

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ГИПЕРГЕННЫХ СУЛЬФАТОВ НА ПРИМЕРЕ ШЕРЛОВОГОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

О.С. Русаль

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия

Приводятся результаты моделирования процессов гипергенного сульфатообразования в карьере Шерловогорского месторождения в диапазоне температур 0–45°C с помощью программного комплекса «Селектор». Установлены разнообразие сульфатов, очередность их появления и поля устойчивости, составлены ряды сульфатов в зависимости от температуры и количества молей воды в моделируемой системе.

Ключевые слова: Шерловогорское месторождение, сульфаты меди, сульфаты магния, сульфаты цинка, программный комплекс «Селектор», модель, ряды сульфатов.

Введение

Шерловогорское олово-полиметаллическое месторождение разрабатывалось с 1936 по 1993 г. Итогом деятельности одноименного ГОКа стали оловорудный карьер с техногенным озером, образовавшийся в результате затопления карьера, хвостохранилище, сеть отвалов и складов вскрышных пород и некондиционных руд. Основные рудные минералы месторождения представлены касситеритом, сфалеритом, галенитом, пиритом, пирротином, халькопиритом, арсениопиритом; нерудные – кварцем, хлоритом, турмалином, полевыми шпатами, кальцитом, флюоритом и др. [Касаткин, Клопотов, Плашил, 2014].

Гипергенные геохимические процессы в карьере Шерловогорского месторождения развиваются достаточно быстро и охватывают значительную часть территории. Процесс окисления руд и вмещающих пород приводит к появлению большого числа разнообразных минералов групп сульфатов, карбонатов, оксидов, гидроксидов и др. Сульфаты представлены растворимыми и нерастворимыми формами. Растворимые в основном представлены кристаллогидратами с формулой $Me^{2+}SO_4 \cdot nH_2O$.

Целью работы являются установление минералов класса сульфатов, образующихся на испарительном геохимическом барьере в температурном диапазоне 0–45°C, условия их образования и стадийность.

Исследованию гипергенных процессов уделялось внимание многих ученых на протяжении длительного периода времени [Карасик, 1946; Яхонтова, 1961; Jambor, Boyle, 1962; Nordstrom, 1982; Авдонин, 1984; Двуреченская, 1987; Жданов, 1989; Щербакова, 1995; Юргенсон, 1997; Jambor, Nordstrom, Alpers, 2000; Бортникова, 2001; Белогуб, Щербакова, Никандрова, 2007; Сергутская, 2013; Зверева, Ястремская, Лысенко, 2014; Русаль, 2015 и др.]. Большой интерес в настоящее время представляют процессы гипергенеза, протекающие при отрицательных температурах [Юргенсон, 1997; Еремин, 2004; Павлюкова,

Маркович, 2006; Marion, Kargel, Catling, 2008; Marion, Mironenko, Roberts, 2010; Птицын и др., 2009; Эпова, 2014; Moncur et al., 2015]. Гипергенные сульфаты эфемерные, условия их возникновения и пределы устойчивости достаточно ограничены, поэтому натурные исследования представляются в большей части нерезультативными. Метод компьютерного моделирования, предложенный И.К. Карповым и реализованный в компьютерную программу [Карпов, 1971; Карпов, 1977; Карпов, 1981; Карпов и др., 1999; Бычинский, Исаев, Тупицин, 2004; Авченко, Чудненко, Александров, 2009; Чудненко, 2010], основан на принципе работы, заключающимся в минимизации энергии Гиббса и построении термодинамической модели, содержащей информацию о качественном и количественном составе раствора и процентном соотношении выпавших из него минералов, рН-Eh-параметрах системы.

Объект и методы

Объектом исследования выступают гипергенные минералы класса сульфатов, образующиеся на испарительном геохимическом барьере в карьере Шерловогорского месторождения.

Физико-химическое моделирование процессов образования сульфатов осуществлялось с помощью программного комплекса «Селектор» [Чудненко, 2010]. Расчет проводился для системы 24 независимых компонентов: Mg, Zn, Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Ca, S, Si, Al, Pb, C, Cl, F, As, N, P, Sn, K, Na, H, O, e. Учитывались 323 зависимых компонента, в том числе 147 компонентов водного раствора, 19 газов и 157 твердых фаз.

Использованы термодинамические базы данных для водных, газовых компонентов и для твердых фаз. Список твердых фаз дополнен согласованными значениями изобарно-изотермического потенциала некоторых возможных минералов сульфатов с кристаллизационной водой, их энтальпией образования из элементов и энтропией в стандартном состоянии (298,15 К; 1 бар).

Модель однорезервуарная, открытая по отношению к атмосфере. Расчет химического равновесного состава проводился при температурах от 0 до +45°C и давлении 1 атм. Рассматриваются процессы, происходящие на испарительном барьере в карьере месторождения на контакте порода – поверхностные воды в соотношении 10:1, состав атмосферы С – 0,0104977, N – 54,65, O – 14,61099. Минимальное значение выводимого зависящего компонента 10^{-8} . Для расчета использовалось среднее значение состава руд и вмещающих пород, отобранных в карьере месторождения.

