

УДК 550.4+504.4.054

DOI: 10.46698/VNC.2023.95.74.008

Оригинальная статья

Аутигенные минералы железа в речных отложениях Восточного Донбасса

В.Е. Закруткин , В.Н. Решетняк , Е.В. Гибков , Г.Ю. Скляренко 

Южный федеральный университет,
Россия, 344090, Ростовская обл., г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 40,
e-mail: vezak@sfedu.ru

Статья поступила: 01.06.2023, доработана: 26.08.2023, одобрена к публикации: 01.09.2023

Резюме: Актуальность работы. Восточный Донбасс – территория на западе Ростовской области, где на протяжении многих десятков лет в процессе разработки угольных месторождений и последующей ликвидации нерентабельных шахт мощному техногенному воздействию подвергались все компоненты окружающей среды, но особенно речные системы. Важнейшей составляющей последних являются, как известно, донные отложения, которые несут информацию о степени загрязнения водной среды, об экологическом состоянии обширных водосборных площадей, об условиях седиментации, характере и направленности постседиментационных, в первую очередь диагенетических процессов. **Цель исследований.** Изучение аутигенных минералов железа в речных отложениях Восточного Донбасса, оценка влияния техногенного фактора в диагенетическом минералообразовании. **Методы исследований.** Изучение ассоциации аутигенных минералов железа выполнено методами электронно-зондовых исследований на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU с системой энергодисперсионного микроанализа. **Результаты исследований.** Аутигенные минералы железа представлены в донных отложениях гидроксидами (ферригидритом) и оксидами (магнетитом) железа, реже сульфидами (пиритом) и карбонатами (сидеритом). Они образуются в существенно пелитовых илах, обогащенных современным органическим веществом, и являются членами одного минералогического ряда. Наблюдаемая ассоциация аутигенных минералов железа формируется при совокупном влиянии природных и антропогенных факторов. Среди последних важную роль играют техногенные шахтные воды – основной источник железа, сульфатов и других компонентов в речных отложениях. Формирование аутигенных минералов железа происходит в нестабильных физико-химических условиях, что характерно для раннего этапа диагенеза. Об этом свидетельствуют: присутствие в ассоциации аутигенных минералов наряду с оксидами и гидроксидами железа сульфидов и железосодержащих карбонатов; рентгеноаморфное состояние минеральных масс, наличие псевдоморфоз, отсутствие четко выраженной структуры кристаллов, свидетельствующее о незавершенности процессов минералообразования в донных осадках. Подчеркнуто, что на раннем этапе диагенеза изученных речных отложений наиболее предпочтительным с энергетической точки зрения является формирование из гидроксидов железа магнетита. Именно «магнетитовая реакция» начинается раньше, протекает быстрее и с меньшими затратами органического вещества, чем «сидеритовая» и тем более «пиритовая».

Ключевые слова: донные отложения, Восточный Донбасс, угледобывающая промышленность, аутигенное минералообразование, техногенные шахтные воды.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-27-00305, <https://rscf.ru/project/22-27-00305/> в Южном федеральном университете.

Для цитирования: Закруткин В.Е., Решетняк В.Н., Гибков Е.В., Скляренко Г.Ю. Аутигенные минералы железа в речных отложениях Восточного Донбасса. *Геология и геофизика Юга России*. 2023. 13(3): 102-121. DOI: 10.46698/VNC.2023.95.74.008.

DOI: 10.46698/VNC.2023.95.74.008

Original paper

Authigenic Iron Minerals in River Sediments of the Eastern Donbass

V.E. Zakrutkin , V.N. Reshetnyak , E.V. Gibkov , G.Yu. Sklyarenko 

Southern Federal University,
40 R. Zorge Str., Rostov-on-Don 344090, Russian Federation,
e-mail: vezak@sfedu.ru

Received: 01.06.2023, revised: 26.08.2023, accepted: 01.09.2023

Abstract: Relevance. Eastern Donbass is a territory in the western part of the Rostov region, where all environmental components, but especially river systems were subjected to heavy technogenic impact for many decades in the process of developing coal deposits and the subsequent liquidation of unprofitable mines. As it is known, the most important component of the river systems river sediments, which carry information about the pollution degree of the aquatic environment, the ecological state of entire catchment areas, the sedimentation conditions, the nature and direction of post-sedimentation processes, primarily diagenetic ones. **Aim.** Investigation of authigenic iron minerals in river sediments of the Eastern Donbass, assessment of the technogenic factor effect on diagenetic mineral formation. **Methods.** The study of the authigenic iron minerals assemblage have carried out using electron probe methods on a scanning electron microscope VEGA II LMU with an energy dispersive microanalysis system. **Results.** Authigenic iron minerals are represented in river sediments by iron hydroxides (ferrihydrite) and oxides (magnetite), and, less frequently, sulfides (pyrite) and carbonates (siderite). They are formed in essentially pelitic silts enriched in organic matter of modern origin, and these minerals are members of the same mineralogical series. The observed authigenic iron minerals assemblage is produced under the combined influence of natural and anthropogenic factors. Among the latter technogenic mine waters play an important role as the main source of iron, sulfates and other components in river sediments. The formation of authigenic iron minerals occurs under unstable physicochemical conditions, which is typical for the early stage of diagenesis. This is evidenced by the presence of authigenic minerals (iron oxides and hydroxides along with sulfides and ferruginous carbonates) in mineral assemblage, X-ray amorphous state of mineral masses, the presence of pseudomorphs, the absence of a clearly defined crystal structure indicating the incompleteness of mineral formation processes in river sediments. It is emphasized that the magnetite formation from iron hydroxides is most preferable from the energetic point of view at the early stage of diagenesis of the river sediments studied. It is the “magnetite reaction” that starts earlier, proceeds faster and requires less organic matter than the “siderite” and even more so “pyrite” reaction.

Keywords: river sediments, Eastern Donbass, coal mining industry, authigenic mineral formation, technogenic mine waters.

Acknowledgments: The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation No. 22-27-00305.

For citation: Zakrutkin V.E., Reshetnyak V.N., Gibkov E.V., Sklyarenko G.Yu. Authigenic Iron Minerals in River Sediments of the Eastern Donbass. *Geologiya i Geofizika Yuga Rossii = Geology and Geophysics of Russian South.* (in Russ.). 2023. 13(3): 101-121. DOI: 10.46698/VNC.2023.95.74.008.

Введение

Восточный Донбасс – территория на западе Ростовской области, где на протяжении многих десятков лет в процессе разработки угольных месторождений и последующей ликвидации нерентабельных шахт мощному техногенному воздействию

подвергались все компоненты окружающей среды, но особенно речные системы. Важнейшей составляющей последних являются, как известно, донные отложения, которые несут информацию не только о степени загрязнения водной среды, но и об экологическом состоянии обширных водосборных площадей.

