

# Аутигенный барит в техногенных отвалах: минералого-геохимические данные и результаты физико-химического моделирования

Н.В. Юркевич<sup>1</sup>, А.Ш. Шавекина<sup>1,2\*</sup>, О.Л. Гаськова<sup>2</sup>, В.С. Артамонова<sup>3</sup>, С.Б. Бортникова<sup>1</sup>,  
С.С. Волынкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

На примере Ново-Урского хвостохранилища (Салаирский кряж) рассмотрены типоморфные характеристики барита. Установлено, что в отвалах, помимо остаточного барита из колчеданно-полиметаллических руд, присутствуют его аутигенные разновидности. Зерна рудного барита встречаются в виде обломков неправильных форм, реже в виде зерен таблитчатого габитуса, имеют размерность 50–400 мкм, среди примесей отмечен Sr до 1,41 мас. %. Новообразованный барит встречается в виде единичных зерен или скоплений округлых и вытянутых форм или игольчатых кристаллов, размерность варьирует от 1–2 мкм до более крупных агрегатов, которые слагают прожилки или скопления в кремнистом матриксе в ассоциации с ярозитом и/или ангидритом. Среди примесей отмечен Pb (до 6,33 мас. %), реже Fe (до 0,73 мас. %), Sr (до 0,94 мас. %). С помощью термодинамического моделирования показано, что концентрации Ba, SO<sub>4</sub>, Fe и Ca в растворе при смене минерального состава зон насыпей хвостов варьируют в пределах нескольких порядков в зависимости от Eh–pH-условий их образования. Предположено, что образование барита вместе с пиритом может происходить в результате действия восстановительного биогеохимического барьера или сульфатного концентрационного барьера в более глубоких частях разреза, где достигается пересыщение. Наиболее информативным типоморфным признаком, доказывающим, что барит образовался в условиях хвостохранилища, является морфология частиц, минеральная ассоциация и химический состав.

**Ключевые слова:** аутигенный барит, типоморфные характеристики, термодинамическое моделирование, геохимические барьеры

**Для цитирования:** Юркевич Н.В., Шавекина А.Ш., Гаськова О.Л., Артамонова В.С., Бортникова С.Б., Волынкин С.С. (2024). Аутигенный барит в техногенных отвалах: минералого-геохимические данные и результаты физико-химического моделирования. *Георесурсы*, 26(1), с. 38–51. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.1>

## Введение

Барит относится к дефицитному сырью из-за широкого применения в различных отраслях промышленности, таких как разработка нефтегазоконденсатных месторождений, рентгенография, лакокрасочная и строительная промышленность, производство пластмасс, керамики и бумаги. Работы по поиску и оценке баритовых месторождений, а также и исследования в области познания его генезиса являются актуальными и значимыми (Войтов, Вети, 2012; Боярко, Хатьков, 2021; Егорова, 2011 и др.).

Вопросами минералогии барита и его типоморфными свойствами занимались: А.И. Бахтин и др. (1973), Н.И. Замятин (1974), С.Н. Петрова (1977, 1979), Г.Г. Ахманов и др. (2017, 2019), Н.П. Юшкин и др. (2002), Т.И. Таранина (1981), Н.Е. Учамейшвили и др. (1980, 1986), В.И. Силаев и др. (1986), В.В. Кулинич (1990), И.П. Егорова (2011) и другие. Много работ посвящено геологическим

и минералого-геохимическим вопросам образования барита в гипергенных обстановках (Gingele et al., 1999; Belogub et al., 2003; Reitz et al., 2004; Ахманов и др., 2007, 2019; Логвина, 2008; Астахов и др., 2017; Блинов, 2015; Кузнецов, 2018; Carter et al., 2020; Myagkaya et al., 2020; Matýsek et al., 2022 и др.), например: 1) на месторождениях серы (Сребродольский, 1986); 2) в условиях низких температур в результате замещения – за счет взаимодействия серной кислоты с ранее образовавшимся витеритом (BaCO<sub>3</sub>) (Петров, Делицин, 1986); 3) в процессе воздействия растворов, содержащих барий, на ангидрит (CaSO<sub>4</sub>) (Малинин и др., 1986; Максимович, 2016); 4) благодаря жизнедеятельности микроорганизмов (Логвина, 2008; Krejci et al., 2011; Smieja-Król et al., 2014; Лебедева и др., 2023 и др.). Авторы (Belogub et al., 2003; Логвина, 2008; Блинов, 2015) отмечают, что гипергенное происхождение барита доказывается его морфологией и взаимоотношениями с другими минералами. Признаком, доказывающим генетическую принадлежность барита, является также барий-стронциевый модуль (Ba/Sr) (Егорова, 2011). Особенности состава барита являются соотношением замещающих друг друга катионов Ba<sup>2+</sup> и Sr<sup>2+</sup>. Значения растворимости сульфата бария и стронция в области

\* Ответственный автор: Альфия Шамилевна Шавекина  
e-mail: [khusainova@igm.nsc.ru](mailto:khusainova@igm.nsc.ru)

© 2024 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

низких температур резко различаются и сближаются, достигая равенства при повышении давления и температуры до 350 °С. Поэтому бариты, образующиеся в условиях низких температур, характеризуются более низкими содержаниями стронция, чем бариты, выпавшие из горячих гидротермальных растворов (Егорова, 2011).

Цель настоящей работы – оценить условия образования аутигенного (образовавшегося в процессе седиментации и последующих превращений) барита в гипергенных условиях хвостохранилищ на основе минералого-геохимических данных и результатов физико-химического моделирования.

## Материалы и методы

Объектом исследования является хвостохранилище переработанных руд Ново-Урского колчеданно-полиметаллического месторождения (рис. 1) (Кемеровская обл., п. Урск, Салаирский кряж), расположенное на Урском рудном поле. В 30-е годы XX в. из руд зоны окисления месторождения методами гравитации и цианирования добывались Au и Ag (Хусаинова и др., 2020).

Вещество на хвостохранилище складировалось в виде насыпных отвалов, один отвал соответствует переработанным рудам кварц-баритовой сыпучки, другой – кварц-пиритовой сыпучки. Отвалы достигают 10–12 м в высоту. Поскольку не сохранилось информации по отработке месторождения, нельзя однозначно определить причины дифференциации и интеграции вещества по разрезам отвалов, а именно: это есть результат погоризонтной отработки месторождения и соответствующей ей обратной зональности складированных отходов или же результат наложенных гипергенных преобразований техногенно-минеральных отложений.

Минералого-геохимические особенности техногенных отложений изучали на отвале кварц-баритового состава, в нижней части разреза которого (~ 2 м от выхода

коренных пород) выделяется четыре макроскопически различных горизонта (рис. 1). Из каждого слоя брались пробы массой 1,5–2 кг в герметично закрывающиеся пластиковые пакеты (грипперы), также была отобрана технологическая проба (20 кг), характеризующая усредненный состав техногенных отложений.

Для изучения минерального состава техногенных отложений и минеральных взаимоотношений по разрезу были отобраны штучные образцы, характеризующие минеральную ассоциацию соответствующего горизонта. Штучные образцы отбирали непосредственно из разреза путем вдавливания в коробки (размер 3×4 см). Образцы характеризуют неразрушенное вещество в естественном его залегании. В лабораторных условиях пробы высушивали и заливали эпоксидной смолой, выполняли приполировки по аналогии с аншлифами.

Содержание породообразующих и примесных элементов (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, Mn, Ba) определяли методом рентгенофлуоресцентного силикатного анализа (РФА) в аналитическом центре ИГМ СО РАН на спектрометре ARL-9900XP (Thermo Fisher Scientific Ltd, США) (аналитик Н.Г. Карманова). Погрешность определения не превышает таковую для второй категории точности по ГОСТ 41-08-205-99.

Гранулометрический анализ технологической пробы проведен с помощью набора сит (1; 0,5; 0,315; 0,25; 0,16; 0,1; 0,071; 0,005 мм). Содержания основных оксидов в классах крупности получены методом РФА.

Минеральный состав проб изучен методом рентгеновской дифрактометрии (XRD) на дифрактометре ARLX'TRA (излучение CuK $\alpha$ ) (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария) (аналитик И.В. Даниленко).

Исследование минеральных ассоциаций и химического состава минералов осуществлено с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3LMU (Tescan, Чехия) с энергетическим спектрометром

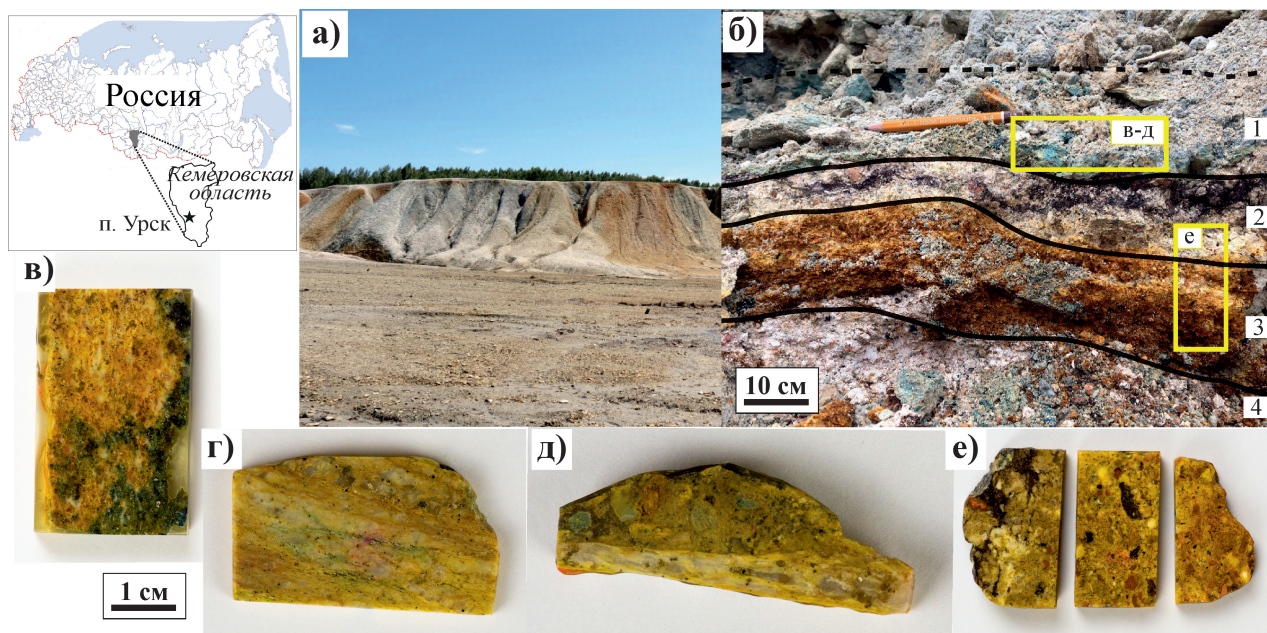


Рис. 1. Географическое положение объекта исследования: а) общий вид отвала; б) исследуемый разрез с нумерацией горизонтов: 1) кварц-барит-пиритовый серо-синеватого цвета ( $h = 40$  см); 2) гипс-ангидритовый бежевый с черными прослойками ( $h = 15$  см); 3) бурожелезняковый ( $h = 20$  см); 4) сланцевая щебенка ( $h = 50$  см), лежащая непосредственно на почве; в)–е) штучные образцы, представляющие собой уплотненный песок, сцементированные вторичными минералами.

OXFORD (Oxford Instruments, Великобритания) в режимах вторичных и обратно-рассеянных электронов при различных увеличениях (при ускоряющем напряжении электронного пучка 20 кВ) (аналитики В.А. Даниловская, М.В. Хлестов, Н.С. Карманов).

Уточнение химического состава барита и определение элементов примесей выполнено методом локального микрорентгеноспектрального (микронзондового) анализа на установке JXA-8230 (Jeol Ltd, Япония) с ускоряющим напряжением 20 кВ и током зонда 70 нА (аналитик В.А. Даниловская).