Результаты исследования и обсуждение

Моделируемая система имитирует процесс испарения воды на испарительном геохимическом барьере. В рассматриваемой модели уделяется внимание минералам магния, меди, цинка. При 0°C первыми в системе появляются сульфаты цинка, меди, магния, кобальта, натрия, свинца, кальция, а также кварц, гематит, алунит.

Сульфаты меди. Сульфаты меди представлены халькантитом $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, боннатитом $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, пуатвенином $\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ и безводным сульфатом меди CuSO_4 . Зависимости для сульфатов меди построены при концентрации воды 0,5 моль, это концентрация, при которой в системе присутствуют все четыре сульфата. Для халькантита и боннатита схожи кривые изменения концентрации от температуры. Причем при уменьшении 3-водного сульфата одновременно пропорционально идет увеличение 1-водного (пуатвенина), он образуется непосредственно на боннатите как продукт его дегидратации (рис. 1).

Рассмотрение моделируемой системы в диапазоне температур 0–45°C дает возможность построения рядов сульфатов по стадийности их образования в зависимости от концентрации воды от 55 до 0,51 моли.

Ряды сульфатов:

0–45°C

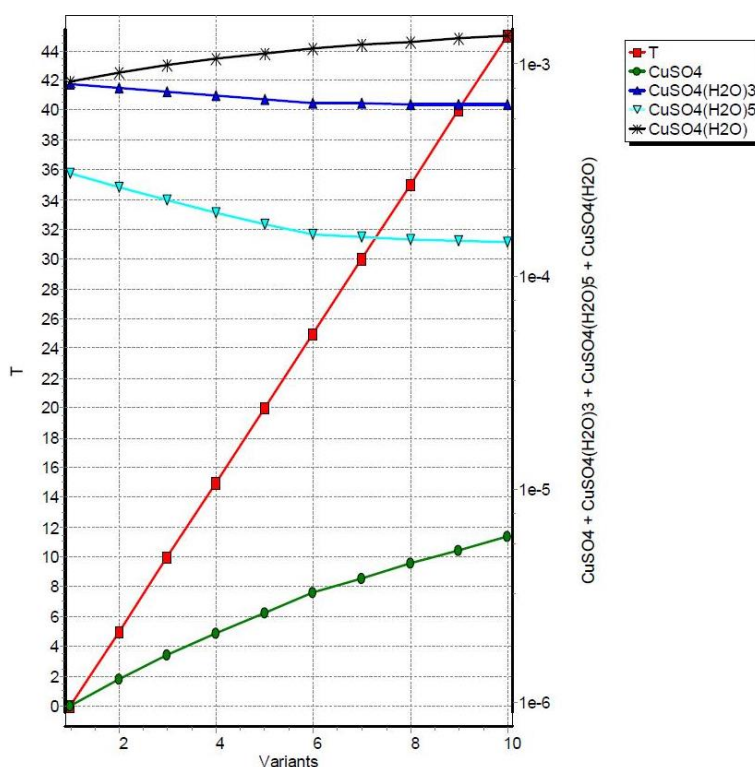
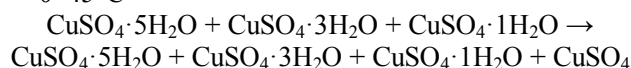


Рис. 1. Зависимость изменения концентрации сульфатов меди от температуры

Температура T указана в °C, Variant – число вариантов решения модели; число молей воды в моделируемой 0,51 моль

Fig. 1. The dependence of copper sulfate concentration change on temperature

Temperature T is indicated in °C, Variant is the number of model solutions; the number of moles of water in the simulated 0.51 mol

Сульфаты магния. Среди сульфатов магния в модели присутствуют меридианит $\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, эпсомит $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, пентагидрит $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, кизерит $\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, а также магнийсодержащий минерал группы галотрихита – пиккеренгит

$\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, причем эпсомит появляется при температуре 10°C, а при 40°C и пентагидрит, кизерит присутствует в ассоциации с пиккеренгитом, что и наблюдалось при натуральных исследованиях. Меридианит устойчив при низких температурах воздуха.

Сульфаты магния представлены на двух графиках, так как поля устойчивости этих минералов разные, при 5 молях воды в системе отсутствует кизерит, а при 0,5 молях – меридианит и эпсомит. Одновременно при уменьшении концентрации меридианита растет концентрация пиккеренита, который, в свою

очередь уменьшаясь, при определенном количестве молей воды дает начало появлению и росту эпсомиту, а эпсомит – пентагидриту (рис. 2, а). Пентагидрит в свою очередь переходит в кизерит, при этом пиккеренит в системе остается, хотя концентрация его уменьшается (рис. 2, б).

