

УДК 550.47:550.72

**НЕКОТОРЫЕ БИОГЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ ЗОНЫ ТЕХНОГЕНЕЗА
(НА ПРИМЕРЕ ПЕРМСКОГО КРАЯ)**

Н.Г. Максимович, В.Т. Хмурчик

Естественнаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь, Россия, nmax54@gmail.com

The article describes genesis of some biominerals on the territory of Perm region: sulfur, pyrite, calcite and minerals of acid mine water and mine tailings.

Key words: biogenic minerals, mineralogy of technogenesis, calcite, sulfur, pyrite, jarosite, minerals of mine tailings.

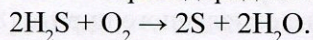
Ключевые слова: биогенные минералы, минералогия техногенеза, кальцит, сера, пирит, ярозит, минералы шахтных отвалов.

В 1934 году А.Е. Ферсман ввел в научный обиход термин «техногенез» для обозначения процесса индустриального изменения биосферы [18]. Техногенное воздействие на окружающую среду связано с инженерно-строительной, сельскохозяйственной, гидротехнической, горнотехнической и другими видами деятельности. Оно всегда направлено на определенный участок земной коры и вызывает последствия, взаимообусловленные свойствами и процессами данной части геологической среды, с одной стороны, а также характером и интенсивностью воздействий – с другой.

Микроорганизмы могут играть активную роль в определенных геологических процессах: концентрации, рассеянии или фракционировании вещества. Микроорганизмы могут выступать в роли катализаторов геохимических процессов либо выделять в окружающую среду или потреблять из нее определенные геохимически активные вещества, влияя тем самым на ход и скорость геохимических процессов. Результатом активности микроорганизмов может быть образование минералов, как аутигенное [24, 35], так и в процессах диагенеза и эпигенеза [8, 26]. Микроорганизмы могут способствовать поддержанию желаемых параметров окружающей среды. Исключительную роль микроорганизмов в биогеохимических процессах отмечали В.И. Вернадский, С.Н. Виноградский, Б.Л. Исаченко и другие отечественные исследователи [1, 2, 6, 8]. Однако, техногенное воздействие нарушает условия хода в геологической среде многих природных процессов, в том числе и микробных. При этом нередко наблюдается ускорение протекания некоторых нежелательных микробиологических процессов по сравнению с естественными условиями [7]. Нередко геохимически значимые процессы, осуществляемые микроорганизмами, могут запускать целую цепочку взаимосвязанных реакций, как это наблюдается, например, при окислении сульфидсодержащих пород [8]. Konhauser (1997) выделяет «биологически контролируемое» образование минералов, когда клетки микроорганизмов регулируют образование минералов, и «биологически индуцированное» образование минералов, когда минералы образуются как вторичные побочные продукты взаимодействия микроорганизмов с окружающей средой [32].

Задачей настоящей работы было изучение процессов биогенного минералообразования в условиях техногенного воздействия на геологическую среду. При этом объектами нашего внимания были не только минералы, образовавшиеся непосредственно в результате процессов метаболизма микроорганизмов, но и минералы, образование которых происходило в ходе последующих химических превращений в геологической среде, запускаемых жизнедеятельностью микроорганизмов.

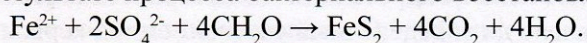
Сера (S). Примерно третью часть территории Пермского края занимают районы развития карста: мелового, гипсового, солевого. Иренский район преимущественно гипсового и карбонатно-гипсового карста, расположенный в юго-западной части края, имеет разнообразные формы проявления карста. Карстовые депрессии способствуют концентрации и инфильтрации поверхностного стока, питанию карстовых вод, которые вытекают на контакте с гипсами, давая начало карстовым рекам, истоки которых представляют собой карстовые родники, вытекающие у подножья гипсовых скал [3]. Реки Каменка и Тураевка, протекающие по территории разрабатываемого нефтяного месторождения, являются примером таких карстовых рек. В 90-е годы XX в. реки использовались для бытового водоснабжения. Длительная эксплуатация нефтяного месторождения привела к тому, что в подземных карстовых полостях в результате утечек и аварийных разливов стали скапливаться нефть, нефтепродукты и используемые при добыче нефти химреагенты, которые в периоды половодья стали поступать в реки. В результате в подземных частях русел рек развился процесс бактериального восстановления сульфатов, обнаруживаемый по характерному запаху сероводорода в местах выхода рек из гипсовых скал. При этом на поверхности донных отложений рек ниже по течению на протяжении десятков метров появился тонкодисперсный осадок элементарной серы. Этот же осадок покрывал и прибрежную растительность, затапливаемую в периоды половодья. По нашему мнению, образование осадка элементарной серы происходило в результате бактериального окисления сероводорода микрофлорой рек:



Известно, что к окислению сероводорода способны многие микроорганизмы наземных водоемов: цианобактерии, серные бактерии, фотосинтетические пурпурные и зеленые бактерии [4, 27].

Пирит (FeS₂). При натурном обследовании дренажных колодцев земляной плотины в атмосфере

одного из них обнаруживался характерный запах сероводорода [10]. Микроскопические исследования разных фракций осадка из этого колодца позволили обнаружить в составе аутигенных минералов фракции 1,0–0,5 мм кристаллы пирита. Образование пирита, по нашему мнению, происходило в результате процесса бактериального восстановления сульфатов в соответствии с уравнением:

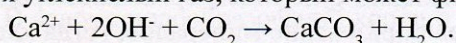


Эпигенетическое образование пирита в условиях сульфатредукции является известным геохимическим процессом [5, 16].

Результаты химических анализов воды, фильтрующейся через тело плотины и отводимой дренажной системы, показали наличие в ней ионов железа (II), сульфатов и достаточно высокое содержание водорастворенного органического вещества (108–122 мг/дм³ против средних по региону 30–40 мг/дм³). Хроматомасс-спектрометрический анализ органического вещества показал его техногенное происхождение [12].

Кроме одиночных кристаллов пирита, в отложениях исследованного дренажного колодца обнаруживались сростки кристаллов пирита и **кальцита**. Выпадение кристаллов кальцита обычно происходит при повышении содержания в воде углекислого газа. Углекислый газ является одним из продуктов реакции бактериального восстановления сульфатов. Обнаружение сростков кристаллов пирита и кальцита является, по нашему мнению, доказательством их одновременного образования именно в ходе бактериальной сульфатредукции.

Карбонаты. Образование карбонатных минералов не является специфической реакцией для определенной группы микроорганизмов. Одним из продуктов метаболизма многих бактерий является углекислый газ, который может фиксироваться в виде карбонатов:

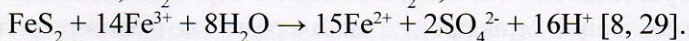
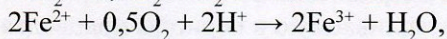
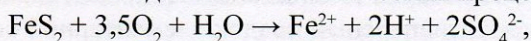


Осаждение карбонатов может происходить в результате метаболизма как аэробных, так и анаэробных бактерий, а также водорослей. При этом сами клетки микроорганизмов могут служить центрами нуклеации кристаллов карбонатов [11].

Образование кристаллов кальцита в результате бактериального процесса восстановления сульфатов было изучено авторами в отложениях дренажного колодца земляной плотины [10].

Минералы сернокислотного процесса. На территории Пермского края расположено одно из крупных месторождений каменного угля, имеющего достаточно высокое содержание серы (5–8%, максимально – 12–15%), представленной, главным образом, в виде пирита. Среднее содержание ионов тяжелых металлов в месторождении превышает среднюю концентрацию по угольным месторождениям бывшего СССР [9].