Термодинамическое моделирование проведено с помощью пакета программ HCh 0.6 (Шваров, 2008), включающего базу термодинамических данных UNITHERM, при 25 °С и общем давлении 1 атм. Расчеты проводились в 14-компонентной системе  $H_2O-Na-Ca-Sr-Ba-Si-Al-C-S-Fe-Cu-Zn-Pb$ , включающей частицы в растворе, минералы и газы. Исходной информацией служили аналитические данные по минеральному и химическому составу вещества. Окислительно-восстановительные условия воссоздавались при открытии системы по кислороду, кислотность устанавливалась степенью окисления сульфидов при разных Eh, щелочность корректировалась присутствием в растворе карбонат- и бикарбонат-ионов в равновесии с  $CO_{2(газ)}$ , соответствующим атмосферному, т.е.  $10^{-3.5}$  атм.

## Результаты

Содержание оксидов силикатной группы в технологической пробе из отвала кварц-баритового состава представлено в табл. 1.

По данным рентгенофазового и минералогического анализов минеральный состав пробы представлен кварцем (50–55%), баритом (10–13%) и сульфидами (3–5%), среди которых преобладает пирит, в меньшем количестве галенит, халькопирит, сфалерит и теннантит. В составе также встречаются мусковит с парагонитом (10–15%), хлорит

со смектитом (5–10%), ярозит (5%), каолинит (5%), гетит (5%), калиевые полевые шпаты (КПШ) (5%). Отмечены следы гипса, ангидрита, сидерита, рутила.

Минералого-геохимическая зональность отвала представлена в табл. 2. Распределение BaO в разрезе крайне неравномерно, содержание варьирует от 0,30 до 55,05 вес. %. Самые низкие содержания характерны для почвенного слоя и кварц-альбит-хлоритовых сланцев (табл. 2), самые высокие наблюдаются в кварц-барит-пиритовом горизонте.

Компонент	Концентрация, %
SiO <sub>2</sub>	61,11
TiO <sub>2</sub>	0,42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,27
MnO	< 0,01
MgO	< 0,05
CaO	0,16
Na <sub>2</sub> O	0,49
K <sub>2</sub> O	0,85
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0,01
BaO	13,01
SO <sub>3</sub>	5,16
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,01
NiO	< 0,01
PbO	0,15
SrO	0,05
ThO <sub>2</sub>	0,01
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,01
Rb <sub>2</sub> O	< 0,01
ZnO	< 0,01
Cl	< 0,01
CuO	< 0,01
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,01
LOI	4,69
SUM	100,00

Табл. 1. Химический состав усредненной пробы отвала кварц-баритового состава

Выделенные зоны разреза	Состав твердых фаз реальный	Средние содержания оксидов породообразующих элементов (вес. %)
Горизонт 1 с выцветами на поверхности	Основная масса вещества состоит из барита, пирита и кварца, которые сцементированы вторичными фазами: ярозитом, плюмбоярозитом, мелантеритом, копиапитом, состав которых варьирует. Отмечаются единичные зерна рутила, ангидрита, плагиоклаза	SiO <sub>2</sub> 34,72; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4,58; BaO 37,52; SO <sub>3</sub> 16,33; PbO 0,22; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,56; ППП 3,91
Горизонт 2 (hardpan, верхняя часть)	Основная масса вещества состоит из ангидрита/гипса в сростании с кальцитом/арагонитом и гидроксидами железа (лимонитом, гетитом, магнетитом). Барит и кварц отмечены в виде вкрапленников или скоплений, ярозит заполняет межзерновое пространство, встречаются единичные зерна сульфидов, рутила, ильменита, циркона, монацита	SiO <sub>2</sub> 11,31; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5,66; BaO 7,55; SO <sub>3</sub> 14,61; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,48; CaO 25,82; PbO 0,12; ППП 17,86
Горизонт 3 (hardpan, нижняя часть)	Основная масса вещества состоит из ангидрита/гипса, в сростании с кальцитом/арагонитом и гидроксидами железа (лимонитом, гетитом, магнетитом). Барит и кварц отмечены в виде вкрапленников или скоплений в массе и в сростании. Ярозит – как цементирующее вещество	SiO <sub>2</sub> 40,19; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 13,26; BaO 10,88; SO <sub>3</sub> 10,92; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6,22; CaO 5,86; PbO 0,05; ППП 10,42
Горизонт 4 (основание отвала)	Кварц-альбит-хлоритовые сланцы, глинистые минералы, обильные гидроксиды железа, почва	SiO <sub>2</sub> 63,00; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10,00; BaO 0,30; SO <sub>3</sub> 0,30; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12,00; CaO 0,70; Na <sub>2</sub> O 1,60; K <sub>2</sub> O 1,80; ППП 9,00

Табл. 2. Химический и минеральный состав по разрезу кварц-баритового отвала

**Типоморфные характеристики.** Цвет барита варьирует от молочно-белого прозрачного до желтовато-белого. Размерность зерен изменяется от 1–2 до 300 мкм. По морфологии встречаются: 1) зерна игольчатого габитуса; 2) обломки неправильной формы (часто трещиноватые); 3) вытянутые овальной формы зерна; 4) таблитчатые и пластинчатые кристаллы. Отмечены сростания барита с пиритом, галенитом, ярозитом, ангидритом и кварцем.

Доминирующей формой нахождения бария в веществе отходов является барит ( $BaSO_4$ ). Как примесь  $BaO$  отмечен в полевых шпатах (до 1,45 мас. %) и вторичных пленках ярозитового состава (до 1,91 мас. %).

По данным гранулометрического анализа (табл. 3) барит распределяется неравномерно, отмечается снижение его количества в крупных классах  $-2...+0,315$  мм. Это может быть связано с процессами диспергации: за счет своей хрупкости барит в результате физико-химического выветривания легко разрушается, растрескивается, способствуя увеличению его количества в мелких классах. Повышенные содержания барита в классе  $-2...+1$  мм можно объяснить наличием сростков или сцементированных агрегатов вмещающих пород и сульфидов с баритом. Тогда как для мелких, тонкодисперсных классов меньше 0,1 мм отмечается активное вторичное минералообразование аутигенного барита.

В результате изучения штучных образцов были выделены следующие разновидности барита, которые

Классы, мм	Содержание $BaSO_4$ , %
$-2...+1$	8,70
$-1...+0,5$	2,14
$-0,5...+0,315$	2,83
$-0,315...+0,25$	9,81
$-0,25...+0,16$	14,60
$-0,16...+0,1$	17,44
$-0,1...+0,071$	16,96
$-0,071...+0,005$	16,07
$-0,005$	11,45

Табл. 3. Гранулометрическое распределение  $BaSO_4$  по классам крупности по данным РФА

различаются по морфологии и химическому составу (рис. 2).

Барит типа 1 представлен обломками и зернами размерностью 50–300 мкм. Зерна однородные, реже трещиноватые, встречаются во всех образцах повсеместно. Его можно отнести к остаточному (первичному), образованному непосредственно на месторождении. В основной массе вещества отходов барит находится в виде вкрапленников в сростании с пиритом, халькопиритом, кварцем, ангидритом и сцементирован ярозитом.

Барит типа 2 отличается наличием примеси  $Pb$  до 6,33 мас. %. Частицы встречаются в виде единичных зерен округлых, вытянутых форм размерностью 1–2 мкм до более крупных образований (агрегатного строения), которые

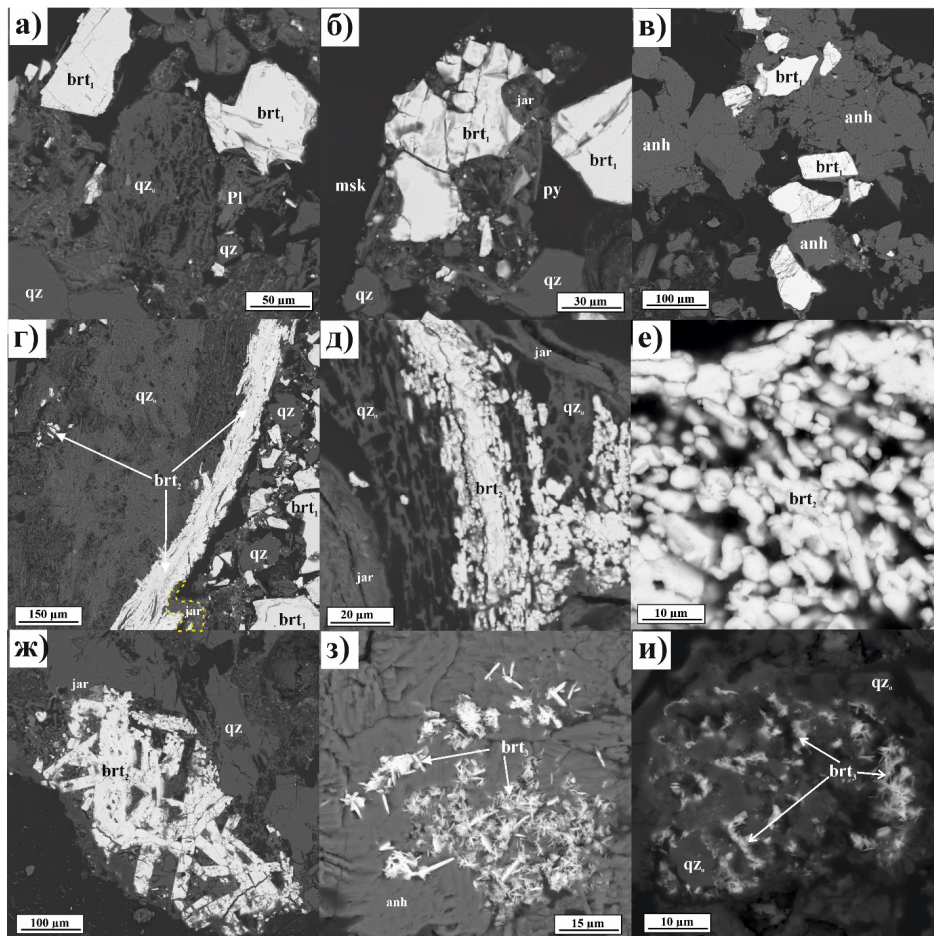


Рис. 2. Морфология барита: а)–в) остаточный (рудный) барит; г)–ж) новообразованный барит с примесью  $Pb$ ; з)–и) новообразованный игольчатый барит. Условные обозначения:  $brt_1$  – остаточный барит;  $brt_2$  – новообразованный барит с примесью  $Pb$ ;  $brt_3$  – новообразованный игольчатый барит;  $qz$  – кварц;  $qz-a$  – аморфный кварц;  $jar$  – ярозит;  $anh$  – ангидрит;  $msk$  – мусковит;  $Pl$  – плагиоклаз

слагают прожилки в кремнистом матриксе, в ассоциации с ярозитом и ангидритом. Однако они являются несцементированными, неуплотненными, при механическом воздействии крошатся. Кроме того, встречаются единичные зерна таблитчатого габитуса с примесью Pb. Такой барит является новообразованным.

Характерной особенностью барита типа 3 являются игольчатые кристаллы в сростании как с ангидритом, так и с аморфным кварцем. Такой барит является новообразованным. Примесей не обнаружено.

Для штучных образцов из верхних горизонтов отвала (рис. 1 в–д) характерна пятнистая текстура (рис. 2 а–в) с неравномерным распределением зерен барита по массе в сочетании с прожилковой текстурой (рис. 2 г), заполненной новообразованным баритом. В горизонте *hardpan* (рис. 1 е) преобладает колломорфно-натечная текстура с неравномерным или гнездовым (рис. 2 з–и) распределением вкрапленников барита по общей массе вещества отходов.