Геохимические особенности донных отложений Восточного Донбасса изучены довольно обстоятельно [Закруткин и др., 2016, 2022]. Гораздо меньше внимания уделялось исследованию их минерального состава, в первую очередь аутигенному комплексу минералов. В составе этого комплекса, как известно, особое место занимают минералы железа, которые, благодаря своему разнообразию, являются важным источником информации об условиях седиментации, характере и направленности постседиментационных, в первую очередь диагенетических процессов.

Исследованиям диагенетических процессов в современных осадках морей и океанов посвящена огромная литература. Что касается континентальных водоемов и особенно речных систем, то степень их изученности в таком плане несопоставимо ниже. Поэтому целью настоящей работы является попытка в определенной мере восполнить этот пробел, акцентировав внимание на роли техногенного фактора в диагенетическом минералообразовании.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлись донные отложения рек бассейнов Северского Донца (Большая Каменка, Малая Каменка, Лихая, Кундрючья и Большая Гнилуша) и Тузлова (Большой Несветай, Малый Несветай, Аюта, Атюхта и Тузлов) в пределах Ростовской области. Все реки, кроме Кундрючья, Лихой и Тузлова, относятся к категории малых.

Донные отложения изученных рек с точки зрения гранулометрического состава представляют собой илы пелитовой, алевропелитовой и песчаной размерности частиц, а также смешанные слабосортированные осадки (хлидолиты). В донных осадках исследуемых рек в большинстве случаев доминирует пелитовая фракция.

В составе тяжелой фракции преобладают ильменит, магнетит и гидроокислы железа. В отдельных случаях значительная доля тяжелой фракции приходится на аутигенный пирит. В меньших количествах встречаются карбонаты, представленные сидеритом и кальцитом.

Опробование донных отложений, как правило, осуществлялось в верховьях, среднем течении и устьевых участках рек согласно нормативным документам (ГОСТ 17.1.5.01-80, 2002; ГОСТ Р 51232-98, 1999) с использованием дночерпателя Ван-Вина. В связи с гранулометрической неоднородностью аллювия каждую пробу составляли из нескольких (обычно 3–5) частных проб, охватывающих всю ширину русла. Сеть наблюдательных створов равномерно охватывает исследуемый район, что позволяет выявить особенности диагенетического минералообразования в речных осадках в условиях различного по силе техногенного воздействия.

Гранулометрический состав определялся ситовым, пипеточным и комбинированными методами. Определение минерального состава частиц песчано-алевритовой размерности осуществлялось под бинокулярным микроскопом после отмучивания осадка и обработки иммерсионными препаратами с последующим делением на магнитную, электромагнитную и немагнитную фракции.

Изучение ассоциации аутигенных микроминералов выполнено методами электронно-зондовых исследований. Изучались образцы илов, нанесенные на предметные стекла в виде суспензии. Измерения выполнены в «Центре исследований ми-

нерального сырья и состояния окружающей среды» Южного федерального университета на растровом электронном микроскопе *VEGA II LMU* (фирмы *Tescan*) с системой энергодисперсионного микроанализа *INCA ENERGY 450/XT*. Поверхность образцов напылялась углеродом. Элементный состав минеральных фаз приведен в виде энергетических спектров (*EDX*), поскольку загрязнённость поверхности пелитовыми микрочастицами, наличие сростаний и неровность поверхности исключают проведение количественного микроанализа (аналитик – Ю.В. Попов).

Результаты работы и их обсуждение

Аутигенные минералы железа сконцентрированы преимущественно в тяжелой фракции. Исключением являются гидроокислы железа, которые в значительных количествах присутствуют также в пелитовой и в песчано-алевритовой составляющих. В таблице 1 приведены данные о минеральном составе донных отложений в створах, где содержание аутигенных минералов железа в тяжелой фракции в сумме превышает 50%. Здесь же для сравнения представлена аналогичная информация по условно фоновым створам (среднее по 5 створам), в которых суммарное количество этих минералов менее 10%. Как видно из табличных данных, аутигенные минералы железа образуются, за редким исключением (створы 4.2 и 7.2), в существенно пелитовых илах, в отличие от условно фоновых створов, где в осадках преобладает более крупнозернистый материал. Это подтверждается и значениями петрохимического коэффициента «А», отражающего степень гранулометрической дифференциации вещества в процессе осадконакопления. Кроме того, аллювий с аутигенными минералами железа содержит в большем количестве современное органическое вещество и карбонатные минералы (в основном кальцит), что согласуется с величинами органо-кремниевого модуля (ППП/SiO₂).

Среди изученных аутигенных минералов доминируют гидроксиды и оксиды (магнетит) железа, в то время как сульфиды (пирит, марказит) и карбонаты железа (сидерит) занимают резко подчиненное положение. Показательно, что речные отложения бассейна Тузлова почти вдвое превосходят соответствующие образования бассейна Северского Донца по суммарному количеству аутигенных минералов железа (в расчете на осадок в целом). Это вполне объяснимо, если учесть, что в первом из названных бассейнов нагрузка высокоминерализованных, обогащенных железом техногенных шахтных вод на речные системы значительно выше, чем во втором [Гавришин и др., 2018; Закруткин и др., 2016].

Ниже приведена характеристика форм нахождения аутигенных минералов железа в речных отложениях Восточного Донбасса, а также условий их образования на ранних этапах диагенеза.

Гидроокислы железа. Основным источником железа в донных отложениях Восточного Донбасса являются техногенные шахтные воды, с которыми, как показывают несложные расчеты, в речную сеть ежегодно поступает около 800 тонн данного металла.

В речных водах железо мигрирует в виде собственной гидроокиси в составе тонкодисперсной взвеси глинистых минералов и различного рода органических соединений, поэтому основной причиной изменчивости его концентраций в донных отложениях является механическая дифференциация. Её результатом является приуроченность гидроокислов железа к существенно пелитовым осадкам. Вместе с тем, следует иметь в виду, что прямой зависимости между гидроокислами железа и глинистым веществом быть не может, поскольку и те, и другие поступают в речную сеть из разных источников.

