloom, E. Preus, J. Katon, M. Hiltner // *Analytica Chimica Acta*. – 2003. – T. 479. – №. 2. – C. 233-248.
137. Blowes, D.W. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings / D.W. Blowes, J.A. Cherry, E.J. Reardon, J.L. Jambor // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1991. – T. 55. – №4. – C. 965-978.
138. Blowes, D.W. The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada / D.W. Blowes, J.L. Jambor // *Applied Geochemistry*. – 1990. – T. 5. – №3. – C. 327-346.
139. Blowes, D.W. The geochemistry of acid mine drainage / D.W. Blowes, C. Ptacek, J. Jambor, C. Weisener // *Environmental geochemistry*. – 2003. – T. 9. – C. 149-204.
140. Bobrov, V.A. Investigation into the elemental composition of sapropel from Lake Kirek (West Siberia) by SR XFA technique / V.A. Bobrov, M.A. Fedorin, G.A. Leonova, Y.N. Markova, L.A.

- Orlova, S.K. Krivonogov //Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2012. – T. 6. – №. 3. – C. 458-463.
141. Bogush, A.A. Behavior of heavy metals in sulfide mine and bottom sediment (Salair, Kemerovo region, Russia) / A.A. Bogush, E.V. Lazareva // Environmental Earth Sciences. – 2011. – T. 64. – № 5. – C. 1293-1302.
142. Bortnikova, S.B. Geochemical consequences of acid mine drainage into a natural reservoir: inorganic precipitation and effects on plankton activity / S.B. Bortnikova, B.S. Smolyakov, N.V. Sidenko, G.R. Kolonin, E.P. Bessonova, N.V. Androsova //Journal of Geochemical Exploration. – 2001. – T. 74. – №1-3. – C. 127-139.
143. Bortnikov, N.S. Invisible gold in sulfides from seafloor massive sulfide edifices / N.S. Bortnikov, L.J. Cabri, I.V. Vikentiev, B.R. Tagirov, G. McMahon, Y.A. Bogdanov, O.O. Stavrova //Geology of Ore Deposits. – 2003. – T. 45. – №. 3. – C. 201-212.
144. Bortnikova, S. Characterization of a gold extraction plant environment in assessing the hazardous nature of accumulated wastes (Kemerovo region, Russia) / S. Bortnikova, V. Olenchenko, O. Gaskova, N. Yurkevich, N. Abrosimova, E. Shevko, A. Edelev, T. Korneeva, I. Provornaya, L. Eder //Applied Geochemistry. – 2018. – T. 93. – C. 145-157.
145. Bowell, R.J. The role of fulvic acid in the supergene migration of gold in tropical rain forest soils / R.J. Bowell, A.P. Gize, R.P. Foster //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1993. – T. 57. – №17. – C. 4179-4190.
146. Boyle, R.W. The geochemistry of gold and its deposits (together with a chapter on geochemical prospecting for the element) / R.W. Boyle. – Geological Survey of Canada, Bulletin, 1979. – 584 c.
147. Bratskaya, S.Y. A new approach to precious metals recovery from brown coals: Correlation of recovery efficacy with the mechanism of metal-humic interactions / S.Y. Bratskaya, A.S. Volk, V.V. Ivanov, A.Y. Ustinov, N.N. Barinov, V.A. Avramenko //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2009. – T. 73. – № 11. – C. 3301-3310
148. Brown, K.A. Sulphate uptake from surface water by peat / K.A. Brown, J.F. MacQueen //Soil Biology and Biochemistry. – 1985. – T. 17. – №. 4. – C. 411-420.
149. Brown, P.A. Metal removal from wastewater using peat / P.A. Brown, S.A. Gill, S.J. Allen //Water research. – 2000. – T. 34. – №. 16. – C. 3907-3916.
150. Buch, A.C. Ecological risk assessment of trace metals in soils affected by mine tailings / A.C. Buch, J.C. Niemeyer, E.D. Marques, E.V. Silva-Filho //Journal of Hazardous Materials. – 2021. – T. 403. – C. 123852.
151. Cabala, J. Mineral composition in rhizosphere of plants grown in the vicinity of a Zn-Pb ore flotation tailings pond. Preliminary study / J. Cabala, E. Teper, L. Teper, E. Małkowski, A. Rostański //Acta Biologica Cracoviensia Series Botanica. – 2004. – T. 46. – C. 65-74.

152. Cabala, J. Mineral components in a peat deposit: looking for signs of early mining and smelting activities in Silesia–Cracow region (Southern Poland) / J. Cabala, B. Smieja-Król, M. Jablonska, L. Chrost //Environmental earth sciences. – 2013. – T. 69. – №. 8. – C. 2559-2568.
153. Cabri, L.J. The nature of “invisible” gold in arsenopyrite / L.J. Cabri, S.L. Chryssoulis, J.P. de Villiers, J.G. Laflamme, P. R. Buseck //The Canadian Mineralogist. – 1989. – T. 27. – №. 3. – C. 353-362.
154. Cameron, C.C. The geology, botany and chemistry of selected peat-forming environments from temperate and tropical latitudes / C.C. Cameron, J.S. Esterle, C.A. Palmer //International Journal of Coal Geology. – 1989. – T. 12. – №. 1-4. – C. 105-156.
155. Canfield, D.E. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction / D.E. Canfield, B. Thamdrup, J.W. Hansen //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1993. – T. 57. – №. 16. – C. 3867-3883.
156. Castillo, J. Biologically-induced precipitation of sphalerite–wurtzite nanoparticles by sulfate-reducing bacteria: Implications for acid mine drainage treatment / J. Castillo, R. Pérez-López, M.A. Caraballo, J.M. Nieto, M. Martins, M.C. Costa, M. Olías, J.C. Cerón, R. Tucoulou //Science of the Total Environment. – 2012. – T. 423. – C. 176-184.
157. Chakraborty, N. Biorecovery of gold using cyanobacteria and an eukaryotic alga with special reference to nanogold formation—a novel phenomenon / N. Chakraborty, A. Banerjee, S. Lahiri, A. Panda, A.N. Ghosh, R. Pal // Journal of Applied Phycology. – 2009. – T. 21. - № 1. – C. 145-152.
158. Chen, J. First principles study of the occurrence of gold in pyrite / J. Chen, Y. Li, C. Zhao //Computational Materials Science. – 2014. – T. 88. – C. 1-6.
159. Christou, A. Assessment of toxic heavy metals concentrations in soils and wild and cultivated plant species in Limni abandoned copper mining site, Cyprus / A. Christou, C.P. Theologides, C. Costa, I. K. Kalavrouziotis, S.P. Varnavas //Journal of Geochemical Exploration. – 2017. – T. 178. – C. 16-22.
160. Chryssoulis, S.L. Mineralogical investigation of gold ores / S.L. Chryssoulis, J. McMullen //Developments in Mineral processing. – 2005. – T. 15. – C. 21-71.
161. Conroy, N.A. Effect of natural organic matter on plutonium sorption to goethite / N.A. Conroy, M. Zavarin, A.B. Kersting, B.A. Powell //Environmental science & technology. – 2017. – T. 51. – № 1. – C. 699-708.
162. Cook, N.J. Concentrations of invisible gold in the common sulfides / N.J. Cook, S.L. Chryssoulis //The Canadian Mineralogist. – 1990. – T. 28. – №. 1. – C. 1-16.
163. Coutris, C. Aging and soil organic matter content affect the fate of silver nanoparticles in soil / C. Coutris, E.J. Joner, D.H. Oughton //Science of the Total Environment. – 2012. – T. 420. – C. 327-333.

164. Cuvier, A. Trace elements and Pb isotopes in soils and sediments impacted by uranium mining / A. Cuvier, L. Pourcelot, A. Probst, J. Prunier, G. Le Roux //Science of The Total Environment. – 2016. – T. 566. – C. 238-249.
165. Dai, S. Valuable elements in Chinese coals: A review / S. Dai, X. Yan, C.R. Ward, J.C. Hower, L. Zhao, X. Wang, L. Zhao, D. Ren, R.B. Finkelman //International Geology Review. – 2018. – T. 60. – №. 5-6. – C. 590-620.
166. Diegoli, S. Interaction between manufactured gold nanoparticles and naturally occurring organic macromolecules / S. Diegoli, A.L. Manciulea, S. Begum, I.P. Jones, J.R. Lead, J.A. Preece //Science of the Total Environment. – 2008. – T. 402. – № 1. – C. 51-61.
167. Dill, H.G. The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review / H.G. Dill //Earth-Science Reviews. – 2001. – T. 53. – №. 1. – C. 35-93.
168. Dissanayake, C.B. The geochemistry of Au and Pt in peat and algal mats—a case study from Sri Lanka / C.B. Dissanayake, K. Kritsotakis //Chemical geology. – 1984. – T. 42. – №. 1-4. – C. 61-76.
169. Dold, B. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste / B. Dold //Journal of Geochemical Exploration. – 2003. – T. 80. – № 1. – C. 55-68.
170. Dold, B. A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu–Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile / B. Dold, L. Fontbote // Chemical Geology. – 2002. – T. 189. – № 3-4. – C. 135-163
171. Dong, K. The detoxification and utilization of cyanide tailings: A critical review / K. Dong, F. Xie, W. Wang, Y. Chang, D. Lu, X. Gu, C. Chen //Journal of Cleaner Production. – 2021. – T. 302. – C. 126946.
172. Dutrizac, J.E. The synthesis of mercury jarosite and the mercury concentration in jarosite-family minerals / J.E. Dutrizac, T.T. Chen //The Canadian Mineralogist. – 1981. – T. 19. – №. 4. – C. 559-569.
173. Dutrizac, J.E. Selenate analogues of jarosite-type compounds / J.E. Dutrizac, O. Dinardo, S. Kaiman //Hydrometallurgy. – 1981. – T. 6. – №. 3-4. – C. 327-337.
174. Dutrizac, J.E. Jarosites and their application in hydrometallurgy / J.E. Dutrizac, J.L. Jambor //Reviews in mineralogy and Geochemistry. – 2000. – T. 40. – №. 1. – C. 405-452.
175. Dyer, R.D. Multimedia exploration strategies for PGEs: insights from the Surficial Geochemistry Case Studies Project, Lake Nipigon Region Geoscience Initiative, northwestern Ontario / R.D. Dyer, P.J. Barnett //Canadian Journal of Earth Sciences. – 2007. – T. 44. – №. 8. – C. 1169-1202.
176. Ebbs, S. Biological degradation of cyanide compounds / S. Ebbs //Current opinion in Biotechnology. – 2004. – T. 15. – №. 3. – C. 231-236.

