

ГЕОХИМИЯ

Научная статья

УДК 550.4.02 : 550.424

doi: 10.17223/25421379/24/5

ВЛИЯНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР НА ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ВЫСОКОСУЛЬФИДНЫХ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ



Ирина Николаевна Мягкая¹, Багай-оол Юрьевич Сарыг-оол²

^{1,2} *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия*

¹ *i_myagkaya@igm.nsc.ru*

² *sarygool@igm.nsc.ru*

Аннотация. Изучались особенности окислительного выщелачивания элементов (Na, Mg, K, Ca, Al, Fe, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb, Au, Ag) и их миграционная способность из высокосульфидных отходов цианирования под влиянием циклов замораживания-оттаивания (от $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$) на примере вещества Урского хвостохранилища (Кемеровская область, Россия). Установлено, что поровые растворы, образующиеся в каждом из циклов, по геохимическим характеристикам соответствуют кислым дренажным растворам.

Ключевые слова: хвостохранилище, отходы цианирования, окислительное выщелачивание, отрицательные температуры, криопрцессы, замораживание-оттаивание

Источник финансирования: исследования проводились в рамках государственного задания ИГМ СО РАН.

Благодарности: геохимические исследования проводились в Аналитическом центре многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН. Аналитики – В.Н. Ильина, Ж.О. Бадмаева, Л.Н. Букреева.

Для цитирования: Мягкая И.Н., Сарыг-оол Б.Ю. Влияние отрицательных температур на окислительное выщелачивание элементов из высокосульфидных отходов обогащения // Геосферные исследования. 2022. № 3. С. 76–92. doi: 10.17223/25421379/24/5

Original article

doi: 10.17223/25421379/24/5

THE EFFECT OF SUB-ZERO TEMPERATURES ON THE OXIDATIVE LEACHING OF ELEMENTS FROM HIGH-SULFIDE TAILINGS

Itina N. Myagkaya¹, Bagai-ool Yu. Saryg-ool²

^{1,2} *Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia*

¹ *i_myagkaya@igm.nsc.ru*

² *sarygool@igm.nsc.ru*

Abstract. The large-scale spread of man-made objects such as tailings dams in areas where there are significant temperature drops, as well as global warming processes that lead to the opening of weathering profiles in the Arctic regions, necessitate knowledge about the patterns of oxidative leaching of potentially toxic elements and precious metals from the sulfide-bearing cyanidation wastes.

The leaching and the migration ability of elements (Na, Mg, K, Ca, Al, Fe, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb, Au, Ag) from high-sulfide cyanidation wastes under the influence of cryoprocesses using sulfide and oxide tailings of the Ursk tailing dump (Ursk settlement, Kemerovo region, Western Siberia, Russia) were studied. The laboratory experiments consist of the phased freeze-thaw cycles (from $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$) of the wastes, followed by the sampling of pore waters by squeezing using hydraulic press. pH and Eh were measured, and the contents of elements were determined in the obtained experimental pore waters.

It was found that pore waters are formed during the experiments, which correspond to acid mine drainage in terms of geochemical characteristics and contents of potentially toxic elements. The intensity of oxidative leaching in freeze-thaw cycles is

most active in two cases. The first is that continuous long-term freezing of a substance leads to a significant increase in the mineralization and content of elements in pore waters, compared with the contents in pore waters of the original non-frozen substance. The second is that the first stages of freeze-thaw cycles lead to a more intense leaching process than the subsequent stages. The degree of leaching decreases with each new cycle. It is assumed that the process of oxidative leaching in the oxide tailings is easier and more smooth, in contrast to the sulfide tailings due to the different species of sulfur in the wastes (sulfide species prevail in the sulfide tailings; sulfate species - in the oxide tailings).

It is assumed that the processes occurring in the spring period at Ursk tailing dump contribute to more intense environmental pollution. There are quite frequent temperature fluctuations even during the day in the spring period, which can cause a pulsating influx of potentially toxic elements into the environment. The results obtained can be used as the basis for the development of new, modern methods of ensuring environmental safety (for example, thermal insulation covers) in the territories adjacent to such man-made objects.

Keywords: tailings, cyanide wastes, oxidative leaching, subzero temperature, cryoprocesses, freeze-thaw

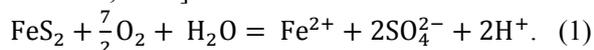
Source of financing: the work was performed on the state assignment of IGM SB RAS.

Acknowledgments: Geochemical analyses were performed at the Analytical Center for multi-elemental and isotope research IGM SB RAS by analysts – V.N. Ilyina, Zh.O. Badmaeva, L.N. Bukreeva.

For citation: Myagkaya I.N., Saryg-ool B.Y. (2022) The effect of sub-zero temperatures on the oxidative leaching of elements from high-sulfide tailings. *Geosfernye issledovaniya – Geosphere Research*. 3. pp. 76–92. (In Russian). doi: 10.17223/25421379/24/5

Введение

Хвостохранилища высокосульфидных отходов обогащения представляют собой источники загрязнения окружающей среды потенциально токсичными элементами (ПТЭ) [Park et al., 2019]. Это обусловлено тем, что под влиянием атмосферных факторов (сезонные осадки, свободный доступ кислорода воздуха [Blowes et al., 2003; Favas et al., 2016], ветровой перенос [Djebbi et al., 2017]) происходит трансформация вещества отходов (окислительное выщелачивание, реакция 1), химическое и механическое перемещение. Как результат, формируются кислые сульфатные дренажные растворы (acid mine drainage, AMD) с высоким содержанием ПТЭ (Fe, Cu, Zn, Pb, Hg, Cd, As и др.) [Myagkaya et al., 2016a]. Миграция элементов за пределы хвостохранилищ в виде минеральных частиц (перенос в водном потоке и эоловый) и растворенном состоянии приводит к формированию масштабных ореолов рассеяния [Moncur et al., 2014].



Температура окружающей среды тоже относится к одному из главных факторов трансформации вещества отходов [Elberling, 2005; Птицын и др., 2007; Ethier, Bussiere, Benzaazoua, 2012; Moncur et al., 2014; Langman et al., 2015; Sinclair et al., 2015]. Показано, что процессы окислительного выщелачивания в циклах замораживания-оттаивания происходят активнее вблизи поверхности, что обусловлено контрастностью условий. Кроме того, циклы замораживания-оттаивания способны оказать влияние на пути миграции элементов и способность удержания растворенных веществ в областях удержания поровых

вод [Langman et al., 2015]. Перепады температуры прежде всего оказывают влияние на скорость окисления и коррозии сульфидов, а также на деятельность микроорганизмов, способствующих окислению. Скорость окисления сульфидов снижается с температурой в соответствии с законом Аррениуса [Ahonen, Tuovinen, 1992], но несмотря на это окислительное выщелачивание сульфидов в зоне мерзлоты протекает активно за счет криоконцентрирования при отрицательных (по Цельсию) температурах [Ethier, Bussiere, Benzaazoua, 2012]. Размораживание кислых вод в активном слое приводит к образованию железо-сульфатных минералов и остаточной серной кислоты. Во время сезона оттепели высвобождающаяся кислота повышает растворение алюмосиликатных и других минералов. Данные процессы не только приводят к нарушению качества природных вод, но и оказывают негативное влияние на чувствительную арктическую экосистему путем нарушения местных условий многолетней мерзлоты [Lacelle et al., 2007].

При низких температурах потребление кислорода, необходимого для окислительного выщелачивания, снижается [Dawson, Morin, 1996], однако биотическое и абиотическое потребление кислорода в ходе окисления сульфидов сохраняется при температурах до $-11\text{ }^\circ\text{C}$ [Elberling, 2005]. На примере пирротинсодержащих отходов было показано, что при температуре $-10\text{ }^\circ\text{C}$ в веществе все еще существует незамерзшая вода, хотя потребление кислорода было ниже предела обнаружения [Meldrum, Jamieson, Duke, 2001]. Работы, проведенные в канадской части Арктики, свидетельствуют о наличии кислых дренажных вод, свойственных хвостохранилищам. Эти исследования показали, что окисление высокосуль-

фидного вещества может происходить в приледниковых районах даже в зимний период, так как значительное увеличение концентраций растворенных веществ приводит к понижению точки замерзания [Lacelle et al., 2007].

Вопрос влияния криопробов на трансформацию сульфидного вещества, миграцию элементов стал обсуждаться более активно в связи с большим количеством техногенных объектов в виде хвостохранилищ в районах северных широт, в том числе вечной мерзлоты [Meldrum, Jamieson, Dyke, 2001; Птицын и др., 2006; Lacelle et al., 2007; Pearce et al., 2011; Moncur et al., 2014], а также из-за процессов глобального потепления в связи со вскрытием зон окисления в арктических районах [Dold et al., 2013], зонах отступления ледников [Santofimia et al., 2017]. Цель работы – изучить особенности выщелачивания элементов (Na, Mg, K, Ca, Al, Fe, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb, Au, Ag) из высокосульфидных отходов цианирования под влиянием циклов замораживания-оттаивания.

Объект исследования

Урское хвостохранилище расположено в пос. Урск (Кемеровская область, Россия). Климат в этом районе резко континентальный, с длинной и холодной зимой и коротким и относительно теплым летом. Средняя температура приземного воздуха в самый теплый месяц (июль) на большей части изучаемой территории составляет +18 °С. Самый холодный месяц – январь, когда средняя температура опускается до –19,2 °С с абсолютным минимумом от –45 °С до –48 °С. Теплый период (со среднесуточными температурами выше 0 °С) начинается со второй декады апреля и продолжается до второй декады октября; в среднем 175–195 дней. Безморозный период (при суточной температуре воздуха выше 0 °С) на исследуемой территории составляет 96 дней [Gustaytis, Myagkaya, Chumbaev, 2018]. В условиях достаточно расчлененного рельефа региона происходит значительное перераспределение осадков по территории. Урское хвостохранилище расположено на подветренном склоне Салаирского плато, где формируется зона с пониженным увлажнением: годовое количество осадков в среднем многолетнем цикле составляет до 474 мм, а в центральной и восточной частях Кемеровской области количество осадков составляет от 550 до 700 мм [Хмелев, Танасиенко, 2013].

Выбранный объект является хорошо изученным, модельным объектом, на примере которого было показано концентрирование благородных металлов природным органическим веществом, находящимся в длительном взаимодействии с высокоминерализо-

ванными кислыми дренажными растворами [Myagkaya et al., 2016b, 2020, 2021; Lazareva et al., 2019; Saryg-ool et al., 2020]. В продолжении изучения особенностей миграции Au и Ag, а также ПТЭ в экзогенных условиях, в данной работе проводится экспериментальное исследование влияния циклов замораживания-оттаивания на их выщелачивание из высокосульфидных отходов обогащения.

Хвостохранилище сформировано из отходов обогащения высокосульфидных серноколчеданных руд Ново-Урского месторождения, которое расположено в северной части Салаирского кряжа Алтае-Саянской складчатой зоны в пределах Урского рудного поля. Последнее входит в состав одной из семи крупных вулканоплутонических структур, наиболее известные из которых Салаирская и Урская, благодаря рудникам и складированным отходам [Lazareva et al., 2019]. Добыча золота производилась открытым способом с применением амальгамации и цианирования. Обогащались два типа руд: первичные сульфидные руды и руды зоны окисления. В последующем были сформированы два отвала высотой 10–12 м (рис. 1) с отходами обогащения соответствующих руд – отходы первичных руд (ОПР) и отходы руд зоны окисления (ОРЗО) [Saryg-ool et al., 2017; Myagkaya et al., 2016a, 2016b, 2019; Gustaytis, Myagkaya, Chumbaev, 2018].