Таблица 1/ Table 1

Минералогический состав и петрохимические показатели речных осадков /
Mineralogical composition and petrochemical parameters of river sediments

Река / River	Номер створа / Sampling point number	Тип осадка / Sediment type	Осадкообразующие терригенные минералы / Sedimentary terrigenous minerals					Акцессорные минералы / Accessory minerals	Кальцит / Calcite	Органическое вещество / Organic matter	Аутигенные минералы** / Authigenic minerals					Сумма / Total	A = (SiO ₂ + Na ₂ O + K ₂ O)/Al ₂ O ₃	mm/SiO ₂ / LOI/ SiO ₂
			Глинистые / Pelitic	Кварц / Quartz	Полевые шпаты / Feldspar	Обломки осадочных пород и угля / Clasts of sedimentary rocks and coal	Аксессорные минералы / Accessory minerals				Магнетит / Magnetite	Пирит, марказит / Pyrite, marcasite	Сидерит / Siderite	Сумма / Total	Гидроокислы железа / Iron hydroxides			
Бассейн реки Северский Донец / Seversky Donets River basin																		
Большая Каменка / Bolshaya Kamenka	15.1	Ил песчано-алеврито-пелитовый (П 69%, ПА 31%) Sandy-silty-pelitic alluvium (P 69%, SS 31%)	44	25	2	11	0,2	4	10	$\frac{1,3}{25,8}$	$\frac{0,7}{54,0}$	$\frac{<0,1}{<0,1}$	$\frac{<0,1}{1,3}$	$\frac{2,0}{81,1}$	99	4,4	0,2	
	15.2	Ил алеврито-пелитовый (П 87%, ПА 13%) Silty-pelitic alluvium (P 87%, SS 13%)	58	10	<0,1	9	<0,1	3	16	$\frac{1,2}{39,2}$	$\frac{0,1}{30,0}$	$\frac{<0,1}{5,0}$	$\frac{<0,1}{2,1}$	$\frac{1,3}{76,3}$	98	4,7	0,3	
Малая Каменка / Malaya Kamenka	17.1	Ил песчано-алеврито-пелитовый (П 61%, ПА 39%) Sandy-silty-pelitic alluvium (P 61%, SS 39%)	45	18	2	21	0,1	4	6	$\frac{0,9}{60,1}$	$\frac{0,1}{23,0}$	$\frac{<0,1}{<0,1}$	$\frac{<0,1}{4,6}$	$\frac{1,0}{87,7}$	98	4,5	0,2	
	17.2	Ил пелито-песчано-алевритовый (ПА 67%, П 33%) Pelitic-sandy-silty alluvium (SS 67%, P 33%)	22	34	3	25	0,1	4	9	1,2	0,1	<0,1	<0,1	1,3	98	7,2	0,2	
Лихая / Likhaya	18.1	Ил песчано-алеврито-пелитовый (П 66%, ПА 34%) Sandy-silty-pelitic alluvium (P 66%, SS 34%)	34	15	2	17	0,1	21	8	$\frac{1,2}{46,7}$	$\frac{0,1}{18,0}$	$\frac{<0,1}{<0,1}$	$\frac{<0,1}{5,7}$	$\frac{1,3}{70,5}$	98	6,2	0,3	

2.2.	Ил песчано-алевритово-пелитовый (П 55%, ПА 45%) Sandy-silty-pelitic alluvium (P 55%, SS 45%)	41	30	2	16	0,2	2	5	1,9 55,8	<0,1 0,1	<0,1 <0,1	<0,1 <0,1	1,9 55,9	99	5,2	0,1
4.2.	Ил пелито-алевритово-песчаный (ПА 86%, П 14%) Pelitic-silty-sandy alluvium (SS 86%, P 14%)	7	47	3	19	0,1	5	11	3,3 21,7	0,2 35,0	<0,1 0,8	0,1 11,7	3,6 69,2	98	19,8	0,1
6.2.	Ил алевритово-пелитовый (П 89%, ПА 11%) Silty-pelitic alluvium (P 89%, SS 11%)	55	8	<0,1	4	<0,1	9	20	1,8 22,1	<0,1 33,0	<0,1 <0,1	<0,1 2,0	1,8 57,1	98	5,3	0,3
7.2.	Ил алевритово-песчаный (ПА 96%, П 4%) Silty-sandy alluvium (SS 96%, P 4%)	3	36	3	48	0,4	1	4	3,2 18,6	1,3 60,1	<0,1 <0,1	<0,1 0,4	4,5 79,0	99	10,3	0,3
12.2.	Ил пелитовый (П 91%, ПА 9%) Pelitic alluvium (P 91%, SS 9%)	47	9	<0,1	2	<0,1	15	24	0,9 3,0	<0,1 5,0	<0,1 52,5	<0,1 2,3	1,0 62,8	98	3,9	0,3
Среднее по бассейну / Basin average	Ил песчано-алевритово-пелитовый (П 57%, ПА 43%) Sandy-silty-pelitic alluvium (P 57%, SS 43%)	36	23	2	16	0,1	7	12	2,0 27,5	0,3 27,7	<0,1 8,9	<0,1 3,4	2,3 67,4	98	8,1	0,2

Среднее по двум бассейнам/ Average for two basins	Ил песчано-алевритово-пелитовый (П 65 %, ПА 35 %) Sandy-silty-pelitic alluvium (P 65%, SS 35%)	43	19	2	13	0,1	8	12	1,4 34,0	0,3 34,4	≤0,1 4,6	≤0,1 3,5	1,7 76,5	99	6,1	0,3
Среднее по фоновым створам /	Ил пелито-песчано-алевритовый (ПА 66%, П 34%) Pelitic-sandy-silty alluvium (SS 66%, P 34%)	15	54	4	14	0,2	1	9	≤0,1 2,8	≤0,1 0,3	≤0,1 <0,1	≤0,1 0,5	≤0,1 3,6	98	26,7	0,1
Average for background sampling points																

* - аллотигенные акцессорные минералы: ильменит, рутил, циркон, кианит, ставролит, турмалин, гранат; / allothigenic accessory minerals: ilmenite, rutile, zircon, kyanite, staurolite, tourmaline, garnet;
 ** - в числителе – содержание минералов в % от массы валовой пробы, в знаменателе – в % от выхода тяжелой фракции / in the numerator – the content of minerals in % of the mass of the gross sample, in the denominator – those in % of the mass of heavy fraction.

Оказавшись в осадке, водные оксиды железа первоначально образуют рентгеноаморфные агрегаты ферригидрита в виде налетов, пленок и волокнистых форм (рис. 1а). При дальнейшей дегидратации и понижении редокс-потенциала ферригидрит, как известно, переходит в гидрогетит, гётит, гематит и далее в магнетит. Однако, важно отметить, что все перечисленные минералы, за исключением магнетита, в изучаемых осадках нами не обнаружены. Поэтому вполне вероятно, что формирование магнетита за счет гидроокислов железа осуществлялось в основном напрямую, минуя промежуточные стадии. А это, в свою очередь, говорит о высокой скорости диагенетического минералообразования в неравновесных условиях.

Магнетит. Помимо горных пород эндогенного происхождения, аутигенный магнетит встречается в осадочных образованиях различного возраста, в современных морских и озерных осадках [Астахова, 2007; Георгиевский и др., 2005; Косарева и др., 2014; Курчатова, Рогов, 2018; Рейхард и др., 2015; Bakhmutov, Palliachenko, 2014; Semenov et al., 2017; Bauer et al., 2020; Channell et al., 2013; Dinarès-Turell et al., 2003; Lin et al., 2020; Roberts et al., 2012], а также в почвах [Алексеев и др., 2020; Водяницкий, 2013; Горохова и др., 2017]. Что же касается речных отложений, то сведения о новообразованиях данного минерала можно встретить лишь в единичных публикациях [Нуреев и др., 2022; Опекунов и др., 2021].

