

УДК 622.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ  
МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

**С. В. Мальцев, И. И. Чайковский, Е. Л. Гришин, А. Г. Исаевич**

*Горный институт УрО РАН,*

*E-mail: stasmalcev32@gmail.com, ул. Сибирская, 78а, 614007, г. Пермь, Россия*

Рассмотрены изменения свойств сульфидных минералов при окислении, а также проведены экспериментальные исследования аэрогазового состава и термодинамических параметров рудничного воздуха, отвечающие тупиковым горным выработкам сульфидных месторождений на глубине 300–1500 м. Определены микроклиматические условия, при которых отмечалось окисление сульфидных руд. Данные условия использованы при разработке двух лабораторных стендов, где окисление осуществлялось в барботажной камере. Выявлено, что окисление сульфидов происходит интенсивнее в воздухе, насыщенном паром, чем в воде, насыщенной кислородом. Окисление минерала проводилось по двум сценариям: сорбцией кислорода в поверхностном слое или окислением серы с выщелачиванием металла. На поверхности образцов сульфидных руд обнаружены гетеротрофные и хемолитотрофные бактерии, способные поглощать кислород из рудничной атмосферы. Наибольшее количество бактерий наблюдается на поверхности богатых руд.

*Окислительные процессы, сульфидные руды, аэрогазовый контроль, предельно допустимая концентрация, микробиологические исследования, гетеротрофные бактерии, хемолитотрофные бактерии, геохимические свойства руд*

DOI: 10.15372/FTPRPI20220212

Природные процессы окисления сульфидных залежей протекают в течение миллионов лет. Вскрытие рудных тел горными выработками и их вентиляция влажным воздухом существенно ускоряют процессы химического изменения минералов. Основной опасностью окислительных процессов является снижение содержания кислорода в составе рудничной атмосферы.

В октябре 2019 г. в подземных горных выработках одного из медно-никелевых рудников России произошел несчастный случай с гибелью трех работников предприятия. По результатам проведенных экспертиз материалов (шахтные воды, воздушная смесь и образцы горной породы), отобранных в выработке, сделаны следующие выводы: содержание кислорода в 8 раз

---

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ в рамках соглашения по государственному заданию № 075-03-2021-374.

меньше ПДК [1], окисление руд сопровождается выделением серной кислоты и подтверждается кислым составом рудничных вод [2], в подземных условиях обнаружены бактерии класса *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Исчезновение кислорода в исследуемой горной выработке связано со склонностью сульфидных руд месторождения к окислению. Результаты проведенной экспертизы привели к необходимости целенаправленных исследований в условиях подземных горных выработок медно-никелевых рудников на предмет изучения окислительных процессов сульфидных руд для недопущения подобных случаев.

Анализ литературных данных показал, что наиболее распространенными механизмами окисления сульфидных минералов являются: окисление кислородом воздуха без участия воды [3], окисление в водной среде [4, 5], растворение сульфидов в кислых средах [6–8], электрохимическое окисление [9, 10], бактериальное окисление [11–14]. Возможность реализации представленных механизмов окисления зависит от условий протекания реакции (температурных, геологических, гидрогеологических, рН среды и состава вмещающих пород). Существующие исследования описывают способы переработки медно-никелевых руд, их химический состав, условия протекания химических реакций, однако данные работы не позволяют ответить на вопросы влияния окисления на изменение состава рудничной атмосферы и количество поглощаемого кислорода сульфидными минералами и микроорганизмами в процессе протекающей реакции.

Цель настоящей работы — исследование механизмов окисления сульфидных минералов в подземных горных выработках.

#### МЕТОДИКА РАБОТ

Для изучения влияния химико-минералогического состава руд и микроорганизмов на процессы окисления в условиях подземных выработок и оценки их влияния на безопасность ведения горных работ отобраны представительные пробы (образцы) по всем типам руд. Состав исходных руд до и после проведения испытаний по окислению определялся на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 LMN с системой рентгеноспектрального микрозондового анализа Oxford Instruments INCA Energy 250/X-max 20 в Горном институте ПФИЦ УрО РАН. Валовой минеральный анализ руд проводился по результатам поэлементного картирования на нескольких участках и усреднения данных, химический состав отдельных фаз — по результатам точечного анализа.

Микробиологические исследования и анализ выполнялся в Институте экологии и генетики микроорганизмов ПФИЦ УрО РАН. Генетическое типирование и идентификация ДНК бактерий из чистых культур бактерий (отдельные колонии на чашках Петри) выделялись общепринятым методом [15]. В местах отбора проб проводились натурные измерения микроклиматических параметров рудничной атмосферы для разработки лабораторных установок, имитирующих шахтные условия. Натурные исследования на глубине 1500 м в условиях 14 тупиковых горных выработок показали температуру воздуха +32.2 °С и массива +35.5 °С, а также влажность 65–80 %. Эти условия выдерживались на разработанном стенде во время проведения эксперимента (рис. 1). Стрелками на рис. 1 обозначено движение воздуха по элементам стенда. Атмосферный воздух поступает в генератор увлажнения воздушного потока, где влажность повышается до 65–80 %. Далее воздушная смесь поступает в камеру обогрева, в которой температура воздушного потока увеличивается до +32.5 °С. В условиях камеры все образцы равномерно обдуваются воздушным потоком. После обдува воздух удаляется через отверстие.