ОПР представлены песчаным материалом серого цвета и состоят, в основном, из пирита, барита и кварца. Пирит сохраняет включения галенита, халькопирита, борнита, арсенопирита, сфалерита, теннантита, алтаита и теллурида ртути. Включения Au⁰ пробностью 910 ‰ (с примесями 28,6 ‰ Cu и 61,4 ‰ Ag) присутствуют в пирите. Барит включает науманнит (Ag₂Se) и селенид ртути со значительными количествами Ag и S: Hg_{0,8}Ag_{0,2}Se_{0,7}S_{0,3}. Отходы руд зоны окисления сложены мелкозернистым, песчаным веществом ярко-оранжевого цвета за счет значительного количества охристых минералов (ярозит, гётит). Также в составе преобладает кварц, а количество барита и пирита существенно ниже. Среди алюмосиликатов установлены мусковит, альбит, второстепенный хлорит и микроклин [Myagkaya et al., 2016a]. Наличие Au⁰ с примесями Ag, Cu, Hg, Se в отходах обоих типов руд подтверждается другими работами [Хусаинова и др., 2020].

ОПР в большей степени обогащены Fe, Cu, Zn, Se, Sr, Cd, Te, Ba, Hg и Pb, а в материале ОРЗО преобладают Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti и Rb [Myagkaya et al., 2016b]. Остаточное содержание Au и Ag в ОПР составляет 0,5 и 18 ppm. Содержания Au и Ag в пирите также не высокие (0,5 и 4,5 ppm соответственно). Содержание Au и Ag в ОРЗО ниже (0,26 и 13 ppm соответственно).

Отвалы дренируются ручьем, который за счет взаимодействия с сульфидными отходами превращается в кислый дренажный ручей (рН 1,9, Eh 655 мВ, минерализация ~ 4,8 г/л) с высоким содержанием SO_4^{2-} (до 3 600 мг/л), Al (> 26 мг/л) и Fe

(до 780 мг/л). Концентрации благородных металлов в дренажном ручье непосредственно у отвалов варьируют в зависимости от сезона: Au – от 0,2 до 1,2 мкг/л, Ag – от 0,01 до 0,3 мкг/л. Детальные данные приведены в работе [Myagkaya et al., 2016a].

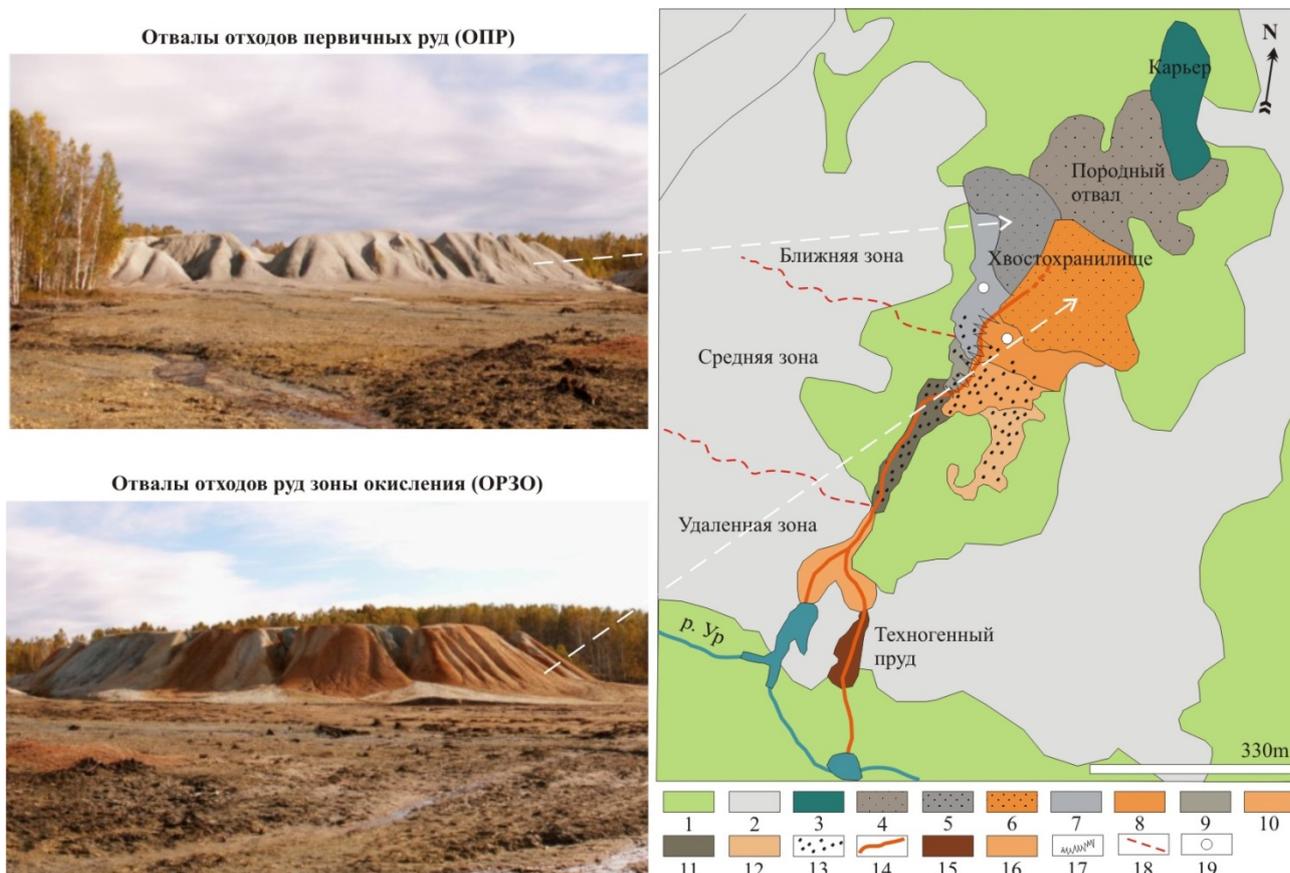


Рис. 1. Фотографии отвалов отходов первичных руд и руд зоны окисления в 2015 г. (слева) и схема Урского хвостохранилища с точками опробования вещества отходов (справа)

1 – лесная зона; 2 – жилые кварталы; 3 – затопленный карьер; 4 – породный отвал; 5, 6 – хвостохранилище, сложенное (5) отходами первичных руд, (6) отходами руд зоны окисления; 7, 8 – ближняя зона потока рассеяния, представленная снесенным веществом (7) отходов первичных руд и (8) отходов руд зоны окисления; 9–12 – средняя зона потока рассеяния (аналогично 7 и 8); 13 – заболоченная часть потока рассеяния; 14 – главный поток КДР; 15 – техногенный пруд; 16 – наиболее удаленная зона потока рассеяния; 17 – область переслаивания отходов первичных руд с отходами руд зоны окисления; 18 – условная граница, делящая поток рассеяния на зоны; 19 – точки опробования

Fig. 1. Photos of the sulfide and oxide tailings in 2015 (left) and scheme of the Ursk tailings with a sampling points of the wastes material (right)

1 – forests; 2 – residential area; 3 – flooded quarry; 4 – gangue dump; 5, 6 – sulfide (5) and oxide (6) tailings; 7, 8 – proximal zone of dispersion train: sulfide (7) and oxide (8) tailings; 9–12 – middle zone of dispersion train (similar to 7 and 8); 13 – swampy area; 14 – main AMD stream; 15 – pond; 16 – distal zone of dispersion train; 17 – mixed tailings; 18 – boundaries of zones; 19 – sampling points

Методы исследования

Отбор проб. Для проведения экспериментов летом 2015 г. на территории Урского хвостохранилища отобрано вещество ОПР и ОРЗО объемом 5 л каждый (см. рис. 1).

Экспериментальные работы. Первый этап экспериментальных работ (рис. 2) заключался в отжиге

поровых растворов из части исходного вещества отходов (образцы PW-0). Из другой части исходного вещества поровые растворы были отжаты после 140 дней его замораживания (образцы PW-0*). На втором этапе использовалось отжатое (без замораживания) вещество отходов: в пластиковые ведра объемом 1 л помещалось вещество и добавлялось 160 мл дистиллированной воды. Далее проводилось

последовательное замораживание и размораживание с отжимом поровых вод. Первое замораживание длилось 3 дня (образцы PW-1), второе – 70 (образцы PW-2), третье – 9 дней (образцы PW-3). Затем проводились заморозки, включающие несколько циклов замораживания-оттаивания: четвертый этап – 3 цикла (образцы PW-4), пятый – 6 (образцы PW-5), шестой – 9 циклов (образцы PW-6). Длительность каждого цикла замораживания-оттаивания составила 24 ч замораживания и 24 ч оттаивания (рис. 2).

Замораживание осуществлялось в бытовых морозильниках при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поровые растворы отжима-

лись ручным гидравлическим прессом под давлением 150 г/см^3 . Все поровые растворы фильтровались через бумажные фильтры типа «синяя лента», далее проводились измерение pH, Eh («Анион 7051», Инфраспек-Аналит, Россия) и консервация растворов для последующих анализов. Часть растворов, предназначенных для определения тяжелых металлов, подкисляли азотной кислотой в пропорции 4 мл кислоты на 1 л раствора; на Au и Ag подкисление проводилось царской водкой в этой же пропорции. Часть растворов, предназначенная для определения основного ионного состава, не подкислялась.

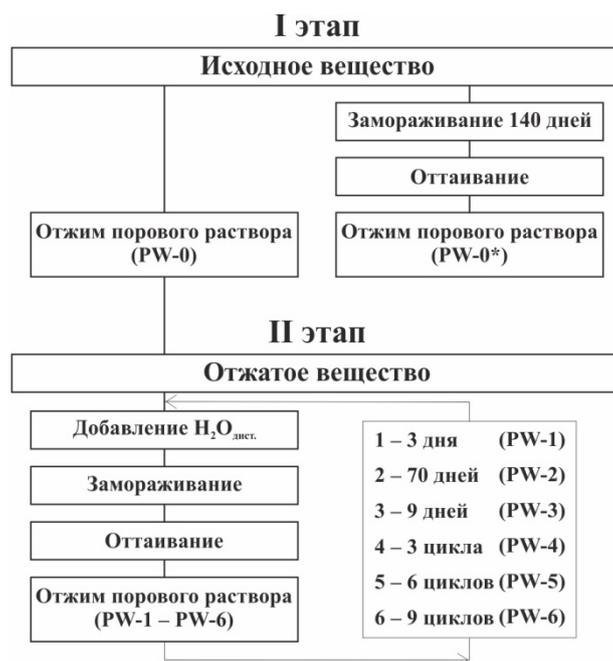


Рис. 2. Схема проведения экспериментальной работы

Fig. 2. Scheme of the conducted experimental work

Аналитические методы анализа. Содержания Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Cu, Zn, As, Cd, Pb в веществе отходов определялись методами пламенной (ПААС) и электротермической (ЭТА-ААС) атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрометра Solaar M6 (Thermo Electron, США) после минерализации проб, включающей предварительный обжиг при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующим разложением смесью минеральных кислот (HF, HNO₃, HCl). Содержания Au и Ag определялись методом ЭТА-ААС после минерализации проб (см. выше) и экстракции аналитов в органическую фазу. Золото экстрагировалось раствором сульфидов нефти в толуоле, серебро – раствором изопропиламина в толуоле. Содержания Hg определялись методом «холодного пара» на атомно-абсорбционном анализаторе «РА-

915М» (Люмэкс, Россия), не требующего химической пробоподготовки [ISO 12846, 2012].

Ионный состав (F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) определялся методом ионной хроматографии с использованием хроматографа 883 Basic IC plus (Metrohm, Швейцария) [Saryg-ool et al., 2020]. Содержания Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Ag, Au в растворах определялись методами ПААС и ЭТА-ААС. Содержание Hg в растворах определялись методом «холодного пара» с последующим атомно-абсорбционным определением. В качестве восстановителя ртути до холодного пара использовали хлорид олова (II) с последующим определением атомарной ртути методом ААС на анализаторе «РА-915М» с приставкой «РП-92» (Люмэкс, Россия) [ISO 12846, 2012].