В речных отложениях Восточного Донбасса магнетит встречается в виде хорошо сохранившихся, незамещённых кристаллов размером 3–4 мкм, либо их агрегатов (рис. 1b). Кроме того, присутствуют агрегаты более мелких зерен магнетита, сцементированные глинистыми частицами (рис. 1c). Основная форма выделения минерала октаэдрическая (рис. 1d), реже – ромбододекаэдрическая (рис. 1e). Наряду с характерными октаэдрическими, ромбододекаэдрическими кристаллами магнетита, редко наблюдаются шестигранно-таблитчатые формы, свойственные гематиту. Они установлены в магнитной фракции донных осадков и отсутствуют – в электромагнитной, что предварительно позволяет отнести их к мушкетовиту – продукту замещения гематита магнетитом. Кристаллы мушкетовита обычно крупные, ступенчатого строения (рис. 1f), что свидетельствует о быстром их росте при высоких значениях пересыщения кристаллизационного раствора. Примечательно, что совместно с хорошо выраженными кристаллами магнетита встречаются сложные по форме ячеистые образования, у которых только намечаются октаэдрические контуры (рис. 1g). Они обнаружены и в древних отложениях [Георгиевский и др., 2005], а весь их облик свидетельствует о незаконченности процесса формирования кристаллов. Присутствие в осадках ярко выраженных разноразмерных, неодинаковых по форме выделений магнетита говорит о нестабильных во времени физико-химических условиях кристаллообразования и неоднородном составе кристаллообразующей среды, что типично для ранних этапов стадии диагенеза. О росте кристаллов в меняющихся условиях при значительном пересыщении раствора говорит и грубая комбинационная штриховка, которую можно встретить на гранях некоторых крупных кристаллов магнетита (рис. 1h).

Известно, что в донных осадках аутигенный магнетит образуется как биогенным, так и абиогенным путем. В свою очередь биогенный магнетит может быть биологически контролируемым и биологически индуцированным (стимулированным). В первом случае речь идёт о магнетите, который располагается внутриклеточно и образуется с прямым участием магнетотактических бактерий, которые полностью контролируют все этапы зарождения и роста минерала [Астафьева, 2021].

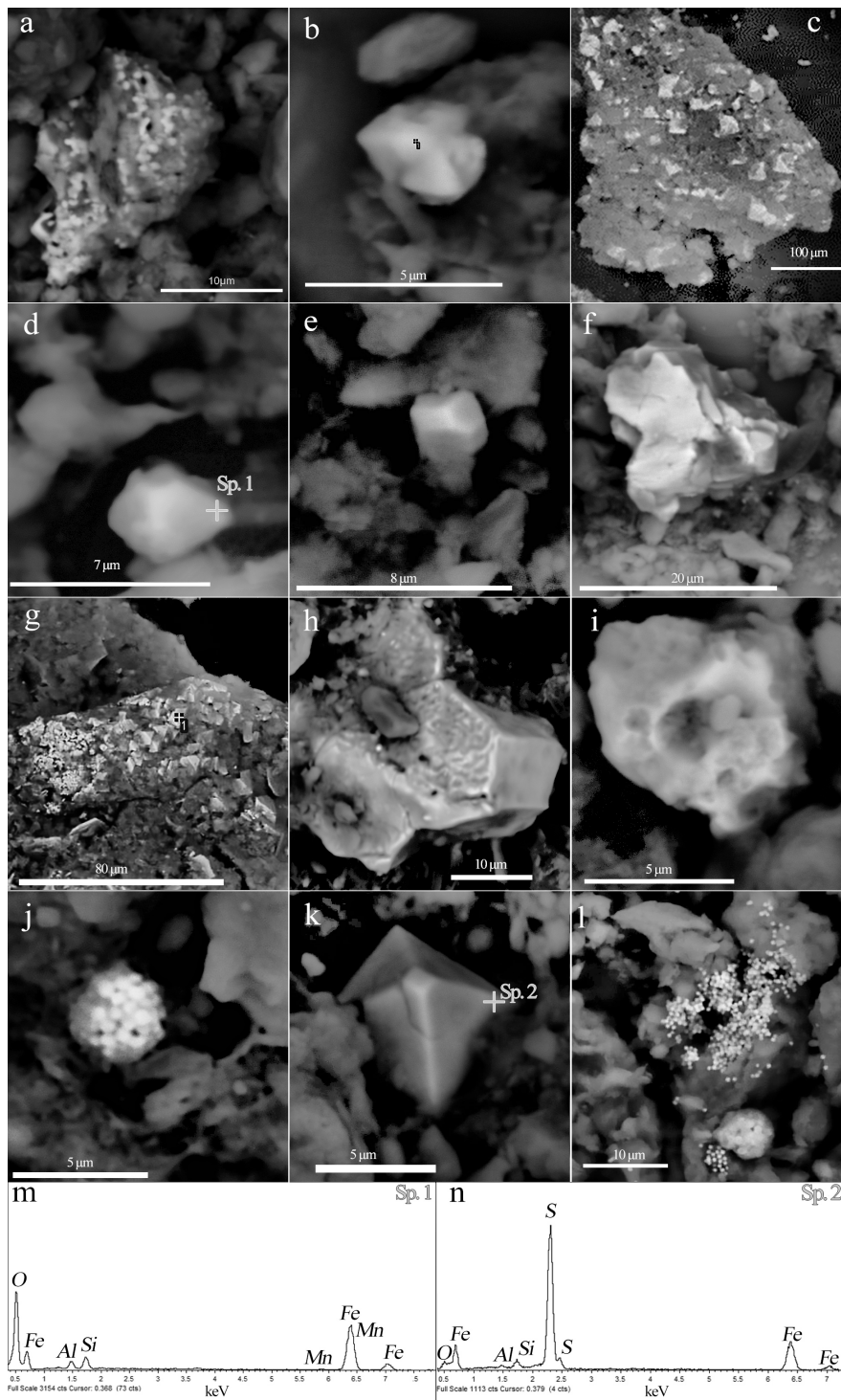


Рис. 1. Формы выделений гидроокислов железа, магнетита и пирита в речных осадках: (a) агрегат глинистого вещества, покрытый пленками водных оксидов железа; (b) агрегат кристаллов магнетита; (c) мелкие зерна магнетита, сцементированные глинистыми частицами; (d) октаэдрический кристалл магнетита; (e) ромбододаэдрический кристалл магнетита; (f) кристалл мушкетовита ступенчатого строения; (g) агрегаты кристаллов магнетита, в левой части – ячеистые образования с намечающимися октаэдрическими формами; (h) кристалл магнетита с грубой комбинационной штриховкой на поперечной грани; (i) коллоидный агрегат гидротроилита; (j) фрамбоид пирита; (k) октаэдрический кристалл пирита; (l) фрамбоид пирита и россыпь мелких кристаллов пирита; (m) спектр октаэдрического кристалла магнетита 3d; (n) спектр октаэдрического кристалла пирита 3k /