177. Elghali, A. The role of hardpan formation on the reactivity of sulfidic mine tailings: A case study at Joutel mine (Québec) / A. Elghali, M. Benzaazoua, B. Bussière, C. Kennedy, R. Parwani, S. Graham // *Science of the Total Environment*. – 2019. – T. 654. – C. 118-128.
178. Etschmann, B. Applying the Midas touch: Differing toxicity of mobile gold and platinum complexes drives biomineralization in the bacterium *Cupriavidus metallidurans* / B. Etschmann, J. Brugger, L. Fairbrother, C. Grosse, D.H. Nies, G. Martinez-Criado, F. Reith // *Chemical Geology*. – 2016. – T. 438. – C. 103-111.
179. Fan, L. Release of Heavy Metals from the Pyrite Tailings of Huangjiagou Pyrite Mine: Batch Experiments / L. Fan, X. Zhou, H. Luo, J. Deng, L. Dai, Z. Ju, Z. Zhu, L. Zou, L. Ji, B. Li, L. Cheng, // *Sustainability*. – 2016. – T. 8. – №. 1. – C. 96.
180. Fanfani, I. Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering / I. Fanfani, P. Zuddas, A. Chessa // *Journal of Geochemical Exploration*. – 1997. – T. 58. – C. 241-248.
181. Favas, P.J.C. Acid mine drainages from abandoned mines: hydrochemistry, environmental impact, resource recovery, and prevention of pollution / P.J.C. Favas, S.K. Sarkar, D. Rakshit, P. Venkatachalam, M.N.V. Prasad // *Environmental Materials and Waste*. – 2016. – C. 413-462.
182. Fernández-Martínez, R. Assessment of a sequential extraction method to evaluate mercury mobility and geochemistry in solid environmental samples / R. Fernández-Martínez, I. Rucandio // *Ecotoxicology and environmental safety*. – 2013. – T. 97. – C. 196-203.
183. Figueiredo, M.O. Unity The Positive Environmental Contribution of Jarosite by Retaining Lead in Acid Mine Drainage Areas / M.O. Figueiredo, T.P. da Silva // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2011. – T. 8. – C. 1575-1582.
184. Fougrouse, D. A new kind of invisible gold in pyrite hosted in deformation-related dislocations / D. Fougrouse, S.M. Reddy, M. Aylmore, L. Yang, P. Guagliardo, D.W. Saxey, W.D.A. Rickard, N. Timms // *Geology*. – 2021. – T. 49. в печати
185. Fu, Z. Influence of reducing conditions on the release of antimony and arsenic from a tailings sediment / Z. Fu, G. Zhang, H. Li, J. Chen, F. Liu, Q. Wu // *Journal of Soils and Sediments*. – 2016. – T. 16. – №. 10. – C. 2471-2481.
186. Garcia-Mina, J.M. Stability, solubility and maximum metal binding capacity in metal–humic complexes involving humic substances extracted from peat and organic compost / J.M. Garcia-Mina // *Organic Geochemistry*. – 2006. – T. 37. – №. 12. – C. 1960-1972.
187. Gas'kova, O.L. Processes of Chemical Weathering of Minerals in Sulphide-Containing Tailing Dumps: Modeling of the Composition of Vadose Water and Secondary Phases / O.L. Gas'kova, S.B. Bortnikova, G.P. Shironosova // *Sustainable Development*. – 2007. – T. 15. – C. 329-342.
188. Gayer, R. Colloform gold in coal from southern Wales / R. Gayer, D. Rickard // *Geology*. – 1994. – T. 22. – №. 1. – C. 35-38.

189. Gazea, B. A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage / B. Gazea, K. Adam, A. Kontopoulos // *Minerals engineering*. – 1996. – T. 9. – №. 1. – C. 23-42.
190. Genkin, A.D. A multidisciplinary study of invisible gold in arsenopyrite from four mesothermal gold deposits in Siberia, Russian Federation / A.D. Genkin, N.S. Bortnikov, L.J. Cabri, F.E. Wagner, C.J. Stanley, Y.G. Safonov, G. McMahon, J. Friedl, A.L. Kerzin, G.N. Gamyagin // *Economic Geology*. – 1998. – T. 93. – №. 4. – C. 463-487.
191. Gerbig, C.A. The effects of dissolved organic matter on mercury biogeochemistry / C.A. Gerbig, J.N. Ryan, G.R. Aiken // *Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury*. – John Wiley and Sons, Inc, 2011. – C. 259-292.
192. Gil-Loaiza, J. Phytostabilization of mine tailings using compost-assisted direct planting: translating greenhouse results to the field / J. Gil-Loaiza, S.A. White, R.A. Root, F.A. Solís-Dominguez, C.M. Hammond, J. Chorover, R.M. Maier // *Science of the Total Environment*. – 2016. – T. 565. – C. 451-461.
193. Glodowska, M. Role of in situ natural organic matter in mobilizing As during microbial reduction of FeIII-mineral-bearing aquifer sediments from Hanoi (Vietnam) / M. Glodowska, E. Stopelli, M. Schneider, A. Lightfoot, B. Rathi, D. Straub, M. Patzner, V.T. Duyen, AdventAs Team Members, M. Berg, S. Kliendienst, A. Kappler // *Environmental science & technology*. – 2020. – T. 54. – № 7. – C. 4149-4159.
194. Gleyzes, C. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures / C. Gleyzes, S. Tellier, M. Astruc // *Trends in analytical chemistry*. – 2002. – T. 21. – № 6-7. – C. 451-467.
195. Goldberg, E.L. Uranium isotopes as proxies of the environmental history of the Lake Baikal watershed (East Siberia) during the past 150ka / E.L. Goldberg, E.P. Chebykin, N.A. Zhuchenko, S.S. Vorobyeva, O.G. Stepanova, O.M. Khlystov, E.V. Ivanov, E. Weinberg, A.N. Gvozdkov // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2010. – T. 294. – №. 1. – C. 16-29.
196. Grauch, R.I. Metalliferous black shales and related ore deposits. / R.I. Grauch, H.L.O. Huyck. – US Geological survey, 1990. – 85 c.
197. Gray, D.J. Selective and partial extraction analyses of transported overburden for gold exploration in the Yilgarn Craton, Western Australia / D.J. Gray, J.E. Wildman, G.D. Longman // *Journal of Geochemical Exploration*. – 1999. – T. 67. – C. 51–66.
198. Greffié, C. Gold and iron oxide associations under supergene conditions: An experimental approach / C. Greffié, M.F. Benedetti, C. Parron, M. Amouric // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1996. – T. 60. – №. 9. – C. 1531-1542.