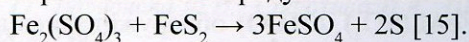
Разработка угольных месторождений связана с извлечением на поверхность земли больших масс пустых пород. В ходе эксплуатации месторождения на промышленных площадках были складированы отвалы пород, содержание серы в которых составляет в среднем 5,5%. Общий объем пород в отвалах составляет 21460 тыс. м³. Породы имеют сильноокислую реакцию (рН водной суспензии 1,9–2,6), слабо изменяющуюся со временем [13]. Извлекаемые из недр вещества и продукты их переработки, как правило, химически неустойчивы в условиях земной поверхности, что приводит к активизации в отвалах процессов физического выветривания, окисления, растворения, гидролиза, гидратации и др. В результате этих процессов возникают растворимые и нерастворимые продукты, влияющие на окружающую среду. Большую роль в преобразовании пород отвалов играют микроорганизмы, общая численность которых может достигать 10⁹ кл/г породы [31]. Характерной геохимической реакцией, протекающей в отвалах, является бактериальное окисление пирита до сульфатов – многостадийный биохимический процесс:



Чисто химическое окисление пирита в отвалах также имеет место, однако количество химически окисленного пирита составляет не более 20% от общего количества окисленного пирита [8]. В окислительной же зоне отвала окисление пирита почти на 100% происходит биологическим путем [30]. Скорость окисления пирита определяется второй стадией, которая зависит от скорости поступления в реакционную зону кислорода [8, 38]. Образующиеся в результате процесса серная кислота

и ионы железа (III) являются сильными окислителями и приводят к образованию новых минеральных видов при воздействии на окружающие породы и минералы. Наличие в грунтах CaCO_3 снижает скорость окисления пирита. Дождевые и талые воды, фильтруясь через отвалы, преобразуются в кислые сульфатные растворы, обогащенные H^+ , SO_4^{2-} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , H_4SiO_4 , ионами тяжелых металлов и металлоидов, а породы шахтных отвалов приобретают зональное строение. По мере нейтрализации фильтрующегося через отвал раствора первичными карбонатными минералами отвалов (кальцитом, доломитом, сидеритом) меняется минералогический состав пород. Так, для минералов железа характерна следующая «серия минеральных превращений»: мелантерит \rightarrow кокимбит \rightarrow ярозит \rightarrow лимонит [14, 15]. Velasco и соавт. (2005) выделяют следующие три зоны, развивающиеся в грунтах вокруг отвалов, по преобладающим в них минералам: ближнюю с доминированием роценита и гексагидрита, переходную с доминированием копиапита и кокимбита и дальнюю с доминированием H_3O -ярозита [39].

Сера (S). Дипирамидальные кристаллы серы размером до 1 мм были обнаружены в породе отвалов и на стенках трещин усадки в отвальной массе шахт Северная, им. 40 лет ВЛКСМ, им. 1 Мая, а также в аллювиальных осадках рек, протекающих в зоне разработки месторождения. Элементарная сера могла быть продуктом окисления в отвалах пирита сульфатом железа (III):



Эксперименты показали, что элементарная сера, образующаяся на поверхности пирита, устойчива ко многим окислителям [25].

Гетит ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$). Гетит найден в отвалах шахт Центральная, им. Урицкого, им. Серова, им. Калинина, Северная, Ключевская в виде охристых налетов и примазок в ассоциации с гипсом, аморфным лимонитом, алунином. Минерал мог образоваться в результате трансформации швертманнита [20, 36], а также дегидратации гидроокиси железа (III) и лимонита [15].

Мелантерит ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) определен рентгенометрически в отвалах шахты им. Урицкого в ассоциации с пиритом и **ссомольнокитом ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)**, образующим присыпки по пириту.

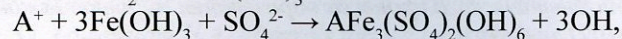
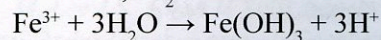
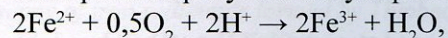
В виде присыпок по пириту в отвалах шахт Нагорная, им. Серова, Ключевская обнаружены кристаллы **роценита ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)** размером до 1 мм. Предполагается, что дегидратация роценита приводит к образованию ссомольнокита.

На отвалах шахт им. 40 лет ВЛКСМ, им. Крупской, Коспашской в виде натечков и корочек обнаружен **копиапит ($(\text{Mg}, \text{Al})\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$)**, который ассоциирует с кокимбитом, галотрихитом, пиккерингитом и другими сульфатами и постепенно переходит в кокимбит. Минерал обычен в низкотемпературных сульфатных отложениях и на бортах угольных разрезов, образуется при действии серной кислоты на магнетит [15].