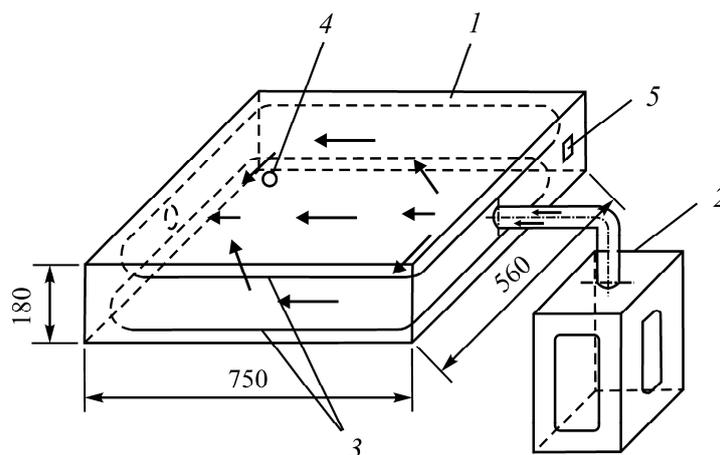


Рис. 1. Схема лабораторной установки окисления в воздухе, насыщенном паром: 1 — камера размером  $750 \times 560 \times 180$  мм для размещения образцов горной породы над отдельной емкостью сбора конденсатной воды; 2 — генератор увлажнения воздушного потока; 3 — нагревательный элемент; 4 — датчик температуры и влажности; 5 — терморегулятор для управления нагревом, поддержания постоянной температуры

Из опыта разработки медно-никелевых руд известно, что политая водой для пылеподавления отбитая руда самовозгорается в течение нескольких дней. Смоделирован стенд, на котором окисление проводилось в воде, насыщенной кислородом (рис. 2). Компрессор 2 нагнетает воздушную смесь по гибкому воздуховоду 4 в камеру 1 (600 мл), наполненную водой с погруженным в нее образцом горной породы 5. Для улучшения аэрации образца на конец воздуховода установлен распылитель 3. Окисление образцов в воздухе, насыщенном паром, протекало непрерывно в течение 21 дня, в воде — 13 дней, что связано с ограничениями во времени.

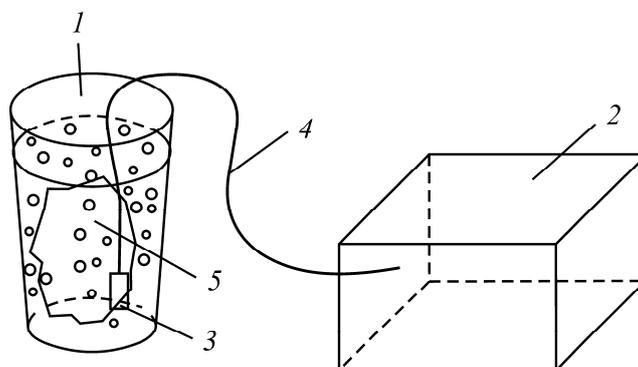


Рис. 2. Схема лабораторной установки окисления образцов в водной среде, насыщенной кислородом: 1 — камера, наполненная дистиллированной водой; 2 — компрессор для аэрации образца в водной среде воздухом; 3 — распылитель воздуха для улучшения аэрации образца; 4 — гибкий воздуховод для постоянной подачи воздуха; 5 — образец горной породы

Состав конденсатной влаги, скапливающейся под образцами на первом стенде, и вмещающая образец вода на втором стенде проанализированы в лаборатории органических комплексообразующих реагентов Института технической химии ПФИЦ УрО РАН. Площадь исследуемых образцов горной породы определена оптической координатно-измерительной системой ATOS 5 путем трехмерного сканирования.

### ИСХОДНЫЙ МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ РУД

Исследуемые образцы (14 шт.) отобраны из рудных залежей и характеризуют главные типы руд, которые по содержанию рудных минералов делятся на массивные (богатые) и вкрапленные (бедные) (рис. 3а), по минеральному составу — на существенно пирротино-вые, пентландит-пирротино-вые, халькопирит-пирротино-вые и халькопиритовые (халькопирит-борнит-кубанитовые) (рис. 3б).