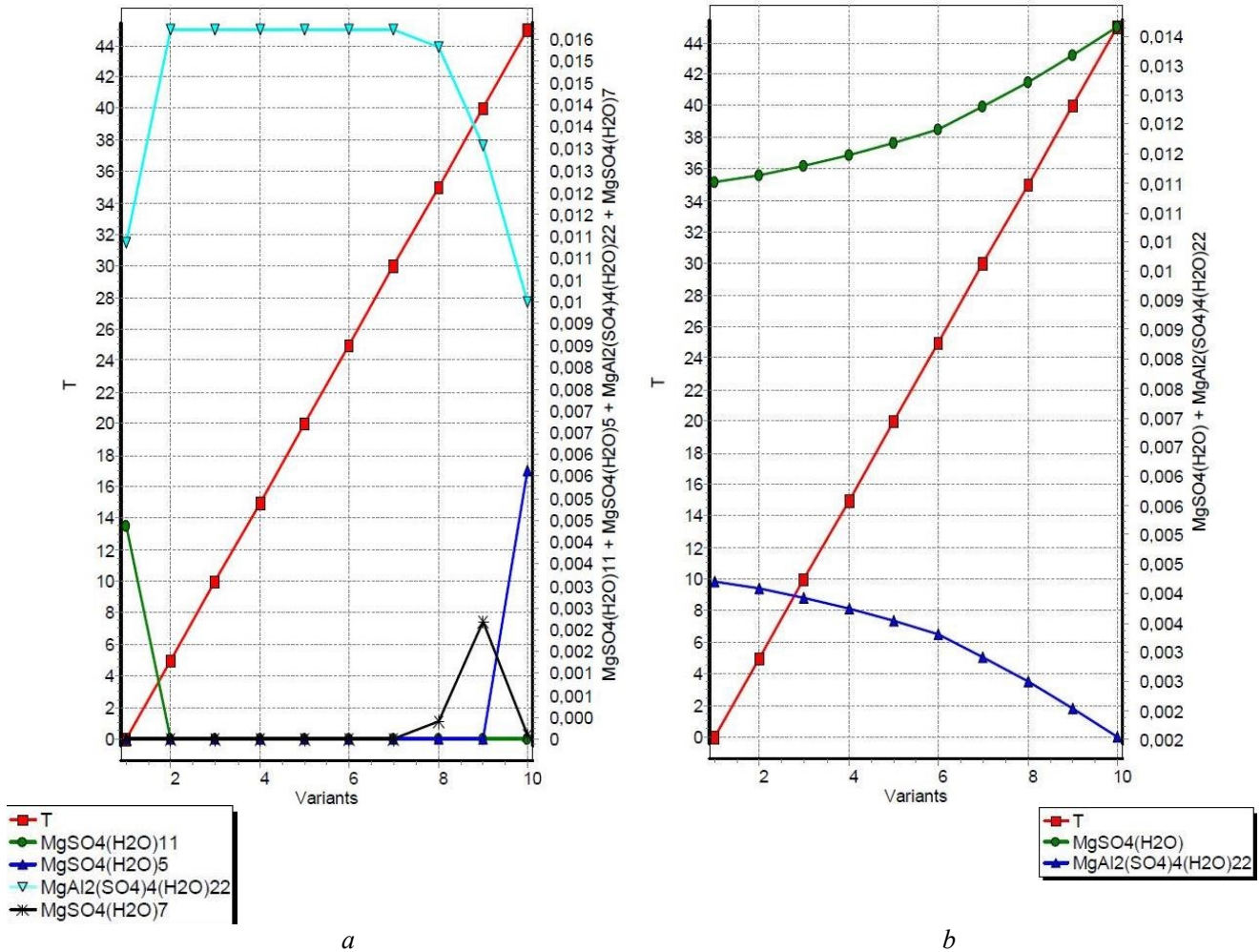


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации сульфатов магния от температуры

Температура Т указана в °С, Variant – число вариантов решения модели. а – число молей воды в моделируемой системе равно 5 моль; б – число молей воды в моделируемой системе равно 0,5 моль

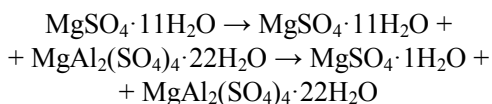
Fig. 2. The dependence of the change in the concentration of magnesium sulfate temperature

Temperature T is indicated in °C, Variant is the number of model solutions; а – the number of moles of water in the simulated system is 5 mol; б – is the number of moles of water in the simulated system is 0.5 mol

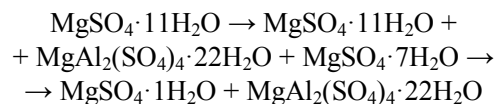
Рассмотрение моделируемой системы в диапазоне температур 0–45°С дает возможность построения рядов сульфатов по стадийности их образования в зависимости от концентрации воды от 55 до 0,51 моли. Большое разнообразие рядов отмечается для сульфатов магния, поля устойчивости меридианита, эпсомита и пентагидрита ограничены температурой.

Ряды сульфатов:

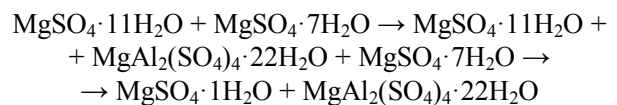
0–10°С



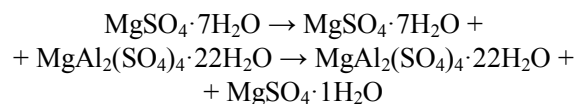
10°С



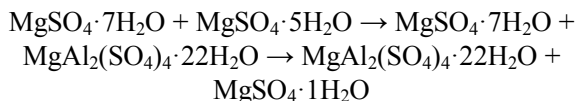
15°С



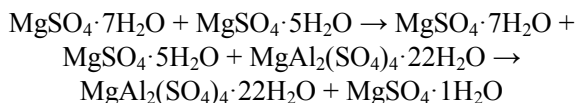
20–35°С



40°C



45°C



Сульфаты цинка. Минералы цинка представлены голларитом $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, бианкитом $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

сандеритом $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ганнингитом $\text{ZnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ и безводным сульфатом цинка ZnSO_4 .