Результаты

Состав исходного вещества отходов. Вещество ОПР в большей мере обогащено сидерофильными элементами, в отличие от вещества ОРЗО, где преобладают халькофильные элементы. Содержания благородных металлов в отходах первичных руд выше, чем в отходах руд зоны окисления (табл. 1), как и было установлено ранее [Myagkaaya et al., 2016a].

Таблица 1
Содержание элементов в веществе отходов
Урского хвостохранилища

Table 1
The contents of elements in the wastes of the Ursk tailings

Элемент	Ед. изм.	ОПР	ОРЗО
Fe	мас. %	27,5	6,9
Al	мас. %	0,04	3,5
Ca	мас. %	0,04	0,48
Mg	мас. %	0,002	0,17
K	мас. %	0,014	0,65
Na	мас. %	0,027	0,55
As	г/т	420	340
Cd	г/т	0,53	0,11
Pb	г/т	570	1300
Cu	г/т	500	51
Zn	г/т	250	74
Hg	г/т	55	22
Au	г/т	1,5	0,4
Ag	г/т	14	1,3

Физико-химические свойства поровых растворов. Исходные поровые растворы ОПР (PW-0), согласно геохимическим классификациям, – сильноокислые, Al-Fe-SO₄ состава, с минерализацией (TDS) 39,33 г/л (рис. 3). В поровых водах, отжатых из исходного вещества после 140 дней заморозки (PW-0*, рис. 3), минерализация немного ниже, а pH – выше (табл. 2); раствор относится к водам с повышенной соленостью, сильноокислым, Mg-Al-Fe-сульфатного типа. Растворы после 3-дневной (PW-1, табл. 2) и 70-дневной (PW-2, табл. 2) заморозок относятся к сильноокислым водам, с повышенной соленостью, Ca-Al-Fe-сульфатного типа, тогда как после следующей 9-дневной (PW-3, табл. 2) заморозки поровая вода стала менее соленой, а также значения pH несколько увеличилась. Поровые воды после последующих 3 циклов 3- (PW-4, табл. 2) и 6-кратной (PW-5, табл. 2) заморозки характеризуются как сильноокислые, соленые воды, тогда как после 9-кратной (PW-6, табл. 2) заморозки воды менее соленые и менее кислые; они относятся к солоноватым, сильноокислым водам. Преобладающими ионами, как и в предшествующих растворах, являются Ca, Al, Fe и сульфат. Только при 9-кратном замораживании возрастает роль Ca, и поровые воды становятся Al-Ca-Fe-сульфатного типа.

В целом для поровых вод, полученных в ходе циклов замораживания-оттаивания вещества отходов первичных руд, можно выделить некоторые закономерности колебаний основного ионного состава. Минерализация и содержание сульфат-аниона обратно зависят от значений pH – с каждым циклом происходит снижение TDS с 39,33 до 1,76 г/л и SO₄ с 33 900 до 1 338 мг/л по мере увеличения pH с 1,52 до 2,61. Степень снижения минерализации и увеличения pH наиболее активно проявлена на этапе кратных циклов замораживания-оттаивания, чем на этапе выдерживания вещества 3–70 дней. Содержания хлорид- и фторид-ионов в поровых водах резко увеличиваются сразу после первой заморозки исходного (PW-1), по сравнению с PW-0, и постепенно снижаются с каждой стадией. Содержания нитратов тоже увеличиваются после первой заморозки, однако далее наблюдаются два дальнейших пика – после третьего этапа заморозки (PW-3) и шестого (PW-6).

В поровой воде из исходного вещества отходов первичных руд содержания Fe, Mg и K (табл. 2; рис. 4; PW-0) увеличиваются, а Al, Ca и Na, наоборот, снижаются после длительного, непрерывного (140 дней) замораживания (табл. 2; рис. 4; PW-0*). В этих растворах содержания элементов наиболее высоки, чем в последующих. Дальнейшее замораживание вещества приводит также к выщелачиванию Fe, Al, Ca, Mg, K, Na (табл. 2; рис. 4; PW-1-6), но интенсивность выщелачивания элементов (исключая K) снижается с каждой последующей стадией эксперимента. Суммарное содержание элементов за все эти стадии (PW-1-6) выше значений в поровых водах из исходного замороженного 140 дней вещества (PW-0*). Таким образом, циклы замораживания и оттаивания, а также добавление новой порции дистиллированной воды, несомненно, повлияли на выщелачивание элементов.

Исходные поровые воды отходов руд зоны окисления (PW-0, рис. 3, табл. 2) относятся к сильноокислым, соленым водам Fe-Ca-Al-сульфатного типа. В поровом растворе, отжатом спустя 140 дней заморозки (PW-0*, табл. 2), наблюдается увеличение минерализации, содержания сульфат- и нитрат-анионов, что не характерно для отходов первичных руд; pH также увеличивается. В целом раствор, отжатый на этой стадии, относится к сильноокислым, с повышенной соленостью, Mg-Fe-Ca-Al-сульфатного типа.

Поровые растворы на всех последующих циклах эксперимента относятся тоже к сильноокислым, соленым водам (рис. 3, PW-1-6). Все поровые растворы отходов руд зоны окисления на всех этапах заморозки относятся к водам Fe-Al-Ca-сульфатного типа.

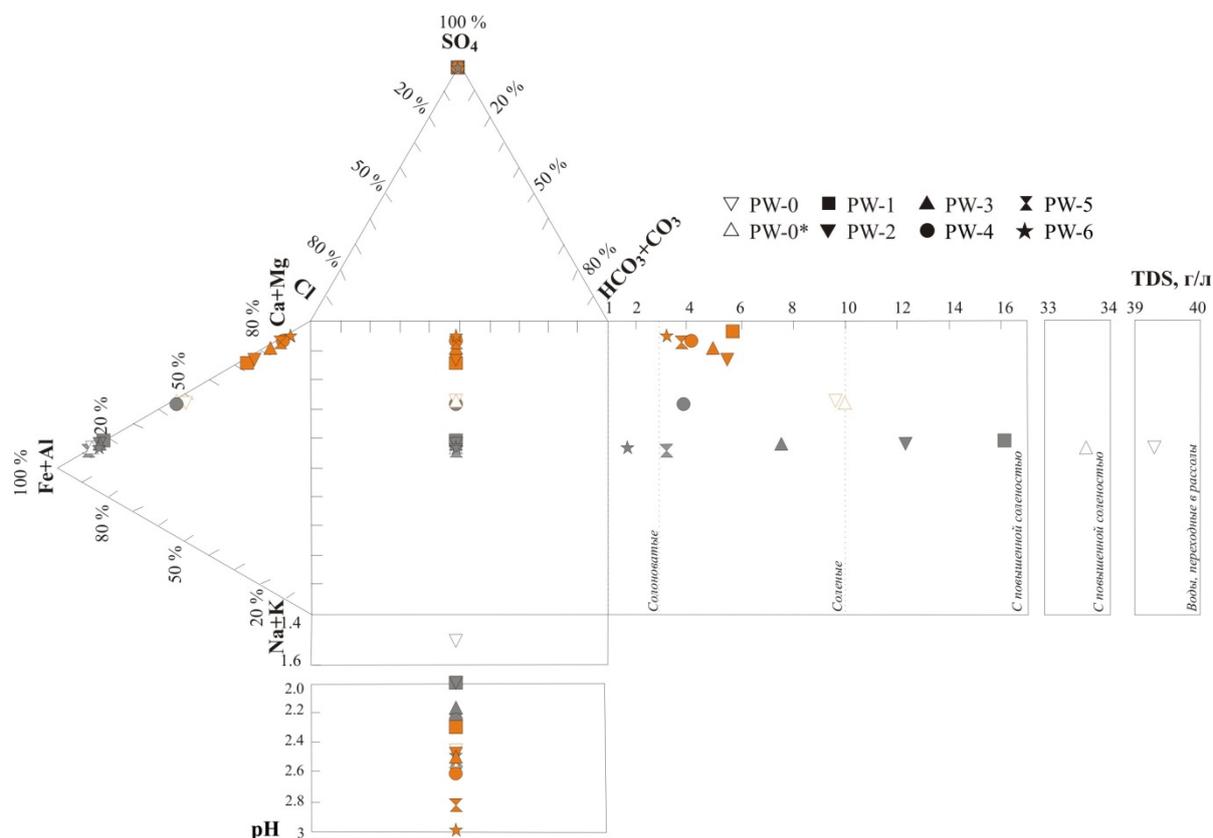


Рис. 3. Диаграмма Дурова для экспериментальных поровых растворов из отходов первичных руд (серый цвет) и отходов руд зоны окисления (оранжевый цвет)

TDS – минерализация; PW-0 – исходный поровый раствор, PW-0* – исходный поровый раствор после 140 дней заморозки, PW-1 – поровый раствор после 1-й заморозки (3 дня), PW-2 – поровый раствор после 2-й заморозки (70 дней), PW-3 – поровый раствор после 3-й заморозки (9 дней), PW-4 – поровый раствор после 4-й заморозки (3 цикла замораживания-оттаивания), PW-5 – поровый раствор после 5-й заморозки (6 циклов замораживания-оттаивания), PW-6 – поровый раствор после 6-й заморозки (9 циклов замораживания-оттаивания)

Fig. 3. Durov diagram for experimental pore waters from sulfide (gray) and oxide (orange) tailings

TDS – total dissolved solids, PW-0 – initial pore waters, PW-0* – initial pore waters after 140 days of freezing, PW-1 – pore waters after 1st freezing (3 days), PW-2 – pore waters after 2nd freezing (70 days), PW-3 – pore waters after 3rd freezing (9 days), PW-4 – pore waters after 4th freezing (3 freeze-thaw cycles), PW-5 – pore waters after 5th freezing (6 freeze-thaw cycles), PW-6 – pore waters after 6th freezing (9 freeze-thaw cycles)

В ходе заморозки в поровых водах минерализация постепенно снижается с 5,76 до 3,2 г/л, как и содержания сульфат- и фторид-анионов; содержание хлорид-иона распределено неравномерно, но также прослеживается тенденция снижения содержаний, а pH, наоборот, увеличивается с 2,34 до 3 (табл. 2).

Длительное непрерывное замораживание (табл. 2; рис. 4; PW-0*) приводит к увеличению содержания Fe и Mg, а также Ca относительно исходной поровой воды (табл. 2; рис. 4; PW-0); содержания элементов в этих водах максимальны среди всех этапов эксперимента, за исключением Ca. Содержания K на первом этапе эксперимента (PW-0, PW-0*) не меняется, Na – снижается после длительного вымораживания. Дальнейшее распределение Fe, Al, Mg, Na в поровых водах повторяет закономерность снижения содержа-

ний в ходе вымораживания (рис. 4; PW-1-6), как и в случае с отходами первичных руд. Только для Ca наблюдаются два пика, которые характеризуют начало новых этапов заморозки (рис. 4; PW-1 и PW-4). Для K наблюдаются пики на стадии PW-1 и PW-5.

Суммарное содержание элементов за все эти стадии (PW-1-6) выше значений в поровых водах из исходного замороженного 140 дней вещества (PW-0*), за исключением Fe и Mg, для которых суммарное содержание и содержание после длительного замораживания близки.

Если сравнивать с поровыми водами из отходов первичных руд, то видно, что для вод, отжатых из отходов руд зоны окисления, закономерности изменения параметров (pH, минерализации, содержаний хлорид-, сульфат-анионов, катионов) в ходе экспе-

римента схожи. Отличие между двумя типами вещества проявлены в том, что поровые воды из отходов первичных руд (табл. 2, PW-0) более минерализованы и более кислые за счет более высокого содержания сульфатов; в поровых водах из отходов руд зоны окисления (табл. 2, PW-0) наблюдается увеличение минерализации и сульфатов после длительной заморозки (140 дней).