В почти всех зернах барита в качестве примеси присутствует Fe до 1 мас. %, которое устанавливается при анализе из пленок ярозита и плумбоярозита.

По данным микрозондового анализа остаточный барит (типа 1) не имеет примесей Pb, примесь Sr варьирует от 0,06 до 0,71 мас. % (среднее – 0,35 мас. %

по 45 анализам). Новообразованный барит (типа 2) имеет примесь Pb до 6,33 мас. % (среднее – 3,57 мас. %), примесь Sr варьирует от 0,03 до 0,94 мас. % (среднее – 0,35 мас. % по 10 анализам). К сожалению, из-за неконсолидированной структуры новообразованного барита и малой размерности зерен не удалось получить точный анализ в точках с помощью микрозондового анализа для новообразованного барита (типа 2, 3).

Более детальные исследования с помощью сканирующей микроскопии показали, что в отвалах происходит активное вторичное минералообразование за счет деятельности микроорганизмов (рис. 3), а именно образуются барит, ангидрит, ярозит, кальцит и аморфный кварц. Повышенные содержания SiO<sub>2</sub> в окисленных рудах могут быть связаны с вторичным его перераспределением и переотложением микроорганизмами, в частности диатомовыми водорослями.

### Обобщенная физико-химическая модель

Главной задачей термодинамического моделирования является объяснение механизмов перераспределения барита и других минералов по разрезу отвалов и возможность образования горизонтов вторичного обогащения.

Как было сказано выше, изученные зоны с баритом находятся на глубине около 8–10 м. Характер моделируемой

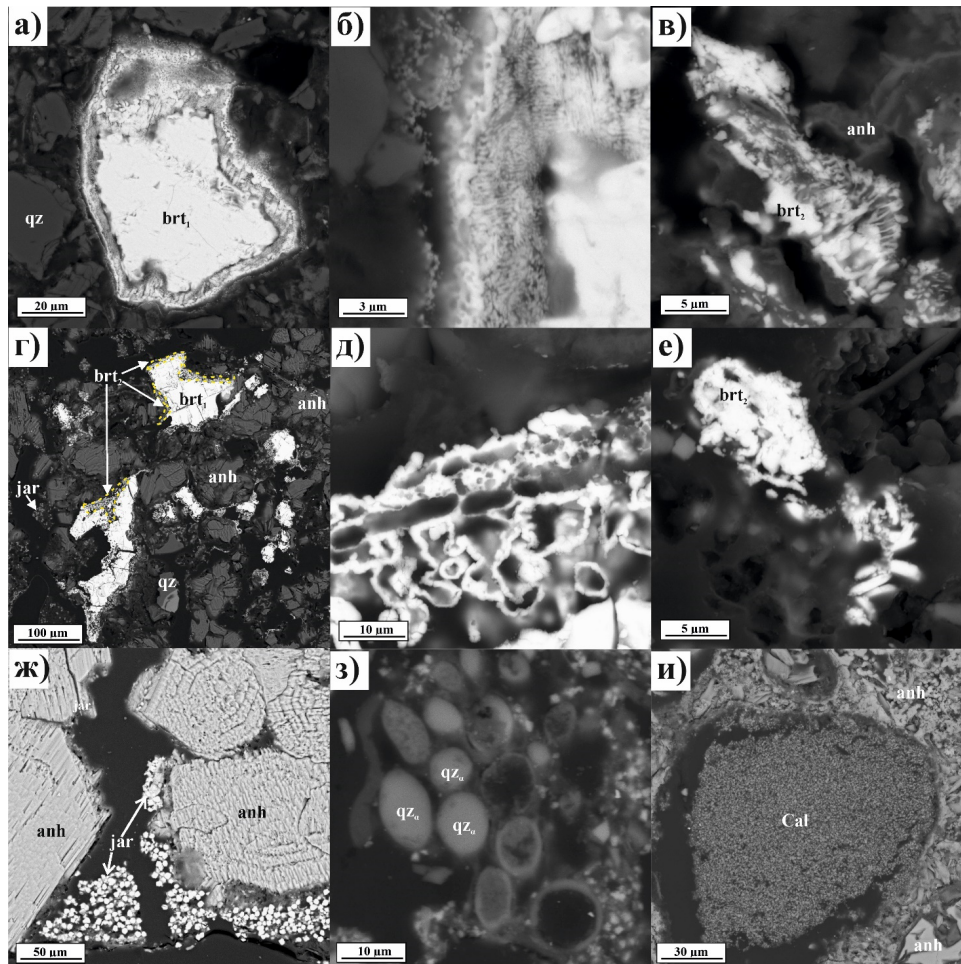


Рис. 3. Биогенные формы вторичных минералов: а) образование вторичной каймы по остаточному бариту; б) увеличенный фрагмент изображения «а»; в)–е) псевдоморфозы барита с участием цианобактерий; г) каймы новообразованного барита по остаточному бариту в ассоциации с ангидритом и ярозитом; д) увеличенный фрагмент изображения г); ж) колония нитчатых цианобактерий ярозитового состава с ангидритом; з) округлые, шарообразные выделения аморфного кварца; и) мелкозернистый кальцит/арагонит вокруг ангидрита. Условные обозначения см. на рис. 2

зональности означает присутствие обильного барита и пирита с сульфатами железа в «верхнем» горизонте (BaO 37,52%), ниже преобладают ангидрит/гипс в сравнении с кальцитом/арагонитом и гидроксидами железа (лимонитом, гетитом, магнетитом, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,66%, CaO 25,82%), еще ниже в буром горизонте доминируют кварц (SiO<sub>2</sub> 40,19%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,66%), а CaO всего 5,86%. Параметры равновесия системы не зависят от количества твердой фазы, определяющим является ее присутствие/исчезновение. Поэтому рассмотрим устойчивость BaSO<sub>4</sub> в контрастных ассоциациях с пиритом (**1**, **1a**, табл. 4), сульфатами железа (**2**, табл. 4), гидроксидами железа, гипсом и кальцитом (**3**, табл. 4). Предварительно нужно пояснить, что в равновесных термодинамических условиях пирит и ярозит одновременно существовать не могут, т.е. пирит FeS<sub>2</sub> в хвостохранилище просто не подвергся полному окислению за текущее время.

Верхний горизонт, где присутствует больше всего барита, служит подтверждением инертности этого минерала даже в сильно кислых окислительных условиях. С другой стороны, именно в этом горизонте образуются новообразованные прожилки, заполненные Pb-баритом (рис. 2 г–е), и ярозитом, содержащим до 1,91 мас. % Ba. Это связано с тем, что твердые растворы барита с англезитом PbSO<sub>4</sub> и целестином SrSO<sub>4</sub> имеют меньшую растворимость, чем чистый BaSO<sub>4</sub> (модельный состав твердого раствора указан жирным шрифтом в табл. 5), поэтому логично ожидать образования именно барита с примесью свинца или стронция в ассоциациях **1** и **1a** (табл. 4).

В табл. 4 указаны концентрации Ba, Fe, Ca, Si при ступенчатом равновесии (развитии процесса окисления) ряда ассоциаций и характерные для них Eh–pH-условия (рис. 4).

В исходной ассоциации были заданы жильные минералы, такие как кальцит и анортит, в предположении их устойчивости в «начальной точке» химического выветривания вещества. Равновесие рассчитано при условиях минимального присутствия кислорода (Eh –0,3 В) (**1**) и развитии окислительного процесса (Eh –0,06 В) (**1a**). В случае **1** раствор нейтральный pH 8,3, но бария больше всего, т.е. 1,9 мг/л. Это происходит потому, что часть сульфатной серы восстанавливается до HS<sup>-</sup>, а Ba<sup>2+</sup> остается в растворе. Многие процессы при участии микроорганизмов идут в таких глубоко восстановительных условиях, в частности чрезвычайно активны сульфатредукторы. Образование прожилков, заполненных Pb-баритом, происходит за счет опосредованного действия восстановительного биохимического барьера.

Твердые растворы барита с англезитом PbSO<sub>4</sub> и целестином SrSO<sub>4</sub> имеют меньшую растворимость, чем

Минерал / твердый раствор	Ba	Pb	Sr
BaSO <sub>4</sub>	1,08 · 10 <sup>-2</sup>	–	–
<b>BaSO<sub>4</sub><sub>90</sub>PbSO<sub>4</sub><sub>10</sub></b>	2,62 · 10 <sup>-3</sup>	4,03 · 10 <sup>-2</sup>	–
PbSO <sub>4</sub>	–	1,4 · 10 <sup>-1</sup>	–
SrSO <sub>4</sub>	–	–	6,0 · 10 <sup>-1</sup>
<b>BaSO<sub>4</sub><sub>95</sub>SrSO<sub>4</sub><sub>05</sub></b>	1,12 · 10 <sup>-3</sup>	–	1,13 · 10 <sup>-1</sup>

Табл. 5. Растворимость чистых минералов и твердых растворов на их основе при 25 °С в чистой воде (Eh 0,45 В; pH 5,66), ммоль/л. Индексы около формулы – мольные доли минералов

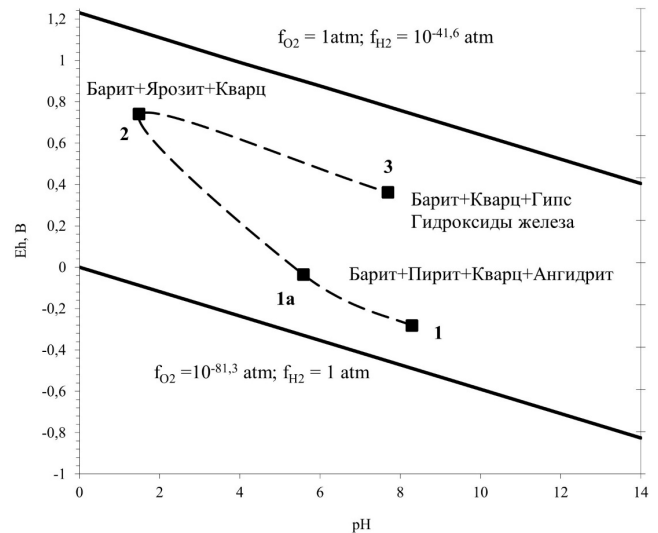
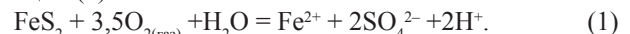


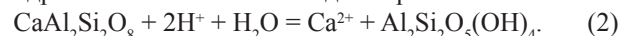
Рис. 4. Изменение Eh–pH-характеристик гипергенных растворов в процессе выветривания сульфидсодержащих ассоциаций Ново-Урского хвостохранилища при 25 °С. Жирными линиями ограничено поле устойчивости воды, пунктирные линии отражают ход эволюции растворов в равновесии с минеральными ассоциациями (табл. 4).

чистый BaSO<sub>4</sub> (модельный состав твердого раствора указан жирным шрифтом в табл. 5). Поэтому логично ожидать образования именно барита с примесью свинца в ассоциациях **1** и **1a**.