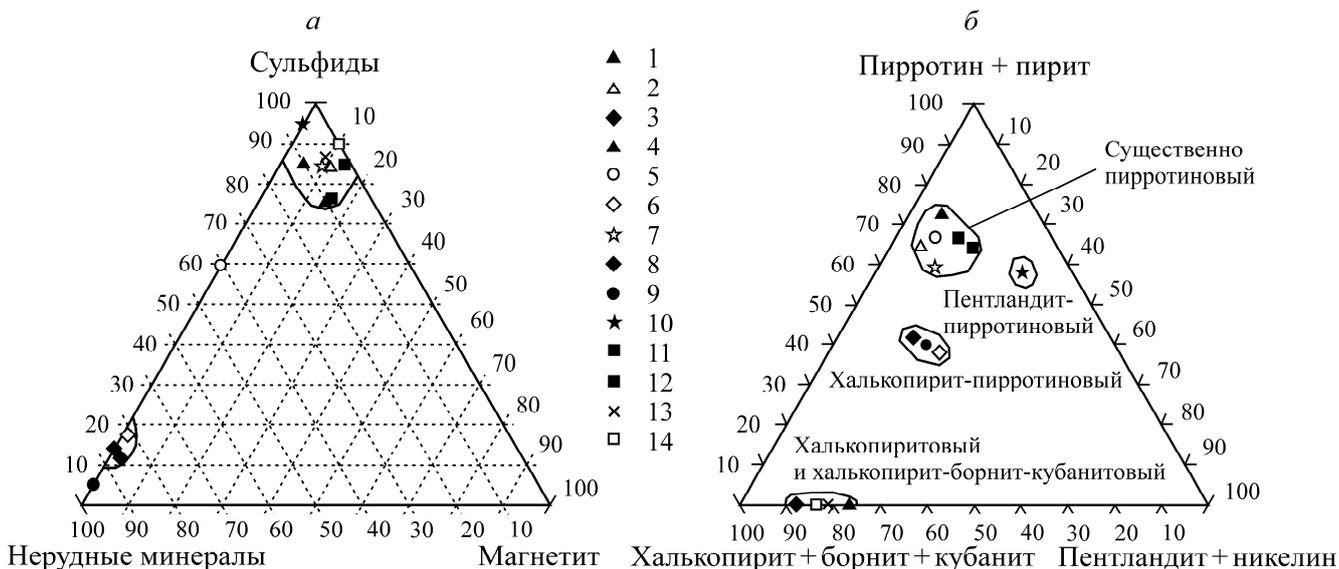


Рис. 3. Соотношения сульфидных, нерудных минералов и магнетита (а) и сульфидов железа, меди и никеля (б) в исследуемых рудах: 1 – 14 — исследуемые образцы

Пример исследуемого образца и участок сканирования показаны на рис. 4. Содержание сульфидов варьирует в диапазоне 5–95%. В качестве самого распространенного для всех типов руд выступает халькопирит (5–70 об. %), пирротин (5–55 об. %) и пентландит (2–30 об. %). В единичных образцах обнаружены борнит, кубанит, никелин и пирит. Практически во всех образцах присутствует примесь магнетита (2–15 об. %), в единичных — титаномагнетита. Нерудные минералы представлены железистым, магнезиально-железистым, магнезиальным и кальциевым пироксенами, плагиоклазом, ангидритом, кальцитом и хлорапатитом. Кроме потенциально окисляемых сульфидов, инертных силикатов и оксидов, в образцах выявлен кальцит, способный нейтрализовать образовавшуюся при окислении серную кислоту.

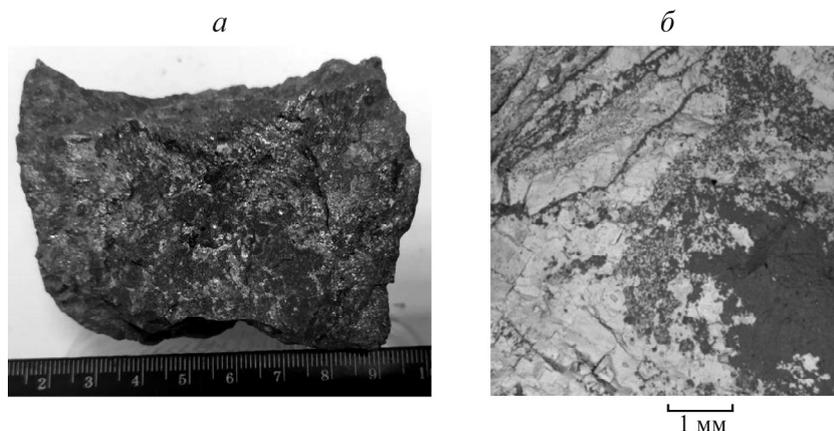


Рис. 4. Образец горной породы (а) и участок сканирования (б)

Исследования химического состава образцов показали, что руды сложены сульфидами (пирротин, халькопирит, пентландит, кубанит, пирит, никелин), оксидами (магнетит, корунд), силикатами (пироксены, плагиоклаз, флогопит), галоидами (флюорит), сульфатами (ангидрит) и карбонатами (кальцит, магнезит). Количество окисляемых сульфидов в десяти образцах руд составляет 60–95 %, в четырех образцах — 5–17 %.