График для сульфатов цинка разделен для наглядности изменения концентрации безводного сульфата (рис. 3, а, б). Вообще, присутствие всех 4 сульфатов возможно во всем диапазоне температур и практически при любой концентрации воды от 55 до 0,5 моль, исключение составляет температура 0°C, при которой ZnSO_4 появляется при концентраций воды 0,5 моль, что вполне объяснимо.

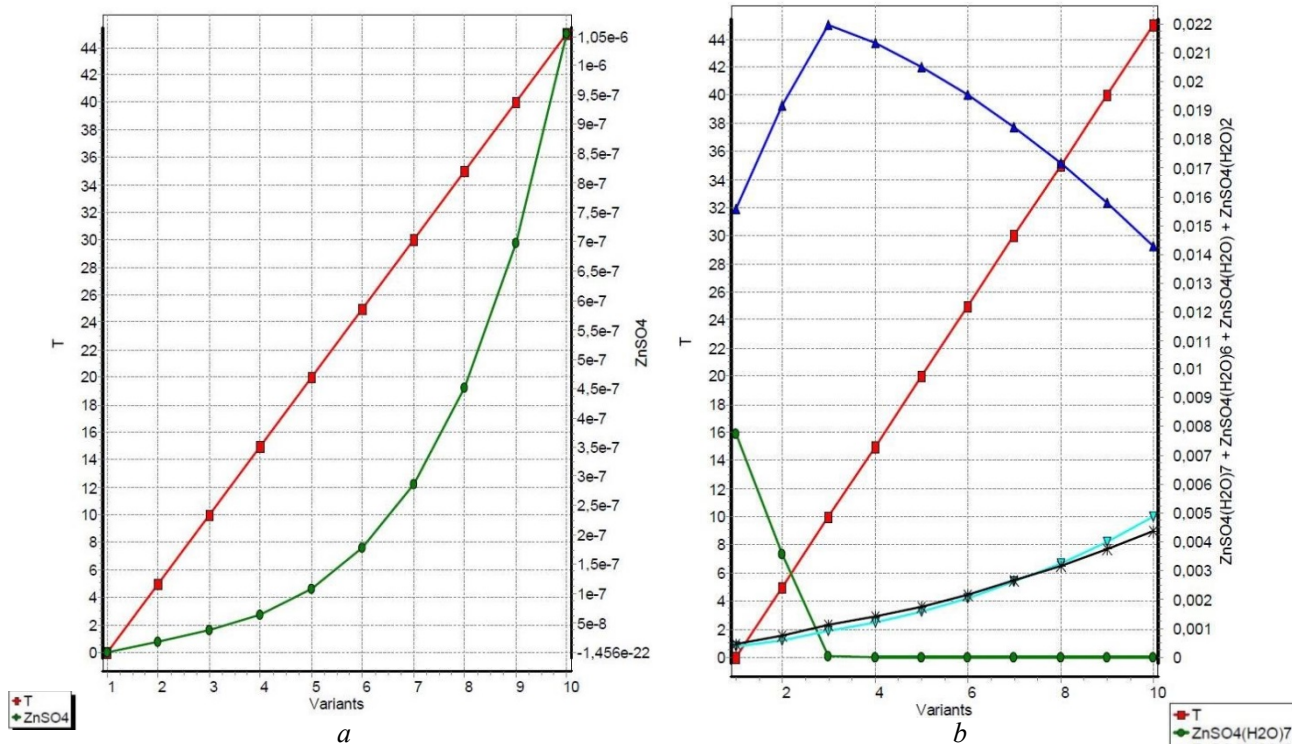


Рис. 3. Зависимость изменения концентрации сульфатов цинка от температуры

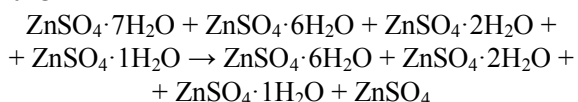
Температура T указана в °C, Variant – число вариантов решения модели; a – число молей воды в моделируемой системе равно 5 моль; b – число молей воды в моделируемой системе равно 0,5 моль

Fig. 3. The dependence of zinc sulfate concentration variation on temperature

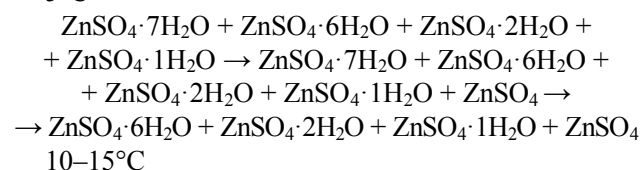
Temperature T is indicated in °C, Variant is the number of model solutions; a – the number of moles of water in the simulated system is 5 mol; b – the number of moles of water in the simulated system is 0.5 mol

Ряды сульфатов:

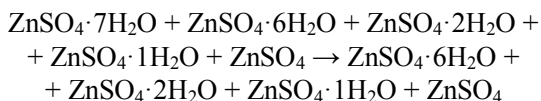
0°C



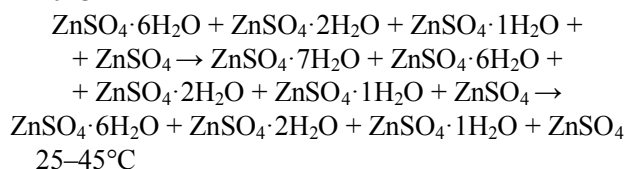
5°C



10–15°C



20°C



25–45°C



Несмотря на большое разнообразие сульфатов, образующихся на геохимическом барьере, в растворе сохраняется повышенная концентрация цинка, меди, магния и других металлов. Это объясняется нахождением природно-техногенной системы в кульминационной стадии процесса окисления, которая характеризуется наличием большего количества водорастворимых

сульфатов металлов, сульфиды которых менее устойчивы в окислительных условиях, в первую очередь сфалерит, халькопирит и галенит [Русаль, 2015]. Согласно В.П. Зверевой [Зверева, Ястремская, Лысенко, 2014], окисление сфалерита приводит к образованию высококонцентрированных растворов, но из них не происходит кристаллизации техногенных минералов, а цинк и сера полностью переходят в раствор. В растворе при малом количестве молей воды содержание цинка, меди и магния и серы достаточно высокое в пределах $n \cdot 10^{-8}$ – $n \cdot 10^{-3}$, рН колеблется в пределах 0,48–1,64, Eh = 1,13–1,22.

Заключение

Физико-химическое моделирование дает возможность рассмотреть процесс образования гиперген-

ных сульфатов, их количество и стадийность появления. Первыми в системе появляются сульфаты магния, цинка и меди. Сульфаты магния неустойчивы во всем диапазоне температур, среди них выделяются низкотемпературные – меридианит и высокотемпературные – пентагидрит. Кизерит присутствует в системе в ассоциации с пиккеренгитом. Сульфаты цинка и меди стабильны во всем диапазоне температур, лишь безводные их члены при низких температурах появляются в системе при малом количестве молей воды. Образующиеся растворы в моделируемой системе высокоминерализованные, даже при малом количестве молей воды в модели в растворе присутствует большое количество металлов и серы, которые определяют низкие значения рН и высокую реакционную активность.

ЛИТЕРАТУРА

- Авдонин В.Н.** Техногенное окисление сульфидов Красногвардейского месторождения на Урале // Материалы по минералогии месторождений Урала. Свердловск : УНЦ АН СССР, 1984. С. 63–69.
- Авченко О.В., Чудненко К.В., Александров И.А.** Основы физико-химического моделирования минеральных систем. М. : Наука, 2009. 232 с.
- Белогуб Е.В., Щербакова Е.П., Никандрова Н.К.** Сульфаты Урала: распространенность, кристаллохимия, генезис. М. : Наука, 2007. С. 30–31.
- Бортникова С.Б.** Геохимия тяжелых металлов в техногенных системах (вопросы формирования, развития и взаимодействия с компонентами экосферы) : автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Новосибирск, 2001. 48 с.
- Двуреченская С.С.** Минералогия зоны гипергенеза одного из золото-серебряных месторождений Северо-Востока СССР : автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М. : МГУ, 1987. 20 с.
- Жданов Ю.Я.** Минералогия зоны окисления Купольного олово-серебряного месторождения // Геология и полезные ископаемые центральной части Главного металлогенического пояса Северо-Востока СССР. Якутск : Якутский научный центр СО АН СССР, 1989. С. 133–151.
- Зверева В.П., Ястремская Е.А., Лысенко А.И.** Оценка влияния рудничных вод полиметаллических и касситерит-сульфидных месторождений Дальнегорского района на гидросферу методом физико-химического моделирования // Экологическая химия. 2014. № 23 (3). С. 159–166.
- Ерёмин О.В.** Криоминералогенез в зоне окисления Удоканского месторождения : дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Чита, 2004. 102 с.
- Карасик М.А.** Поведение кобальта в зоне окисления сульфидных месторождений // Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М. : Изд-во АН СССР, 1946. С. 275–282.
- Карпов И.К.** Оптимальное программирование в физико-химическом моделировании обратимых и необратимых процессов минералообразования в геохимии // Ежегодник-1970. СибГЕОХИ. Иркутск, 1971. С. 372–383.
- Карпов И.К.** Разработка теоретических основ физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ // Фундаментальные исследования. Наука о Земле. Новосибирск : Наука, 1977. С. 91–94.
- Карпов И.К.** Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск : Наука, 1981. 247 с.
- Карпов И.К., Чудненко К.В., Артеменко М.В., Бычинский В.А., Кулик Д.А.** Термодинамическое моделирование геологических систем методом выпуклого программирования в условиях неопределенности // Геология и геофизика. 1999. Т. 40, № 7. С. 971–988.
- Касаткин А.В., Клопотов К.И., Плашил Я.** Гипергенные минералы Шерловой Горы // Минералогический альманах: Шерловая Гора. 2014. Т. 19, вып. 2. С. 94–137.
- Павлюкова В.А., Маркович Т.И.** Геохимические процессы в криогенных зонах окисления сульфидных месторождений // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. № 1. С. 89–96.
- Птицын А.Б., Абрамова В.А., Маркович Т.И., Эпова Е.С.** Геохимия криогенных зон окисления. Новосибирск : Наука, 2009. 88 с.
- Русаль О.С.** Гипергенные сульфаты группы роценита Шерловогорского олово-полиметаллического месторождения Забайкальского края // Вестник Томского государственного университета. 2015. № 400. С. 414–419.
- Сергутская О.С.** Прогноз образования сульфатов магния в карьере Шерловогорского месторождения Забайкальского края // Известия Сибирского отделения секции наук о Земле Российской академии естественных наук. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. 2013. № 2 (43). С. 67–71.
- Чудненко К.В.** Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск : Гео, 2010. 287 с.
- Щербакова Е.П.** Сульфатизация земной коры – следствие технической деятельности человека // Уральский минерал. Миасс : ИМин УрО РАН, 1995. № 5. С. 23–27.
- Эпова Е.С.** Геоэкологические аспекты поведения химических элементов в условиях криогенной зоны окисления на примере Удоканского месторождения (Восточное Забайкалье) : дис. ... геол.-минерал. наук. Томск, 2014. 129 с.
- Юргенсон Г.А.** Зона окисления в многолетнемерзлотных породах // Записки Всесоюзного минералогического общества. 1997. Ч. СХХVI, № 5. С. 15–27.