В случае **1a** пирит еще устойчив, но значительная его часть подвергается окислению; в слабокислом растворе (pH 5,6) присутствует 198 мг/л сульфатной серы за счет реакции (1):



В таких условиях растворяется кальцит, анортит преобразуется в каолинит (2), кальций в растворе будет мигрировать вниз по разрезу и осаждаться в виде гипса/ангидрита в зависимости от водного режима:



№	Ассоциация	Eh, В	pH	Ba	Fe	Ca	Si	SO <sub>4(общ)</sub>
<b>1</b>	Барит, пирит, кварц, ангидрит	–0,3	8,3	1,9	1,6 · 10 <sup>-6</sup>	21,0	29	1,14
<b>1a</b>	Барит, пирит, кварц, ангидрит и каолинит (следы)	–0,06	5,6	1,6 · 10 <sup>-2</sup>	64,7 (Fe <sup>2+</sup> )	46,4	28	198
<b>2</b>	Барит, кварц, ярозит, мелантерит, копиапит	0,7	1,5	5,0 · 10 <sup>-3</sup>	1860	400	28	5800
<b>3</b>	Ангидрит/гипс, кальцит/арагонит, гидроксидами железа (лимонит, гетит, магнетит). Барит и кварц	0,33	7,7	5,9 · 10 <sup>-3</sup>	3,52 · 10 <sup>-5</sup>	763	28	1221

Табл. 4. Eh–pH-условия, концентрации ряда элементов и сульфат-ионов в равновесии с указанными ассоциациями, мг/л

В растворе содержится много железа, потому что оно находится в мобильной форме  $Fe^{2+}$ . Цвет горизонта, как указано выше, серо-синеватый (закисное железо не окрашивает породу в рыжие цвета). В случае достаточного порового пространства оно будет диффундировать в нижние горизонты, а в случае застоя за счет цементации вторичными минералами будут образовываться мелантерит  $Fe^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$  (железный аналог халькантиста), коппапит  $Fe^{2+}Fe^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$  и ярозиты  $KFe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$ . Образуется ассоциация 2.

Как только в растворе появляется дополнительный сульфат за счет окисления пирита (1), идет образование вторичного барита (3), согласно правилу Ле Шателье, и концентрация бария в растворе падает на два порядка до  $1,6 \cdot 10^{-2}$  мг/л (в конкретном случае):



Хорошо известно, что для образования ассоциации водных сульфатов железа необходимо наличие сильно кислых растворов. Действительно, при pH 1,5 концентрация  $SO_4$  составляет 5800 мг/л, железа 1860 мг/л, а концентрация бария падает до  $5 \cdot 10^{-3}$  мг/л. В этой зоне отложение вторичного барита идет за счет действия сульфатного концентрационного барьера (разновидность термодинамических барьеров). Формы железа в растворе чрезвычайно разнообразны:  $FeSO_4^+$ , в приблизительно равных количествах  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , сульфатные комплексы закисного и окисного железа. Сульфатные комплексы, наряду с ионными, также характерны для бария и кальция.

При отсутствии сульфидных минералов в нижнем горизонте 3 Eh–pH-обстановка резко меняется. Это нейтральные, умеренно окислительные, Ca– $SO_4$ -растворы, не содержащие практически железа за счет выпадения гидроксидов Fe(III). Высокие содержания кальция в поровых водах (763 мг/л) регулируют гипс и кальцит. Концентрация бария незначимо повышается, а кремния остается на том же уровне (регулируется растворимостью кремнезема). Витерита ( $BaCO_3$ ) не обнаружено в этой ассоциации, поскольку сульфата слишком много (1221 мг/л), а  $HCO_3^-$  меньше на два порядка.

### Обсуждение результатов

В системе вода – порода основными формами Ba в веществе отходов являются ионы бария ( $Ba^{2+}$ ), молекулы  $BaSO_{4(aq)}$  и твердые фазы  $BaSO_{4(solid)}$ . Твердые фазы, преимущественно представленные баритом, являются преобладающими формами в веществе отходов.

Перечислим возможные источники бария в рассматриваемой техногенной системе и механизмы образования аутигенного барита.

1. Попадание в раствор ионов бария при разрушении Ba-содержащих минералов. Доказательством является присутствие примеси BaO в полевых шпатах (до 1,45 мас. %) и вторичных пленках ярозитового состава (до 1,91 мас. %). Это можно объяснить тем, что основными концентраторами бария являются минералы калия вследствие близости ионных радиусов  $K^+$  и  $Ba^{2+}$ . Содержание BaO в полевых шпатах может достигать 0,2%, в слюдах – 2,5% (Бетехтин, 2018).

2. Растворение твердых фаз барита с переходом в раствор ионов бария и сульфата. Источником может являться сам тонкодисперсный, неконсолидированный барит.

Хотя барит считается инертным минералом, его растворимость в воде составляет 0,0015 г/л при нормальных условиях. Согласно (Перельман, 1989) растворимость частиц диаметром 0,1–0,5 мкм выше на 80%. По результатам гранулометрического анализа, в отвалах окисленных руд около 11,5% барита приходится на классы менее 5 мкм, а размерность новообразованных зерен барита составляет 1–2 мкм. Кроме того, отмечено активное растрескивание и диспергация остаточных зерен барита.

3. Переосаждение твердых фаз  $BaSO_4$  при насыщении раствора ионами бария и сульфатом. Хемогенное формирование баритов наблюдается в морских условиях (Королев и др., 2012; Деркачев и др., 2015; Рубан и др., 2020; Леин, Кравчишина, 2021), где в результате выхода барий-содержащих флюидов непосредственно на дно формируются ажурные баритовые постройки, сложенные преимущественно баритом с характерной морфологией кристаллов. Процесс также может быть связан с диффузионным просачиванием флюидов через толщу осадков, в результате чего происходит диагенетическое связывание бария в зоне сульфатредукции остаточным сульфатом поровых вод, обогащенным тяжелым изотопом серы.

Аналогичные процессы будут происходить в теле техногенных отвалов. В результате активного окисления пирита в верхних горизонтах отвала формируются сильно-кислые сульфатные поровые воды (Оленченко и др., 2016), которые при взаимодействии с ионами Ba образуют барит.

Морфология кристаллов барита зависит от физических и химических параметров среды, в которой он формируется (Radanovic-Guzvica, 1999). Идиоморфные пластинчатые кристаллы барита образуются на границе разделов жидкость – жидкость (Sermon et al., 2004); растворы с высокой ионной силой и присутствие двухвалентных катионов, отличных от бария (например,  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ ), способствуют образованию призматических, а не таблитчатых форм кристаллов (Hennessy, Graham, 2002). Полиэдрические и ромбические бариты также более распространены с увеличением пересыщения (Su et al., 2002; Wagner et al., 2005).

4. Биогенное переосаждение твердых фаз  $BaSO_4$  в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Барий в водной толще и в осадках в основном относится к литогенным компонентам. За последние 30 лет получены доказательства образования его в водной толще в восстановительных микросредах с высоким содержанием разлагающегося органического вещества и активными микробными процессами (Леин, Кравчишина, 2021; Dehairs et al., 1980, 1990; Griffith, Paytan, 2012).

Бактерии и другие микроорганизмы могут влиять на круговорот металлов, принимая участие в следующих основных процессах (Tourney, Ngwenya, 2014; Keren et al., 2017; Martinez-Ruiz et al., 2018):

1) адсорбция клеточной поверхности, т.е. неметаболическое поглощение ионов металлов и других растворенных веществ на поверхности клеток бактерий и других микроскопических организмов;

2) метаболическое поглощение, которое может привести к отложению металлов внутри клетки, используемых для синтеза ферментов и обмена веществ;

3) биоминерализация, осаждение минералов внутри микробной клетки, на поверхности клетки или в тесной

ассоциации с клеткой. Биоминерализация может быть индуцированной в зависимости от механизма минерального осаждения;

4) микробные окисление и восстановление металлов, происходящие вследствие клеточных метаболических процессов. Металлы часто используются бактериями как доноры электронов, так и терминальные акцепторы электронов. Последующее изменение степени окисления металла может привести к осаждению, если полученные соединения малорастворимы.

Считается, что ионы бария биотоксичны. Современные исследования показали, что микроорганизмы могут осаждать барит: *Muxococcus xanthus* (González-Muñoz et al., 2003), *Theonella swinhoei* (Keren et al., 2017), *Idiomarina loihiensis*, *Marinobacter hydrocarbonoclasticus* и *Planomicrobium okeanokoites* (Martinez-Ruiz et al., 2018). Согласно (Dymond et al., 1992; Mizutani, Rafter, 1973), в морских обстановках первоначальным источником бария являются «биобариты» кремнистого планктона, т.е. диатомовых водорослей.

На примере горячих источников в Стинк-Спрингс (штат Юта, США) показано, что диатомовые водоросли, цианобактерии и сульфатредуцирующие бактерии, образующие микробные маты, содержат барит (Bonny, Jones, 2007). Биоаккумуляция и адсорбция бария внеклеточным путем диатомовых водорослей обеспечивают насыщение барита при литификации микробных матов и обуславливают его осаждение. Кроме того, в микробных матах отмечено преимущественное осаждение кремния в виде кварца и плагиоклаза (Лебедева и др., 2023). Наличие диатомовых водорослей на Ново-Урском хвостохранилище показано в работах (Saryg-ool et al., 2017; Myagkaya et al., 2020; Артамонова и др., 2023). Диатомеи являются постоянным компонентом микробиомов водных и наземных экосистем Салирского низкогорья и характеризуются быстрым расселением в техногенных субстратах (Артамонова, Бортникова, 2016). Жизнедеятельные особи обнаружены в лессовидном суглинке, обнаженном при лесоразработках и добыче россыпного золота на Салаире (Артамонова, 2002), каменного угля на КАТЭЖе (Артамонова, 1993), в Кузбассе (Шушуева, 1977). Останки ископаемых (неогеновых) диатомей обнаружены в углистых породах еще в прошлом веке на территории Западной Сибири (Ларищев, 1937). Согласно (Бреховских и др., 2008), сапропели являются местообитанием диатомей, где они участвуют в образовании пеллет, детрита, ила. Это дает основание полагать, что углистые породы осадочного происхождения, современные молодые почвоподобные образования и хвостохранилища – это экониши раннего и современного развития диатомовых водорослей, центры трофических цепей, биогенной минерализации, фоссилизации и возможного баритообразования. В работах (Martinez-Ruiz et al., 2018; Kaleigh et al., 2023) отмечено, что осадки  $BaSO_4$  наиболее распространены в морских системах, несмотря на очень низкие концентрации Ba, что предполагает активный и селективный биологический механизм концентрирования. Новообразование барита обнаружено также в торфянистом сапропеле (Мальцев и др., 2019), где выявлено значительное содержание биогенного кремнезема в виде створок диатомовых водорослей родов *Cymbella* и *Synedra*. Виды данных родов обнаружены нами

на поверхности субстрата хвостохранилища. Кроме того, наряду с диатомовыми водорослями в жизнедеятельном и фоссилизованном (покрытом чехлом минеральных солей, как полностью, так и частично) состояниях находились нитчатые цианобактерии, диагностируемые в некоторых ситуациях до вида (Артамонова и др., 2023). Отложению кальцита способствовали полисахариды внеклеточной слизи. В условиях дефицита азота не исключено отложение арагонита. Предполагается, что откладываемую кристаллическую форму карбоната определяет белковый компонент. Кроме того, цианобактерии синтезируют сидерофоры – соединения, связывающие железо. Цианобактерии обладают высокой сорбционной ёмкостью по отношению к металлам: поглощение Pb из жидкой среды составляет у *Nostoc paludosum* около 80%, *N. muscorum* – 91,3% изначальной концентрации, у изолятов рода *Phormidium* (в мг металла/г сорбента): 5–150 для Cu, 5–400 для Pb, 5–340 для U. Внутри клеток *Nostoc muscorum* и *Plectonema boryanum* могут образовываться нерастворимые сульфиды. Отмершие клетки способны удерживать накопленные элементы не менее прочно, чем живые, а в некоторых случаях десорбция из мертвых особей меньше, чем из живых. Таким образом, при отложении минеральных солей в чехлах трихомов цианобактерий не только меняется их химическое содержание, но и образуются псевдоморфозы. Не исключено, что в присутствии карбоната и сульфата барий выпадает в осадок на поверхности хвостохранилища. Такое поведение бария отмечено в (Natasha et al., 2023).

Поскольку образование минералов происходит только в колониях живых бактерий, благоприятные условия для кристаллизации возникают в прямой зависимости от их метаболизма (González-Muñoz et al., 2003). В то же время отмечается, что некоторые виды водорослей образуют на поверхности клеток экзометаболиты, например полифенолы, которые, наоборот, подавляют образование кристаллов, например  $CaCO_3$  (Reynolds, 1978). Поэтому механизмы биогенного баритообразования требуют глубокого комплексного изучения.