#### БАКТЕРИИ НА ПОВЕРХНОСТИ РУД

Процессы жизнедеятельности микроорганизмов активно протекают в физико-химических условиях среды при температуре +25–35 °С, кислотности pH 6.0–7.5 [16]. Бактерии участвуют в выщелачивании горных пород и способны осуществлять окисление серы, закисного железа, сульфидных минералов и руд. Наиболее известные штаммы, для которых описано участие в процессах окисления данных элементов, — *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Alicyclobacillus aeris*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans* [17].

Пробы сульфидной руды отбирались в стерильные емкости. Далее в стерильных условиях проведен посев микроорганизмов в чашках Петри. Для выявления гетеротрофных бактерий использована среда LB состава, г/л: триптон — 1.0, дрожжевой экстракт — 0.5, хлорид натрия — 1, агар-агар — 1.5. Для выявления хемолитотрофных бактерий, в том числе железоокисляющих, использована среда Маннинга состава, г/л: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O — 33.4; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 6.0; KCl — 0.2; MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O — 1.0; Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O — 0.02; агар-агар — 2.5. Водородный показатель среды 3.0. Культивирование микроорганизмов выполнено при постоянной температуре +28 °С, которая находится в середине температурного диапазона шахтных условий. Подсчет выросших колоний проводили через 7, 14 и 21 день культивирования. На рис. 5 представлены колонии гетеротрофных и хемолитотрофных бактерий, выросших из суспензии сульфидной руды одного из рудников.

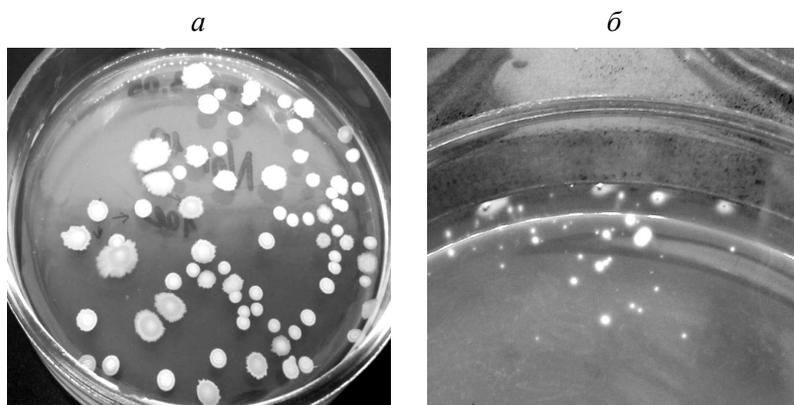


Рис. 5. Колонии микроорганизмов, выросшие из суспензии сульфидной руды через 7 и 14 дней культивирования гетеротрофных (а) и хемолитотрофных (б) бактерий соответственно

В условиях исследуемых подземных рудников обитают хемолитотрофные бактерии: *Bijerinckia derxii* DSM2329, *Sphingomonas echinoides* ATCC14820, *Alicyclobacillus aeris* ZJ-6, *Sphingobacterium spiritivorum* ATCC33861, *Ochrobactrum antropi* ATCC49188. Род *Bijerinckia*, характеризующийся способностью поглощать азот из молекулярной и минеральной форм, устойчив к высоким концентрациям. Род *Alicyclobacillus* является ацидофилом, растущим в кислой среде, отдельные представители окисляют железо, дисульфиды и медь. Часть штаммов данного рода выделены из медных шахт разных регионов земного шара. Роды *Sphingomonas*, *Sphingobac-*

*terium* и *Ochrobactrum* — кислотоустойчивые, способные разрушать вещества природного и антропогенного происхождения. Среди рода *Ochrobactrum* описаны штаммы, синтезирующие и выделяющие в окружающую среду сероводород. Наиболее распространенный среди гетеротрофов — род *Bacillus*, *Brachybacterium* и *Micrococcus*.

Для определения количества поглощаемого кислорода культурой микроорганизмов из воздуха в условиях отсутствия газообмена с окружающей средой проведен лабораторный эксперимент. В стеклянные флаконы объемом 500 мл помещена твердая среда для роста бактерий LB. Далее на поверхность среды наносили суспензию микроорганизмов, полученную в результате разведения 1 г горной породы в физиологическом растворе (0.9% хлорид натрия). Флаконы герметично закрывали резиновыми пробками и инкубировали в термостате при температуре +28 °С. Через 3 и 6 дней инкубации анализировали состав воздуха внутри флакона на газовом хроматографе.

В результате проведенных расчетов на основании хроматографических данных установлено, что гетеротрофные микроорганизмы поглощают ~18.5% кислорода и выделяют ~14.1% углекислого газа. В этих же условиях хемолитотрофные бактерии характеризуются очень медленным ростом. Выявлено присутствие большого количества бактерий в рудах с повышенным содержанием сульфидов. Гетеротрофные бактерии оказывают влияние на снижение концентрации кислорода и увеличение углекислого газа.