Fig. 1. Forms of iron hydroxides, magnetite, and pyrite segregation in river sediments: (a) an aggregate of clay material covered with films of iron hydroxides; (b) an aggregate of magnetite crystals; (c) fine grains of magnetite cemented with clay; (d) an octahedral magnetite crystal; (e) a rhombic dodecahedral magnetite crystal; (f) stepped musketovite crystal; (g) aggregates of magnetite crystals, on the left side – cellular formations with emerging octahedral shapes; (h) magnetite crystal with rough combinational hatching on the transverse plane; (i) colloform hydrotroilite aggregate; (j) framboidal pyrite; (k) an octahedral pyrite crystal; (l) framboidal pyrite and placer of fine pyrite crystals; (m) spectrum of an octahedral magnetite crystal 3d; (n) spectrum of an octahedral pyrite crystal 3k

Морфологически он кристаллизуется в виде гексагональных призм, кубических кристаллов и образований каплевидной формы. В современных осадках магнетит встречается редко, в отличие от биологически индуцированного магнетита, в образовании которого принимают участие диссимиляционные железоредуцирующие бактерии, способные преобразовывать аморфную гидроокись железа в магнетит путем микробного восстановления трехвалентного железа. Формируется он внеклеточно, а его кристаллы имеют типичную для абиогенного магнетита октаэдрическую форму. Важно подчеркнуть, что как для абиогенного, так и бактериального магнетита (прямого и индуцированного) требуется присутствие в растворе свободного кислорода [Астафьева, 2021; Byrne et al., 2015]. Оптимальное его количество для образования биогенных форм составляет около 1 кПа. При содержании же кислорода менее 0,5 кПа магнетит не образуется.

Непременным условием образования аутигенного магнетита является присутствие в осадке избытка аморфной гидроокиси железа [Piepenbrock et al., 2011], поскольку при ее недостатке, как показали опыты Д.Г. Заварзиной [Заварзина, 2004], единственной восстановленной фазой Fe^{3+} является сидерит. Логично предположить, что обстановка, благоприятная для формирования в изучаемых донных отложениях главным образом магнетита, создается благодаря постоянному притоку значительных количеств гидроокислов железа.

Таким образом, образование магнетита в донных отложениях Восточного Донбасса осуществляется в открытых условиях при доступе в систему свободного кислорода из придонных слоев речной воды, а также гидроокислов железа из техногенных источников. Присутствие в осадках магнетита в основном в виде характерных для него октаэдрических кристаллов не противоречит гипотезе о его абиогенном и биологически индуцированном происхождении.

Пирит и марказит. Как отмечено выше, в речных отложениях Восточного Донбасса распространенность сульфидов железа невелика. В относительно существенных количествах они были обнаружены лишь в единичных створах двух рек – Лихая и Тузлов, где их содержания в тяжелой фракции составили соответственно 14 и 52%. Среди аутигенных сульфидов наиболее распространенным и устойчивым является пирит. Значительно реже встречается марказит. Кроме этих минералов в донных осадках присутствует гидротроилит – рентгеноаморфный коллоидальный водный моносольфид железа ($FeS \cdot nH_2O$), представляющий начальную стадию выпадения сульфидных минералов. Отмечается он в виде налетов, пятен, колломорфных агрегатов, мелких вкраплений (рис. 1i).

В донных отложениях Восточного Донбасса пирит представлен главным образом фрамбоидальными формами – сферическими агрегатами с плотной упаковкой однородных микрокристаллов (рис. 1j). Некоторые фрамбоиды могут иметь внутри свободную полость. Размер фрамбоидов варьирует в пределах 5–10 мкм, а величина слагающих его микрокристаллов пирита не превышает 0,5 мкм. Помимо

фрамбоидов встречаются одиночные хорошо ограненные октаэдрические кристаллы (рис. 1*k*), а также россыпи микрокристаллов (рис. 1*l*), которые отражают последовательность формирования фрамбоидального пирита от зарождения свободных индивидов до сфероидов и глобул. Подобная последовательность отмечается также в озерных отложениях Южного Урала [Масленникова и др., 2012] и, по мнению Ю.Н. Нерадовского [Нерадовский и др., 2009], является типичной для раннедиагнетического пирита.

Несколько слов о марказите. Превращение гидроокиси железа в пирит, либо марказит зависит от величины рН иловых вод. Для пирита, в частности, необходима слабощелочная реакция среды, а для марказита – нейтральная, либо кислая, что подтверждается результатами экспериментальных исследований. Последние, в частности показали, что марказит является доминирующим продуктом, образующимся в кислых растворах, в которых он имеет более высокие темпы роста, чем пирит [Schoonen, Barnes, 1991]. Однако, речные воды Восточного Донбасса вне зависимости от гидрологического сезона имеют, как правило, слабощелочную реакцию [Закруткин и др., 2016]. Поэтому условия, благоприятные для формирования марказита возникают в донных отложениях скорее всего лишь на строго локальных участках, вероятно, в местах непосредственного влияния кислых шахтных вод. Вместе с тем, необходимо иметь в виду, что марказит метастабилен по отношению к пириту и со временем превращается в пирит, поэтому в виде самостоятельных выделений он практически не встречается в исследуемых отложениях. Изредка его можно обнаружить совместно с пиритом в виде смешанных форм, с признаками незавершённого фазового перехода марказита в пирит.

Поскольку появление заметных количеств пирита зафиксировано лишь в единичных створах, то следует предположить, что его образование обусловлено дефицитом в осадках не железа, а сульфатной серы, которая выступает акцептором электронов в микробиологических процессах сульфатредукции, что согласуется с мнением и других авторов [Толстобров и др., 2011]. В самом деле, речные воды, как известно, содержат сульфат-ионов в 300 раз меньше, чем морские. Из-за их дефицита редукция сульфатов слабая, соответственно концентрация H_2S в поровых растворах донных осадков незначительная. Именно этим обстоятельством можно объяснить фрагментарное распространение сульфидов железа в речных отложениях Восточного Донбасса. Однако, на участках водотоков, подверженных сильному антропогенному загрязнению, интенсивность бактериального восстановления сульфатов, как отмечается в ряде работ [Романкевич, Ветров, 2001; Сапожников, Соколова, 1994], может возрасти вплоть до появления в водной среде существенных количеств свободного сероводорода, необходимого для образования сульфидов железа. В нашем случае ярким примером, подтверждающим эту точку зрения, является створ 12.2 реки Тузлов, где уровень загрязненности воды, установленный по величине УКИЗВ (7,05 – «экстремально грязная»), равно как и содержание в ней сульфатов (2208 мг/дм³) одни из самых высоких в Восточном Донбассе. Именно здесь в донных отложениях, как отмечено выше, установлены наибольшие количества аутигенного пирита.