199. Gustaytis, M.A. Mercury species in solid matter of dispersion of the Ursk tailing dispersion train (Ursk village, Kemerovo region, Russia) / M.A. Gustaytis, E.V. Lazareva, I.N. Myagkaya, A.A. Bogush, O.V. Shuvaeva //E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2013. – T. 1. – C. 19007.
200. Gustaytis, M.A. Hg in snow cover and snowmelt waters in high-sulfide tailing regions (Ursk tailing dump site, Kemerovo region, Russia) / M.A. Gustaytis, I.N. Myagkaya, A.S. Chumbaev //Chemosphere. – 2018. – T. 202. – C. 446-459.
201. Hall, G.E.M. Readsorption of gold during the selective extraction of the “soluble organic” phase of humus, soil and sediment samples / G.E.M. Hall, A.I. MacLaurin, J.E. Vaive // Journal of Geochemical Exploration. – 1995. – T. 54. – C. 27-38.
202. Harris, D.C. The mineralogy of gold and its relevance to gold recoveries / D.C. Harris //Mineralium Deposita. – 1990. – T. 25. – C. S3-S7.
203. Hudson-Edwards, K.A. Mine wastes: past, present, future / K.A. Hudson-Edwards, H.E. Jamieson, B.G. Lottermoser //Elements. – 2011. – T. 7. – №. 6. – C. 375-380.
204. Jacobson, A.R. Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils / A.R. Jacobson, M.B. McBride, P. Baveye, T.S. Steenhuis //Science of the Total Environment. – 2005. – T. 345. – № 1-3. – C. 191-205.
205. Jambor, J.L. Nomenclature of the alunite supergroup / J.L. Jambor //The Canadian Mineralogist. – 1999. – T. 37. – №. 6. – C. 1323-1341.
206. Jambor, J.L. Mineralogy of sulfide rich tailings and their oxidation products / J.L. Jambor // Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-wastes: Mineralogical Association of Canada /edited by J.L. Jambor and D.W. Blowes. – Waterloo Ontario. 1994. – C. 59-102.
207. Jambor, J. Static tests of neutralization potentials of silicate and aluminosilicate minerals / J. Jambor, J. Dutrizac, L. Groat, M. Raudsepp //Environmental Geology. – 2002. – T. 43. – № 1-2. – C. 1-17.
208. Javed, M.B. A modified sequential extraction method for arsenic fractionation in sediments / M.B. Javed, G. Kachanoski, T. Siddique //Analytica chimica acta. – 2013. – T. 787. – C. 102-110.
209. Jia, Y.F. Mechanism of adsorption of gold and silver species on activated carbons / Y.F. Jia, C.J. Steele, I.P. Hayward, K.M. Thomas //Carbon. – 1998. – T. 36. – №. 9. – C. 1299-1308.
210. Johnson, D.B. Acid mine drainage remediation options: a review / D.B. Johnson, K.B. Hallberg //Science of the Total Environment. – 2005. – T. 338. – №. 1. – C. 3-14.
211. Juge, C. Long-term revegetation on iron mine tailings in northern Québec and Labrador and its effect on arbuscular mycorrhizal fungi / C. Juge, N. Cossette, T. Jeanne, R. Hogue //Applied Soil Ecology. – 2021. – T. 168. – C. 104145.

212. Kalinin, Y.A. Gold in the weathering crust at the Suzdal'deposit (Kazakhstan) / Y.A. Kalinin, K.R. Kovalev, E.A. Naumov, M.V. Kirillov //Russian Geology and Geophysics. – 2009. – T. 50. – №. 3. – C. 174-187.
213. Karaca, O. Mine tailing disposal sites: contamination problems, remedial options and phytocaps for sustainable remediation / O. Karaca, C. Cameselle, K.R. Reddy //Reviews in Environmental Science and Bio/Technology. – 2018. – T. 17. – № 1. – C. 205-228.
214. Ketris, M.P. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals / M.P. Ketris, Y.E. Yudovich //International Journal of Coal Geology. – 2009. – T. 78. – №. 2. – C. 135-148.
215. Khelifi, F. Bioaccessibility of potentially toxic metals in soil, sediments and tailings from a North Africa phosphate-mining area: Insight into human health risk assessment / F. Khelifi, A.G. Caporale, Y. Hamed, P. Adamo //Journal of Environmental Management. – 2021. – T. 279. – C. 111634.
216. Kim, B. Discovery and characterization of silver sulfide nanoparticles in final sewage sludge products / B. Kim, C.S. Park, M. Murayama, M.F. Hochella Jr //Environmental science & technology. – 2010. – T. 44. – № 19. – C. 7509-7514.
217. Kiventerä, J. Utilization of sulphidic tailings from gold mine as a raw material in geopolymerization / J. Kiventerä, L. Golek, J. Yliniemi, V. Ferreira, J. Deja, M. Illikainen, //International Journal of Mineral Processing. – 2016. – T. 149. – C. 104-110.
218. Kiventerä, J. Alkali activation as new option for gold mine tailings inertization / J. Kiventerä, I. Lancellotti, M. Catauro, F. Dal Poggetto, C. Leonelli, M. Illikainen //Journal of Cleaner Production. – 2018. – T. 187. – C. 76-84.
219. Kleja, B.D. Silver (I) Binding Properties of Organic Soil Materials Are Different from Those of Isolated Humic Substances / D.B. Kleja, S. Nakata, I. Persson, J. P. Gustafsson //Environmental science & technology. – 2016. – T. 50. – №. 14. – C. 7453-7460.
220. Knowles, C.J. Microorganisms and cyanide / C.J. Knowles //Bacteriological reviews. – 1976. – T. 40. – №. 3. – C. 652-680.
221. Knowles, C.J. Cyanide utilization and degradation by microorganisms / C.J. Knowles //CIBA Found symp. – 1988. – T. 140. – C. 3-15.
222. Korobushkina, E.D. The role of microorganisms in the geochemistry of gold within the hypergenesis zone at the Darasun gold-sulfide deposit / E.D. Korobushkina, I.M. Korobushkin //Doklady Earth Sciences. – 1998. – T. 359. – №. 3. – C. 457-459.
223. Korshunova, V. A. Mobile forms of gold and pathfinder elements in surface sediments at the Novye Peski gold deposit and in the Piilola Prospecting Area (Karelia Region)/ V.A. Korshunova, M. V. Charykova //Minerals. – 2019. – T. 9. – №. 1. – C. 34.

224. Kossoff, D. Mine tailings dams: characteristics, failure, environmental impacts, and remediation / D. Kossoff, W.E. Dubbin, M. Alfredsson, S.J. Edwards, M.G. Macklin, K.A. Hudson-Edwards, //Applied Geochemistry. – 2014. – T. 51. – C. 229-245.
225. Krishnamurti, G.S.R. Speciation of particulate-bound Cadmium of soils and its bioavailability / G.S.R. Krishnamurti, P.M. Huang, K.C.J. Van Rees, L.M. Kozak, H.P.W. Rostad //The Analyst. – 1995. – T. 120. – № 3. – C. 659-665.
226. Kuimova, N.G. Biogenic gold accumulation in brown coals at the peat stage / N.G. Kuimova, L.M. Pavlova, A.P. Sorokin //Doklady Earth Sciences. – 2012. – T. 443. – №. 1. – C. 347-352.
227. Langner, P. Spatial distribution and speciation of arsenic in peat studied with microfocused X-ray fluorescence spectrometry and X-ray absorption spectroscopy / P. Langner, C. Mikutta, E. Suess, M.A. Marcus, R. Kretzschmar //Environmental science & technology. – 2013. – T. 47. – №. 17. – C. 9706-9714.
228. Langner, P. Arsenic sequestration by organic sulphur in peat / P. Langner, C. Mikutta, R. Kretzschmar //Nature Geoscience. – 2012. – T. 5. – №. 1. – C. 66-73.
229. Lazareva, E.V. Interaction of natural organic matter with acid mine drainage: In-situ accumulation of elements / E.V. Lazareva, I.N. Myagkaya, I.S. Kirichenko, M.A. Gustaytis, S.M. Zhmodik //Science of the Total Environment. – 2019. – T. 660. – C. 468-483.
230. Lengke, M.F. Bioaccumulation of gold by sulfate-reducing bacteria cultured in the presence of gold(I)-thiosulfate complex / M.F. Lengke, G. Southam //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2006. – T. 70. – № 14. – C. 3646-3661.
231. Lengke, M.F. The effect of thiosulfate-oxidizing bacteria on the stability of the gold-thiosulfate complex / M.F. Lengke, G. Southam //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2005. – T. 69. – № 15. – C. 3759-3772.
232. Liang, Q.L. Evolution of Invisible Au in Arsenian Pyrite in Carlin-Type Au Deposits/ Q.L. Liang, Z. Xie, X.Y. Song, R. Wirth, Y. Xia, J. Cline //Economic Geology. – 2021. – T. 116. – № 2. – C. 515-526.
233. Lindsay, M.B. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings / M.B. Lindsay, M.C. Moncur, J.G. Bain, J.L. Jambor, C.J. Ptacek, D.W. Blowes //Applied Geochemistry. – 2015. – T. 57. – C. 157-177.
234. Livens, F.R. Chemical reactions of metals with humic material / F.R. Livens //Environmental Pollution. – 1991. – T. 70. – №. 3. – C. 183-208.
235. Loh, M.M. Multimedia exposures to arsenic and lead for children near an inactive mine tailings and smelter site / M.M. Loh, A. Sugeng, N. Lothrop, W. Klimecki, M. Cox, S.T. Wilkinson, L. Zhenqiang, P.I. Beamer //Environmental research. – 2016. – T. 146. – C. 331-339.