ТАБЛИЦА 1. Данные аналитических исследований проб воды

Образец	pH	Концентрация сульфат-иона, мг/л	Методика измерений	Образец	pH	Концентрация сульфат-иона, мг/л	Методика измерений
Окисление в воде, насыщенной кислородом				Окисление в воздухе, насыщенном паром			
1	7.8	28.5	2019.32905	1	7.5	80.0	2005.01902
2	8.1	11.9	2019.32905	2	7.7	88.5	2019.32905
3	8.1	29.3	2019.32905	3	7.5	67.0	2005.01902
4	8.2	20.9	2019.32905	4	7.4	62.0	2005.01902
5	7.9	257.0	2005.01902	5	7.5	85.2	2019.32905
6	8.1	7.0	2019.32905	6	7.6	72.4	2019.32905
7	7.9	46.8	2019.32905	7	7.5	77.0	2005.01902
8	8.0	4.4	2019.32905	8	7.6	60.0	2005.01902
9	8.0	815.0	2005.01902	9	7.8	140.0	2005.01902
10	8.2	2.8	2019.32905	10	7.4	65.0	2005.01902
11	7.8	203.0	2005.01902	11	5.8	356.0	2005.01902
12	8.0	38.4	2019.32905	12	7.0	88.2	2019.32905
13	8.0	6.8	2019.32905	13	7.0	120.3	2019.32905
14	7.0	12.0	2019.32905	14	7.3	58.1	2019.32905

#### РАСТВОРИМЫЕ ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ

Химический анализ воды, полученной в ходе лабораторных экспериментов, проведен в соответствии с РД 52.24.483-2005 и РД 52.24.405-2018 [18, 19]. Растворы в процессе взаимодействия с образцами сохранили бесцветную окраску, кроме пробы 11. В насыщенном паром

воздухе этой пробы появились бурые хлопья гидроксида  $Fe^{3+}$ . Результаты измерения концентрации сульфат-ионов и рН приведены в табл. 1. Можно заключить, что между водородным показателем рН и количеством сульфата в обеих сериях экспериментов существует обратная связь, отражающая образование серной кислоты или солей, сложенных слабыми основаниями. Для оценки количества растворимых сульфатов на единицу площади содержание сульфат-иона умножалось на объем барботажной или конденсационной воды и делилось на площадь исследуемого образца. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2. Результаты пересчета сульфата, перешедшего в раствор

Проба	Концентрация сульфатов, мг/л	Объем прореагировавшего раствора, л	Количество образовавшегося сульфата, мг	Площадь образца, мм <sup>2</sup>	Количество сульфата с поверхности, г/м <sup>2</sup>
Окисление в воде, насыщенной кислородом					
1	28.5	0.25	7.11	9420	0.76
2	11.9	0.25	2.98	8513	0.35
3	29.3	0.25	7.32	12230	0.60
4	20.9	0.25	5.21	14084	0.37
5	257.0	0.25	64.27	17006	3.78
6	7.0	0.25	1.75	12443	0.14
7	46.8	0.25	11.70	5617	2.08
8	4.4	0.25	1.09	8535	0.13
9	815.0	0.25	203.87	17925	11.37
10	2.8	0.25	0.70	17306	0.04
11	203.0	0.25	50.78	7727	6.57
12	38.4	0.25	9.61	18596	0.52
13	6.8	0.25	1.69	13436	0.13
14	12.0	0.25	3.00	6524	0.46
Окисление в воздухе, насыщенном паром					
1	80.0	0.38	30.54	10464	2.92
2	88.5	0.68	59.76	9164	6.52
3	67.0	0.48	31.92	12231	2.61
4	62.0	0.48	29.32	16918	1.73
5	85.2	1.26	107.30	11051	9.71
6	72.4	0.62	45.24	12476	3.63
7	77.0	0.36	27.28	11441	2.38
8	60.0	0.45	26.90	18357	1.47
9	140.0	0.30	42.67	9934	4.30
10	65.0	1.06	69.33	8792	7.89
11	356.0	0.56	201.18	4253	47.30
12	88.2	1.34	118.15	15929	7.42
13	120.3	0.48	57.76	8949	6.45
14	58.1	0.50	29.34	7332	4.00

Сопоставление образовавшегося сульфата в обоих экспериментах доказывает, что наиболее активно изменение сульфидов происходит не на контакте руды с движущейся водой, насыщенной кислородом, а в оседающей на стенках конденсатной пленке, т. е. в условиях, наиболее приближенных к шахтным.

#### НЕРАСТВОРИМЫЕ ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ

При предварительном осмотре извлеченных из экспериментальных установок образцов отмечено, что поверхность пирротина и пентландита стала более тусклой, сохранив металлический блеск, а на халькопирите появилась побежалость — образование радужных цветов на металле. Исследование под электронным микроскопом показало, что на поверхности руд сформировались корочки разнообразных минеральных фаз (рис. 6).