Яхонтова Л.К. Поведение кобальта в зоне окисления Дашкесанского железорудного месторождения // Труды минералогического музея АН СССР. 1961. Вып. 11. С. 123–138.

Jambor J.L., Boyle R.W. Gunningite, a new zinc sulphate mineral from the Keno Hill-Galena area // Yukon, Canadian Mineralogist. 1962. № 7. P. 209–218.

Jambor J.L., Nordstrom D.K., Alpers C.N. Metal-sulfate Salts from Sulfide Mineral Oxidation // Sulfate Minerals. Rev. Miner. Geochem. 2000. V. 40. P. 303–350.

Marion G.M., Kargel J.S., Catling D.C. Modeling ferrous–ferric iron chemistry with application to martian surface geochemistry // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2008. V. 72. P. 242–266.

Marion G.M., Mironenko M.V., Roberts M.W. FrezChem: A geochemical model for cold aqueous solutions // Computers & Geosciences. 2010. V. 36. P. 10–15.

Moncur M.C. Hydrogeochemical, mineralogical and microbial processes occurring in old sulfide-rich tailing: Thesis doctor of philosophy in earth sciences. Waterloo, Ontario, Canada, 2015. 249 p.

Nordstrom D.K. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals // Acid sulfate weathering. 1982. V 3. P. 37–39.

Автор:

Русаль Ольга Сергеевна, младший научный сотрудник, лаборатория геохимии и рудогенеза, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия.

E-mail: sergutskaya@mail.ru

Geosphere Research, 2018, 3, 51–57. DOI: 10.17223/25421379/8/5

O.S. Rusal

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia

**PHYSICO-CHEMICAL MODEL OF FORMATION OF HYPERGENE SULFATES
ON EXAMPLE SHERLOVOGORSK DEPOSIT**

The results of modeling using the program complex “Selector” processes of hypergene sulfate formation in career of the Sherlovogorsk deposit in the temperature range of 0–45°C. Hypergene geochemical processes in the Sherlovogorsk field career developing at a fast pace and cover a significant part of the territory. The process of oxidation of ores and host rocks leads to the appearance of a large number of different minerals groups of sulfates, carbonates, oxides, hydroxides, etc. Sulfates are soluble and insoluble forms. Soluble ones are mainly represented by crystallohydrates with the formula $Me^{2+}SO_4 \cdot nH_2O$. Hypergene sulfates are ephemeral, the conditions of their occurrence and the limits of stability are rather limited, so the field studies are mostly not real. The method of computer modeling proposed by I.K. Karpov is based on the principle of work consisting in minimizing the Gibbs energy and building a thermodynamic model containing information about the qualitative and quantitative composition of the solution and the percentage of minerals dropped out of it, pH-Eh-parameters of the system.

The simulated system imitates the process of water evaporation on the evaporative geochemical barrier. In this model, attention is paid to the magnesium, copper and zinc minerals. At 0°C, the first of zinc, copper, magnesium, cobalt, sodium, lead and calcium sulfates, as well as quartz, hematite, alunite appear in the system.

The variety of sulfates, the order of their appearance and the field of stability are established, the series of sulfates are composed depending on the temperature and the number of moles of water in the simulated system.

Despite the large variety of sulfates formed on the geochemical barrier, the solution retains an increased concentration of zinc, copper, magnesium and other metals. This is due to the finding of natural-technogenic system in the culmination stage of the oxidation process, which is characterized by the presence of a large number of water-soluble metal sulfates, sulfides which are less stable in oxidative conditions, primarily sphalerite, chalcopyrite and galena. According to V.P. Zvereva oxidation of sphalerite leads to the formation of highly concentrated solutions, but of them there is no crystallization of technogene minerals, and zinc and sulfur completely passes into the solution. In the solution, with a small amount of water moles, the content of zinc, copper and magnesium and sulfur is high enough within $n \cdot 10^{-8}$ – $n \cdot 10^{-3}$, the pH ranges from 0.48–1.64, Eh = 1.13–1.22 Solutions are highly mineralized, even with a small amount of water moles in the model, a large amount of metals and sulfur is present in the solution, which determine low pH values and high reactivity.