Содержания ПТЭ в экспериментальных поровых растворах. Закономерности распределения Cu, Zn, Pb, Cd, As и Hg в экспериментальных растворах отходов разных типов отличаются (рис. 5). Во-первых, элементы можно разделить на группы, основываясь на зако-

номерностях их поведения в поровом растворе исходного вещества в зависимости от замораживания. В поровых водах, отжатых из отходов первичных руд, для Zn, Cd, Hg, As характерно увеличение их концентраций спустя 140 дней заморозки, тогда как содержания Cu не изменились, а содержания Pb снизились (см. рис. 5, PW-0, PW-0*). Для отходов руд зоны окисления на этом этапе эксперимента характерно увеличение концентраций Cu, As и снижение концентраций Zn, Cd, Hg, Pb (рис. 5, PW-0, PW-0*). Наибольшие концентрации элементов характерны для поровых вод из отходов первичных руд (табл. 2), что обусловлено составом вещества (см. табл. 1).

Таблица 2

Состав экспериментальных поровых растворов из вещества отходов первичных руд (ОПР) и отходов руд зоны окисления (ОРЗО) (мг/л, за исключением указанных)

Table 2

Composition of experimental pore waters from sulfide (ОПР) and oxide (ОРЗО) tailings (mg/L, except for those indicated)

Показатель	PW-0		PW-0*		PW-1		PW-2		PW-3		PW-4		PW-5		PW-6		КДР
	ОПР	ОРЗО	ОПР	ОРЗО	ОПР	ОРЗО	ОПР	ОРЗО	ОПР	ОРЗО	ОПР	ОРЗО	ОПР	ОРЗО	ОПР	ОРЗО	
pH	1,52	2,35	2,15	2,54	2,04	2,34	2,05	2,46	2,16	2,56	2,29	2,67	2,61	2,85	2,55	3	1,9
Eh, мВ	550	576	656	654	561	594	674	694	652	675	621	666	617	662	616	649	655
F	3,54	5,46	10,4	3,89	7,54	4,08	5,78	3,15	4,41	3,01	1,17	1,15	0,25	0,72	0,25	0,65	Н.д.
Cl	8,77	25,3	60,1	17,8	40,8	15,4	33,7	16,9	22,4	10	9,4	8,2	4,13	5,5	10,5	9,65	13
NO ₃	2,5	0,5	7,4	14,6	7,11	4,07	8,58	5,45	11,6	3,79	7,3	0,5	14,2	0,5	5,2	0,5	Н.д.
SO ₄	33 900	7 954	28 156	8 343	12 973	4 455	10 650	4 697	6 561	4 197	3 602	3 309	1 338	3 026	2 597	2 477	3 600
TDS, г/л	39,33	9,67	33,67	10,12	16,13	5,76	12,39	5,55	7,59	4,99	3,86	4,16	1,76	3,79	3,26	3,21	4,8
Fe	3835	486	4145	536	2047	151	1160	77	694	49	63	39	309	56	517	27	780
Al	719	320	326	349	403	164	210	108	110	68	56	53	17	34	31	30	>26
Ca	482	656	411	583	417	850	196	568	122	608	82	712	64	637	64	645	190
Mg	259	120	376	198	160	69	81	41	38	25	23	17	8,7	11	16	8	100
K	1,3	2,5	2,1	2,4	2,5	3,7	0,81	3,4	0,2	2,2	2,7	1,3	0,49	8,8	3,8	1,9	0,9
Na	35	55	30	20	21	19	13,7	14,1	8,8	10,2	2,7	8,8	4,2	1,3	3,8	5,6	17
Mn	30	14	32	19	18	8,6	11	6	6,8	3,1	3,4	2,1	1,1	1,3	2,1	0,7	17
Cu	21	2,3	21	2,9	15	1,3	7,8	1	5,1	0,6	2,6	0,5	0,81	0,31	2	0,57	2,5
Zn	29	27	84	26	17	14	11	10	6,5	5,3	4	4,2	1,4	2,5	2,8	1,8	11
Pb	0,98	0,24	0,07	0,018	1,2	0,01	0,93	0,15	0,91	0,11	0,67	0,005	0,28	0,005	2,3	0,01	0,11
Sr	1,4	1	1,6	1,1	1,4	0,7	0,022	0,016	0,011	0,008	0,55	0,41	0,87	0,37	0,45	0,93	0,59
Cd	0,048	0,024	0,058	0,02	0,029	0,015	0,022	0,016	0,011	0,008	0,007	0,0053	0,0074	0,0087	0,0061	0,0043	0,018
As	0,22	0,33	2,2	0,74	0,34	0,05	0,096	0,016	0,014	0,005	0,15	0,0061	0,013	0,0063	1,2	0,0088	0,63
Se	0,01	0,015	0,012	0,0067	0,04	0,005	0,062	0,1	0,017	0,032	0,021	0,014	0,033	0,011	0,01	0,0067	0,44
Au, мкг/л	0,97	0,067	0,81	0,025	1	0,054	0,17	0,025	0,16	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	1,2
Ag, мкг/л	10,2	8,3	16	3,4	9,7	1,7	3,4	0,58	2,4	0,28	0,4	0,15	0,5	0,15	1,3	0,5	0,3
Hg, мкг/л	14,5	5,77	82,6	2,05	70,8	3,9	11,4	2,8	10,2	1,7	5,1	3,3	1,3	3,4	19	3,2	11,4

Примечание. КДР – кислый дренажный ручей, по данным [Myagkaya et al., 2016a]; TDS – минерализация; PW-0 – исходный поровый раствор, PW-0* – исходный поровый раствор после 140 дней заморозки, PW-1 – поровый раствор после 1-й заморозки (3 дня), PW-2 – поровый раствор после 2-й заморозки (70 дней), PW-3 – поровый раствор после 3-й заморозки (9 дней), PW-4 – поровый раствор после 4-й заморозки (3 цикла замораживания-оттаивания), PW-5 – поровый раствор после 5-й заморозки (6 циклов замораживания-оттаивания), PW-6 – поровый раствор после 6-й заморозки (9 циклов замораживания-оттаивания).

Note. КДР – acid mine drainage, according to [Myagkaya et al., 2016a]; TDS – total dissolved solids, PW-0 – initial pore waters, PW-0* – initial pore waters after 140 days of freezing, PW-1 – pore waters after 1st freezing (3 days), PW-2 – pore waters after 2nd freezing (70 days), PW-3 – pore waters after 3rd freezing (9 days), PW-4 – pore waters after 4th freezing (3 freeze-thaw cycles), PW-5 – pore waters after 5th freezing (6 freeze-thaw cycles), PW-6 – pore waters after 6th freezing (9 freeze-thaw cycles).

В ходе дальнейшего замораживания элементы тоже разделяются на группы (рис. 5, PW-1-6). Первая группа – с постепенным снижением концентраций (Cu, Zn, Cd и As). При общей тенденции снижения концентраций Cd наблюдаются некоторые увеличения элемента в растворах из отходов руд зоны окисления (табл. 2). В растворах отходов первичных руд наблюдается увеличение

концентрации As, которое начинается при 3-кратном чередовании замораживания и оттаивания (рис. 5, PW-4) и продолжается до 6-кратного чередования включительно (рис. 5, PW-5). В растворах из отходов руд зоны окисления увеличение концентрации As начинается с 3-кратного чередования (табл. 2, PW-4) и продолжается вплоть до 9-кратного (табл. 2, PW-6).

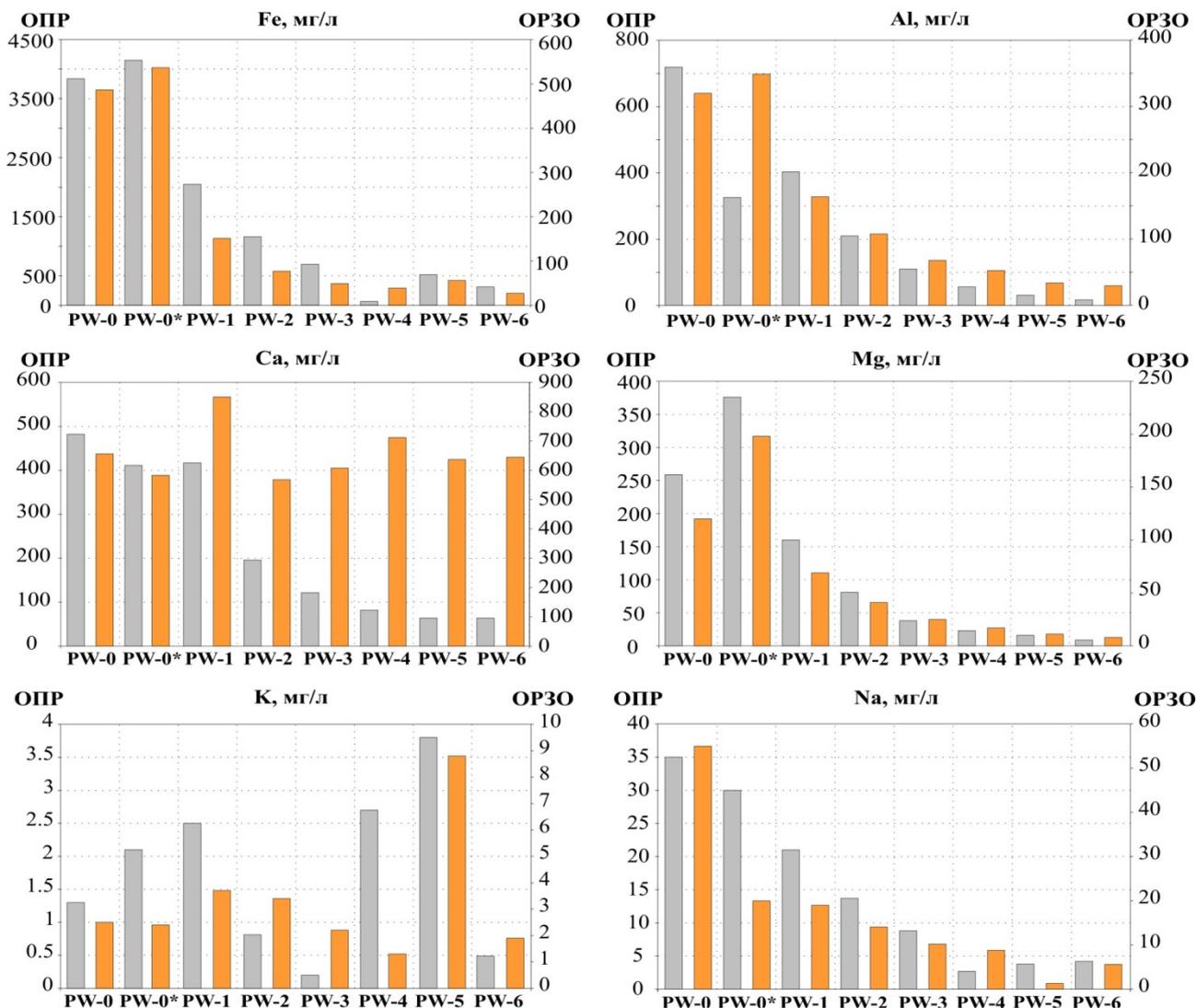


Рис. 4. Содержания основных катионов в экспериментальных поровых растворах из отходов первичных руд (серый цвет; ОПР) и отходов руд зоны окисления (оранжевый цвет; ОРЗО)

PW-0 – исходный поровый раствор, PW-0* – исходный поровый раствор после 140 дней заморозки, PW-1 – поровый раствор после 1-й заморозки (3 дня), PW-2 – поровый раствор после 2-й заморозки (70 дней), PW-3 – поровый раствор после 3-й заморозки (9 дней), PW-4 – поровый раствор после 4-й заморозки (3 цикла замораживания-оттаивания), PW-5 – поровый раствор после 5-й заморозки (6 циклов замораживания-оттаивания), PW-6 – поровый раствор после 6-й заморозки (9 циклов замораживания-оттаивания)