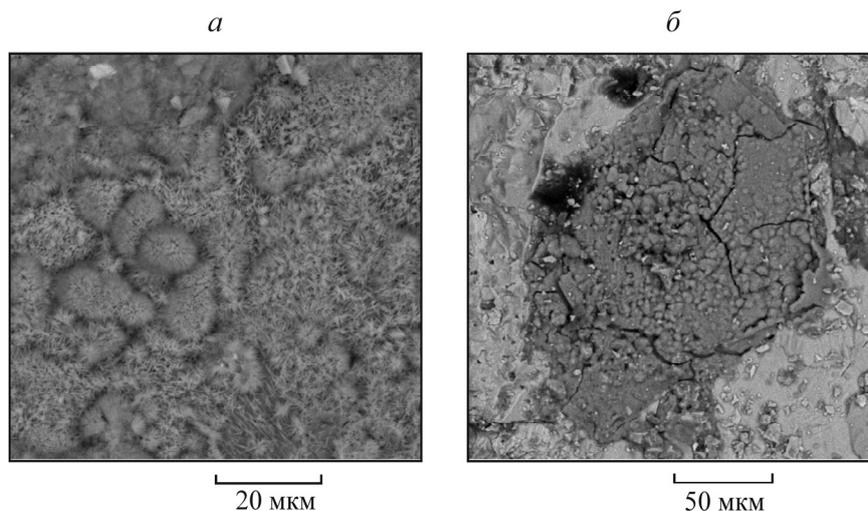


Рис. 6. Участок сканирования образца горной породы после окисления в барботажной камере в виде корочки игольчатых кристаллов гидроксидов железа на пирротине (а) и окисления в камере увлажнения с образованием пленки гидроксида железа на пирротине (б)

Установлено небольшое число минеральных фаз на образцах, окисляемых в водной среде. На поверхности пирротина формируется кислородосодержащий слой (3–15 мас. %  $O_2$ ), пленка гидроксидов железа, почки и дендриты гидроксидов железа–никеля (+ гипс); на халькопирите — кислородосодержащий слой (до 5 мас. %), гидросульфат железа–никеля ( $\pm$  гипс); на борните — кислородосодержащий слой (до 5 мас. %), гидроксиды железа, гидроксохлорид меди–никеля. Толщину насыщенного кислородом слоя оценить не удалось.

По составу сорбированного минералами кислорода в воде (рис. 7а) можно выстроить следующий убывающий ряд: пирротин (до 15–27 мас. %) → кубанит (до 20 мас. %) → пентландит (до 17 мас. %) → пирит (до 13 мас. %) → халькопирит, борнит, никелин (до 5 мас. %). Количество новообразованных фаз на поверхности минералов предполагает ряд убывания их химической активности (окисляемости): пирротин → борнит → халькопирит. В установке окисления в воздухе, насыщенном паром, окислительные процессы протекают более активно за счет большего насыщения поверхностного слоя сульфидных минералов кислородом до 40 мас. % (рис. 7б), а также появления сульфатов (гидросульфата железа–никеля и гипса) и кальцита на карбонатсодержащей руде. Максимальная толщина окисленного слоя за 21 день эксперимента составила ~ 50 мк.