236. Lottermoser B.G. Mine wastes. Characterization, Treatment and Environmental Impacts / B.G. Lottermoser. – 3-е изд. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. – 400 с.
237. Louie, S.M. Effects of molecular weight distribution and chemical properties of natural organic matter on gold nanoparticle aggregation / S.M. Louie, R.D. Tilton, G.V. Lowry //Environmental science & technology. – 2013. – Т. 47. – № 9. – С. 4245-4254.
238. Lu, X. Microbial oxidation of sulfide tailings and the environmental consequences / X. Lu, H. Wang //Elements. – 2012. – Т. 8. – №. 2. – С. 119-124.
239. Luna, R.M. Cyanidation kinetics of silver sulfide / R.M. Luna, G.T. Lapidus //Hydrometallurgy. – 2000. – Т. 56. – №. 2. – С. 171-188.
240. Lusa, M. The microbial impact on the sorption behaviour of selenite in an acidic, nutrient-poor boreal bog / M. Lusa, M. Bomberg, H. Aromaa, J. Knuutinen, J. Lehto //Journal of Environmental Radioactivity. – 2015. – Т. 147. – С. 85-96.
241. Machel, H.G. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction / H.G. Machel, H.R. Krouse, R. Sassen //Applied geochemistry. – 1995. – Т. 10. – №. 4. – С. 373-389.
242. Machesky, M.L. Interactions of gold (III) chloride and elemental gold with peat-derived humic substances / M.L. Machesky, W.O. Andrade, A.W. Rose //Chemical Geology. – 1992. – Т. 102. – №. 1-4. – С. 53-71.
243. Mäkinen, J. Bioleaching of cobalt from sulfide mining tailings; a mini-pilot study / J. Mäkinen, M. Salo, M. Khoshkhoo, J.E. Sundkvist, P. Kinnunen //Hydrometallurgy. – 2020. – Т. 196. – С. 105418.
244. Masscheleyn, P.H. Biogeochemical processes affecting selenium cycling in wetlands / P.H. Masscheleyn, W.H. Patrick //Environmental Toxicology and Chemistry. – 1993. – Т. 12. – №. 12. – С. 2235-2243.
245. McDougall, G.J. Gold complexes and activated carbon / G.J. McDougall, R.D. Hancock //Gold Bulletin. – 1981. – Т. 14. – №. 4. – С. 138-153.
246. McKenzie, R.M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron / R.M. McKenzie //Soil Research. – 1980. – Т. 18. – №. 1. – С. 61-73.
247. McLaren, R.G. Studies on soil copper I. The fractionation of copper in soils / R.G. McLaren, D.V. Crawford //European Journal of Soil Science. – 1973. – Т. 24. – №. 2. – С. 172-181.
248. Meyers, P.A. Introduction to geochemistry of metalliferous black shales / P.A. Meyers, L.M. Pratt, B. Nagy //Chemical Geology. – 1992. – Т. 99. – С. VII-XI.
249. Mezhibor, A.M. Accumulation and average contents of trace elements in the high-moor peat of Tomsk region (Western Siberia, Russia) / A.M. Mezhibor, S.I. Arbutov, L.P. Rikhvanov //Energy exploration & exploitation. – 2009. – Т. 27. – №. 6. – С. 401-410.

250. Mihajlovic, J. Concentrations and geochemical fractions of rare earth elements in two different marsh soil profiles at the North Sea, Germany / J. Mihajlovic, L. Giani, H.J. Stärk, J. Rinklebe //Journal of soils and sediments. – 2014. – T. 14. – №. 8. – C. 1417-1433.
251. Mihajlovic, J. Geochemical fractions of rare earth elements in two floodplain soil profiles at the Wupper River, Germany / J. Mihajlovic, H.J. Stärk, J. Rinklebe //Geoderma. – 2014. – T. 228. – C. 160-172.
252. Mittermüller M. A sequential extraction procedure to evaluate the mobilization behavior of rare earth elements in soils and tailings materials / M. Mittermüller, J. Saatz, B. Daus //Chemosphere. – 2016. – T. 147. – C. 155-162.
253. Morishita, Y. Invisible gold in arsenian pyrite from the high-grade Hishikari gold deposit, Japan: Significance of variation and distribution of Au/As ratios in pyrite / Y. Morishita, N. Shimada, K. Shimada //Ore geology reviews. – 2018. – T. 95. – C. 79-93.
254. Mousavi, M.P. Dynamic silver speciation as studied with fluoruous-phase ion-selective electrodes: Effect of natural organic matter on the toxicity and speciation of silver / M.P. Mousavi, I.L. Gunsolus, C.E.P. De Jesús, M. Lancaster, K. Hussein, C.L. Haynes, P. Bühlmann //Science of the Total Environment. – 2015. – T. 537. – C. 453-461.
255. Myagkaya, I.N. Gold in the sulfide waste-peat bog system as a behavior model in geological processes / I.N. Myagkaya, E.V. Lazareva, M.A. Gustaitis, S.B. Zayakina, E.V. Polyakova, S.M. Zhmodik //Doklady Earth Sciences. – 2013. – T. 453. – №. 1. – C. 1132-1136.
256. Myagkaya, (a) I.N. Gold and silver in a system of sulfide tailings. Part 1: migration in water flow / I.N. Myagkaya, E.V. Lazareva, M.A. Gustaytis, S.M. Zhmodik //Journal of Geochemical Exploration. – 2016. – T. 160. – C. 16-30.
257. Myagkaya, (b) I.N. Gold and silver in a system of sulfide tailings. Part 2: reprecipitation on natural peat / I.N. Myagkaya, E.V. Lazareva, M.A. Gustaytis, S.M. Zhmodik //Journal of Geochemical Exploration. – 2016. – T. 165. – C. 8-22.
258. Myagkaya, I.N. Interaction of natural organic matter with acid mine drainage: Authigenic mineralization (case study of Ursk sulfide tailings, Kemerovo region, Russia) / I.N. Myagkaya, E.V. Lazareva, S.M. Zhmodik, V.I. Zaikovskii //Journal of Geochemical Exploration. – 2020. – T. 211. – C. 106456.
259. Myagkaya, I.N. Natural organic matter from the dispersion train of gold sulfide tailings: group composition and fractionation of elements: case study of Ursk Tailings, Kemerovo Region, Siberia / I.N. Myagkaya, B.Y. Saryg-ool, O.N. Surkov, S.M. Zhmodik, E.V. Lazareva, O.P. Taran, //Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis. – 2021. – T. 21. – № 1. – C. geochem2020-052.

260. Mycroft, J.R. Spontaneous deposition of gold on pyrite from solutions containing Au (III) and Au (I) chlorides. Part I: A surface study / J.R. Mycroft, G.M. Bancroft, N.S. McIntyre, J.W. Lorimer // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – T. 59. – №. 16. – C. 3351-3365.
261. Nakamaru, Y.M. Speciation and bioavailability of selenium and antimony in non-flooded and wetland soils: a review / Y.M. Nakamaru, J. Altansuvd // *Chemosphere*. – 2014. – T. 111. – C. 366-371.
262. Nancharaiah, Y.V. Ecology and biotechnology of selenium-respiring bacteria / Y.V. Nancharaiah, P.N.L. Lens // *Microbiology and Molecular Biology Reviews*. – 2015. – T. 79. – №. 1. – C. 61-80.
263. Nieder, R. Role of Potentially Toxic Elements in Soils / R. Nieder, D.K. Benbi, F.X. Reichl // *Soil Components and Human Health*. – 2018. – C. 375-450.
264. Niyogi, D.K. Organic matter breakdown as a measure of stream health in New Zealand streams affected by acid mine drainage / D.K. Niyogi, J.S. Harding, K.S. Simon // *Ecological Indicators*. – 2013. – T. 24. – C. 510-517.
265. Novikova, S.P. Influence of natural fulvic acids on the solubility of sulfide ores (experimental study) / S.P. Novikova, O.L. Gas'kova // *Russian Geology and Geophysics*. – 2013. – T. 54. – №. 5. – C. 509-517.
266. Olenchenko, V.V. Vertical and lateral spreading of highly mineralized acid drainage solutions (Ur dump, Salair): electrical resistivity tomography and hydrogeochemical data / V.V. Olenchenko, D.O. Kucher, S.B. Bortnikova, O.L. Gas'kova, A.V. Edelev, M.P. Gora // *Russian Geology and Geophysics*. – 2016. – T. 57. – №. 4. – C. 617-628.
267. Ong, A.L. Natural organic acids in the transportation, deposition and concentration of gold / A.L. Ong, V.E. Swanson // *Quarterly of the Colorado School of mine*. – 1969. – T. 64. – C. 395-425.
268. Oremland, R.S. Measurement of in situ rates of selenate removal by dissimilatory bacterial reduction in sediments / R.S. Oremland, N.A. Steinberg, A.S. Maest, L.G. Miller, J.T. Hollibaugh // *Environmental science & technology*. – 1990. – T. 24. – №. 8. – C. 1157-1164.
269. Otero-Fariña, A. Effects of natural organic matter on the binding of arsenate and copper onto goethite / A. Otero-Fariña, S. Fiol, F. Arce, J. Antelo // *Chemical Geology*. – 2017. – T. 459. – C. 119-128.
270. Paktunc, A.D. Formation of secondary pyrite and carbonate minerals in the Lower Williams Lake tailings basin, Elliot Lake, Ontario, Canada / A.D. Paktunc, N.K. Davé // *American Mineralogist*. – 2002. – T. 87. – №. 5-6. – C. 593-602.
271. Paktunc, D. Mobilization of arsenic from mine tailings through reductive dissolution of goethite influenced by organic cover / D. Paktunc // *Applied geochemistry*. – 2013. – T. 36. – C. 49-56.