Fig. 4. The contents of the main cations in experimental pore waters from sulfide (gray, ОПР) and oxide (orange, ОРЗО) tailings

PW-0 – initial pore waters, PW-0* – initial pore waters after 140 days of freezing, PW-1 – pore waters after 1st freezing (3 days), PW-2 – pore waters after 2nd freezing (70 days), PW-3 – pore waters after 3rd freezing (9 days), PW-4 – pore waters after 4th freezing (3 freeze-thaw cycles), PW-5 – pore waters after 5th freezing (6 freeze-thaw cycles), PW-6 – pore waters after 6th freezing (9 freeze-thaw cycles)

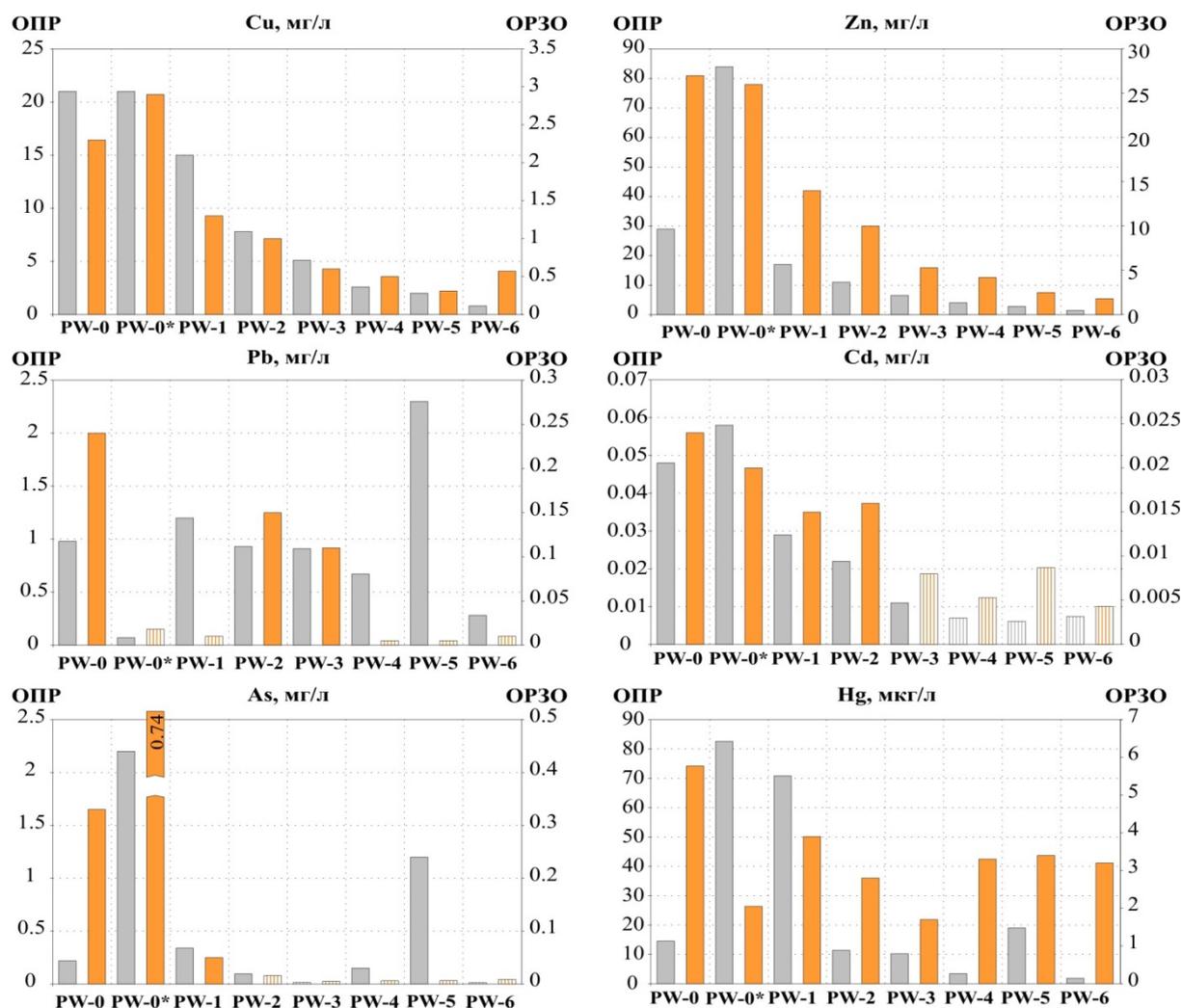


Рис. 5. Содержания потенциально токсичных элементов в экспериментальных поровых растворах из отходов первичных руд (серый цвет, ОПР) и отходов руд зоны окисления (оранжевый цвет, ОРЗО)

PW-0 – исходный поровый раствор, PW-0* – исходный поровый раствор после 140 дней заморозки, PW-1 – поровый раствор после 1-й заморозки (3 дня), PW-2 – поровый раствор после 2-й заморозки (70 дней), PW-3 – поровый раствор после 3-й заморозки (9 дней), PW-4 – поровый раствор после 4-й заморозки (3 цикла замораживания-оттаивания), PW-5 – поровый раствор после 5-й заморозки (6 циклов замораживания-оттаивания), PW-6 – поровый раствор после 6-й заморозки (9 циклов замораживания-оттаивания)

Fig. 5. The contents of potentially toxic elements in experimental pore waters from sulfide (gray, OPR) and oxide (orange, OPZO) tailings

PW-0 – initial pore waters, PW-0* – initial pore waters after 140 days of freezing, PW-1 – pore waters after 1st freezing (3 days), PW-2 – pore waters after 2nd freezing (70 days), PW-3 – pore waters after 3rd freezing (9 days), PW-4 – pore waters after 4th freezing (3 freeze-thaw cycles), PW-5 – pore waters after 5th freezing (6 freeze-thaw cycles), PW-6 – pore waters after 6th freezing (9 freeze-thaw cycles).

Вторая группа – с неравномерным распределением (Pb, Hg). В поровых водах отходов первичных руд наблюдаются два пика Pb, первый после 3-дневной заморозки (рис. 5, PW-1), второй – после 6-кратного чередования замораживания и оттаивания (рис. 5, PW-5). В отходах руд зоны окисления 70-дневное замораживание (рис. 5, PW-2) приводит к наиболее активному выщелачиванию Pb. Содержания Hg рас-

пределены неравномерно только в экспериментальных растворах отходов руд зоны окисления, где наблюдается увеличение содержаний в начале каждого типа замораживания (рис. 5, PW-1 и PW-4-5). В растворах из отходов первичных руд содержания постепенно снижаются по мере заморозки.

В целом для поровых вод отходов обоих типов наблюдается преобладание элементов в растворах,

отжатых из отходов первичных руд, по сравнению с растворами из отходов руд зоны окисления. Однако наблюдаются скачки концентраций в растворах из отходов руд зоны окисления, превышающие концентрации в растворах из отходов первичных руд: As после первой заморозки (рис. 5, PW-1); Cd после 6-кратной заморозки (рис. 5, PW-5); Hg после 9-кратной заморозки (рис. 5, PW-6).

Суммарное содержание ПТЭ в поровых водах после стадий PW-1–6, аналогично катионам, выше по сравнению с исходными поровыми водами как перед заморозкой, так и после заморозки. Исключением являются Zn – для ОПР, As – для обоих типов отходов; для этих элементов не проявлено такой тенденции.

Содержания благородных металлов в экспериментальных поровых растворах. В отходах первичных руд замораживание в течение 3 дней привело к

наибольшему увеличению содержания Au (табл. 2, рис. 6, PW-1) относительно исходного порового раствора (рис. 6, PW-0) в отличие от длительного непрерывного замораживания (рис. 6, PW-0*). Последующие этапы замораживания (рис. 6, PW-2–3) сопровождались послаблением выщелачивания элемента. Чередование замораживания и оттаивания (рис. 6, PW-4–6) не привело к значительному выщелачиванию Au в отличие заморозки по несколько дней. В отходах руд зоны окисления процессы выщелачивания проявлены менее активно, чем в вышеописанном случае; здесь только 3-дневное замораживание привело к значительному выщелачиванию элемента (табл. 2, рис. 6, PW-1). Содержания Au в поровой воде в ходе дальнейших этапов замораживания были на уровне предела обнаружения, что не позволило достоверно оценить процесс (табл. 2, рис. 6).

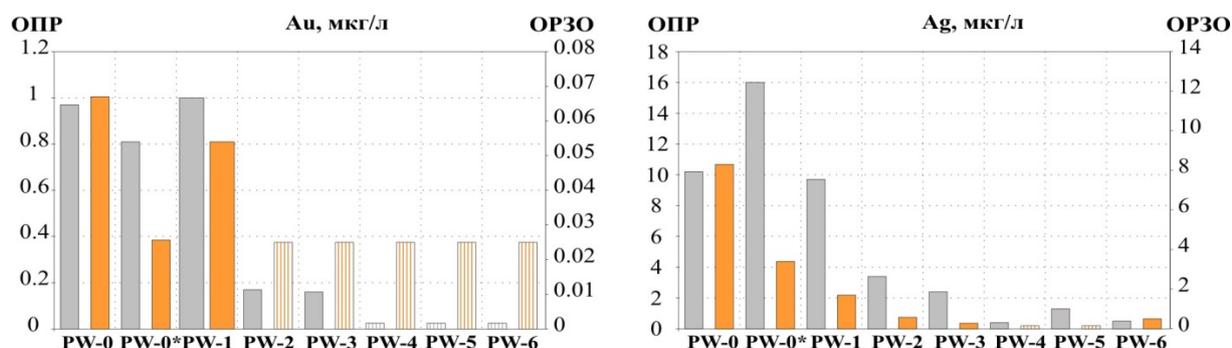


Рис. 6. Содержания Au и Ag в экспериментальных поровых растворах из отходов первичных руд (серый цвет, ОПР) и отходов руд зоны окисления (оранжевый цвет, OPZO)

PW-0 – исходный поровый раствор, PW-0* – исходный поровый раствор после 140 дней заморозки, PW-1 – поровый раствор после 1-й заморозки (3 дня), PW-2 – поровый раствор после 2-й заморозки (70 дней), PW-3 – поровый раствор после 3-й заморозки (9 дней), PW-4 – поровый раствор после 4-й заморозки (3 цикла замораживания-оттаивания), PW-5 – поровый раствор после 5-й заморозки (6 циклов замораживания-оттаивания), PW-6 – поровый раствор после 6-й заморозки (9 циклов замораживания-оттаивания)

Fig. 6. Au and Ag contents in experimental pore waters from sulfide (gray, OIP) and oxide (orange, OPZO) tailings

PW-0 – initial pore waters, PW-0* – initial pore waters after 140 days of freezing, PW-1 – pore waters after 1st freezing (3 days), PW-2 – pore waters after 2nd freezing (70 days), PW-3 – pore waters after 3rd freezing (9 days), PW-4 – pore waters after 4th freezing (3 freeze-thaw cycles), PW-5 – pore waters after 5th freezing (6 freeze-thaw cycles), PW-6 – pore waters after 6th freezing (9 freeze-thaw cycles)

Интенсивное выщелачивание Ag из отходов первичных руд происходит после длительного замораживания вещества – содержания элемента в поровом растворе этой стадии (табл. 2, рис. 6, PW-0*) выше, чем в поровом растворе из исходного вещества (табл. 2, рис. 6, PW-0). Последующее вымораживание вещества сопровождается выщелачиванием серебра, и активность процесса снижается с каждой степенью (табл. 2, рис. 6, PW-1–6).

Экспериментальные растворы, отжатые из отходов руд зоны окисления, обогащены серебром меньше, чем

растворы, отжатые из отходов первичных руд. Замораживание вещества, как непрерывное, так и по стадиям (табл. 2, рис. 6, PW-0*, 1–6), сопровождается выходом элемента в раствор, но менее интенсивно, чем из отходов первичных руд (рис. 6). Каждая последующая стадия приводит к постепенному снижению содержания Ag в поровой воде (табл. 2, рис. 6, PW-1–6).