Отличительной особенностью новообразованного барита из Ново-Урского хвостохранилища является примесь Pb до 6,32 мас. %. Разновидность, богатую Pb до 30% ( $PbSO_4$ ), называют хокуталит/англизиобарит (Бетехтин, 2018). Известно, что англизит изоструктурен с баритом и имеет сходные параметры элементарной ячейки, между ними существует полная смешимость. На месторождении Дальнезападный Жайрем (Казахстан) баритовые руды обогащены галенитом, содержание которого достигает 1–3 об. %. Галенит более или менее равномерно рассеян в породе, а между баритовыми и галенит-баритовыми рудами существуют постепенные переходы. В зоне окисления этот минерал интенсивно замещается церусситом, при этом барит подвержен собирательной перекристаллизации, в результате чего руда приобретает церуссит-баритовый ( $\pm$  реликты галенита) состав (Брусницын и др., 2018; 2022a, b). Таким образом, в зоне окисления Ново-Урского месторождения часть барита с включениями галенита также могла перекристаллизоваться, где Pb частично заместил Ba в связи с их близкими химическими свойствами. Однако морфологические признаки и местонахождение новообразованного Pb-содержащего барита



(типа 2) свидетельствуют об его образовании *in situ*. Источником Pb в барите (типа 2) является плумбоярозит (см. рис. 2 г, д, ж), где при нехватке Ba при образовании барита происходило замещение Pb.

Согласно исследованиям (Егорова, 2011), к признакам высокой степени информативности, показывающим однозначную и достоверную информацию об условиях образования барита, относится барий-стронциевый модуль (Ba/Sr). В зависимости от типа происхождения выделяют следующие значения: 1) гидротермального генезиса: Ba/Sr-модуль – от 10,5 до 69,14; 2) гидротермально-метасоматического: Ba/Sr-модуль – от 32,99 до 153,94; 3) гидротермально-осадочного: Ba/Sr-модуль – от 107,89 до 895. Ново-Урское месторождение относится к колчеданно-полиметаллическому типу (Ковалев, 1969; Дистанов, 1977). Остаточный барит (типа 1) имеет Ba/Sr-модуль от 89,89 до 1161,41, что соответствует гидротермально-осадочному типу генезиса. Для новообразованного барита (типа 2) Ba/Sr-модуль варьирует от 66,47 до 1844,32, давая большой разброс значений. Таким образом, Ba/Sr-модуль на примере Ново-Урского хвостохранилища не позволил идентифицировать и разделить бариты по способу их образования. Таким образом, морфология частиц и минеральный парагенезис являются более достоверными признаками.

## Заключение

В отвале кварц-баритового состава Ново-Урского хвостохранилища помимо остаточного барита присутствуют аутигенные его разновидности. Зерна остаточного барита встречаются в виде обломков неправильных форм, реже в виде зерен таблитчатого габитуса, имеют размерность 50–400 мкм, среди примесей отмечен Sr (до 0,71 мас. %). Новообразованный барит встречается в виде единичных зерен либо скоплений округлых и вытянутых форм или игольчатых кристаллов, размерность варьирует от 1–2 мкм до более крупных агрегатов, которые слагают прожилки или скопления в кремнистом матрикс в ассоциации с плумбоярозитом, ярозитом и/или ангидритом. Среди примесей отмечен Pb (до 6,33 мас. %), реже Fe до 0,73 мас. %, Sr до 0,94 мас. %.

Установлено, что наиболее информативными типоморфными признаками, доказывающими, что барит образовался в условиях хвостохранилища, являются морфология частиц, минеральная ассоциация и химический состав. По Ba/Sr-модулю не удалось однозначно определить типы барита по генезису.

С помощью термодинамического моделирования показано, что концентрации Ba, SO<sub>4</sub>, Fe и Ca в растворе при смене минерального состава зон насыпей хвостов варьируют в пределах нескольких порядков в зависимости от Eh–pH-условий их образования. Образование барита вместе с пиритом может происходить в результате действия восстановительного биогеохимического барьера или сульфатного концентрационного барьера в более глубоких частях разреза, где достигается пересыщение.

Определенную роль в образовании аутигенного барита могут играть цианобактерии и водоросли, присутствие которых диагностируется в жизнедеятельном и погибшем состояниях. Кроме того, цианобактерии встречаются в фоссилизированном виде, когда чехлы трихомов

и влагилица покрыты слоем минеральных отложений. Для уточнения их химизма, скорости и особенностей сорбции минеральных солей необходимы дальнейшие комплексные исследования.

## Финансирование/Благодарности

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда №23-27-00340 (<https://rscf.ru/project/23-27-00340/>).

Авторы выражают большую благодарность анонимным рецензентам за ценные замечания и предложения, которые способствовали улучшению работы.

## Литература

- Артамонова В.С. (1993). Сукцессии в сообществе фототрофных микроорганизмов. *Сукцессии и биологический круговорот*. Отв. ред. В.М. Курачев. Новосибирск: «Наука», Сибир. изд. фирма, с. 52–61.
- Артамонова В.С. (2002). Особенности микробиологических свойств почв урбанизированных территорий. *Сибирский экологический журнал*, 9(3), с. 349–354.
- Артамонова В.С., Бортникова С.Б. (2016). Диатомовые водоросли в почвообразовании. *Теоретическая и прикладная экология*, (2), с. 4–11.
- Артамонова В.С., Бортникова С.Б., Хусаинова А.Ш. (2023). Бактерии и водоросли – участники первичного почвообразования на отходах переработки полиметаллических руд. *Материалы III Всерос. конф. с междунар. участием, посвящ. 80-летию д.б.н., проф. Б.Б. Намсараева, 100-летию Республики Бурятия, 300-летию Рос. акад. наук*. Новосибирск: СО РАН, с. 10–11.
- Астахов А.С., Ивин В.В., Карнаух В.Н., Коптев А.А., Ли Б.Я., Суховеев Е.Н. (2017). Современные геологические процессы и условия формирования баритовой залежи в котловине Дерюгина Охотского моря. *Геология и геофизика*, 58(2), с. 200–214. <https://doi.org/10.15372/GiG20170202>
- Ахманов Г.Г., Булаткина Т.А., Егорова И.П., Кузьмина И.А., Кочергин А.В., Галимов Н.Р. (2019). Месторождения остаточного типа Республики Башкортостан – основа для создания сырьевой базы «небурового» барита. *Разведка и охрана недр*, (6), с. 14–18.
- Ахманов Г.Г., Булаткина Т.А., Егорова И.П., Кузьмина И.А., Кочергин А.В., Галимов Н.Р. (2019). Месторождения остаточного типа Республики Башкортостан – основа для создания сырьевой базы «небурового» барита. *Разведка и охрана недр*, (6), с. 14–18.
- Ахманов Г.Г., Васильев Н.Г., Егорова И.П., Ходаковский Ф.И., Единцев Е.С. (2007). Новый тип месторождений барита в Хакасии. *Отечественная геология*, (3), с. 65–70.
- Ахманов Г.Г., Егорова И.П., Булаткина Т.А. (2017). Состояние и перспективы развития минерально-сырьевой базы барита. *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление*, (6), с. 4–14.
- Бахтин А.И., Хасанов Р.А., Винокуров В.М. (1973). ЭПР и оптические спектры поглощения некоторых дефектных центров в баритах и целестинах. *Состав, структура и свойства минералов*. Казань: Изд-во КРУ, с. 84–90.
- Бетехтин А.Г. (2018). Курс минералогии. М.: ИД КДУ, 4-е изд., испр. и доп., 736 с.
- Блинов И.А. (2015). Самородные металлы, селениды, галогениды и ассоциирующие минералы из бурых железняков Амурского и Верхне-Аршинского месторождений (Южный Урал). *Литосфера*, (1), с. 65–74.
- Боярко Г.Ю., Хатьков В.Ю. (2021). Обзор состояния производства и потребления баритового сырья в России. *Известия Томского политехнического университета, Инжиниринг георесурсов*, 332(10), с. 180–191. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/10/3403>
- Бреховских В.П., Казмирук В.Д., Вишневецкая Г.Н. (2008). Биота в процессах массопереноса в водных объектах. М.: Наука, 2008. 315 с.
- Брусиныцын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Бритвин С.Н., Летникова Е.Ф., Школьник С.И., Иванов А.В. (2018). Барит-свинцово-цинковые и железо-марганцевые месторождения Жайремского рудного узла: геологическая экскурсия в центральный Казахстан. *Минералогия*, 4(3), с. 82–92.
- Брусиныцын А.И., Перова Е.Н., Логинов Е.С., Платонова Н.В., Панова Л.А., Верещагин О.С., Бритвин С.Н. (2022a). Минералогия и условия формирования зоны окисления барит-свинцовых руд месторождения Ушкатын- III, Центральный Казахстан. *Записки российского минералогического общества*, 151(5), с. 1–26. <https://doi.org/10.31857/S0869605522050021>