272. Palenik, C.S. “Invisible” gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit / C.S. Palenik, S. Utsunomiya, M. Reich, S.E. Kesler, L. Wang, R.C. Ewing // *American Mineralogist*. – 2004. – T. 89. – №. 10. – C. 1359-1366.
273. Palyanova, G.A. Gold and silver minerals in sulfide ore / G.A. Palyanova // *Geology of Ore Deposits*. – 2020. – T. 62. – № 5. – C. 383-406.
274. Parajuli, D. Selective recovery of gold by novel lignin-based adsorption gels / D. Parajuli, C.R. Adhikari, M. Kuriyama, H. Kawakita, K. Ohto, K. Inoue, M. Funaoka // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2006. – T. 45. – №. 1. – C. 8-14.
275. Park, I. A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling / I. Park, C.B. Tabein, S. Jeon, X. Li, K. Seno, M. Ito, N. Hiroyoshi // *Chemosphere*. – 2018. – T. 219. – C. 588-606.
276. Parviainen, A. Pre-mining acid rock drainage in the Talvivaara Ni–Cu–Zn–Co deposit (Finland): Natural peat layers as a natural analog to constructed wetlands / A. Parviainen, M. Mäkilä, K. Loukola-Ruskeeniemi // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2014. – T. 143. – C. 84-95.
277. Pasava, J. Platinum-group elements (PGE) and their principal carriers in metal-rich black shales: an overview with a new data from Mo-Ni-PGE black shales (Zunyi region, Guizhou Province, south China) / J. Pašava, F. Zaccarini, T. Aiglsperger, A. Vymazalova // *Journal of Geosciences*. – 2013. – T. 58. – №. 3. – C. 209.
278. Pasava, J. Concentrations of platinum-group elements (PGE), Re and Au in arsenian pyrite and millerite from Mo–Ni–PGE–Au black shales (Zunyi region, Guizhou Province, China): results from LA-ICPMS study/ J. Pasava, L. Ackerman, P. Halodová, O. Pour, J. Ďurišová, F. Zaccarini, T. Aiglsperger, A. Vymazalová // *European journal of mineralogy*. – 2017. – T. 29. – № 4 – C. 623-633.
279. Perelomov, L.V. Effect of organic acids on the adsorption of copper, lead, and zinc by goethite / L.V. Perelomov, D.L. Pinskiy, A. Violante // *Eurasian Soil Science*. – 2011. – T. 44. – №. 1. – C. 22-28.
280. Pham, A.L.T. Precipitation of nanoscale mercuric sulfides in the presence of natural organic matter: Structural properties, aggregation, and biotransformation / A.L.T. Pham, A. Morris, T. Zhang, J. Ticknor, C. Levard, H. Hsu-Kim // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2014. – T. 133. – C. 204-215.
281. Phedorin, M.A. Peat archives from Siberia: Synchrotron beam scanning with X-ray fluorescence measurements / M. A. Phedorin, V.A. Bobrov, K.V. Zolotarev // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2007. – T. 575. – №. 1. – C. 199-201.

282. Phedorin, M.A. Prediction of absolute concentrations of elements from SR XRF scan measurements of natural wet sediments / M.A. Phedorin, E.L. Goldberg //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2005. – T. 543. – №. 1. – C. 274-279.
283. Pickering, W.F. Metal ion speciation—soils and sediments (a review) / W.F. Pickering//Ore Geology Reviews. – 1986. – T. 1. – №. 1. – C. 83-146.
284. Pinedo-Hernández, J. Speciation and bioavailability of mercury in sediments impacted by gold mining in Colombia / J. Pinedo-Hernández, J. Marrugo-Negrete, S. Díez //Chemosphere. – 2015. – T. 119. – C. 1289-1295.
285. Praharaj, T. Indicators of microbial sulfate reduction in acidic sulfide-rich mine tailings / T. Praharaj, D. Fortin //Geomicrobiology Journal. – 2004. – T. 21. – №. 7. – C. 457-467.
286. Quejido, A.J. Distribution of trace elements in fracture fillings from the “Mina Fe” uranium deposit (Spain) by sequential leaching: implications for the retention processes / A.J. Quejido, L.P. Del Villar, J.S. Cózar, M. Fernández-Díaz, M.T. Crespo //Applied geochemistry. – 2005. – T. 20. – №. 3. – C. 487-506.
287. Radomskaya, V.I. Interactions of peat and its components with gold and palladium ions in aqueous solutions / V.I. Radomskaya, L.M. Pavlova, L.P. Noskova, V.V. Ivanov, A.V. Poselyuzhnaya //Solid Fuel Chemistry. – 2015. – T. 49. – №. 3. – C. 156-166.
288. Radomskii, S.M. Nanoparticles of noble metals in peat of the Upper and Middle Amur Region / S.M. Radomskii, V.I. Radomskaya, N.V. Moiseenko, V.G. Moiseenko //Doklady Earth Sciences. – 2009. – T. 426. – №. 1. – C. 620-622.
289. Radtsig, M.A. Production of gold nanoparticles by biogenesis using bacteria / M.A. Radtsig, O.A. Koksharova, V.A. Nadtochenko //Microbiology. – 2016. – T. 85. – №. 1. – C. 63-70.
290. Ran, Y. Adsorption of Au (I, III) complexes on Fe, Mn oxides and humic acid / Y. Ran, J. Fu, A.W. Rate, R.J. Gilkes //Chemical Geology. – 2002. – T. 185. – №. 1. – C. 33-49.
291. Rao, C.R.M. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials / C.R.M. Rao, A. Sahuquillo, J.F.L. Sanchez //Water, Air, and Soil Pollution. – 2008. – T. 189. – №. 1-4. – C. 291-333.
292. Rattray, K.J. Compositional segregation and solid solution in the lead-dominant alunite-type minerals from Broken Hill, N.S.W. / K.J. Rattray, M.R. Taylor, D.J.M. Bevan, A. Pring // Mineralogical Magazine. – 1996. – T. 60. – C. 779-785.
293. Rauret, G. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials / G. Rauret, J.F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ureb, Ph. Quevauviller //Journal of Environmental Monitoring. – 1999. – T. 1. – C. 57-61

294. Rea, M.A. Bacterial biofilms on gold grains—implications for geomicrobial transformations of gold / M.A. Rea, C.M. Zammit, F. Reith // *FEMS microbiology ecology*. – 2016. – T. 92. – №. 6.
295. Reich, M. Solubility of gold in arsenian pyrite / M. Reich, S.E. Kesler, S. Utsunomiya, C.S. Palenik, S.L. Chryssoulis, R.C. Ewing // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2005. – T. 69. – №. 11. – C. 2781-2796.
296. Reith, F. Biological role in the transformation of platinum-group mineral grains / F. Reith, C.M. Zammit, S.S. Shar, B. Etschmann, R. Bottrill, G. Southam, C. Ta, M. Killburn, T. Oberthur, A.S. Ball, J. Brugger // *Nature Geoscience*. – 2016. – T. 9. – №. 4. – C. 294-298.
297. Reith, F. Mobility and microbially mediated mobilization of gold and arsenic in soils from two gold mines in semi-arid and tropical Australia / F. Reith, D.C. McPhail // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2007. – T. 71. – C. 1183-1196.
298. Reith, F. The geomicrobiology of gold / F. Reith, M.F. Lengke, D. Falconer, D. Craw, G. Southam // *The ISME Journal*. – 2007. – T. 1. – № 7. – C. 567-584.
299. Reith, F. *Bacillus cereus*, gold and associated elements in soil and regolith samples from Tomakin Park Gold Mine in south-eastern New South Wales / F. Reith, D.C. McPhail, A.G. Christy // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2005. – T. 85. – C. 81-89.
300. Reith, F. Mechanisms of gold biomineralization in the bacterium *Cupriavidus metallidurans* / F. Reith, B. Etschmann, C. Grosse, H. Moors, M.A. Benotmane, P. Monsieurs, и др. // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2009. – T. 106. – № 42. – C. 17757-17762.
301. Reith, F. Biogeochemical cycling of gold: Transforming gold particles from arctic Finland / F. Reith, M.A.D. Rea, P. Sawley, C.M. Zammit, G. Nolze, T. Reith, K. Rantanen, A. Bissett // *Chemical Geology*. – 2018. – T. 483. – C. 511-529.
302. Ribet, I. The potential for metal release by reductive dissolution of weathered mine tailings / I. Ribet, C.J. Ptacek, D.W. Blowes, J.L. Jambor // *Journal of contaminant hydrology*. – 1995. – T. 17. – № 3. – C. 239-273.
303. Rico, M. Reported tailings dam failures: a review of the European incidents in the worldwide context / M. Rico, G. Benito, A.R. Salgueiro, A. Díez-Herrero, H.G. Pereira // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – T. 152. – № 2. – C. 846-852.
304. Robertson, W. D. The physical hydrogeology of mill-tailings impoundments / W.D. Robertson // *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-wastes: Mineralogical Association of Canada* / edited by J.L. Jambor and D.W. Blowes. – Waterloo Ontario. 1994. – C. 2-17.
305. Rodriguez, E. Potential of *Chilopsis linearis* for gold phytomining: using XAS to determine gold reduction and nanoparticle formation within plant tissues / E. Rodriguez, J.G. Parsons, J.R. Peralta-Videa, G. Cruz-Jimenez, J. Romero-Gonzalez, B.E. Sanchez-Salcido, G.B. Saupe, M. Duarte-