Суммарное содержание благородных металлов за все эти стадии (PW-1–6) выше значений в поровых водах из исходного замороженного в течение 140 дней вещества (PW-0*).

Обсуждение результатов

Формирование кислых дренажных растворов в районах с холодным климатом является известным явлением [Lacelle et al., 2007; Moncur et al., 2014; Ali et al., 2019]. С одной стороны, известно, что при отрицательных температурах скорость окисления пирита снижается [Ahonen, Tuovinen, 1992], как и активность многих микроорганизмов (они способны сохранять жизнеспособность в условиях холодового анабиоза в течение длительного времени) [Абызов, Мицкевич, Поглазова, 2011]. С другой стороны, показано, что окисление сульфидов возможно даже зимой. Происходит значительное увеличение концентраций растворенных веществ, что приводит к снижению точки замерзания. Это позволяет психрофильным микробам (жизнедеятельность обычно при температуре $<0\text{ }^{\circ}\text{C}$, максимальные температуры существования $<21\text{ }^{\circ}\text{C}$) окислять сульфиды [Meldrum et al., 2001]. Окислительное выщелачивание сульфидов, по разным данным, возможно при отрицательных температурах и в $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Coulombe et al., 2012] и $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Elberling, 2005].

Наша экспериментальная работа, проводимая при температуре от $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (этап оттаивания) до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (этап замораживания), показывает, что поровые растворы, отжатые из вещества отходов на всех этапах эксперимента, являются высокоминерализованными, сильно кислыми, от солоноватых до рассолов сульфатного типа (см. рис. 3, табл. 2). По геохимическим характеристикам они близки кислым дренажным растворам [Blowes et al., 2003; Favas et al., 2016]. Исходные поровые растворы, растворы после 140 дней непрерывной заморозки вещества и после 1–3 стадий заморозок (3–70 дней) как отходов первичных руд, так и отходов руд зоны окисления обладают более высокой минерализацией (табл. 2), чем растворы кислого дренажного ручья (TDS 4,8 г/л) Урского хвостохранилища [Myagkaaya et al., 2016a], откуда было привезено вещество для экспериментов. После 3-, 6- и 9-кратного чередования циклов замораживания и оттаивания (4–6 стадии эксперимента) поровые растворы обоих типов вещества имеют минерализацию ниже, чем воды кислого дренажного ручья Урского хвостохранилища. Дренажный ручей обладает более кислотными условиями (pH 1,9, Eh 655 мВ), чем основная часть экспериментальных растворов (табл. 2). Содержания Fe, Al, Ca, Mg, K, Na в начальных экспериментальных поровых растворах отходов обоих типов выше, чем в дренажном ручье [Myagkaaya et al., 2016a], а со стадии PW-2–3 содержания снижаются или сопоставимы со значениями дренажного ручья. Повышенные концентрации потенциально токсичных элементов (Cu, Zn, Cd,

Pb, As, Hg) в поровых водах из отходов первичных руд относительно кислого дренажного ручья наблюдаются не на каждой стадии эксперимента (табл. 2), как и для отходов руд зоны окисления.

В районах с холодным климатом, где перепады температур являются частым явлением, состав дренажных вод довольно широко варьирует, но они по-прежнему характеризуются высоким содержанием растворенных металлов, сульфат-аниона и низким значением pH <3 [Ali et al., 2019]. Поровые растворы сульфидных отходов одного из многочисленных объектов [Pearce et al., 2011] Канады характеризуются как экстремально загрязненные (pH 0,67, SO_4 280 000 мг/л, Fe 129 000 мг/л, Zn 55 000 мг/л, Al 7 200 мг/л, Cd 97 мг/л, Cu 1 600 мг/л, Pb 8 мг/л, As 40 мг/л) [Moncur et al., 2005]. В другой Арктической области Канады (Территория Юкон) охарактеризованы поверхностные воды (pH 3,1, минерализация выше 4,2 г/л, Fe 133 мг/л, Ca 368 мг/л, Al 66,3 мг/л, Zn 4,8 мг/л и SO_4 2 872 мг/л) в зоне влияния дренажных растворов (pH 3,1, минерализация выше 5 г/л, Fe 459 мг/л, Ca 418 мг/л, Al 83,6 мг/л и SO_4 3 915 мг/л) [Lacelle et al., 2007]. Геохимические особенности экспериментальных поровых растворов из отходов Урского хвостохранилища (табл. 2), а также состав самого раствора дренажного ручья [Myagkaaya et al., 2016a] также характеризуются как экстремально обогащенные.

В ходе циклов замораживания-оттаивания нами установлено, что pH поровых вод колебался от 1,52–3, увеличиваясь в ходе эксперимента; снижается TDS (в диапазоне воды, переходные в рассол – соленые воды) и содержания сульфат-, хлорид- и фторид-анионов. При этом содержания сульфатов и TDS в поровых растворах отходов первичных руд, по сравнению с растворами из отходов руд зоны окисления, выше до стадий с чередующимися циклами замораживания-оттаивания, а далее они близки для обоих типов отходов. В поровых растворах отходов руд зоны окисления наблюдается увеличение TDS и содержания сульфатов после длительной заморозки (140 дней) на фоне немороженного вещества, в отличие от отходов первичных руд. Предполагается, что из-за разных форм нахождения серы в отходах (сульфидная преобладает в ОПР; сульфатная – в ОРЗО [Myagkaaya et al., 2016a]) процесс окислительного выщелачивания в отходах руд зоны окисления проходит легче и более плавно, в отличие от вещества отходов первичных руд.

Перепады температуры оказывают влияние на стабильность тиосолей (тиосульфата, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), тритионата ($\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$) и тетратионата ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) в дренажных водах. При температуре ниже $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ и pH 3–8 они стабильны [Miranda-Trevino et al., 2013], что ограни-

чивает их окисление при отрицательных температурах. Но при последующем потеплении их окисление продолжается, что способствует увеличению концентрации сульфата в растворе [Куусак, 2014]. Явление замедленного окисления тиосолей не исключается в ходе циклов замораживания и оттаивания. Можно предполагать, что данный процесс будет доминировать в веществе отходов руд зоны окисления.

Закономерности выщелачивания Fe, Al и Mg, Na как из вещества первичных руд, так и из вещества руд зоны окисления близки – снижается интенсивность выщелачивания с каждым новым этапом эксперимента. Для большей части рассматриваемых потенциально токсичных элементов (Cu, Zn, Cd, Pb, As, Hg) наблюдается схожее поведение в эксперименте. Некоторые отклонения установлены в поровых водах из отходов руд зоны окисления, что, возможно, обусловлено составом вещества. Длительное вымораживание сопровождается более активным выщелачиванием элементов, чем последующие стадии эксперимента. При этом закономерность снижения хлорид-ионов в поровых водах из отходов обоих типов совпадает с закономерностью снижения содержаний Al, Mg, Na, демонстрируя растворение алюмосиликатов [Seal, Hammarstrom, 2003]. Близкая закономерность снижения содержаний сульфата и Zn, Cu, Fe отражает растворение сульфатов металлов [Blowes et al., 2003; Favas et al., 2016].

Таким образом, более минерализованные поровые воды, полученные в ходе эксперимента, по сравнению с дренажным раствором, а также увлечение ряда элементов (Fe, Al, K, Mg, Cu, Zn) в поровых водах замороженного исходного вещества дают основание предполагать, что перепады температуры увеличивают интенсивность окислительного выщелачивания вещества отходов. По полученным результатам видно, что отрицательные температуры действительно влияют на процессы выщелачивания тяжелых металлов из отходов обогащения – процесс происходит наиболее интенсивно при первом перепаде температур, а дальнейшие циклы замораживания-оттаивания сопровождаются менее интенсивным выщелачиванием. Процессы выщелачивания при отрицательных температурах, которые рассматриваются преимущественно на природных зонах окисления, объясняются многими исследователями эффектом криоконцентрирования. Оно сопровождается вымораживанием воды из сернокислых растворов, тем самым концентрируя их. В районах многолетней мерзлоты были установлены подобные процессы, которые описаны в ряде работ [Elberling, 2005; Lacelle et al., 2007; Ethier et al., 2012]. На территории потока рассеяния Урского хвостохранилища ранее изучались снеготалые воды. Снеготалые

ручьи, стекающие по потоку рассеяния, тоже кислые (рН 1,9–2,2). Наименьший уровень рН отмечен в ручье, текущем по потоку рассеяния, покрытого отходами руд зоны окисления. Основной ионный состав талых вод – Al-Ca-Fe-сульфатный. Показано, что в весенний период отмечаются более высокие концентрации Hg, Al, Fe, Cu, Zn, Pb в снеготалом ручье, стекающем по части потока рассеяния, покрытой отходами руд зоны окисления. Содержания халькофильных, литофильных, сидерофильных элементов в талых водах, текущих по отходам руд зоны окисления, сопоставимы со значениями в дренажном растворе, за исключением Na и Pb. В снеготалом ручье, стекающем по отходам первичных руд, содержания, наоборот, ниже [Густайтис, Мягкая, Чумбаев, 2014; Мягкая, Густайтис, Чумбаев, 2014].

Поведение благородных металлов в циклах замораживания и оттаивания показало, что активное выщелачивание происходит преимущественно при длительном замораживании, а в ходе дальнейшего замораживания интенсивность снижается. Содержания Au и Ag в экспериментальных растворах из отходов первичных руд выше (Au 0,025–1 и Ag 0,4–16 мкг/л соответственно), чем из отходов руд зоны окисления (Au 0,025–0,067 и Ag 0,15–13 мкг/л соответственно). Однако в более раннем исследовании показано, что в талой воде в области потока рассеяния, перекрытой отходами первичных руд, содержание Au (0,14–0,2 мкг/л) и Ag (2,8–3,3 мкг/л) ниже, чем в области, перекрытой отходами руд зоны окисления Au (1,2–1,4 мкг/л) и Ag (3,4–25 мкг/л), что выше, чем в дренажных водах. Возможно, разница связана с неравномерным распределением элементов в исходном веществе отходов, не исключено, что условия эксперимента были более интенсивными, чем процесс природного снеготаяния. Высокие концентрации элементов в талых водах, переносящих отходы руд зоны окисления, вероятнее всего, связаны с предварительным окислением отходов, что делает формы нахождения Au, Ag и других элементов более доступными для легкой мобилизации [Мягкая, Густайтис, Чумбаев, 2014]. Увеличения содержаний элементов весной, как предполагается, связано с промерзанием сульфидсодержащего вещества, что приводит к формированию высококонцентрированных сернокислых растворов [Иванов, Базарова, 1985]. За счет привноса N₂ из атмосферы и промерзания растворов, в них концентрируется HNO₂. Как результат возможно усиление окислительного разложения минералов [Маркович, 2009]. Аналогично должна концентрироваться и HCl. Подобные процессы возможны и в ходе экспериментов по замораживанию.

Исходя из полученных результатов предполагается, что процессы, происходящие в весенний пери-

од на территории Урского хвостохранилища, способствуют более интенсивному загрязнению окружающей среды. Это вызвано тем, что в весенний период наблюдаются довольно частые колебания температуры даже в течение дня, что может вызывать пульсирующее поступление тяжелых металлов в природную систему, находящуюся в зоне техногенного влияния. В частности, в реку Ур (приток р. Иня), которая находится в ореоле рассеяния Урского хвостохранилища, непосредственно впадают снеготалые и дренажные растворы, криоконцентрирование которых усугубляет экологическую обстановку в этом водоеме весной. В связи с вышесказанным возникает необходимость применения превентивных мер, одним из таковых является применение термоизоляционных покрытий отвалов [Kuhn, Elberling, 2001; Sinclair et al., 2015].