Кокимбит ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) образовывал в отвалах шахт Нагорная и им. Крупской агрегаты натечной формы, состоящие из гексагональных табличек.

Силинит ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) обнаруживался в отвалах шахты Ключевская в виде волокнистых кристаллов в ассоциации с галотрихитом, пиккерингитом, алуногеном в местах взаимодействия кислых вод с карбонатными породами.

Ярозит ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) является распространенным минералом породных отвалов, где обнаруживается в виде налетов и корочек на поверхности пород (особенно аргиллитов) и образует таблитчатые, размером до 5 мм, и листоватые кристаллы. Ярозит образуется в результате многообразных реакций серной кислоты и сульфатов железа с различными минералами зоны окисления, осаждаясь из соответствующих растворов [15, 37]. Образование ярозита при бактериальном окислении пирита в присутствии сульфатов происходит по следующей схеме:



где $\text{A}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}_3\text{O}^+$ [19, 22, 33]. Осаждение ярозита на поверхности сульфида блокирует его дальнейшее окисление [27].

В местах самоизлива кислых шахтных вод на поверхность земли наблюдается образование железистых отложений охристого цвета, состоящих в основном из швертманнита и гетита [21, 34]. Установлено, что минералогический состав железистых отложений коррелирует с pH воды:

при pH~2 наблюдается отложение ярозита, pH 2–4 – швертманнита, pH 4–5 – базальюминита, pH>6 – ферригидрита [28]. На территории Кизеловского угольного бассейна в результате закрытия шахт и прекращения откачки шахтных вод начался самоизлив шахтных вод на поверхность и образовались железистые отложения. Исследования показали, что нижняя часть отложений была представлена ярозитом, мощность слоя которого могла достигать 50-ти см. Ярозит также обнаруживался в донных отложениях рек, загрязняемых шахтными водами [13].

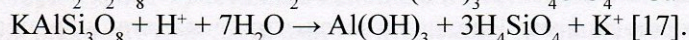
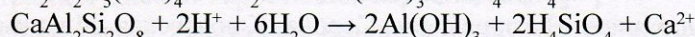
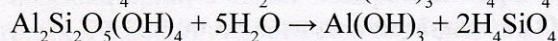
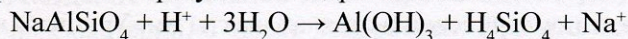
В одном из отвалов шахты им. Серова рентгенометрически был диагностирован **натроярозит** ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$).

Алуноген ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) обнаруживался в местах взаимодействия сульфатных растворов, обогащенных Al^{3+} , Fe^{3+} и Fe^{2+} с карбонатными породами (шахта Ключевская). Минерал широко распространен в верхних зонах сульфатных кор, где часто образует натски. В ассоциации с алуногеном были обнаружены другие соединения сульфатов алюминия: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

Алунит ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) найден в виде белых налетов на поверхности пород отвалов шахт Центральная, им. Урицкого, Нагорная, им. 40 лет ВЛКСМ, Ключевская. Он встречался в виде ромбоэдрических кристаллов в ассоциации с гипсом и гематитом.

Пиккерингит ($\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) и **галотрихит** ($\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) обнаруживались в отвалах шахт Владимирская, им. 40 лет ВЛКСМ, им. Крупской, Ключевская совместно с силинитом и копиапитом. Минералы встречались в виде корочек, налетов и агрегатов из игольчатых или волосоподобных кристаллов, между ними существовала полная серия изоморфных замещений двухвалентных катионов. Минералы широко распространены в верхних зонах алюмосульфатных кор.

Гидраргиллит ($\text{Al}(\text{OH})_3$) обнаружен в отвалах шахт им. 1 Мая и им. 40 лет ВЛКСМ. Он может образоваться в результате гидролиза алюмосиликатных минералов в кислых условиях среды:



Взаимодействие кислых сульфатных растворов с карбонатными породами отвалов (известняком и доломитом) создает благоприятные условия для осаждения сульфатов за счет резкого снижения кислотности среды, в результате чего образуется **гипс** ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [15, 23]. Гипс встречен во многих отвалах в верхнем слое грунта в виде бесцветных кристаллов размером до 3 мм, часто в ассоциации с алунитом.