- Gardea, J.L. Gardea-Torresdey //International Journal of Phytoremediation. – 2007. – T. 9. – №. 2. – C. 133-147.
306. Romanova, T.E. Phytoextraction of trace elements by water hyacinth in contaminated area of gold mine tailing / T.E. Romanova, O.V. Shuvaeva, L.A. Belchenko //International Journal of Phytoremediation. – 2016. – T. 18. – №. 2. – C. 190-194.
307. Romero, F.M. Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico / F.M. Romero, M.A. Armienta, G. González-Hernández //Applied Geochemistry. – 2007. – T. 22. – №. 1. – C. 109-127.
308. Sagee, O. Transport of silver nanoparticles (AgNPs) in soil / O. Sagee, I. Dror, B. Berkowitz //Chemosphere. – 2012. – T. 88. – №. 5. – C. 670-675.
309. Sanyal, S.K. Cycling of biogenic elements drives biogeochemical gold cycling / S.K. Sanyal, J. Shuster, F. Reith //Earth-Science Reviews. – 2019. – T. 190. – C. 131-147.
310. Sarma, H. Metal hyperaccumulation in plants: a review focusing on phytoremediation technology / H. Sarma //Journal of Environmental Science and Technology. – 2011. – T. 4. – №. 2. – C. 118-138.
311. Sato, M. Persistency-field Eh-pH diagrams for sulfides and their application to supergene oxidation and enrichment of sulfide ore bodies / M. Sato //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1992. – T. 56. – №. 8. – C. 3133-3156.
312. Savvaidis, I. Micro-organism-gold interactions / I. Savvaidis, V.I. Karamushka, H. Lee, J.T. Trevors //BioMetals. – 1998. – T. 11. – №. 1. – C. 69-78.
313. Schoonen, M.A.A. Gold sorption onto pyrite and goethite: A radiotracer study / M.A.A. Schoonen, N.S. Fisher, M. Wente //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1992. – T. 56. – №. 5. – C. 1801-1814.
314. Schwab, P. Heavy metal leaching from mine tailings as affected by organic amendments / P. Schwab, D. Zhu, M.K. Banks //Bioresource Technology. – 2007. – T. 98. – №. 15. – C. 2935-2941.
315. Seal, R.R. Geoenvironmental models of mineral deposits: examples from massive sulfide and gold deposits / R.R. Seal, J.M. Hammarstrom //Environmental aspects of mine wastes. – 2003. – T. 31. – C. 11-47.
316. Seredin, V.V. The Au-PGE mineralization at the Pavlovsk brown coal deposit, Primorye / V.V. Seredin //Geology of Ore Deposits. – 2004. – T. 46. – №. 1. – C. 36-63.
317. Shao, Y.J. Trace element analysis of pyrite from the Zhengchong gold deposit, Northeast Hunan Province, China: Implications for the ore-forming process / Y.J. Shao, W.S. Wang, Q.Q. Liu, Y. Zhang //Minerals. – 2018. – T. 8. – №. 6. – C. 262.

318. Shapter, J.G. Observation of the oxidation of galena using Raman spectroscopy / J.G. Shapter, M.H. Brooker, W.M. Skinner //International Journal of Mineral Processing. – 2000. – T. 60. – №. 3-4. – C. 199-211.
319. Sharma, R.S. Groundwater pollution due to a tailings dam / R.S. Sharma, T.S. Al-Busaidi //Engineering Geology. – 2001. – T. 60. – №. 1-4. – C. 235-244.
320. Sharma, V.K. Organic-coated silver nanoparticles in biological and environmental conditions: fate, stability and toxicity / V.K. Sharma, K.M. Siskova, R. Zboril, J. L. Gardea-Torresdey //Advances in Colloid and Interface Science. – 2014. – T. 204. – C. 15-34.
321. Shcherbakova, I.N. Migration of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Fe, Cd) in the aureole of scattering at the Urskoye tailing dump (Kemerovo Region) / I.N. Shcherbakova, M.A. Gustaitis, E.V. Lazareva, A. A. Bogush //Chemistry for Sustainable Development. – 2010. – T. 18. – C. 535-547.
322. Shen, Y. The antiquity of microbial sulfate reduction / Y. Shen, R. Buick //Earth-Science Reviews. – 2004. – T. 64. – №. 3-4. – C. 243-272.
323. Sheoran, A.S. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: a critical review / A.S. Sheoran, V. Sheoran //Minerals engineering. – 2006. – T. 19. – №. 2. – C. 105-116.
324. Sheoran, V. Phytomining of gold: a review / V. Sheoran, A.S. Sheoran, P. Poonia //Journal of Geochemical Exploration. – 2013. – T. 128. – C. 42-50.
325. Shi, H. Properties of the gold oxides  $\text{Au}_2\text{O}_3$  and  $\text{Au}_2\text{O}$ : First-principles investigation / H. Shi, R. Asahi, C. Stampfl //Physical Review B. – 2007. – T. 75. – №. 20. – C. 205125.
326. Shokri, B.J. A model of long-term oxidation and leaching processes in pyritic coal cleaning wastes / B.J. Shokri, F.D. Ardejani, H. Ramazi //Environmental Earth Sciences. – 2016. – T. 75. – №. 9. – C. 794.
327. Shu, W.S. Acidification of lead/zinc mine tailings and its effect on heavy metal mobility / W.S. Shu, Z.H. Ye, C.Y. Lan, Z.Q. Zhang, M.H. Wong //Environment International. – 2001. – T. 26. – №. 5. – C. 389-394.
328. Shu, W.S. Natural colonization of plants on five lead/zinc mine tailings in Southern China / W.S. Shu, Z.H. Ye, Z.Q. Zhang, C.Y. Lan, M.H. Wong //Restoration Ecology. – 2005. – T. 13. – № 1. – C. 49-60.
329. Sidenko, N.V. Geochemical and mineralogical zoning of high-sulfide mine-waste at the Berikul mine-site, Kemerovo region, Russia / N.V. Sidenko, E.V. Lazareva, S.B. Bortnikova, A.D. Kireev, B.L. Sherriff //The Canadian Mineralogist. – 2005. – T. 43. – № 3. – C. 1141-1156.
330. Simakova, O.A. Linoleic acid isomerization over mesoporous carbon supported gold catalysts / O.A. Simakova, A.R. Leino, B. Campo, P. Mäki-Arvela, K. Kordás, J.P. Mikkola, D.Y. Murzin //Catalysis Today. – 2010. – T. 150. – №. 1. – C. 32-36.

331. Simon, G. Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite / G. Simon, H. Huang, J.E. Penner-Hahn, S.E. Kesler, L.S. Kao // *American Mineralogist*. – 1999. – T. 84. – №. 7-8. – C. 1071-1079.
332. Smieja-Król, B. Heavy metal behaviour in peat—A mineralogical perspective / B. Smieja-Król, B. Fiałkiewicz-Kozieł, J. Sikorski, B. Palowski // *Science of the Total Environment*. – 2010. – T. 408. – №. 23. – C. 5924-5931.
333. Smieja-Król, B. The role of authigenic sulfides in immobilization of potentially toxic metals in the Bagno Bory wetland, southern Poland / B. Smieja-Król, J. Janeczek, A. Bauerek, I. H. Thorseth // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2015. – T. 22. – №. 20. – C. 15495-15505.
334. Smieja-Król, B. Formation of Zn and Pb sulfides in a redox-sensitive modern system due to high atmospheric fallout / B. Smieja-Król, M. Pawlyta, M. Kądziołka-Gaweł, B. Fiałkiewicz-Kozieł // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2022. – T. 318. – C. 126-143.
335. Sotskaya, O. Micromineralogy of “Black Shale” Disseminated-Sulphide Gold Ore Deposits of the Ayan-Yuryakh Anticlinorium (North-East of Russia) / O. Sotskaya, N. Goryachev, E. Goryacheva, E. Nikitenko // *Journal of Earth Science and Engineering*. – 2012. – T. 2. – №. 12. – C. 744.
336. Spratt, H.G. Sulfate reduction in peat from a New Jersey Pinelands cedar swamp / H.G. Spratt, M.D. Morgan, R.E. Good // *Applied and Environmental Microbiology*. – 1987. – T. 53. – №. 7. – C. 1406-1411.
337. Stevenson, F.J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions* / F.J. Stevenson. – New York: John Wiley&Sons, 1994. – 443 c.
338. Sun, W. An extensive review on restoration technologies for mining tailings / W. Sun, B. Ji, S.A. Khoso, H. Tang, R. Liu, L. Wang, Y. Hu // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2018. – T. 25. – №. 34. – C. 33911-33925.
339. Ta, C. Effect of manganese oxide minerals and complexes on gold mobilization and speciation / C. Ta, J. Brugger, A. Pring, R.K. Hocking, C.E. Lenehan, F. Reith // *Chemical Geology*. – 2015. – T. 407. – C. 10-20.
340. Tabelin, C.B. Pyrite oxidation in the presence of hematite and alumina: I. Batch leaching experiments and kinetic modeling calculations / C.B. Tabelin, S. Veerawattanun, M. Ito, N. Hiroyoshi, T. Igarashi // *Science of The Total Environment*. – 2017. – T. 580. – C. 687-698.
341. Tagirov, B.R. Experimental determination of the stabilities of Au<sub>2</sub>S (cr) at 25° C and at 25–250° C / B.R. Tagirov, N.N. Baranova, A.V. Zotov, J. Schott, L.N. Bannykh // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – T. 70. – №. 14. – C. 3689-3701.