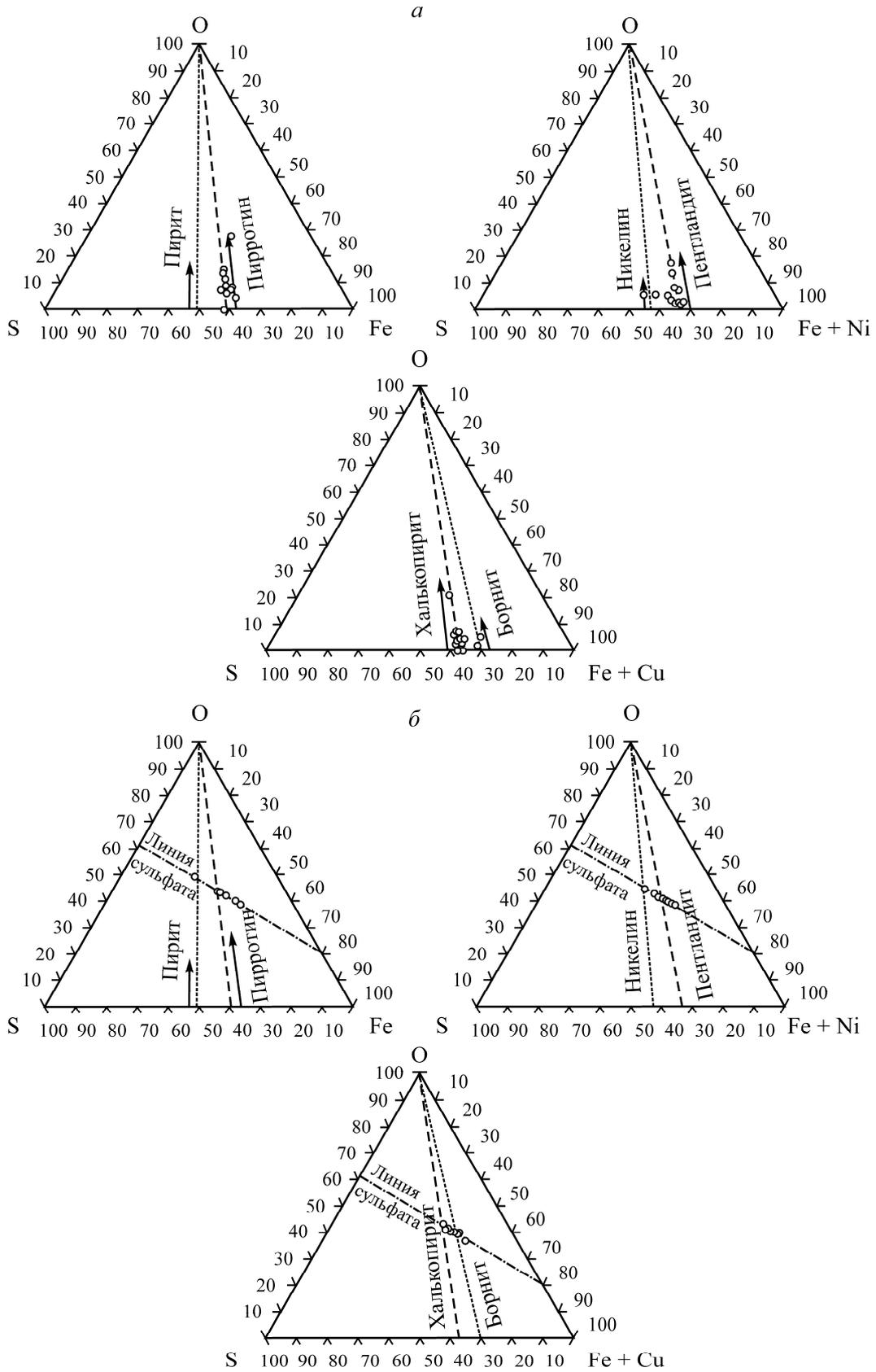


Рис. 7. Изменение состава сульфидных минералов за счет насыщения поверхностного слоя кислородом в воде (а) и составы поверхностного слоя сульфидных минералов, преобразованные до сульфата в воздухе, насыщенном паром (б)

Окисление минерала может осуществляться по двум сценариям: сорбцией кислорода в поверхностном слое или окислением серы с выщелачиванием металла. В целом окисление сульфидов происходит интенсивнее в воздухе, насыщенном паром, чем в воде, насыщенной кислородом. В табл. 3 представлены средние химические составы поверхностного окисленного слоя минералов из камеры окисления в воздушной среде, насыщенной паром.

ТАБЛИЦА 3. Средние химические составы поверхностного окисленного слоя минералов из камеры окисления в воздушной среде, насыщенной паром

Минерал	Количество анализов	Содержание, %						a, г	b, г	C, м <sup>3</sup>
		O	S	Fe	Ni	Cu	Co			
Пирротин	7	41.73	20.69	37.22	0.35	0	0	1.277	63.850	0.213
Пентландит	7	39.83	18.75	21.25	19.59	0.22	0.37	1.275	63.730	0.212
Халькопирит	14	40.15	19.58	19.19	1.28	19.80	0	1.405	70.260	0.251
Пирит	1	47.74	26.61	23.87	1.27	0.51	0	1.461	73.050	0.234
Кубанит	2	51.05	18.81	20.96	0.60	8.58	0	1.787	89.340	0.243
Борнит	1	36.90	16.50	13.61	0	32.98	0	1.292	64.580	0.298
Никелин	1	44.31	23.10	8.48	24.11	0	0	1.507	75.330	0.215

Примечание. *a* — количество кислорода в 1 м<sup>3</sup> окисленного минерала; *b* — количество кислорода в слое толщиной 50 мк; *C* — количество атмосферного воздуха, необходимого для окисления слоя в 50 мкм.

На основании предварительных оценок глубина проникновения кислорода в сульфидные минералы в опытных установках за 13–21 день составила ~ 50 мк (0.05 мм). Согласно расчетам, для окисления такого слоя на площади 1 м<sup>2</sup> необходимо 0.212–0.298 м<sup>3</sup> атмосферного воздуха.

## ВЫВОДЫ

На пробах образцов руд медно-никелевого месторождения выполнены эксперименты по их окислению в различных режимах, в том числе с использованием гетеротрофных и хемолитотрофных бактерий. Исследование химического состава воды после окисления сульфидных образцов позволило выявить обратную связь между водородным показателем pH и количеством образовавшегося сульфата в обеих сериях экспериментов, отражающую образование серной кислоты или солей, сложенных слабыми основаниями. В установке окисления в воздушной среде, насыщенной паром, окислительные процессы протекают активнее, чем в воде, насыщенной кислородом. Поверхностный слой сульфидных минералов насыщается кислородом (до 40 масс. %) и появляются сульфаты (гидросульфат железа – никеля и гипс). Количество сорбированного минералами кислорода в воде, насыщенной кислородом, позволяет выстроить следующий ряд минералов по убыванию поглощенного кислорода: пирротин (до 15–27 мас. %) → кубанит (до 20) → пентландит (до 17) → пирит (до 13) → халькопирит, борнит, никелин (до 5).