Keywords: *Sherlovogorsk deposit, copper sulphate, magnesium sulphate, zinc sulphate, program complex “Selektor”.*

References

Avdonin V.N. *Tehnogennoe okislenie sulfidov Krasnogvardeyskogo mestorojdeniya na Urale* [Technogenic oxidation of sulfides of the Krasnogvardeisk Deposit in the Urals] // Materialy po mineralogii mestorojdeniy Urala. Sverdlovsk: UNTS AN SSSR, 1984. pp. 63–69. In Russian

Avchenko O.V., Chudnenko K.V., Aleksandrov I.A. *Osnovnyy fiziko-himicheskogo modelirovaniya mineralnykh system* [Fundamentals of physical and chemical modeling of mineral systems]. Moscow : Nauka, 2009. 232 p. In Russian

Belogub E.V., Scherbakova E.P., Nikandrova N.K. *Sulfaty Urala: rasprostranennost, kristallohimiya, genesis* [Sulphates of the Urals: prevalence, crystal chemistry, genesis]. Moscow : Nauka, 2007. pp. 30–31. In Russian

Bortnikova, S. B. *Geohimiya tyazhelykh metallov v tehnogennykh sistemah (voprosy formirovaniya, razvitiya i vzaimodeystviya s komponentami ekosfery)* [Heavy metals geochemistry in technogenic systems (problems of formation, development and interaction with components of the ecosphere): avtoref. dis. d-ra geol.-mineral. nauk. Novosibirsk, 2001. 48 p. In Russian

Dvurechenskaya S.S. *Mineralogiya zony gipergeneza odnogo iz zoloto-serebryanykh mestorojdeniy Severo-Vostoka SSSR* [Mineralogy of the hypergenesis zone of one of the gold and silver deposits of the North-East of the USSR]: avtoref. dis. kand. g.-m. nauk. M.: MGU, 1987. 20 p. In Russian