Сидерит. Сидерит в донных отложениях, как и пирит, встречается в небольших количествах. Обычные его содержания в тяжелой фракции составляют 1–5% и лишь в двух створах рек Лихая и Малый Несветай обнаружены более существенные количества минерала (соответственно 14 и 12 %). При этом максимальные из

приведенных значений установлены в преимущественно пелитовых илах, где наряду с глинистыми минералами в значительных количествах (17%) присутствует органическое вещество современного происхождения (табл. 1). Из других аутигенных минералов железа совместно с сидеритом в донных осадках обнаружены гидроксиды железа и магнетит. В то же время в определенной степени запрещенным, как это видно из данных таблицы 1, можно считать парагенезис сидерита и пирита, что, как будет показано ниже, связано с различными условиями их формирования.

В изученных донных осадках сидерит присутствует в виде преимущественно совместных с кальцитом агрегатов кристаллов размером 20–30 мкм.

Помимо сидерита, как самостоятельного минерала, в донных отложениях нередко встречаются железосодержащий кальцит (феррокальцит) и кальцийсодержащий сидерит (сидеритоп). Морфологически они схожи с сидеритом и отличаются от него по химическому составу.

На характер карбонатного минералообразования в стадию диагенеза в значительной степени влияет концентрация растворенного сульфат-иона в поровых растворах донных осадков [Логвина, 2008]. Что касается сидерита, то его осаждение возможно только при крайне низком содержании сульфат-иона или полном его отсутствии, когда восстановительные реакции в осадке осуществляются не по сероводородному, а по так называемому глеевому типу. Этому способствует обилие органического вещества растительного происхождения, захороненного вместе с гидроокислами железа в существенно глинистых илах. Разложение органического вещества (как аэробное, так и анаэробное), как известно, сопровождается увеличением концентрации углекислоты в поровом растворе, что способствует переводу восстановленного двухвалентного железа в подвижную форму (в растворимом бикарбонате). Отток же углекислого газа из осадка в речную воду и соответствующее увеличение рН поровых вод, обеспечивают осаждение сидерита и других железосодержащих минералов.

Таким образом, антагонизм между пиритом и сидеритом обусловлен в нашем случае различной окислительно-восстановительной обстановкой, необходимой для их образования: глеевой для сидерита и других железосодержащих карбонатов, сероводородной – для пирита и марказита, хотя известно, что в морских осадках сидерит и пирит часто сосуществуют, но формируются они несинхронно, а на разных этапах стадии диагенеза.

Выводы

1. Среди изученных аутигенных минералов доминируют гидроксиды и оксиды (магнетит) железа, в то время как сульфиды (пирит, марказит) и карбонаты железа (сидерит) занимают резко подчиненное положение. Аутигенные минералы железа образуются в существенно пелитовых илах, обогащенных современным органическим веществом, что подтверждается соответствующими петрохимическими модулями. Они являются членами одного минералогического ряда, в пределах которого связаны между собой через изменения окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных условий среды, деятельности сульфатредуцирующих бактерий.

2. Наблюдаемая ассоциация аутигенных минералов железа формируется при совокупном влиянии природных и антропогенных факторов. Среди последних важную роль играют техногенные шахтные воды – основной источник железа, сульфатов и других компонентов в речных отложениях Восточного Донбасса.

3. Формирование аутигенных минералов железа происходит в нестабильных физико-химических условиях, что характерно для раннего этапа диагенеза. Об этом свидетельствуют:

- присутствие в ассоциации аутигенных минералов наряду с оксидами и гидроксидами железа сульфидов и железосодержащих карбонатов;
- наличие наряду с монокристаллами магнетита и пирита их поликристаллических образований, свидетельствующих соответственно об очень высокой (неравновесные условия) и сравнительно низкой (равновесные условия) скоростях кристаллизации;
- рентгеноаморфное состояние минеральных масс, псевдоморфозы, отсутствие четко выраженной структуры кристаллов, свидетельствующее о незавершённости процессов минералообразования в донных осадках.

4. На раннем этапе диагенеза изученных донных осадков наиболее предпочтительным с энергетической точки зрения является формирование из гидроксидов железа магнетита. Именно «магнетитовая реакция» начинается раньше, протекает быстрее и с меньшими затратами органического вещества – мощного источника энергии восстановительного процесса, чем «сидеритовая» и тем более «пиритовая».

Литература

1. Алексеев А.О., Митенко Г.В., Шарый П.А. Количественные оценки палеоэкологических изменений в позднем голоцене на юге Восточно-европейской равнины на основе магнитных свойств почв. // Почвоведение. – 2020. – №12. – С. 1425–1435.
2. Астафьева М.М. Железистые кварциты (джеспилиты) раннего докембрия. // В кн.: Бактериальная палеонтология. Российская академия наук: Палеонтологический институт имени А.А. Борисяка; Институт микробиологии имени С.Н. Виноградского, ФИЦ Биотехнологии; Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН. / Под ред. А.Ю. Розанова. – М.: РАН, 2021. – 124 с. – С. 87–100.
3. Астахова Н.В. Аутогенные образования в позднекайнозойских отложениях окраинных морей Востока Азии. – Владивосток: Дальнаука, 2007. – 244 с.
4. Водяницкий Ю.Н. Биогеохимическая роль магнетита в городских почвах (обзор литературы). // Почвоведение. – 2013. – №3. – С. 350.
5. Гавришин А.И., Борисова В.Е., Торопова Е.С. Распределение химического состава шахтных вод на территории Восточного Донбасса // Геология и геофизика Юга России. – 2018. – №2. – С. 5–15. DOI: 10.23671/VNC.2018.2.13923
6. Георгиевский А.Ф., Бугина В.М., Дьяконов В.В., Марков В.Е. Меловые магнетиты горного Крыма – пример древнего микробиального рудонакопления. // Вестник РУДН, серия Инженерные исследования. – 2005. – №1(11). – С. 140–146.
7. Горохова С. М., Разинский М. В., Васильев А. А. Минералогические и химические особенности магнитной фазы почв южной тайги Пермского края. // Пермский аграрный вестник. Общая биология. – 2017. – №4(20). – С. 6–14.
8. Заварзина Д.Г. Образование магнетита и сидерита термофильными железоредуцирующими бактериями. // Палеонтологический журнал. – 2004. – №6. – С. 3–8.
9. Закруткин В.Е., Гибков Е.В., Решетняк В.Н. Химический состав и некоторые особенности минералообразования в донных отложениях рек бассейна Северского Донца (в пределах Ростовской области). // Геология и геофизика Юга России. – 2022. – Т. 12. №1. – С. 19–34. DOI: 10.46698/VNC.2022.20.40.002
10. Закруткин В.Е., Скляренко Г.Ю., Бакаева Е.Н., Решетняк О.С., Гибков Е.В., Фоменко Н.Е. Поверхностные и подземные воды в пределах техногенно нарушенных геосистем

Восточного Донбасса: формирование химического состава и оценка качества: монография. – Ростов н/Дону: Издательство Южного федерального университета, 2016. – 172 с.