- Брусницын А.И., Садыков С.А., Перова Е.Н., Верещагина О.С. (2022b). Генезис барит-галенитовых руд комплексного (Fe, Mn, Pb, BaSO<sub>4</sub>) месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан: анализ геологических, минералогических и изотопных ( $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) данных. *Геология рудных месторождений*, 64(3), с. 247–275. DOI: 10.31857/S0016777022030029
- Войтов М.Д., Вети А.А. (2012). Анализ запасов Кызыл-Таштыгского полиметаллического месторождения для обоснования строительства рудника. *Вестник Кузбасского государственного технического университета*, (6), с. 45–48.
- Деркачев А.Н., Николаева Н.А., Баранов Б.В., Баринин Н.Н., Можеровский А.В., Минами Х., Хачикубо А., Соджи Х. (2015). Проявление карбонатно-баритовой минерализации в районе мезотазовых сипов в Охотском море на западном склоне Курильской котловины. *Океанология*, 55(3), с. 432–443. <https://doi.org/10.7868/S0030157415030028>
- Дистанов Э.Г. (1977). Колчеданно-полиметаллические месторождения Сибири. Новосибирск: Наука, 351 с.
- Егорова И.П. (2011). Типоморфные особенности барита как индикаторы генетического типа баритового оруденения: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Казань, 28 с.
- Замятин Н.И. (1974). Закономерности вариаций изотопного состава серы, стратиформных полиметаллических месторождений Восточного Казахстана в связи с условиями; их формирования: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Алма-Ата, 18 с.
- Ковалев К.Р. (1969). Особенности формирования руд колчеданно-полиметаллических месторождений Северо-Восточного Салаира и Восточной Тувы: Дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Новосибирск, 283 с.
- Королев Э.А., Умаров Н.Н., Хасанов Р.А., Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М., Николаева В.М., Акдасов Э.И. (2012). Бариты терригенных комплексов верхнеюрских отложений западной части Республики Татарстан. *Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки*, 154(3), с. 173–185.
- Кузнецов Д.С. (2018). Баритовые месторождения Республики Коми и перспективы их освоения. *Актуальные проблемы, направления и механизмы развития производительных сил Севера – 2018: Сб. ст. Шестой Всерос. науч.-практ. конф. (с междунар. участием)*. Сыктывкар, Ч. 2, с. 46–50.
- Кудачин В.В. (1990). Бариты Казахстана (Геология и минералогия): Дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Алма-Ата, 396 с.
- Ларищев А.А. (1937). Об образовании одного третичного угля из области низовьев р. Оби. *Химия твердого топлива*, (3), с. 201–207.
- Лебедева Е.Г., Харитонов Н.А., Брагин И.В., Кузьмина Т.В. (2023). Микробные сообщества кульдульских термальных источников и их участие в накоплении микроэлементов и минералообразовании. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 334(1), с. 116–125. <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/1/3796>
- Лейн А.Ю., Кравчишина М.Д. (2021). Геохимический цикл бария в океане. *Литология и полезные ископаемые*, (4), с. 293–310. <https://doi.org/10.31857/S0024497X21040054>
- Логвина Е.А. (2008). Различные сценарии формирования аутигенных минералов в отложениях очагов разгрузки флюидов. *Вестник Санкт-петербургского университета. Сер. 7*, (4), с. 46–61.
- Максимович Н.Г. (2016). Формирование барита при использовании искусственных геохимических барьеров для очистки карьерных вод Холбольдинского угольного разреза (Бурятия). *Минералогия техногенеза*, 17, с. 74–82.
- Малинин С.Д., Учайейшвили Н.Е., Куровская Н.А. (1986). Физико-химические условия формирования месторождений барита и флюорита. *Условия образования рудных месторождений: Труды VI симпозиума МАГРМ*. М.: Наука, Т. 1, с. 395–399.
- Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Бобров В.А., Кривоногов С.К. (2019). Геохимия сапропелей голоценовых разрезов из малых озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья. Новосибирск: Гео, 443 с.
- Оленченко В.В., Кучер Д.О., Бортникова С.Б., Гаскова О.Л., Еделев А.В., Гора М.П. (2016). Вертикальное и латеральное распространение высокоминерализованных растворов кислого дренажа по данным электропромографии и гидрогеохимии (Урской отвал, Салаир). *Геология и геофизика*, 57(4), с. 782–795. <https://doi.org/10.15372/GiG20160410>
- Перельман А.И. (1989). Геохимия. М.: Высш. шк., 528 с.
- Петров В.П., Делицин И.С. (отв. ред.) (1986). Барит: Сб. ст. М.: Наука, 253 с.
- Петрова С.Н. (1977). Геохимические особенности бария и типы месторождений барита. *Труды государственного научно-исследовательского института горнохимического сырья (ГИГХС). Геология месторождений и обогащение баритовых руд*. Москва, Вып. 42, с. 18–27.
- Петрова С.Н. (1979). Геолого-минералогические особенности, типы руд и условия образования баритового месторождения Чиганак (Ю. Казахстан): Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Москва, 16 с.
- Рубан А.С., Рудмин М.А., Гершелес Е.В., Леонов А.А., Мазуров А.К., Дударев О.В., Семилетов И.П. (2020). Аутигенные минералы в донных осадках силовых областей моря Лаптевых. *Известия Томского политехнического университета, Инжиниринг георесурсов*, 331(7), с. 24–36. <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/7/2716>
- Силаев В.И., Назарова Г.С., Кузнецов Г.В., Таранина Т.И. (1986). Минералогические критерии типизации и оценки баритовой и барит-сульфидной минерализации. *Сер. науч. докл. Коми филиала АН СССР*, Вып. 55, 24 с.
- Сребродольский Б.И. (1986). Генерации барита в Роздольском месторождении серы. *ДАН СССР*, 289(5), с. 1215–1216.
- Таранина Т.И. (1981). Генетико-информационное значение изотопного состава серы сульфидов и сульфатов баритовых месторождений. *Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР*; Вып. 34, с. 34–43.
- Учайейшвили Н.Е., Малинин С.Д. (1986). Условия образования баритовых месторождений Большого Кавказа. Барит. М.: Наука, с. 22–29.
- Учайейшвили Н.Е., Малинин С.Д., Хитаров Н.И. (1980). Геохимические данные к процессам формирования баритовых месторождений. М.: Наука, 123 с.
- Хусаинова А.Ш., Гаскова О.Л., Калинин Ю.А., Бортникова С.Б. (2020). Физико-химическая модель преобразования золота в продуктах переработки колчеданно-полиметаллических месторождений (Салаирский край, Россия). *Геология и геофизика*, 61(9), с. 1181–1193. <https://doi.org/10.15372/GiG2020120>
- Шваров Ю.В. (2008). HCh: Новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows. *Геохимия*, (8), с. 898–903.
- Шушуева М.Г. (1977). Распространение азотфиксирующих сине-зелёных водорослей на отвалах угольных разработок в Кузбассе. *Восстановление техногенных ландшафтов Сибири: теория и технология: Сб. ст. Отв. ред. С.С. Трофимов*. Новосибирск: Наука. С. 56–64.
- Юшкин Н.П., Кунц А.Ф., Таранина Т.И. (2002). Бариты Уральско-Пайхойской провинции. Рос. акад. наук, Урал. отд-ние, Коми науч. центр, Ин-т геологии. Екатеринбург: УрО РАН, 337 с.
- Belogub E.V., Novoselov K.A., Spiro B., Yakovleva V. (2003). Mineralogical and sulphur isotopic features of the supergene profile of Zapadno-Ozernoye massive sulphide and gold-bearing gossan deposit, South Urals. *Mineralogical Magazine*, 67(2), pp. 339–354. <https://doi.org/10.1180/0026461036720105>
- Bonny S.M., Jones Br. (2007). Diatom-mediated barite precipitation in microbial mats calcifying at Stinking Springs, a warm sulphur spring system in Northwestern Utah, USA. *Sedimentary Geology*, 194(3–4), pp. 223–244. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2006.06.007>
- Carter S.C., Paytan A., Griffith E.M. (2020). Toward an Improved Understanding of the Marine Barium Cycle and the Application of Marine Barite as a Paleoproductivity Proxy. *Minerals*, 2020, 10(5), 421. <https://doi.org/10.3390/min10050421>
- Dehairs F., Chesselet R., Jedwab J. (1980). Discrete suspended particles of barite and the barium cycle in the open ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 49(2), pp. 528–550. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(80\)90094-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90094-1)
- Dehairs F., Goeyens L., Stroobants N., Bernard P., Goyet C., Poisson A., Chesselet R. (1990). On suspended barite and the oxygen minimum in the Southern Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 4(1), pp. 85–102. <https://doi.org/10.1029/GB004i001p00085>
- Dymond J., Suess E., Lyle M. (1992). Barium in deep-sea sediment – a geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 7(2), pp. 163–181. <https://doi.org/10.1029/92PA00181>
- Gingele F.X., Zabel M., Kasten S., Bonn W.J., Niimberg C.C. (1999). Biogenic barium as a proxy for paleoproductivity: methods and limitations of application. *Fischer G., Wefer G. (Eds.) Use of Proxies in Paleoceanography*, Berlin, Heidelberg: Springer, pp. 345–364.
- González-Muñoz M.T., Fernández-Luque B., Martínez-Ruiz Fr., Chekroun K.B., Arias J.M., Rodríguez-Gallego M., Martínez-Cañamero M., de Linares C., Paytan A. (2003). Precipitation of Barite by *Myxococcus xanthus*: Possible Implications for the Biogeochemical Cycle of Barium. *Applied and Environmental Microbiology*, 69(9), pp. 5722–5725. <https://doi.org/10.1128/AEM.69.9.5722-5725.2003>
- Griffith E.M., Paytan A. (2012). Barite in the ocean – occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications. *Sedimentology*, 59(6), pp. 1817–1845. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.2012.01327.x>
- Hennessy A.J.B., Graham G.M. (2002). The effect of additives on the co-crystallisation of calcium with barium sulphate. *Journal of Crystal*

*Growth*, 237–239, Pt. 3, pp. 2153–2159. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02258-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02258-8)

Keren R., Mayzel B., Lavy A., Polishchuk I., Levy D., Fakra S.C., Pokroy B., Ilan M. (2017). Sponge-associated bacteria mineralize arsenic and barium on intracellular vesicles. *Nature Communications*, 8, 14393. <https://doi.org/10.1038/ncomms14393>

Krejci M.R., Finney L., Vogt St., Joester D. (2011). Selective Sequestration of Strontium in Desmid Green Algae by Biogenic Co-precipitation with Barite. *ChemSusChem*, 4(4), pp. 470–473. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000448>

Martinez-Ruiz F., Jroundi F., Paytan A., Guerra-Tschuschke I., Abad M.D.M., González-Muñoz M.T. (2018). Barium bioaccumulation by bacterial biofilms and implications for Ba cycling and use of Ba proxies. *Nature Communications*, 9(1), 1619. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04069-z>

Matýšek D., Jirásek J., Skupien P. (2022). Formation of baryte and celestine during supergene processes on sedimentary rock outcrops. *International Journal of Earth Sciences*, 111, pp. 623–639. <https://doi.org/10.1007/s00531-021-02136-3>

Mizutani Y., Rafter T.A. (1973). Isotopic behaviour of sulfate oxygen in the bacterial reduction of sulfate. *Geochemical Journal*, 6(4), pp. 183–191. <https://doi.org/10.2343/geochemj.6.183>

Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Zaikovskii V.I., Zhmodik S.M. (2020). Interaction of natural organic matter with acid mine drainage: Authigenic mineralization (case study of Ursk sulfide tailings, Kemerovo region, Russia). *Journal of Geochemical Exploration*, 211, 106456. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106456>

Natasha, Khalid S., Shahid M., Rabbani F., Dumat C. (2023). Non-transition elements: Metals and metalloids in soils. *Goss M.J., Oliver M. (Eds.) Encyclopedia of Soils in the Environment*. Acad. Press, Vol. 2, pp. 214–224. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822974-3.00176-2>

Radanovic-Guzvica, B. (1999). The average structural density of barite crystals of different habit types. *Geologia Croatia*, 52(1), pp. 59–65.

Reitz A., Pfeifer K., de Lange G.J., Klump J. (2004). Biogenic barium and the detrital Ba/Al ratio: a comparison of their direct and indirect determination. *Marine Geology*, 204(3–4), pp. 289–300. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(04\)00004-0](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(04)00004-0)

Reynolds R.C. Jr. (1978). Polyphenol inhibition of calcite precipitation in Lake Powell. *Limnology and Oceanography*, 23(4), pp. 585–597. <https://doi.org/10.4319/lo.1978.23.4.0585>

Saryg-ool B.Yu., Myagkaya I.N., Kirichenko I.S., Gustaytis M.A., Shuvaeva O.V., Zhmodik S.M., Lazareva E.V. (2017). 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*, 581–582, pp. 460–471. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.154>

Sermon P.A., McLellan N.M., Collins I.R. (2004). Formation of BaSO<sub>4</sub> nanoribbons from a molecular mangle. *Crystal Engineering Communications*, 6, pp. 469–473. <https://doi.org/10.1039/b406745m>

Smieja-Król B., Janeczek J., Wiedermann J. (2014). Pseudomorphs of barite and biogenic ZnS after phyto-crystals of calcium oxalate (whewellite) in the teat layer of a poor fen. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(11), pp. 7227–7233. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2700-7>

Su H.-Y., Lee J.-Sh., Yu Sh.-Ch. (2002). Dopant effect on hokutolite crystals synthesized with hydrothermal process. *Western Pacific Earth Sciences*, 2(3), pp. 301–318.