- Zhdanov Yu.Ya. *Mineralogiya zonyi okisleniya Kupolnogo olovo-serebryanogo mestorojdeniya* [Mineralogy of the oxidation zone of the Dome tin-silver Deposit] // *Geologiya i poleznye iskopaemye tsentralnoy chasti Glavnogo metallogenicheskogo poyasa Severo-Vostoka SSSR*. Yakutsk: Yakutskiy nauchnyy tsentr SO AN SSSR, 1989. pp. 133–151. In Russian
- Zvereva V.P., Yastremskaya E.A., Lysenko A.I. *Otsenka vliyaniya rudnichnykh vod polimetallicheskih i kassiterit-sulfidnykh mestorojdeniy Dalnegorskogo rayona na gidrosferu metodom fiziko-himicheskogo modelirovaniya*. [Estimation of influence of mine waters polymetallic and cassiterite-sulfide deposits of the Dalnegorsk district on the hydrosphere by the method of physical-chemical modeling] // *Ekologicheskaya himiya*. 2014. 23(3). pp. 159–166. In Russian
- Eryomin O.V. *Kriomineralogenez v zone okisleniya Udokanskogo mestorozhdeniya*: dissertatsiya kandidata geologo-mineralogicheskikh nauk. Chita, 2004. 102 p. In Russian
- Karasik M.A. *Povedenie kobalta v zone okisleniya sulfidnykh mestorojdeniy* [The behavior of cobalt in the oxidation zone of sulfide deposits] // *Voprosy mineralogii, geohimii i petrografii*. Izd-vo AN SSSR, 1946. pp. 275–282. In Russian
- Karpov I.K. *Optimalnoe programmirovaniye v fiziko-himicheskoy modelirovaniy obratimyykh i neobratimyykh protsessov mineraloobrazovaniya v geohimii* [Optimal programming physical-chemical simulations of reversible and irreversible processes of mineral formation in Geochemistry] // *Ejgodnik-1970*, SibGEOHI. Irkutsk, 1971. pp. 372–383. In Russian
- Karpov I.K. *Razrabotka teoreticheskikh osnov fiziko-himicheskogo modelirovaniya prirodnykh protsessov mineraloobrazovaniya na EVM* [Development of theoretical bases of physical and chemical modeling of natural processes of mineral formation on the computer] // *Fundamentalnye issled. Nauka o Zemle*. Novosibirsk: Nauka, 1977, pp. 91–94. In Russian
- Karpov I.K., Chudnenko K.V., Artemenko M.V., Bychinskiy V.A., Kulik D.A. *Termodinamicheskoe modelirovaniye geologicheskikh sistem metodom vyipuklogo programmirovaniya v usloviyakh neopredelennosti* [Thermodynamic modeling of the systems by the method of convex programming in the conditions of uncertainty] // *Geologiya i geofizika*. 1999. T.40. No 7. pp. 971–988. In Russian
- Karpov I.K. *Fiziko-himicheskoe modelirovaniye na EVM v geohimii* [Physicochemical computer modeling in Geochemistry]. - Novosibirsk: Nauka, 1981. 247 p. In Russian
- Karpov I.K. *Fiziko-himicheskoe modelirovaniye ravnovesnykh i neravnovesnykh protsessov mineraloobrazovaniya na EVM metodami lineynogo i nelineynogo programmirovaniya* [Physicochemical modeling of the equilibrium and non-equilibrium processes of mineral formation on a computer methods of linear and nonlinear programming] // *Mejdunar. geohim. kongr.: Tez. dokl. T. 2*. Moscow, 1971. pp. 511–513. In Russian
- Kasatkin A.V., Klopotov K.I., Plashil Y.A. *Gipergennyie mineraly Sherlovoy Goryi* [Hypergene minerals of the Sherlovaya Gora] // *Mineralogicheskii almanah: Sherlovaya Gora*. 2014. T.19. Vyp. 2. pp. 94–137. In Russian
- Pavlyukova V.A., Markovich T.I. *Geohimicheskiiye protsessy v kriogennykh zonakh okisleniya sulfidnykh mestorojdeniy* [Geochemical processes in cryogenic zones of sulfide deposits oxidation] // *Chemistry for sustainable development*. 2006. No 1. S. AFR. 89–96. In Russian
- Ptitsyn A.B., Abramova V.A., Markovich T.I., Epova E.S. *Geohimiiya kriogennykh zon okisleniya* [Geochemistry of cryogenic zones of oxidation]. Novosibirsk, Nauka, 2009, 88 p. In Russian
- Rusal O.S. *Hypergene sulfates of the rozenite group of the Sherlovogorsk tin-polymetallic deposit of Transbaikal Krai* // *Tomsk State University Journal*. 2015. 400. pp. 414–419. In Russian
- Sergutskaya O.S. *Prognoz obrazovaniya sulfatov magniya v karere SHerlovogorskogo mestorojdeniya Zabaykalskogo kraia* [Predict of the formation of magnesium sulphates in the career of Sherlovogorsk deposits of Trans-Baikal region] // *Izvestiya Sibirskogo otdeleniya seksii nauk o Zemle Rossiyskoy akademii estestvennykh nauk. Geologiya, poiski i razvedka rudnykh mestorojdeniy*. No 2 (43). 2013. pp. 67–71. In Russian
- Chudnenko K.V. *Termodinamicheskoe modelirovaniye v geohimii: teoriya, algoritmy, programmnoye obespecheniye, prilozheniya* [Thermodynamic modeling in Geochemistry: theory, algorithms, software, applications]. Novosibirsk: Akademicheskoe izd-vo «Geo», 2010. 287 p. In Russian
- Scherbakova E.P. *Sulfatizatsiya zemnoy koryi posledstvie tehniceskoy deyatelnosti cheloveka* [Sulfation of the crust is a consequence of the technical activities of the person] // *Uralskiy mineral. sb*. Miass: IMin UrO RAN, 1995. No 5. pp. 23–27. In Russian
- Epova, E.S. *Geo'kologicheskie aspekty' povedeniya ximicheskikh e'lementov v usloviyakh kriogennoy zony' okisleniya na primere Udokanskogo mestorozhdeniya (Vostochnoe Zabajkal'e)*: dissertatsiya kandidata geologo-mineralogicheskikh nauk. Tomsk, 2014. 129 p. In Russian
- Yurgenson G.A. *Zona okisleniya v mnogoletnemerzlotnykh porodakh* [oxidation zone in permafrost] // *Zap. Vsesoyuz. mineral. obshchestva*. 1997. CH. CXXXVI. No 5. pp. 15–27. In Russian
- Yahontova L.K. *Povedenie kobalta v zone okisleniya Dashkesanskogo jelezorudnogo mestorojdeniya* [Behavior of the cobalt in the oxidation zone of Dashkesan iron ore Deposit] // *Tr. mineral. muzeya AN SSSR*. 1961. Vyp. 11. pp. 123–138. In Russian
- Jambor J.L., Boyle R.W. Gunningite, a new zinc sulphate mineral from the Keno Hill-Galena area, Yukon. *Canadian Mineralogist*. 1962. 7. pp. 209–218.
- Jambor J.L., Nordstrom D.K., Alpers C.N. Metal-sulfate Salts from Sulfide Mineral Oxidation // *Sulfate Minerals. Rev. Miner. Geochem.* 2000. V. 40. pp. 303–350.
- Marion, G.M. Modeling ferrous–ferric iron chemistry with application to martian surface geochemistry / G. M. Marion, Kargel J.S., Catling D.C. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. V. 72, pp. 242–266.
- Marion, G.M. Mironenko M.V., Roberts M.W. *FrezChem: A geochemical model for cold aqueous solutions* // *Computers & Geosciences*. 2010. V. 36, pp. 10–15.
- Moncur, M. C. *Hydrogeochemical, Mineralogical and Microbial Processes Occurring in Old Sulfide-Rich Tailing*: Thesis Doctor of Philosophy in Earth Sciences. Waterloo, Ontario, Canada, 2015. 249 p.
- Nordstrom D.K. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals // *Acid sulfate weathering*. 1982. V.3, pp. 37–39.

Author:

Rusal Olga S., Junior Researcher, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia.

E-mail: sergutskaya@mail.ru