Таким образом, исследования показали, что техногенное воздействие на геологическую среду может привести к образованию биогенных минералов в результате активизации жизнедеятельности микроорганизмов. Геологические масштабы микробиологических процессов в условиях техногенеза могут быть довольно значительными, приводить к существенным изменениям геологической среды и, следовательно, требуют дальнейшего их изучения.

Литература

1. Вернадский В.И. Проблемы биогеохимии. Тр. биогеохимической лаборатории, т. 16. – М.: Наука. – 1980. – 320 с.
2. Виноградский С.Н. Микробиология почвы. – М.: Изд-во АН СССР. – 1952. – 792 с.
3. Горбунова К.А., Андрейчук В.Н., Костарев В.П., Максимович Н.Г. Карст и пещеры Пермской области. – Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 1992. – 200 с. URL: http://www.nsi.psu.ru/labs/gtp/stat/ng_0129.pdf (дата обращения: 23.10.2014).
4. Заварзин Г.А. Лекции по природоведческой микробиологии. – М.: Наука, 2004. – 348 с.
5. Ивашов П.В. Геохимия и термодинамика эпигенетического процесса образования пиритовых конкреций / Биогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Наука, 1971. – С. 3–29.
6. Исаченко Б.Л. Избранные труды. Т. 2. – М.: Изд-во АН СССР, 1951. – 431 с.
7. Кофф Г.Л., Кожевина Л.С. Роль микроорганизмов в изменении геологической среды. Инженерная геология. – 1981. – № 6. – С. 63–74.
8. Кузнецов С.И., Иванов М.В., Ляликowa Н.Н. Введение в геологическую микробиологию. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 239 с.