11. Косарева Л.Р., Нургалиев Д.К., Фаттахов А.В., Кузина Д.М., Крылов П.С. Предварительные данные о магнитных свойствах осадков озера Балхаш (Казахстан). // Ученые записки Казанского университета. Естественные науки. – 2014. – Т. 156. Кн. 1. – С. 137–147.

12. Курчатова А.Н., Рогов В.В. Формирование геохимических аномалий при миграции углеводородов в криолитозоне Западной Сибири. // Лёд и снег. – 2018. – Т. 58. №2. – С. 199–212.

13. Лихачев А.П. Условия образования магнетита и его рудных скоплений. // Отечественная геология. – 2017. – №4. – С. 44–53.

14. Масленникова А.В., Блинов И.А., Удачин В.Н. Фрамбоидальный пирит в донных отложениях озер Южного Урала. // Материалы IV Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», 15–18 октября 2012 г. – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии им. академика А. Н. Заварицкого, 2012. – №4. – С. 188–190.

15. Нерадовский Ю.Н., Даувальтер В.А., Савченко Е.Э. Генезис фрамбоидального пирита в современных осадках озер (Кольский полуостров). // Записки ВМО. – 2009. – №6. – С. 50–56.

16. Нуреев Р.Р., Пашкевич М.А., Харько П.А. Оценка воздействия отходов обогащения медных руд на поверхностные и подземные воды. // Геология и геофизика Юга России. – 2022. – Т.12. №4. – С. 169–179. DOI: 10.46698/VNC.2022.37.95.013

17. Опекунов, А.Ю., Янсон, С.Ю., Опекунова, М.Г., Кукушкин, С.Ю. Минеральные фазы металлов в техногенных осадках рек Санкт-Петербурга при экстремальном загрязнении. // Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле. – 2021. – Т. 66. Вып. 2. – С. 267–288.

18. Рейхард Л.Е., Новигатский А.Н., Алексеева Т.Н., Дара О.М., Коченкова А.И., Маторина Н.С. Диагенетическое минералообразование в современных донных осадках Белого моря. // XII Съезд Российского минералогического общества «Минералогия во всем пространстве сего слова» (сборник конференции). Горный университет, г. Санкт-Петербург, октябрь, 2015. – С. 52–55.

19. Романкевич Е.А., Ветров А.А. Цикл углерода в арктических морях России. – М.: Наука, 2001. – 302 с.

20. Сапожников В.В., Соколова С.А. Распределение загрязняющих веществ в воде и донных осадках Белого моря. // Комплексные исследования экосистемы Белого моря. / Под ред. Сапожникова В.В. – М.: ВНИРО, 1994. – С. 104–108.

21. Толстобров Д.С., Колька В.В., Корсакова О.П. Рудные минералы в различных фазах донных отложений озёрных котловин на побережье Белого моря. // Успехи современного естествознания. – 2011. – №7. – С. 55–59.

22. Bakhmutov V.G., Poliachenko I.B. New paleomagnetic data on the Silurian and Devonian sedimentary rocks from Podolia, SW Ukraine, and kinematics of the East European platform in the Middle Paleozoic. // *Geodynamics & Tectonophysics*. – 2014. – Vol. 5. Iss. 4. – pp. 1045–1058. DOI: 10.5800/GT-2014-5-4-0167

23. Bauer K.W., Byrne J.M., Kenward P.A., Simister R.L., Michiels C.C., Friese A., Vuillemin A., Henny C., Nomosatryo S., Kallmeyer J., Kappler A., Smit M.A., Francois R., & Crowe S.A. Magnetite biomineralization in ferruginous waters and early Earth evolution. // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2020. – Vol. 549. – p. 116495. DOI:10.31223/osf.io/prhuz

24. Byrne J.M. Klueglein N., Pearce C., Rosso K.M., Appel E., Kappler A. Redox cycling of Fe (II) and Fe (III) in magnetite by Fe-metabolizing bacteria. // *Science*. – 2015. – Vol. 347. – No.6229. – pp. 1473–1476.

25. Channell J.E., Hodell D.A., Margari V., Skinner L.C., Tzedakis P.C., Kesler M.S. Biogenic magnetite, detrital hematite, and relative paleointensity in Quaternary sediments from

the Southwest Iberian Margin. // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2013. – Vol. 376. – pp. 99-109.

26. Dinarès-Turell J., Hoogakker B.A.A., Roberts A.P., Rohling E.J., Sagnotti L. Quaternary climatic control of biogenic magnetite production and eolian dust input in cores from the Mediterranean Sea. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2003. – Vol. 190. – pp. 195–209.

27. Lin Z., Sun X., Roberts A. P., Strauss H., Lu Y., Yang X., Gong J., Li G., Brunner B., Peckmann J. A novel authigenic magnetite source for sedimentary magnetization. // *Geology*. – 2020. – Vol. 49(4). – pp. 360-365, DOI: 10.1130/G48069.1

28. Roberts A.P., Chang L., Heslop D., Florindo F., & Larrasoaña J.C. Searching for single domain magnetite in the “pseudo-single-domain” sedimentary haystack: Implications of biogenic magnetite preservation for sediment magnetism and relative paleointensity determinations. // *Journal of Geophysical Research*. – 2012. – Vol.117. – B08104. DOI:10.1029/2012JB009412

29. Piepenbrock A., Dippon U., Porsch K., Appel E., Kappler A. Dependence of microbial magnetite formation on humic substance and ferrihydrite concentrations. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2011. – Vol. 75. No.22. – pp. 6844–6858.

30. Schoonen M.A.A., Barnes H.L. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100 C. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1991. – Vol. 55. No.6. – pp. 1505–1514.

31. Semenov S.V., Balaev D.A., Shaykhutdinov K.A., Rogozin D.Yu. Day plots of bacterial magnetite from sediments of Shira lake (Khakassia, Russia). // *Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics*. – 2017. – Vol. 10(2). – pp. 252–256. DOI: 10.17516/1997-1397-2017-10-2-252-256

References

1. Alekseev A.O., Mitenko G.V., Sharyi P.A. Quantitative estimates of paleoenvironmental changes in the late Holocene in the south of the east European plain as recorded in the magnetic properties of soils. *Eurasian Soil Science*. 2020. Vol. 53. No. 12. pp. 1677–1686. DOI: 10.1134/S1064229320120029.

2. Astafieva M.M. Ferrous quartzites (jaspilites) of the Early Precambrian. In: *Bacterial paleontology*. Ed. A.Yu. Rozanova. Moscow. RAS, 2021. pp. 87–100. (In Russ.)