Tourney J., Ngwenya Br.T. (2014). The role of bacterial extracellular polymeric substances in geomicrobiology. *Chemical Geology*, 386, pp. 115–132. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.08.011>

Wagner T., Kirnbauer T., Boyce A.J., Fallick A.E. (2005). Barite–pyrite mineralization of the Wiesbaden thermal spring system, Germany: a 500-kyr record of geochemical evolution. *Geofluids*, 5(2), pp. 124–139. <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2005.00100.x>

## Сведения об авторах

**Наталья Викторовна Юркевич** – канд. геол.-минерал. наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией, Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН

Россия, 630090, Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, д. 3  
e-mail: yurkevichnv@ipgg.sbras.ru

**Альфия Шамилевна Шавекина** – канд. геол.-минерал. наук, научный сотрудник, Институт геологии и минералогии СО РАН, Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН

Россия, 630090, Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, д. 3  
e-mail: khusainovaas@ipgg.sbras.ru, khusainova@igm.nsc.ru

**Ольга Лукинична Гаськова** – доктор геол.-минерал. наук, ведущий научный сотрудник, Институт геологии и минералогии СО РАН

Россия, 630090, Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, д. 3  
e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

**Валентина Сергеевна Артамонова** – доктор биол. наук, ведущий научный сотрудник, Институт почвоведения и агрохимии СО РАН

Россия, 630090, Новосибирск, пр-т ак. Лаврентьева, д. 8/2  
e-mail: artamonovavs@yandex.ru, artamonova@issa-siberia.ru

**Светлана Борисовна Бортникова** – доктор геол.-минерал. наук, зав. лабораторией, Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН

Россия, 630090, Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, д. 3  
e-mail: bortnikovasb@ipgg.sbras.ru

**Сергей Сергеевич Волюнкин** – научный сотрудник, Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН

Россия, 630090, Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, д. 3  
e-mail: volynkinss@ipgg.sbras.ru

Статья поступила в редакцию 08.09.2023;

Принята к публикации 12.02.2024;

Опубликована 30.03.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

# Authigenic Barite in Tailing Dumps: Mineralogical and Geochemical Data and Results of Physico-Chemical Modeling

*N.V. Yurkevich<sup>1</sup>, A.Sh. Shavekina<sup>1,2\*</sup>, O.L. Gaskova<sup>2</sup>, S.B. Bortnikova<sup>1</sup>, V.S. Artamonova<sup>3</sup>, S.S. Volynkin<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

<sup>2</sup>Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

<sup>3</sup>Institute of Soil Science and Agrochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

\*Corresponding author: Alfia Sh. Shavekina, e-mail: khusainovaas@ipgg.sbras.ru, khusainova@igm.nsc.ru

**Abstract.** On the example of the Novo-Ursk tailing dump (Salair Ridge), the typomorphic characteristics of barite are considered. It was found that in the dumps, in addition to residual barite from pyrite-polymetallic ores, there are its authigenic varieties. Ore barite grains are found in the form of fragments of irregular shapes, less often grains of a tabular habit, have a dimension of 50–400 microns, Sr up to 1.41 wt.%. Newly formed barite occurs as single grains or clusters of round and elongated shapes or acicular crystals, ranging in size from 1–2  $\mu\text{m}$  to larger aggregates that form veinlets or clusters in the siliceous matrix in association with jarosite and/or anhydrite. Among the impurities, Pb up to 6.33 wt.% was noted, less often Fe up to 0.73 wt.%, Sr up to 0.94 wt.%. It was shown by using thermodynamic modeling that the concentrations of Ba,  $\text{SO}_4$ , Fe and Ca in solution vary within several orders of magnitude when the mineral composition of the tailings mound zones changes depending on the Eh–pH conditions of their formation. It has been suggested that the formation of barite along with pyrite may occur as a result of the action of a reductive biogeochemical barrier or a sulfate concentration barrier in the deeper parts of the section where supersaturation is achieved. The most informative typomorphic feature proving that barite was formed under tailings conditions is particle morphology, mineral association and chemical composition.

**Keywords:** authigenic barite, typomorphic characteristics, thermodynamic modeling, geochemical barriers

**Recommended citation:** Yurkevich N.V., Shavekina A.Sh., Gaskova O.L., Bortnikova S.B. Artamonova, V.S., Volynkin S.S. (2024). Authigenic Barite in Tailing Dumps: Mineralogical and Geochemical Data and Results of Physico-Chemical Modeling. *Georesursy = Georesources*, 26(1), pp. 38–51. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.1>

### Acknowledgements

The study was supported by the Russian Science Foundation grant №23-27-00340 (<https://rscf.ru/project/23-27-00340/>). The authors are very grateful to the anonymous referees for valuable comments and suggestions that contributed to the improvement of the work.

### References

Ahmanov G.G., Bulatkina T.A., Egorova I.P., Kuz'mina I.A., Kochergin A.V., Galimov N.R. (2019). Deposits of the residual type of the republic of Bashkortostan – basis for the creation of raw material base of “non-drilling” barite. *Razvedka i ohrana nedr*, 6, pp. 14–18. (In Russ.)

Ahmanov G.G., Vasil'ev N.G., Egorova I.P., Hodakovskij F.I., Edincev E.S. (2007). A new type of barite deposit in Khakassia. *Otechestvennaya geologiya*, 3, pp. 65–70. (In Russ.)

Akhmanov G.G., Bulatkina T.A., Egorova I.P., Kuzmina I.A., Kochergin A.V., Galimov N.R. (2019). Residual deposits of the Republic of Bashkortostan are the basis for creating a raw material base for “non-drilling” barite. *Razvedka i ohrana nedr*, 6, pp. 14–18. (In Russ.)

Akhmanov G.G., Egorova I.P., Bulatkina T.A. (2017). State and prospects for the development of the mineral resource base of barite. Mineral resources of Russia. *Ekonomika i upravlenie*, 6, pp. 4–14. (In Russ.)

Artamonova V.S. (1993). Succession in the community of phototrophic microorganisms. Succession and biological circulation. Novosibirsk: VO “Nauka”. Sibirskaya izdatel'skaya firma, pp. 52–61. (In Russ.)

Artamonova V.S. (2002). Features of microbiological properties of soils in urban areas. *Sibirskiy ekologicheskiy zhurnal*, 9(3), pp. 349–354. (In Russ.)

Artamonova V.S., Bortnikova S.B. (2016). Diatoms in soil formation. *Theoretical and applied ecology*, 2, pp. 4–11. (In Russ.)

Artamonova V.S., Bortnikova S.B., Husainova A.Sh. (2023). Bacteria and algae are participants in the primary soil formation on waste from the processing of polymetallic ores. *Proc. III All-Russian. Conf.*, pp. 10–11. (In Russ.)

Astahov A.S., Ivin V.V., Karnauh V.N., Koptev A.A., Li B.Ja., Suhoveev E.N. (2017). Barite mineralization in the deryugin basin of the Okhotsk sea: active processes and formation conditions. *Russian geology and geophysics*, 58(2), pp. 165–176. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2017.01.002>

Bakhtin A.I., Khasanov P.A., Vinokurov V.M. (1973). PGE and optical absorption spectra of some defect centers in barites and celestines. Composition, structure and properties of minerals. Kazan: KRU Publishing House, pp. 84–90. (In Russ.)

Belogub E.V., Novoselov K.A., Spiro B., Yakovleva V. (2003). Mineralogical and sulphur isotopic features of the supergene profile of Zapadno-Ozernoye massive sulphide and gold-bearing gossan deposit, South Urals. *Mineralogical Magazine*, 67(2), pp. 339–354. <https://doi.org/10.1180/0026461036720105>

Betehtin A.G. (2018). Mineralogy course. Moscow: KDU, 736 p. (In Russ.)

Blinov I.A. (2015). Native metals, selenides, halogenides and associated minerals from brown ores in the Amur and Verkhnyaya Arsha deposits (Southern Urals). *Litosfera = Lithosphere (Russia)*, 1, pp. 65–74. (In Russ.)

Bojarko G.Ju., Hat'kov V.Ju. (2021). Current state of production and consumption of barite raw materials in Russia. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, Inzhiniring georesursov = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 10(332), pp. 180–191. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/10/3403> (In Russ.)

Bonny S.M., Jones Br. (2007). Diatom-mediated barite precipitation in microbial mats calcifying at Stinking Springs, a warm sulphur spring system in Northwestern Utah, USA. *Sedimentary Geology*, 194(3–4), pp. 223–244. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2006.06.007>

Brekhovskikh V.P., Kazmiruk V.D., Vishnevskaya G.N. (2008). Biota in mass transfer processes in water bodies. Moscow: Nauka, 315 p. (In Russ.)

Brunsnitsyn A.I., Perova E.N., Vereshchagin O.S., Britvin S.N., Letnikova E.F., Shkol'nik S.I., Ivanov A.V. (2018). Barite–lead–zinc and iron–manganese deposits of the Zhaimere ore district: a geological field trip to Central Kazakhstan. *Mineralogiya*, 4(3), pp. 82–92. (In Russ.)

Brunsnitsyn A.I., Perova E.N., Loginov E.S., Platonova N.V., Panova L.A., Vereshchagin O.S., Britvin S.N. Mineralogy and genesis of the oxidation zone of baryte-lead ores, of the Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan. *Zapiski RMO = Proceedings of the Russian Mineralogical Society*, 5, pp. 1–26. <https://doi.org/10.31857/S0869605522050021>

Brunsnitsyn A.I., Sadykov S.A., Perova E.N., Vereshchagin O.S. (2022). Genesis of barite–galena ores at the Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan: analysis of geological, mineralogical, and isotopic ( $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) data. *Geology of Ore Deposits*, 64(3), pp. 78–103. <https://doi.org/10.31857/S0016777022030029>

Carter S.C., Paytan A., Griffith E.M. (2020). Toward an Improved Understanding of the Marine Barium Cycle and the Application of Marine Barite as a Paleoproductivity Proxy. *Minerals*, 2020, 10(5), 421. <https://doi.org/10.3390/min10050421>

Dehairs F., Chesselet R., Jedwab J. (1980). Discrete suspended particles of barite and the barium cycle in the open ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 49(2), pp. 528–550. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(80\)90094-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90094-1)

Dehairs F., Goeyens L., Stroobants N., Bernard P., Goyet C., Poisson A., Chesselet R. (1990). On suspended barite and the oxygen minimum in the Southern Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 4(1), pp. 85–102. <https://doi.org/10.1029/GB004i001p00085>

Derkachev A.N., Nikolaeva N.A., Baranov B.V., Barinov N.N., Mozherovskij A.V., Minami H., Hachikubo A., Sodzhi H. (2015). Manifestation of carbonate-barite mineralization around methane seeps in the sea of Okhotsk (the western slope of the Kuril basin). *Oceanologiya*, 55(3), pp. 432–443. <https://doi.org/10.7868/S0030157415030028>

Distanov Ed.G. (1977). Pyrite-polymetallic deposits of Siberia. Novosibirsk: Nauka, 351 p. (In Russ.)

Dymond J., Suess E., Lyle M. (1992). Barium in deep-sea sediment – a geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 7(2), pp. 163–181. <https://doi.org/10.1029/92PA00181>

Egorova I.P. (2011). Typomorphic features of barite as indicators of the genetic type of barite mineralization: Abstract Cand. geol.-mineral. sci. diss. Kazan: KFU, 28 p. (In Russ.)

Gingele F.X., Zabel M., Kasten S., Bonn W.J., Niimberg C.C. (1999). Biogenic barium as a proxy for paleoproductivity: methods and limitations of application. *Fischer G., Wefer G. (Eds.) Use of Proxies in Paleoceanography*, Berlin, Heidelberg: Springer, pp. 345–364.