342. Tauson, V.L. Mechanisms and species of gold incorporation into crystals of cadmium, lead, and iron sulfides / V.L. Tauson, N.V. Smagunov, V.V. Akimov, V.A. Datkov //Russian Geology and Geophysics. – 2008. – T. 49. – №. 8. – C. 594-601.
343. Terashima, S. Fractional determination of gold in Twenty Six Geological Reference Materials by Sequential Extraction with Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry / S. Terashima, M. Taniguchi // Geostandards Newsletter. – 2000. – T. 24. – №1. – C. 7-17.
344. Tessier, A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals / A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson //Analytical chemistry. – 1979. – T. 51. – №. 7. – C. 844-851.
345. Tipping, E. The solid–solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales / E. Tipping, J. Rieuwerts, G. Pan, M.R. Ashmore, S. Lofts, M.T.R. Hill, M.E. Farago, I. Thornton //Environmental pollution. – 2003. – T. 125. – №. 2. – C. 213-225.
346. Torres, E. A sequential extraction procedure for sediments affected by acid mine drainage / E. Torres, M. Auleda //Journal of Geochemical Exploration. – 2013. – T. 128. – C. 35-41.
347. Tozsin, G. Inhibition of acid mine drainage and immobilization of heavy metals from copper flotation tailings using a marble cutting waste / G. Toszin //International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. – 2016. – T. 23. – №. 1. – C. 1-6.
348. Trannum, H.C. Effects of submarine mine tailings on macrobenthic community structure and ecosystem processes / H.C. Trannum, H. Gundersen, C. Escudero-Oñate, J.T. Johansen, M.T. Schaanning //Science of The Total Environment. – 2018. – T. 630. – C. 189-202.
349. Trounova, V.A. Analytical possibilities of SRXRF station at VEPP-3 SR source / V.A. Trounova, K.Z. Zolotarev, V.B. Baryshev, M.A. Phedorin //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 1998. – T. 405. – № 2-3. – C. 532-536.
350. Tu, Z. Investigation of intermediate sulfur species during pyrite oxidation in the presence and absence of Acidithiobacillus ferrooxidans / Z. Tu, C. Guo, T. Zhang, G. Lu, J. Wan, C. Liao, Z. Dang //Hydrometallurgy. – 2017. – T. 167. – C. 58-65.
351. Ure, A.M. Single extraction schemes for soil analysis and related applications / A.M. Ure //Science of the Total Environment. – 1996. – T. 178. – №. 1. – C. 3-10.
352. Valente, T.M. Occurrence, properties and pollution potential of environmental minerals in acid mine drainage / T.M. Valente, C.L. Gomes // Science of The Total Environment. – 2009. – T. 407. – № 3. – C.1135-1152.
353. Varshal, G. M. Sorption on humic acids as a basis for the mechanism of primary accumulation of gold and platinum group elements in black shales / G.M. Varshal //Lithology and Mineral Resources. – 2000. – T. 35. – №. 6. – C. 538-545.

354. Vigneault, B. Geochemical changes in sulfidic mine tailings stored under a shallow water cover / B. Vigneault, P.G. Campbell, A. Tessier, R. De Vitre //Water research. – 2001. – T. 35. – № 4 – C. 1066-1076.
355. Vikentyev, I. V. Precious metal and telluride mineralogy of large volcanic-hosted massive sulfide deposits in the Urals / I.V. Vykentyev //Mineralogy and Petrology. – 2006. – T. 87. – №. 3. – C. 305-326.
356. Vikentyev, I. V. Invisible and microscopic gold in pyrite: methods and new data for massive sulfide ores of the Urals / I.V. Vykentyev //Geology of Ore Deposits. – 2015. – T. 57. – №. 4. – C. 237-265.
357. Vine, J.D. Geochemistry of black shale deposits; a summary report / J.D. Vine, E.B. Tourtelot //Economic Geology. – 1970. – T. 65. – №. 3. – C. 253-272.
358. Vlassopoulos, D. Gold speciation in natural waters: II. The importance of organic complexing—Experiments with some simple model ligands / D. Vlassopoulos, S. A. Wood, A. Mucci //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1990. – T. 54. – №. 6. – C. 1575-1586.
359. Wang, X. Concepts for geochemical gold exploration based on the abundance and distribution of ultrafine gold / X. Wang, X. Xie, S. Ye //Journal of Geochemical Exploration. – 1995. – T. 55. – №. 1-3. – C. 93-101.
360. Wang, J. Gold mineralization in Proterozoic black shales: example from the Haoyaoerhudong gold deposit, northern margin of the North China Craton / J. Wang, J. Liu, R. Peng, Z. Liu, B. Zhao, Z. Li, Y. Wang, C. Liu //Ore Geology Reviews. – 2014. – T. 63. – C. 150-159.
361. Wang, P. Pyrite morphology in the first member of the Late Cretaceous Qingshankou Formation, Songliao Basin, northeast China / P. Wang, Y. Huang, C. Wang, Z. Feng, Q. Huang //Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. – 2013. – T. 385. – C. 125-136.
362. Wang, S. Selenium fractionation and speciation in agriculture soils and accumulation in corn (*Zea mays* L.) under field conditions in Shaanxi Province, China / S. Wang, D. Liang, D. Wang, W. Wei, D. Fu, Z. Lin //Science of the Total Environment. – 2012. – T. 427. – C. 159-164.
363. Wang, Z.L. Rare earth element geochemistry of waters and suspended particles in alkaline lakes using extraction and sequential chemical methods / Z.L. Wang, C.Q. Liu, Z.Z. Zhu //Geochemical Journal. – 2013. – T. 47. – №. 6. – C. 639-649.
364. Wang, H. Speciation, in vitro bioaccessibility and health risk of antimony in soils near an old industrial area / H. Wang, Q. Yang, Y. Zhu, Q. Gu, J. D. Martín //Science of The Total Environment. – 2023. – T. 854. – C. 158767.
365. Widler A. M., Seward T. M. The adsorption of gold (I) hydrosulphide complexes by iron sulphide surfaces / A.M. Widler, T.M. Seward //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2002. – T. 66. – №. 3. – C. 383-402.

366. Wong, H.K.T. Dispersion and toxicity of metals from abandoned gold mine tailings at Goldenville, Nova Scotia, Canada / H.K.T. Wong, A. Gauthier, J.O. Nriagu //Science of the Total Environment. – 1999. – Т. 228. – №. 1. – С. 35-47.
367. Wood, S. A. The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V) / S.A. Wood //Ore Geology Reviews. – 1996. – Т. 11. – №. 1-3. – С. 1-31.
368. Xia, C. Associated sulfideminerals in thiosulfate leaching of gold: problems and solutions : дис. ... д-ра философии (Ph.D.) / C. Xia. – Kingston, Ontario, Canada, 2008. – 339 с.
369. Xiao, R. Soil heavy metal contamination and health risks associated with artisanal gold mining in Tongguan, Shaanxi, China / R. Xiao, S. Wang, R. Li, J.J. Wang, Z. Zhang //Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2017. – Т. 141. – С. 17-24.
370. Xu, B. A review of thiosulfate leaching of gold: Focus on thiosulfate consumption and gold recovery from pregnant solution / B. Xu, W. Kong, Q. Li, Y. Yang, T. Jiang, X. Liu //Metals. – 2017. – Т. 7. – № 6. – С. 222.
371. Xue, S. Physiological response of Polygonum perfoliatum L. following exposure to elevated manganese concentrations / S. Xue, J. Wang, C. Wu, S. Li, W. Hartley, H. Wu, F. Zhu, M. Cui, //Environmental Science and Pollution Research. – 2018. – Т. 25. – № 1. – С. 132-140.
372. Yang, S. Revegetation of extremely acid mine soils based on aided phytostabilization: a case study from southern China / S.X. Yang, B. Liao, Z.H. Yang, L.Y. Chai, J.T. Li //Science of The Total Environment. – 2016. – Т. 562. – С. 427-434.
373. Yin, Y. Thermal and photoinduced reduction of ionic Au (III) to elemental Au nanoparticles by dissolved organic matter in water: possible source of naturally occurring Au nanoparticles / Y. Yin, S. Yu, J. Liu, G. Jiang //Environmental science & technology. – 2014. – Т. 48. – № 5. – С. 2671-2679.
374. Yurkevich, N.V. Geophysical investigations for evaluation of environmental pollution in a mine tailings area / N.V. Yurkevich, N.A. Abrosimova, S.B. Bortnikova, Y.G. Karin, O.P. Saeva //Toxicological & Environmental Chemistry. – 2017. – Т. 99. – №. 9-10. – С. 1328-1345.
375. Zheng, T. Influences of isolated fractions of natural organic matter on adsorption of Cu (II) by titanate nanotubes / T. Zheng, T. Wang, R. Ma, W. Liu, F. Cui, W. Sun //Science of The Total Environment. – 2019. – Т. 650. – С. 1412-1418.
376. Zhan, J. Diversity of free-living nitrogen-fixing microorganisms in wastelands of copper mine tailings during the process of natural ecological restoration / J. Zhan, Q. Sun //Journal of Environmental Sciences. – 2011. – Т. 23. – №. 3. – С. 476-487.
377. Ziegenbalg, S.B. Formation of secondary carbonates and native sulphur in sulphate-rich Messinian strata, Sicily / S.B. Ziegenbalg, B. Brunner, J.M. Rouchy, D. Birgel, C. Pierre, M.E.