Заключение

В ходе проведенных исследований было изучено влияние криопроцессов на миграционную способность элементов из отходов обогащения высокосульфидных руд. Установлено, что выщелачивание элементов имеет место при перепадах температуры (от -20 до $+25$ °C) на всех стадиях эксперимента; формирующиеся в ходе циклов замораживания-оттаивания поровые растворы по геохимическим характеристикам соответствуют кислым дренажным растворам.

Длительное непрерывное замораживание отходов первичных руд (по сравнению с немороженным веществом), приводит к увеличению содержаний Fe, Mg, Zn, Cd, As, F, Cl, NO_3 , Ag, и Hg в поровых растворах; отходов руд зоны окисления – Fe, Al, Mg,

Cu, As, NO_3 , SO_4 , TDS. В последующих циклах замораживания-оттаивания снижается интенсивность выщелачивания элементов: происходит постепенное снижение TDS, содержаний сульфат- и хлорид-анионов, ПТЭ относительно исходного немороженного вещества, тогда как pH увеличивается. Закономерности выщелачивания Au и Ag из отходов обогащения при отрицательной температуре повторяют закономерность выхода остальных элементов – наиболее активно процесс происходит в начале эксперимента, а последующее вымораживание приводит к ослабеванию выщелачивания элементов.

Интенсивность окислительного выщелачивания наиболее активна в двух случаях. Первый – непрерывное длительное замораживание вещества приводит к значительному повышению минерализации и содержаний элементов в поровых растворах по сравнению с содержаниями в поровых растворах исходного немороженного вещества. Второй – первые этапы чередования циклов замораживания и оттаивания, которые приводят к более интенсивному процессу выщелачивания, чем последующие стадии. С каждой новой стадией степень выщелачивания снижается. Предполагается, что из-за разных форм нахождения серы в отходах (сульфидная преобладает в ОПР; сульфатная – в ОРЗО) процесс окислительного выщелачивания в отходах руд зоны окисления проходит легче и более плавно, в отличие от вещества отходов первичных руд.

Полученные результаты могут быть положены в основу разработки новых, современных методов обеспечения экологической безопасности (например, термоизоляционные покровы) на территориях, прилегающих к подобным техногенным объектам.

Список источников

- Абызов С.С., Мицкевич И.Н., Поглазова М.Н. Влияние температуры на реактивацию микроорганизмов после длительного анабиоза в толще антарктического ледника // Актуальные проблемы нефти и газа. 2011. № 1 (3). С. 5.
- Густайтис М.А., Мягкая И.Н., Чумбаев А.С. Миграция ртути со снеготалыми водами в гидрографическую сеть, прилегающую к притоку рассеяния хвостохранилища, на примере отходов полиметаллических руд Ново-Урского месторождения (Кемеровская область) // VII Сибирская научно-практическая конференция молодых ученых по наукам о Земле (с участием иностранных специалистов) : материалы конф. Новосибирск : РИЦ НГУ, 2014. С. 246–247.
- Иванов А.В., Базарова В.Б. Химическое выветривание пирита с водой и различными растворами при положительных и отрицательных температурах // Миграция химических элементов в криолитозоне : сб. ст. Новосибирск : Наука, 1985. С. 115–124.
- Маркович Т.И. Особенности кинетики окисления двухвалентного железа в процессе сернокислого выщелачивания пирротина с участием азотистой кислоты // Журнал физической химии. 2009. Т. 83, № 1. С. 33–36.
- Мягкая И.Н., Густайтис М.А., Чумбаев А.С. Сезонные колебания содержаний Au и Ag в техногенных растворах Урского хвостохранилища (Кемеровская область) // VII Сибирская научно-практическая конференция молодых ученых по наукам о Земле (с участием иностранных специалистов) : материалы конф. Новосибирск : РИЦ НГУ, 2014. С. 305–306.
- Птицын А.Б., Маркович Т.И., Павлюкова В.А., Эпова Е.С. Особенности криогеохимических процессов в зоне окисления сульфидных месторождений (по экспериментальным данным) // Доклады Академии наук. 2006. Т. 411, № 3. С. 381–383.
- Птицын А.Б., Маркович Т.И., Павлюкова В.А., Эпова Е.С. Моделирование криогеохимических процессов в зоне окисления сульфидных месторождений с участием кислородных соединений азота // Геохимия. 2007. № 7. С. 795–800.
- Хмелев В.А., Танасиенко А.А. Почвенные ресурсы Кемеровской области и основы их рационального использования. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2013. 476 с.
- Хусаинова А.Ш., Гаськова О.Л., Калинин Ю.А., Бортникова С.Б. Физико-химическая модель преобразования золота в продуктах переработки руд колчеданно-полиметаллических месторождений (Салаирский кряж, Россия) // Геология и геофизика. 2020. Т. 61, № 9. С. 1181–1193.

- Ahonen L., Tuovinen O.H.** Bacterial oxidation of sulfide minerals in column leaching experiments at suboptimal temperatures // *Applied and Environmental Microbiology*. 1992. V. 58, No. 2. P. 600–606.
- Ali H.E.B., Neculita C.M., Molson J.W., Maqsood A., Zagury G.J.** Performance of passive systems for mine drainage treatment at low temperature and high salinity: A review // *Minerals Engineering*. 2019. V. 134. P. 325–344.
- Blowes D., Ptacek C., Jambor J., Weisener C.** The geochemistry of acid mine drainage // *Environmental geochemistry*. 2003. V. 9. P. 149–204.
- Coulombe V., Bussière B., Côté J., Garneau P.** Performance of insulation covers to control acid mine drainage in cold environments // *Cold Regions Engineering 2012: Sustainable Infrastructure Development in a Changing Cold Environment*. 2012. P. 789–799.
- Dawson R.F., Morin K.A.** Acid mine drainage in permafrost regions: Issues, control strategies and research requirements. MEND Project 1.62.2. Department of Indian and Northern Affairs Canada, Ottawa. 1996. P. 1–68.
- Djebbi C., Chaabani F., Font O., Queralt I., Querol X.** Atmospheric dust deposition on soils around an abandoned fluorite mine (Hammam Zriba, NE Tunisia) // *Environmental research*. 2017. V. 158. P. 153–166.
- Dold B., Gonzalez-Toril E., Aguilera A., Lopez-Pamo E., Cisternas M.E., Bucchi F., Amils R.** Acid Rock Drainage and Rock Weathering in Antarctica: Important Sources for Iron Cycling in the Southern Ocean // *Environmental Science & Technology*. 2013. V. 47, No. 12. P. 6129–6136.
- Elberling B.** Temperature and oxygen control on pyrite oxidation in frozen mine tailings // *Cold Regions Science and Technology*. 2005. V. 41. P. 121–133.
- Ethier M.P., Bussiere B., Benzaazoua M.** Effect of temperature on the weathering of various waste rock types from the Raglan Mine // *Cold Regions Engineering 2012: Sustainable Infrastructure Development in a Changing Cold Environment*. 2012. P. 800–810.
- Favas P.J.C., Sarkar S.K., Rakshit D., Venkatachalam P., Prasad M.N.V.** Acid mine drainages from abandoned mines: hydrochemistry, environmental impact, resource recovery, and prevention of pollution // *Environmental Materials and Waste*. 2016. P. 413–462.
- Gustaytis M.A., Myagkaya I.N., Chumbaev A.S.** Hg in snow cover and snowmelt waters in high-sulfide tailing regions (Ursk tailing dump site, Kemerovo region, Russia) // *Chemosphere*. 2018. V. 202. P. 446–459.
- ISO 12846.** Water quality – determination of mercury – method using atomic absorption spectrometry (AAS) with and without enrichment. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. 2012.
- Kuyucak N.** Management of thiosalts in mill effluents by chemical oxidation or buffering in the lime neutralization process // *Minerals Engineering*. 2014. V. 60. P. 41–50.
- Kyhn C., Elberling B.** Frozen cover actions limiting AMD from mine waste deposited on land in Arctic Canada // *Cold regions science and technology*. 2001. V. 32, No. 2–3. P. 133–142.
- Lacelle D., Doucet A., Clark I.D., Lauriol B.** Acid drainage generation and seasonal recycling in disturbed permafrost near Eagle Plains, northern Yukon Territory, Canada // *Chemical Geology*. 2007. V. 243. P. 157–177.
- Langman J.B., Blowes D.W., Sinclair S.A., Krentz A., Amos R.T., Smith L.J.D., Pham H.N., Sego D.C., Smith L.** Early evolution of weathering and sulfide depletion of a low-sulfur, granitic, waste rock in an Arctic climate: A laboratory and field site comparison // *Journal of Geochemical Exploration*. 2015. V. 156. P. 61–71.
- Lazareva E.V., Myagkaya I.N., Kirichenko I.S., Gustaytis M.A., Zhmodik S.M.** Interaction of natural organic matter with acid mine drainage: In-situ accumulation of elements // *Science of the Total Environment*. 2019. V. 660. P. 468–483.
- Meldrum J.L., Jamieson H.E., Dyke L.D.** Oxidation of mine tailings from Rankin Intel, Nunavut, at subzero temperatures // *Canadian Geotechnical Journal*. 2001. V. 38. P. 957–966.
- Miranda-Trevino J.C., Pappoe M., Hawboldt K., Bottaro C.** The importance of thiosalts speciation: review of analytical methods, kinetics, and treatment // *Critical reviews in environmental science and technology*. 2013. V. 43, No. 19. P. 2013–2070.
- Moncur M.C., Ptacek C.J., Blowes D.W., Jambor J.L.** Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment // *Applied geochemistry*. 2005. V. 20, No. 3. P. 639–659.
- Moncur M.C., Ptacek C.J., Hayashi M., Blowes D.W., Birks S.J.** Seasonal cycling and mass-loading of dissolved metals and sulfate discharging from an abandoned mine site in northern Canada // *Applied Geochemistry*. 2014. V. 41. P. 176–188.
- Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Gustaytis M.A., Zhmodik S.M.** Gold and silver in a system of sulfide tailings. Part 1: Migration in water flow // *Journal of Geochemical Exploration*. 2016a. V. 160. P. 16–30.
- Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Gustaytis M.A., Zhmodik S.M.** Gold and silver in a system of sulfide tailings. Part 2: Re-precipitation on natural peat // *Journal of Geochemical Exploration*. 2016b. V. 165. P. 8–22.
- Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Zaikovskii V.I., Zhmodik S.M.** Interaction of natural organic matter with acid mine drainage: authigenic mineralization (case study of Ursk sulfide tailings, Kemerovo region, Russia) // *Journal of Geochemical Exploration*. 2020. V. 211. P. 106456.
- 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, No. 1. P. geochem2020-052.
- Park I., Tabelin C.B., Jeon S., Li X., Seno K., Ito M., Hiroyoshi N.** A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling // *Chemosphere*. 2019. V. 219. P. 588–606.
- Pearce T.D., Ford J.D., Prno J., Duerden F., Pittman J., Beaumier M., Berrang-Ford L., Smit B.** Climate change and mining in Canada // *Mitigation and adaptation strategies for global change*. 2011. V. 16, No. 3. P. 347–368.
- Santofimia E., López-Pamo E., Palomino E.J., González-Toril E., Aguilera Á.** Acid rock drainage in Nevado Pastoruri glacier area (Huascarán National Park, Perú): hydrochemical and mineralogical characterization and associated environmental implications // *Environmental Science and Pollution Research*. 2017. V. 24, No. 32. P. 25243–25259.
- 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. V. 581. P. 460–471.
- 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. V. 20, No. 3. P. 323–336.

Seal R.R., Hammarstrom J.M. Geoenvironmental models of mineral deposits: examples from massive sulfide and gold deposits // Environmental aspects of mine wastes: Mineralogical Association of Canada in Jambor J.L., Blowes D.W., Ritchie A.I.M. eds. Ottawa. 2003. V. 31. P. 11–50.