- González-Muñoz M.T., Fernández-Luque B., Martínez-Ruiz Fr., Chekroun K.B., Arias J.M., Rodríguez-Gallego M., Martínez-Cañamero M., de Linares C., Paytan A. (2003). Precipitation of Barite by *Myxococcus xanthus*: Possible Implications for the Biogeochemical Cycle of Barium. *Applied and Environmental Microbiology*, 69(9), pp. 5722–5725. <https://doi.org/10.1128/AEM.69.9.5722-5725.2003>
- Griffith E.M., Paytan A. (2012). Barite in the ocean – occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications. *Sedimentology*, 59(6), pp. 1817–1845. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.2012.01327.x>
- Hennessy A.J.B., Graham G.M. (2002). The effect of additives on the co-crystallisation of calcium with barium sulphate. *Journal of Crystal Growth*, 237–239, Pt. 3, pp. 2153–2159. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02258-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02258-8)
- Keren R., Mayzel B., Lavy A., Polishchuk I., Levy D., Fakra S.C., Pokroy B., Ilan M. (2017). Sponge-associated bacteria mineralize arsenic and barium on intracellular vesicles. *Nature Communications*, 8, 14393. <https://doi.org/10.1038/ncomms14393>
- Korolev Ed.A., Umarov N.N., Hasanov R.A., Nizamutdinov N.M., Hasanova N.M., Nikolaeva V.M., Akdasov Je.I. (2012). Barytes of terrigenous complexes of Upper Jurassic deposits in the western part of the Republic of Tatarstan. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki = Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series*, 154(3), pp. 173–185. (In Russ.)
- Kovalev K.R. (1969). Features of the formation of ores of pyrite-polymetallic deposits of North-Eastern Salair and Eastern Tuva. Dr. geol.-mineral. sci. diss. Novosibirsk, 283 p. (In Russ.)
- Krejci M.R., Finney L., Vogt St., Joester D. (2011). Selective Sequestration of Strontium in Desmid Green Algae by Biogenic Coprecipitation with Barite. *ChemSusChem*, 4(4), pp. 470–473. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000448>
- Kulinich V.V. (1990). Barytes of Kazakhstan (Geology and mineralogy): Dr. geol.-mineral. sci. diss. Alma-Ata, 396 p. (In Russ.)
- Kuznecov D.S. (2018). Barite deposits of the Komi Republic and prospects for their development. Current problems, directions and mechanisms for the development of the productive forces of the North. Syktyvkar: Komi respublikanskaja tipografija, pp. 46–50. (In Russ.)
- Larishchev A.A. (1937). About the formation of one tertiary coal from the region of the lower reaches of the river Ob. *Himiya tvorodogo topliva*, 3, pp. 201–207. (In Russ.)
- Lebedeva E.G., Haritonova N.A., Bragin I.V., Kuz'mina T.V. (2023). Microbial communities of the Kuldur thermal springs and their participation in the accumulation of microelements and mineral formation. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 334(1), pp. 116–125. (In Russ.) <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/1/3796>
- Lein A.Y., Kravchishina M.D. (2021) Barium Geochemical Cycle in the Ocean. *Lithol Miner Resour*, 56, 293–308. <https://doi.org/10.1134/S0024490221040052>
- Logvina E.A. (2008). Different scripts of authigenic mineral formation in the fluid discharge structure-sediments. *Vestnik Sankt-peterburgskogo universiteta = Bulletin of the Saint Petersburg State University*, 7(4), pp. 46–61. (In Russ.)
- Maksimovich N.G. (2016). Formation of barite when using artificial geochemical barriers to purify quarry waters of the Kholboldzhinsky coal mine (Buryatia). *Mineralogija tehnogeneza*, 17. Miass: IM UrO RAN, pp. 74–82. (In Russ.)
- Malinin S.D., Uchameishvili N.E., Kurovskaya N.A. (1986). Physical and chemical conditions for the formation of barite and fluorite deposits. *Conditions for the formation of ore deposits: Proc. VI Symposium of the MAGRM*. Moscow: Nauka, pp. 395–399. (In Russ.)
- Maltcev A.E., Leonova G.A., Bobrov V.A., Krivonogov S.K. (2019). Geochemistry of holocene sapropels from small lakes of the southern Western Siberia and Eastern Baikal regions. *Novosibirsk: Geo*, 444 pp. (In Russ.)
- Martínez-Ruiz F., Jroundi F., Paytan A., Guerra-Tschuschke I., Abad M.D.M., González-Muñoz M.T. (2018). Barium bioaccumulation by bacterial biofilms and implications for Ba cycling and use of Ba proxies. *Nature Communications*, 9(1), 1619. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04069-z>
- Matýšek D., Jirásek J., Skupien P. (2022). Formation of baryte and celestine during supergene processes on sedimentary rock outcrops. *International Journal of Earth Sciences*, 111, pp. 623–639. <https://doi.org/10.1007/s00531-021-02136-3>
- Mizutani Y., Rafter T.A. (1973). Isotopic behaviour of sulfate oxygen in the bacterial reduction of sulfate. *Geochemical Journal*, 6(4), pp. 183–191. <https://doi.org/10.2343/geochemj.6.183>
- Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Zaikovskii V.I., Zhmodik S.M. (2020). Interaction of natural organic matter with acid mine drainage: Authigenic mineralization (case study of Ursk sulfide tailings, Kemerovo region, Russia). *Journal of Geochemical Exploration*, 211, 106456. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106456>
- Natasha, Khalid S., Shahid M., Rabbani F., Dumat C. (2023). Non-transition elements: Metals and metalloids in soils. *Goss M.J., Oliver M. (Eds.) Encyclopedia of Soils in the Environment*. Acad. Press, Vol. 2, pp. 214–224. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822974-3.00176-2>
- Olenchenko V.V., Kucher D.O., Bortnikova S.B., Gas'kova O.L., Edelev A.V., Gora M.P. (2016). Vertical and lateral spreading of highly mineralized acid drainage solutions (Ur dump, Salair): electrical resistivity tomography and hydrogeochemical data. *Russian geology and geophysics*, 4(57), pp. 617–628. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2015.05.014>
- Perelman A.I. (1989). *Geochemistry*. Moscow: Vysshaya Shkola, 528 p. (In Russ.)
- Petrov V.P., Delicin I.S. (1986). Barit. Moscow: Nauka, 253 p. (In Russ.)
- Petrova S.N. (1977). Geochemical features of barium and types of barite deposits. *Proceedings of the State Research Institute of Mining Chemical Raw Materials (GIGHS). Geology of deposits and enrichment of barite ores*. Moscow, Vol. 42, pp. 18–27. (In Russ.)
- Petrova S.N. (1979). Geological and mineralogical features, types of ores and conditions for the formation of the Chiganak barite deposit (Southern Kazakhstan). Abstract Cand. geol.-mineral. sci. diss. Moscow, 16 p. (In Russ.)
- Radanovic-Guzvica, B. (1999). The average structural density of barite crystals of different habit types. *Geologia Croatia*, 52(1), pp. 59–65.
- Reitz A., Pfeifer K., de Lange G.J., Klump J. (2004). Biogenic barium and the detrital Ba/Al ratio: a comparison of their direct and indirect determination. *Marine Geology*, 204(3–4), pp. 289–300. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(04\)00004-0](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(04)00004-0)
- Reynolds R.C. Jr. (1978). Polyphenol inhibition of calcite precipitation in Lake Powell. *Limnology and Oceanography*, 23(4), pp. 585–597. <https://doi.org/10.4319/lo.1978.23.4.0585>
- Ruban A.S., Rudmin M.A., Gershelis E.V., Leonov A.A. (2020). Authigenic minerals in the bottom sediments from seeps of the Laptev sea. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 331(7), pp. 24–36. (In Russ.) <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/7/2716>
- Saryg-ool B.Yu., Myagkaya I.N., Kirichenko I.S., Gustaytis M.A., Shuvaeva O.V., Zhmodik S.M., Lazareva E.V. (2017). 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*, 581–582, pp. 460–471. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.154>
- Sermon P.A., McLellan N.M., Collins I.R. (2004). Formation of BaSO<sub>4</sub> nanoribbons from a molecular mangle. *Crystal Engineering Communications*, 6, pp. 469–473. <https://doi.org/10.1039/b406745m>
- Shushueva M.G. (1977). Distribution of nitrogen-fixing blue-green algae on coal mine dumps in Kuzbass. Restoration of technogenic landscapes of Siberia: theory and technology. Novosibirsk: Nauka, pp. 56–64. (In Russ.)
- Shvarov Ju.V. (2008). HCh: New opportunities for thermodynamic modeling of geochemical systems provided by Windows. *Geochemistry International*, 8, pp. 898–903.
- Silae V.I., Nazarova G.S., Kuznetsov G.V., Taranina T.I. (1986). Mineralogical criteria for typing and evaluating barite and barite-sulfide mineralization. *Ser. nauch. dokl. Komi filiala AN SSSR*, Vol. 55, 24 pp. (In Russ.)
- Smieja-Król B., Janeczek J., Wiedermann J. (2014). Pseudomorphs of barite and biogenic ZnS after phyto-crystals of calcium oxalate (whewellite) in the teat layer of a poor fen. *Environmental Science and Pollution Research*. Vol. 21, № 11, pp. 7227–7233. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2700-7>
- Srebrodol'skiy B.I. (1986). Generation of barite in the Rozdol sulfur deposit. *DAN SSSR*, 289(5), pp. 1215–1216. (In Russ.)
- Su H.-Y., Lee J.-Sh., Yu Sh.-Ch. (2002). Dopant effect on hokutolite crystals synthesized with hydrothermal process. *Western Pacific Earth Sciences*, 2(3), pp. 301–318.
- Taranina T.I. (1981). Genetic information value of the isotopic composition of sulfur in sulfides and sulfates of barite deposits. *Tr. In-ta geol. Komi fil. AN SSSR*, Vol. 34, pp. 34–43. (In Russ.)
- Tourney J., Ngwenya Br.T. (2014). The role of bacterial extracellular polymeric substances in geomicrobiology. *Chemical Geology*, 386, pp. 115–132. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.08.011>
- Uchameishvili N.E., Malinin S.D. (1986). Conditions for the formation of barite deposits in the Greater Caucasus. Barite. Moscow: Nauka, pp. 22–29. (In Russ.)
- Uchameishvili N.E., Malinin S.D., Khitarov N.I. (1980). Geochemical data on the formation processes of barite deposits. Moscow: Nauka, 123 p. (In Russ.)

Voytov M.D., Veti A.A. (2012). The analysis of stocks of the Kyzyl-Tashtygsy polymetallic field, for justification of construction of mine. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 6(94), pp. 45–48. (In Russ.)

Wagner T., Kirnbauer T., Boyce A.J., Fallick A.E. (2005). Barite–pyrite mineralization of the Wiesbaden thermal spring system, Germany: a 500-kyr record of geochemical evolution. *Geofluids*, 5(2), pp. 124–139. <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2005.00100.x>

Yushkin N.P., Kunz A.F., Taranina T.I. (2002). Barites of the Ural-Paikhoi province. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 337 p. (In Russ.)

Zamyatin N.I. (1974). Patterns of variations in the isotopic composition of sulfur, stratiform polymetallic deposits of Eastern Kazakhstan in connection with conditions; their formation. Abstract Cand. geol.-mineral. sci. diss. Alma-Ata, 18 p. (In Russ.)

### About the Authors

*Natalia V. Yurkevich* – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Leading Researcher, Head of Laboratory, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences  
3, Ac. Koptyug Av., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

e-mail: [yurkevichnv@ipgg.sbras.ru](mailto:yurkevichnv@ipgg.sbras.ru)

*Alfiia Sh. Shavekina* – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences; Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

3, Ac. Koptyug Av., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

e-mail: [khusainovaas@ipgg.sbras.ru](mailto:khusainovaas@ipgg.sbras.ru)  
[khusainova@igm.nsc.ru](mailto:khusainova@igm.nsc.ru)

*Olga L. Gaskova* – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Leading Researcher, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

3, Ac. Koptyug Av., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

e-mail: [gaskova@igm.nsc.ru](mailto:gaskova@igm.nsc.ru)

*Valentina S. Artamonova* – Dr. Sci. (Biology), Leading Researcher, Institute of Soil Science and Agrochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

8/2, Ac. Lavrentiev Av., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

e-mail: [artamonova@issa-siberia.ru](mailto:artamonova@issa-siberia.ru)  
[artamonovavs@yandex.ru](mailto:artamonovavs@yandex.ru)

*Svetlana B. Bortnikova* – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Head of Laboratory, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

3, Ac. Koptyug Av., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

e-mail: [bortnikovasb@ipgg.sbras.ru](mailto:bortnikovasb@ipgg.sbras.ru)

*Sergei S. Volynkin* – Researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

3, Ac. Koptyug Av., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

e-mail: [volynkinss@ipgg.sbras.ru](mailto:volynkinss@ipgg.sbras.ru)

*Manuscript received 8 September 2023;*

*Accepted 12 February 2024; Published 30 March 2024*