Böttcher, A. Caruso, A. Immenhauser, J. Peckmann //Sedimentary Geology. – 2010. – T. 227. – №. 1-4. – С. 37-50.

## Приложения

### Приложение № 1. Минеральные формы золота.

<i>Самородные металлы, сплавы и интерметаллические соединения</i>	
Самородное золото	Au
Электрум, кюстелит, самородное серебро	(Au,Ag)
Амальгамы золота-серебра	(Au,Ag,Hg)
Вейшанит	(Au,Ag) <sub>1.2</sub> Hg <sub>0.8</sub>
Ауригидраргирумит	Au <sub>6</sub> Hg <sub>5</sub>
Палладистое золото (порпецит)	(Au,Pd)
Родистое золото (родит)	(Au,Rh)
Платинистое золото	(Au,Pt)
Иридистое золото	Au-Ir
Ауроосмид	Au-Os
Тетра-аурикуприд	AuCu
Аурикуприд	Cu <sub>3</sub> Au
Купроаурид	Cu <sub>3</sub> Au
Мальдонит	Au <sub>2</sub> Bi
Ауростибит	AuSb <sub>2</sub>
Аньюит	AuPb <sub>2</sub> -Au(Pb,Sb) <sub>2</sub>
Хуньчунит	Au <sub>2</sub> Pb
Новоднеприт	AuPb <sub>3</sub>
Юаньцзянит	AuSn
Румойит	AuSn <sub>2</sub>
<i>Теллуриды</i>	
Монтбрейит	(Au,Ag,Sb,Bi,Pb) <sub>23</sub> (Te,Sb,Bi,Pb) <sub>38</sub>
Калаверит	AuTe <sub>2</sub>
Креннерит	Au <sub>3</sub> AgTe <sub>8</sub>
Сильванит	(Au,Ag) <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>
Костовит	CuAuTe <sub>4</sub>
Мутманнит	Au,AgTe <sub>2</sub>
Петцит	AuAg <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>
Билибинскит	PbAu <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> Te
Богдановит	(Au,Te,Pb) <sub>3</sub> (Cu,Fe)
Безсмертновит	(Au,Ag) <sub>4</sub> Cu(Te,Pb)

Хонсаит	$\text{Au}_3\text{TlTe}$
Пампалоит	$\text{AuSbTe}$
<i>Сульфиды – селениды</i>	
Ауроселенид	$\text{AuSe}$
Фишессерит	$\text{AuAg}_3\text{Se}_2$
Гачингит	$\text{Au}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$
Малетойваямит	$\text{Au}_3\text{Se}_4\text{Te}_6$
Толстыхит	$\text{Au}_3\text{S}_4\text{Te}_6$
Ютенбогардит	$\text{AuAg}_3\text{S}_2$
Петровскаит	$\text{AuAgS-AuAg}(\text{S,Se})$
Пенжинит	$\text{Au}(\text{Ag,Cu})_4(\text{S,Se})_4$
Нагиагит	$[\text{Pb}_3(\text{Pb,Sb})_3\text{S}_6](\text{Au,Te})_3$
Музеумит	$[\text{Pb}_2(\text{Pb,Sb})_2\text{S}_8][(\text{Te,Au})_2]$
Бакхорнит	$\text{AuPb}_2\text{BiTe}_2\text{S}_3$
Криддлеит	$\text{Au}_3\text{Ag}_2\text{TlSb}_{10}\text{S}_{10}$
Тендербэйит	$\text{Au}_3\text{Ag}_3\text{TlSb}_7\text{S}_6$
Джонасонит	$\text{AuBi}_5\text{S}_4$
Макотоит	$\text{Ag}_{12}(\text{Cu}_3\text{Au})\text{S}_8$
Яццакит	$[\text{Bi}_3\text{S}_3][\text{AuS}_2]$

**Приложение №2. Примеры вторичных минералов, образующихся при окислении сульфидных минералов в хвостохранилищах [Lottermoser, 2010]**

Минерал	Формула
<b>1 Сульфаты</b>	
<i>1.1 Простые водные сульфаты металлов с валентностью II (<math>Me^{2+}</math>)</i>	
Пойтевинит	$CuSO_4 \cdot H_2O$
<i>Группа мелантерита</i>	
Мелантерит	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Боотит	$CuSO_4 \cdot 7H_2O$
Биберит	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$
Маллардит	$MnSO_4 \cdot 7H_2O$
<i>Группа эпсомита</i>	
Эпсомит	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
Мореносит	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$
Госларит	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
<i>Группа гексагидрита</i>	
Гексагидрит	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
Феррогексагидрит	$FeSO_4 \cdot 6H_2O$
Хвалетицеит	$MnSO_4 \cdot 6H_2O$
Мурхаусит	$CoSO_4 \cdot 6H_2O$
Бианкит	$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$
<i>Группа халькантита</i>	
Халькантит	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
Пентагидрит	$MgSO_4 \cdot 5H_2O$
Сидеротил	$FeSO_4 \cdot 5H_2O$
<i>Группа розенита</i>	
Роценит	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$
Старкеит	$MgSO_4 \cdot 4H_2O$
Бойлеит	$ZnSO_4 \cdot 4H_2O$
<i>Группа кизерита</i>	
Кизерит	$MgSO_4 \cdot H_2O$
Ссомольнокит	$FeSO_4 \cdot H_2O$
Ганнинкит	$ZnSO_4 \cdot H_2O$
<i>1.2 Простые водные сульфаты металлов с валентностью III (<math>Me^{3+}</math>)</i>	

Минерал	Формула
Корнелит	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Кокимит	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Алуноген	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
Ромбоклаз	$\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Бутлерит	$\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<i>1.3 Смешанные водные сульфаты металлов</i>	
Ремерит	$\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
<i>Группа галотрихита</i>	
Галотрихит	$\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Пиккерингит	$\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Апджонит	$\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Дитрихит	$(\text{Zn, Fe, Mn})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Билинит	$\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
<i>Группа копиапита</i>	
Копиапит	$\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Феррикопиапит	$\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_6\text{O}(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
<i>1.4 Гидрокосульфаты Fe и Al</i>	
Ярозит	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Алунит	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Джурбанит	$\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Швертманнит	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$
Алюминит	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Басальюминит	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
<i>1.5 Другие сульфаты и гидрокосульфаты</i>	
Англезит	$\text{PbSO}_4$
Барит	$\text{BaSO}_4$
Стронцианит	$\text{SrSO}_4$
Ангидрит	$\text{CaSO}_4$
Бассанит	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Тенардит	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
Афтиталит	$\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$
Вольтаит	$\text{K}_2\text{Fe}_8\text{Al}(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Минерал	Формула
Тамаругит	$\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Коньяит	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Блэдит	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Лёвит	$\text{Na}_{12}\text{Mg}_7(\text{SO}_4)_{13} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Эугстерит	$\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Сингенит	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Антлерит	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$
Брошантит	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<b>2 Оксиды, гидроксиды, арсенаты</b>	
<i>Минералы Fe</i>	
Гётит	$\alpha\text{-FeOOH}$
Лепидокрокит	$\gamma\text{-FeOOH}$
Фероксигит	$\delta\text{-FeOOH}$
Акаганеит	$\beta\text{-FeOOH}$
Ферригидрит	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
<i>Минералы Al</i>	
Гиббсит	$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$
Диаспор	$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$
<i>Минералы Cu</i>	
Тенорит	$\text{CuO}$
Куприт	$\text{Cu}_2\text{O}$
<i>Минералы As</i>	
Скородит	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Рауэнталит	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Арсенолит	$\text{As}_2\text{O}_3$
<i>Минералы Sb</i>	
Сервантит	$\text{Sb}_2\text{O}_4$
Валентинит	$\text{Sb}_2\text{O}_3$
Сенармонтит	$\text{Sb}_2\text{O}_3$
<b>3 Карбонаты</b>	
Кальцит	$\text{CaCO}_3$
Магнезит	$\text{MgCO}_3$
Сидерит	$\text{FeCO}_3$

Минерал	Формула
Анкерит	$\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Смитсонит	$\text{ZnCO}_3$
Отавит	$\text{CdCO}_3$
Церуссит	$\text{PbCO}_3$
Малахит	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
Азурит	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
Гидроцинкит	$\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$
Аурихальцит	$(\text{Zn},\text{Cu})(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$
<b>4 Силикаты</b>	
Каолинит	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Хризосола	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Планчеит	$\text{Cu}_8\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Диоптаз	$\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
<b>5 Самородные элементы</b>	
Самородная сера	S
Самородная медь	Cu