Для окисления слоя глубиной проникновения 50 мк (0.05 мм) на площади одного квадратного метра необходимо 0.212–0.298 м<sup>3</sup> атмосферного воздуха. Принятое в условиях медно-никелевых рудников расчетное количество воздуха для проветривания горных выработок позволяет обеспечить необходимые безопасные условия труда горнорабочих.

Авторы выражают признательность аналитику Е. П. Чирковой за определение химического состава руд, Д. О. Егоровой за проведение микробиологического анализа с поверхности образцов, Р. Р. Газизуллину за помощь при разработке лабораторных установок, Л. Г. Чекановой за химический анализ образовавшихся вод.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Федеральные нормы** и правила в области промышленной безопасности “Правила безопасности при ведении горных работ и переработке твердых полезных ископаемых”. Утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 08.12.2020 г. № 505, 2021. — 524 с.
2. **Левин Л. Ю., Кормщиков Д. С., Гришин Е. Л.** Исследование процессов изменения рудничной атмосферы для определения причин произошедшего группового несчастного случая на одном из рудников РФ // Горн. эхо. — 2020. — № 3. — С. 115–119.
3. **Маслобоев В. А., Селезнев С. Г., Макаров Д. В., Светлов А. В.** Оценка экологической опасности хранения отходов добычи и переработки медно-никелевых руд // ФТПРПИ. — 2014. — № 3. — С. 138–153.
4. **Бочаров В. А.** О сорбции кислорода на поверхности сульфидов и термодинамической оценке окисляемости их в водных растворах // Цв. металлы. — 1970. — № 3. — С. 76–78.
5. **Lowson R. T.** Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen, *Chem. Rev.*, 1982, No. 5. — P. 461–497.
6. **Пономарев В. Д., Пономарева Е. И.** Щелочные гидрохимические способы переработки полиметаллических продуктов. — Алма-Ата: Наука, 1969. — 160 с.
7. **O’Brien D. J. and Birkner F. B.** Kinetics of oxygenation of reduced sulfur species in aqueous solution, *Env. Sci. Technol.*, 1977, Vol. 1, No. 12. — P. 1114–1120.
8. **Shaw S. C., Groat L. A., Jambor J. L., Blowes D. W., Hanton-Fong C. J., and Stuparyk R. A.** Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters, *Env. Geol.*, 1998, Vol. 33, No. 2–3. — P. 209–217.
9. **Свешников Г. Б.** Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. — Л.: ЛГУ, 1967. — 160 с.
10. **Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е.** Электрохимия сульфидов: теория и практика флотации. — М.: Руда и металлы, 2008. — 271 с.
11. **Каравайко Г. И., Кузнецов С. И., Голомзик А. И.** Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. — М.: Наука, 1972. — 248 с.
12. **Ляликова Н. Н.** Роль бактерий в окислении сульфидных руд // Тр. Ин-та микробиологии АН СССР, Вып. 9. — М.: АН СССР, 1961. — С. 134–143.
13. **Полькин С. И., Адамов Э. В., Панин В. В.** Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. — М.: Недра, 1982. — 288 с.
14. **Яхонтова Л. К., Зверева В. П.** Основы минералогии гипергенеза. — Владивосток: Дальнаука, 2000. — 331 с.
15. **Short protocols in molecular biology**, Eds. Ausbel F. M., Brent R., Kingston R. E., Moore D. D., Seidman J. G., Smith J. A., Struhl K., New York, John Wiley & Sons, 1995. — 450 p.

- 16. Башлыкова Т. В., Пахомова Г. А., Лагов Б. С., Живаева А. Б., Дорошенко М. В., Макавецкас А. Р., Шульга Т. О.** Технологические аспекты рационального недропользования. Роль технологической оценки в развитии и управлении минерально-сырьевой базой страны. — М.: МИСиС, 2005. — 576 с.
- 17. Хомченкова А. С.** Исследование влияния различных концентраций солей тяжелых металлов на рост культуры ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов // ГИАБ. Спец. вып. № 31 “Камчатка-3”. — 2016. — № 11. — С. 217–222.
- 18. РД 52.24.405-2018.** Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика измерений турбидиметрическим методом: утверждена Росгидрометом от 17.08.2018 г., № 358, 2018. — 16 с.
- 19. РД 52.24.483-2005.** Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика выполнения измерений гравиметрическим методом: утверждена Росгидрометом от 01.01.2005 г., 2005. — 11 с.

*Поступила в редакцию 01/II 2022*

*После доработки 22/II 2022*

*Принята к публикации 14/III 2022*