9. Максимович Н.Г. Использование геохимических барьеров для очистки изливов кислых вод Кизеловского угольного бассейна. *Инженерная геология*, 2011, Сентябрь, с. 20–25. URL: <http://nsi.psu.ru/labs/gtp/stat/2012/0384.pdf> (дата обращения: 23.10.2014).
10. Максимович Н.Г., Хмурчик В.Т. Микробиологические процессы в грунтовых плотинах // *Инженерные изыскания*. – 2013. – № 9. – С. 66–71. URL: <http://nsi.psu.ru/labs/gtp/stat/2013/0410.pdf> (дата обращения: 23.10.2014).
11. Максимович Н.Г., Хмурчик В.Т. Биотехнологии в инженерной геологии // *Инженерная геология*. – 2014. – № 3. – С. 36–43.
12. Максимович Н.Г., Хмурчик В.Т., Лаздовская М.А., Демнев А.Д. Комплекс методов исследования микробиологической активности в грунтовых плотинах // *Вестник СПбГУ*, 2014. – Сер. 7, вып. 4. – С. 88–100.
13. Максимович Н.Г., Черемных Н.В., Хайрулина Е.А. Экологические последствия ликвидации Кизеловского угольного бассейна // *Географический вестник*. – 2006. – № 2. – С. 128–134. URL: <http://nsi.psu.ru/labs/gtp/stat/2006/0309.pdf> (дата обращения: 23.10.2014).
14. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов. – М.: Недра, 1965. – 272 с.
15. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. – М.: Изд-во ОНТИ НКТП СССР, 1936. – 292 с.
16. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. Т. I. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 212 с.
17. Тютюнова Ф.И., Сафохина И.А., Швецов П.Ф. Техногенный регрессивный литогенез. – М.: Наука, 1988. – 239 с.
18. Ферсман А.Е. Геохимия. Т. 2. – Л.: Химтеорет, 1934. – 354 с.
19. Чухров Ф.В., Ляликowa Н.Н., Горшков А.И. О роли микроорганизмов в образовании ярозитов // *Докл. АН СССР*, 1978, Т. 241, № 4. – С. 929–932.
20. Acero P., Ayora C., Torrentó C., Nieto J.-M. The behavior of trace elements during schwetmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, vol. 70, iss. 16, p. 4130–4139.
21. Brown J.F., Jones D.S., Mills D.B., Macalady J.L., Burgos W.D. Application of a depositional Facies model to an acid mine drainage site. *Appl. Envir. Microbiol.*, 2011, vol. 77, iss. 2, p. 545–554.
22. Carlson L., Lindstroem E.B., Hallberg K.B., Tuovinen O.H. Solid-phase products of bacterial oxidation of arsenical pyrite. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1992, vol. 58, p. 1046–1049.
23. Davies H., Weber P., Lindsay P., Craw D., Peake B., Pope J. Geochemical changes during neutralization of acid mine drainage in a dynamic mountain stream, New Zealand. *Appl. Geochem.*, 2011, vol. 26, iss. 12, p. 2121–2133.
24. Douglas S., Beveridge T.J. Mineral formation by bacteria in natural microbial communities. *FEMS Microb. Ecol.*, 1998, vol. 26, p. 79–88.
25. Druschel G.K., Baker B.J., Gihring T.M., Banfield J.F. Acid mine drainage biogeochemistry at Iron Mountain, California. *Geochim. Trans.*, 2004, vol. 5, iss. 2, p. 13–32.
26. Ehrlich H.L. How microbes influence mineral growth and dissolution. *Chem. Geol.*, 1996, vol. 132, p. 5–9.
27. Ehrlich H.L. *Geomicrobiology*. – N.Y.-Basel-Hong Kong, Marcel Dekker, Inc. – 1996. – 719 p.
28. Espana J.S., Pamo E.L., Santofimia E., Aduvire O., Reyes J., Barretino D. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Appl. Geochem.*, 2005, vol. 20, iss. 7, p. 1320–1356.
29. Fortin D., Davis B., Southam G., Beveridge T.J. Biogeochemical phenomena induced by bacteria within sulfidic mine tailings. *J. Ind. Microbiol.*, 1995, vol. 14, p. 178–185.
30. Kock D., Schippers A. Geomicrobiological investigation of two different mine waste tailings generating acid mine drainage. *Hydrometallurgy*, 2006, vol. 83, iss. 1–4, p. 167–175.
31. Kock D., Schippers A. Quantitative microbial community analysis of three different sulfidic mine tailing dumps generating acid mine drainage. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2008, vol. 74, iss. 16, p. 5211–5219.
32. Konhauser K.O. Bacterial iron biomineralization in nature. *FEMS Microb. Rev.*, 1997, vol. 20, p. 315–326.
33. Lazaroff N., Melanson L., Lewis E., Santoro N., Pueschel C. Scanning electron microscopy and infrared spectroscopy of iron sediments formed by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Geomicrobiol. J.*, 1985, vol. 4, p. 231–268.
34. Lee J.S., Chon H.T. Hydrogeochemical characteristics of acid mine drainage in the vicinity of an abandoned mine, Daduk Creek, Korea. *J. Geochem. Explor.*, 2006, vol. 88, p. 37–40.
35. Lowenstam H.A. Minerals formed by organisms. *Science*, 1981, vol. 211, p. 1126–1131.
36. Marescotti P., Carbone C., Comodi P., Frondini F., Lucchetti G. Mineralogical and chemical evolution of ochreous precipitates from the Libiola Fe–Cu-sulfide mine (Eastern Liguria, Italy). *Appl. Geochem.*, 2012, vol. 27, iss. 9, p. 577–589.
37. Nordstrom K.D. Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Appl. Geochem.*, 2011, vol. 26, iss. 11, p. 1777–1791.

38. Singer P.C., Stumm W. *Acidic mine drainage: The rate-determining step. Science*, 1970, vol. 167, p. 1121–1123.

39. Velasco F., Alvaro A., Suarez S., Herrero J.-M., Yusta I. *Mapping Fe-bearing hydrated sulphate minerals with short wave infrared (SWIR) spectral analysis at San Miguel mine environment, Iberian Pyrite Belt (SW Spain). J. Geochem. Explor.*, 2005, vol. 87, iss. 2, p. 45–72.