3. Astakhova N.V. Autogenous formations in Late Cenozoic sediments of the marginal seas of East Asia. Vladivostok, Dalnauka, 2007. 244 p. (In Russ.)

4. Vodyanitskii Y.N. BIOGEOCHEMICAL ROLE OF MAGNETITE IN URBAN SOILS (REVIEW OF PUBLICATIONS). *Eurasian Soil Science*. 2013. Vol. 46. No. 3. pp. 317–324. DOI: 10.1134/S1064229313030137.

5. Gavrishin A.I., Borisova V.E., Toropova E.S. Distribution of chemical composition of mine waters in the Eastern Donbas. *Geology and Geophysics of Russian South*. 2018. No. 2. pp. 5–15. DOI: 10.23671/VNC.2018.2.13923. (In Russ.)

6. Georgievsky A.F., Bugina V.M., Dyakonov V.V., Markov V.E. Cretaceous magnetites of Crimea Mountains as an example of ancient microbial ore deposit. *RUDN Journal of Engineering Research*. 2005. No. 1. pp. 140–146. (In Russ.)

7. Gorokhova S.M., Razinsky M.V., Vasiliev A.A. Mineralogical and chemical features of magnetic phase of soils of south taiga of Permskii Krai. *Perm Agrarian Journal*. 2017. No. 4(20). pp. 6–14. (In Russ.)

8. Zavarzina D.G. Formation of magnetite and siderite by thermophilic Fe(III)-reducing bacteria. *Paleontological Journal*. 2004. Vol. 38. No. 6. pp. 585–589.

9. Zakrutkin V. E., Gibkov E.V., Reshetnyak V.N. Chemical composition and certain features of mineral formation in the river sediments of the Seversky Donets River basin (within the Rostov region). *Geology and Geophysics of Russian South*. (in Russ.). 2022. Vol. 12. No. 1. pp. 19–34. DOI: 10.46698/VNC.2022.20.40.002. (In Russ.)

10. Zakrutkin V.E., Sklyarenko G.Yu., Bakaeva E.N., Reshetnyak O.S., Gibkov E.V., Fomenko N.E. Surface and underground waters within the technogenically disturbed geosystems of the Eastern Donbass: formation of the chemical composition and quality assessment. Monograph. Rostov-on-Don. SFU, 2016. 172 p. (In Russ.)
11. Kosareva L.R., Nurgaliev D.K., Fattakhov A.V., Kuzina D.M., Krylov P.S. Preliminary data on the magnetic properties of sediments from Lake Balkhash (Kazakhstan). Proceedings of Kazan University. 2014. Vol. 156. Book. 1. pp. 137–147. (In Russ.)
12. Kurchatova A.N., Rogov V.V. Formation of geochemical anomalies in hydrocarbon migration in the permafrost zone of Western Siberia. *Ice and Snow*. 2018. Vol. 58. No. 2. pp. 199–212. (In Russ.)
13. Likhachev A.P. The conditions of magnetite and its ore clusters formation. *National Geology*. 2017. No. 4. pp. 44–53. (In Russ.)
14. Maslennikova A.V., Blinov I.A., Udachin V.N. Framboidal pyrite in bottom sediments of lakes of the Southern Urals. In: Proc. of the IV All-Rus. Youth Sc. Conf. Minerals: structure, properties, research methods. Yekaterinburg. 2012. No. 4. pp. 188–190. (In Russ.)
15. Neradovsky Yu.N., Dauwalter V.A., Savchenko E.E. Genesis of framboidal pyrite in the contemporary lake deposits. Proceedings of the Russian Mineralogical Society. 2009. No. 6. pp. 50–56. (In Russ.)
16. Nureev R.R., Pashkevich M.A., Kharko P.A. Assessment of the impact of copper ore enrichment waste on surface and groundwater. *Geology and Geophysics of Russian South*. 2022. Vol. 12. No. 4. pp. 169–179. DOI: 10.46698/VNC.2022.37.95.013. (In Russ.)
17. Opekunov, A.Yu., Janson, S.Yu., Opekunova, M.G., Kukushkin, S.Yu. Mineral phases of metals in industrial sediments of St. Petersburg Rivers with extreme pollution. *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences*. 2021. Vol. 66. Issue. 2. pp. 267–288. (In Russ.)
18. Reichard L.E., Novigatsky A.N., Alekseeva T.N., Dara O.M., Kochenkova A.I., Matorina N.S. Diagenetic mineral formation in modern bottom sediments of the White Sea. In: Proc. of XII Cong. of the Rus. Miner. Soc. Miner. in the entire space of this word. Mining University, St. Petersburg, 2015. pp. 52–55. (In Russ.)
19. Romankevich E.A., Vetrov A.A. Carbon cycle in the Russian Arctic seas. Moscow. Nauka, 2001. 302 p. (In Russ.)
20. Sapozhnikov V.V., Sokolova S.A. Distribution of pollutants in water and bottom sediments of the White Sea. In: Comprehensive studies of the White Sea ecosystem. / Ed. Sapozhnikova V.V. Moscow, VNIRO, 1994. pp. 104–108. (In Russ.)
21. Tolstobrov D.S., Kolka V.V., Korsakova O.P. Ore minerals in various facies of bottom sediments of lake basins on the White Sea coast. *Advances of modern natural science*. 2011. No. 7. pp. 55–59. (In Russ.)
22. Bakhmutov VG, Poliachenko IB New paleomagnetic data on the Silurian and Devonian sedimentary rocks from Podolia, SW Ukraine, and kinematics of the East European platform in the Middle Paleozoic. *Geodynamics & Tectonophysics*. 2014. Vol. 5. Issue 4. pp. 1045–1058. DOI: 10.5800/GT-2014-5-4-0167.
23. Bauer K.W., Byrne J.M., Kenward P.A., Simister R.L., Michiels C.C., Friese A., Vuillemin A., Henny C., Nomosatryo S., Kallmeyer J., Kappler A., Smit MA, Francois R., Crowe S.A. Magnetite biomineralization in ferruginous waters and early Earth evolution. *Earth and Planetary Science Letters*. 2020. Vol. 549. P. 116495. DOI:10.31223/osf.io/prhuz.
24. Byrne J.M., Klueglein N., Pearce C., Rosso KM, Appel E., Kappler A. Redox cycling of Fe (II) and Fe (III) in magnetite by Fe-metabolizing bacteria. *Science*. 2015. Vol. 347. No.6229. pp. 1473–1476. DOI: 10.1126/science.aaa4834.
25. Channell J.E., Hodell D.A., Margari V., Skinner L.C., Tzedakis P.C., Kesler M.S. Biogenic magnetite, detrital hematite, and relative paleointensity in Quaternary sediments from the Southwest Iberian Margin. *Earth and Planetary Science Letters*. 2013. Vol. 376. pp. 99–109. DOI:10.1016/j.epsl.2013.06.026.