Sinclair S.A., Pham N., Amos R.T., Sego D.C., Smith L., Blowes D.W. Influence of freeze-thaw dynamics on internal geochemical evolution of low sulfide waste rock // Applied Geochemistry. 2015. V. 61. P. 160–174.

References

Abyzov S.S., Mitskevich I.N., Poglazova M.N. Effect of temperature on the reactivation of microorganisms after a long anabiosis deep in a glacier in Antarctica // Actual problems of oil and gas. No.1(3). pp. 5. In Russian

Gustaytis M.A., Myagkaya I.N., Chumbaev A.S. *Migratsiya ruti so snegotalymi vodami v gidrograficheskuyu set', prilgayushchuyu k pritoku rasseyaniya khvostokhranilishcha, na primere otkhodov polimetallicheskikh rud Novo-Urskogo mestorozhdeniya (Kemerovskaya oblast')* [Migration of mercury with snowmelt waters into the hydrographic network adjacent to the tributary of the tailing dump, as exemplified by the waste of polymetallic ores from the Novo-Ursk deposit (Kemerovo region)] // VII Siberian Scientific and Practical Conference of Early Career Scientists on Earth Sciences (with the participation of foreign specialists): Conference Proceedings / Novosibirsk State University. Novosibirsk: NSU Publ., 2014. pp. 246–247. In Russian

Ivanov A.V., Bazarova V.B. *Khimicheskoe vyvetrivanie pirita s vodoy i razlichnymi rastvorami pri polozhitel'nykh i otritsatel'nykh temperaturakh* [Chemical weathering of pyrite with water and various solutions at positive and negative temperatures] // Collection of articles "Migration of chemical elements in permafrost". Novosibirsk: Nauka, 1985. pp. 115–124. In Russian

Markovich T.I. The special features of the kinetics of oxidation of divalent iron during sulfuric acid leaching of pyrrhotine with the participation of nitrous acid // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2009. V. 83. No. 1. pp. 25–28.

Myagkaya I.N., Gustaytis M.A., Chumbaev A.S. *Sezonnnye kolebaniya sodержaniy Au i Ag v tekhnogennykh rastvorakh Urskogo khvostokhranilishcha (Kemerovskaya oblast')* [Seasonal fluctuations of Au and Ag contents in technogenic solutions of the Ursk tailing dump (Kemerovo region)] // VII Siberian Scientific and Practical Conference of Early Career Scientists on Earth Sciences (with the participation of foreign specialists): Conference Proceedings / Novosibirsk State University. Novosibirsk: NSU Publ., 2014. pp. 305–306. In Russian

Ptitsyn A.B., Markovich T.I., Pavlyukova V.A., Epova E.S. The characteristics of cryo-geochemistry processes at the oxidation zone of the sulfide deposits (by the experimental data) // Doklady Earth Sciences. 2006. V. 411. No. 3. pp. 381–383. In Russian

Ptitsyn A.B., Markovich T.I., Pavlyukova V.A., Epova E.S. Modeling cryo-geochemical processes in the oxidation zone of sulfide deposits with the participation of oxygen-bearing nitrogen compounds // Geochemistry International. 2007. V. 45. No. 7. pp. 726–731.

Khmelev V.A., Tanasienko A.A. *Pochvennyye resursy Kemerovskoy oblasti i osnovy ih racional'nogo ispol'zovaniya* [Soil Resources of Kemerovo Region and Basis Their Conservation]. Novosibirsk, SB RAS Publ., 2013. 477 p. In Russian

Khusainova A.S., Gaskova O.L., Kalinin Y.A., Bortnikova S.B. A Physicochemical Model of Gold Transformation in the Wastes of Processed Pyrite–Polymetallic Ores (Salair Ridge, Russia). Russian Geology and Geophysics, 2020, V. 61. No. 9. pp. 964–975.

Ahonen L., Tuovinen O.H. Bacterial oxidation of sulfide minerals in column leaching experiments at suboptimal temperatures // Applied and Environmental Microbiology. 1992. V. 58. No.2. pp. 600–606.

Ali H.E.B., Neculita C.M., Molson J.W., Maqsood A., Zagury G.J. Performance of passive systems for mine drainage treatment at low temperature and high salinity: A review // Minerals Engineering. 2019. V. 134. pp. 325–344.

Blowes D., Ptacek C., Jambor J., Weisener C. The geochemistry of acid mine drainage // Environmental geochemistry. 2003. V. 9. pp. 149–204.

Coulombe V., Bussière B., Côté J., Garneau P. Performance of insulation covers to control acid mine drainage in cold environments // Cold Regions Engineering 2012: Sustainable Infrastructure Development in a Changing Cold Environment. 2012. pp. 789–799.

Dawson R.F., Morin K.A. Acid mine drainage in permafrost regions: Issues, control strategies and research requirements. MEND Project 1.62.2. Department of Indian and Northern Affairs Canada, Ottawa. 1996. pp. 1–68.

Djebbi C., Chaabani F., Font O., Queralt I., Querol X. Atmospheric dust deposition on soils around an abandoned fluorite mine (Hammam Zriba, NE Tunisia) // Environmental research. 2017. V. 158. pp. 153–166.

Dold B., Gonzalez-Toril E., Aguilera A., Lopez-Pamo E., Cisternas M.E., Bucchi F., Amils R. Acid Rock Drainage and Rock Weathering in Antarctica: Important Sources for Iron Cycling in the Southern Ocean // Environmental Science & Technology. 2013. V. 47. No. 12. pp. 6129–6136.

Elberling B. Temperature and oxygen control on pyrite oxidation in frozen mine tailings // Cold Regions Science and Technology. 2005. V. 41. pp. 121–133.

Ethier M.P., Bussiere B., Benzaazoua M. Effect of temperature on the weathering of various waste rock types from the Raglan Mine // Cold Regions Engineering 2012: Sustainable Infrastructure Development in a Changing Cold Environment. 2012. pp. 800–810.

Favas P.J.C., Sarkar S.K., Rakshit D., Venkatachalam P., Prasad M.N.V. Acid mine drainages from abandoned mines: hydrochemistry, environmental impact, resource recovery, and prevention of pollution // Environmental Materials and Waste. 2016. pp. 413–462.

Gustaytis M.A., Myagkaya I.N., Chumbaev A.S. Hg in snow cover and snowmelt waters in high-sulfide tailing regions (Ursk tailing dump site, Kemerovo region, Russia) // Chemosphere. 2018. V. 202. pp. 446–459.

ISO 12846. Water quality – determination of mercury – method using atomic absorption spectrometry (AAS) with and without enrichment. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. 2012.

Kuyucak N. Management of thiosalts in mill effluents by chemical oxidation or buffering in the lime neutralization process // Minerals Engineering. 2014. V. 60. pp. 41–50.

Kyhn C., Elberling B. Frozen cover actions limiting AMD from mine waste deposited on land in Arctic Canada // Cold regions science and technology. 2001. V. 32. No. 2–3. pp. 133–142.

Lacelle D., Doucet A., Clark I.D., Lauriol B. Acid drainage generation and seasonal recycling in disturbed permafrost near Eagle Plains, northern Yukon Territory, Canada // Chemical Geology. 2007. V. 243. pp. 157–177.

Langman J.B., Blowes D.W., Sinclair S.A., Krentz A., Amos R.T., Smith L.J.D., Pham H.N., Segó D.C., Smith L. Early evolution of weathering and sulfide depletion of a low-sulfur, granitic, waste rock in an Arctic climate: A laboratory and field site comparison // *Journal of Geochemical Exploration*. 2015. V. 156. pp. 61–71.

Lazareva E.V., Myagkaya I.N., Kirichenko I.S., Gustaytis M.A., Zhmodik S.M. Interaction of natural organic matter with acid mine drainage: In-situ accumulation of elements // *Science of the Total Environment*. 2019. V. 660. pp. 468–483.

Meldrum J.L., Jamieson H.E., Dyke L.D. Oxidation of mine tailings from Rankin Intel, Nunavut, at subzero temperatures // *Canadian Geotechnical Journal*. 2001. V. 38. pp. 957–966.

Miranda-Trevino J.C., Pappoe M., Hawboldt K., Bottaro C. The importance of thiosalts speciation: review of analytical methods, kinetics, and treatment // *Critical reviews in environmental science and technology*. 2013. V. 43. No. 19. pp. 2013–2070.

Moncur M.C., Ptacek C.J., Blowes D.W., Jambor J.L. Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment // *Applied geochemistry*. 2005. V. 20. No. 3. pp. 639–659.

Moncur M.C., Ptacek C.J., Hayashi M., Blowes D.W., Birks S.J. Seasonal cycling and mass-loading of dissolved metals and sulfate discharging from an abandoned mine site in northern Canada // *Applied Geochemistry*. 2014. V. 41. pp. 176–188.

Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Gustaytis M.A., Zhmodik S.M. Gold and silver in a system of sulfide tailings. Part 1: Migration in water flow // *Journal of Geochemical Exploration*. 2016a. V. 160. pp. 16–30.

Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Gustaytis M.A., Zhmodik S.M. Gold and silver in a system of sulfide tailings. Part 2: Re-precipitation on natural peat // *Journal of Geochemical Exploration*. 2016b. V. 165. pp. 8–22.

Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Zaikovskii V.I., Zhmodik S.M. Interaction of natural organic matter with acid mine drainage: authigenic mineralization (case study of Ursk sulfide tailings, Kemerovo region, Russia) // *Journal of Geochemical Exploration*. 2020. V. 211. pp. 106456.

Myagkaya I.N., Saryg-ool B.Yu., Surkov O.N., Zhmodik S.M., Lazareva E.V., Taran O.P. (2021). Natural organic matter from the dispersion train of gold sulfide tailings: fraction compositions and speciation of elements // *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*. 2021. V. 21. No. 1. pp. geochem2020-052.

Park I., Tabelin C.B., Jeon S., Li X., Seno K., Ito M., Hiroyoshi N. (2019). A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling // *Chemosphere*. 2019. V. 219. pp. 588–606.

Pearce T.D., Ford J.D., Prno J., Duerden F., Pittman J., Beaumier M., Berrang-Ford L., Smit B. Climate change and mining in Canada // *Mitigation and adaptation strategies for global change*. 2011. V. 16. No. 3. pp. 347–368.

Santofimia E., López-Pamo E., Palomino E. J., González-Toril E., Aguilera A. Acid rock drainage in Nevado Pastoruri glacier area (Huascarán National Park, Perú): hydrochemical and mineralogical characterization and associated environmental implications // *Environmental Science and Pollution Research*. 2017. V. 24. No. 32. pp. 25243–25259.

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. V. 581. pp. 460–471.

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. V. 20. No. 3. pp. 323–336.

Seal R.R., Hammarstrom J.M. Geoenvironmental models of mineral deposits: examples from massive sulfide and gold deposits // *Environmental aspects of mine wastes: Mineralogical Association of Canada in Jambor J.L., Blowes D.W., Ritchie A.I.M. eds. Ottawa*. 2003. V. 31. pp. 11–50.

Sinclair S.A., Pham N., Amos R.T., Segó D.C., Smith L., Blowes D.W. Influence of freeze-thaw dynamics on internal geochemical evolution of low sulfide waste rock // *Applied Geochemistry*. 2015. V. 61. pp. 160–174.

Информация об авторах:

Мягкая И.Н., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия.

E-mail: i_myagkaya@igm.nsc.ru

Сарыг-оол Б.Ю., научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия.

E-mail: sarygool@igm.nsc.ru

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Myagkaya I.N., Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Senior Researcher, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia.

E-mail: i_myagkaya@igm.nsc.ru

Saryg-ool Bagai-ool Yu., Researcher, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia.

E-mail: sarygool@igm.nsc.ru

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 08.10.2021; одобрена после рецензирования 04.02.2022; принята к публикации 12.09.2022

The article was submitted 08.10.2021; approved after reviewing 04.02.2022; accepted for publication 12.09.2022