85

ГЕОЛОГИЯ, ПОИСКИ И РАЗВЕДКА ТВЕРДЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ, МИНЕРАГЕНИЯ

VДК 550.4+504.4.054 DOI: 10.46698/VNC.2023.89.38.007

Оригинальная статья

# Распределение железа и его минералов в речных отложениях Восточного Донбасса

#### В.Е. Закруткин , В.Н. Решетняк

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

Статья поступила: 05. 10.2023, доработана: 28. 11. 2023, принята к публикации: 04. 12. 2023

Резюме: Актуальность работы. В пределах угледобывающих районов Восточного Донбасса среди техногенных геохимических потоков особую роль играют техногенные шахтные воды, с которыми в речную сеть ежегодно поступает около 800 тонн железа. Наряду с водной средой железом обогащаются и донные отложения, которые, выполняя депонирующие функции, одновременно, при определенных гидрологических условиях, могут служить источником вторичного загрязнения водной среды железом. а также другими типоморфными металлами техногенных шахтных вод. Цель исследований. Изучение распределения железа и его основных минералов в речных отложениях Восточного Донбасса, оценка роли природных и техногенных факторов в таком распределении. Методы исследований. При анализе содержаний железа отдельное внимание уделялось пелитовой фракции осадков с размером частиц менее 0,01 мм. Изучение ассоциации аутигенных минералов железа выполнено методами электронно-зондовых исследований на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU с системой энергодисперсионного микроанализа. Результаты исследований. По содержанию железа речные отложения бассейна Тузлова превосходят аналогичные образования в бассейне Северского Донца, особенно в пелитовой фракции. Это обусловлено тем, что в бассейне Тузлова нагрузка высокоминерализованных техногенных шахтных вод на речные системы значительно выше. Выявлено, что для донных отложений малых рек в целом характерны большие содержания железа, нежели для осадков средних рек, причем как в целом в валовых пробах, так и в пелитовой фракции. Установлена положительная взаимосвязь между количеством пелитовой фракции и содержанием железа в донных отложениях вне зависимости от размера реки. Основная форма нахождения железа в речных осадках – минеральная. К основным минералам железа в изученных речных осадках относятся гидроокислы железа, магнетит, пирит, сидерит и ильменит. Обнаружено, что по суммарному содержанию аутигенных минералов железа донные отложения малых рек практически вдвое превосходят осадки средних. Влияние техногенных шахтных вод на речные отложения проявляется в увеличении содержаний аутигенных минералов железа, которые образуются в условиях постоянного поступления железа с шахтными водами в преимущественно пелитовых, обогащенных органическим веществом илах.

**Ключевые слова:** донные отложения, железо, Восточный Донбасс, угледобывающая промышленность, техногенные шахтные воды, аутигенные минералы железа.

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. Распределение железа и его минералов в речных отложениях Восточного Донбасса. *Геология и геофизика Юга России.* 2023. 13(4): 85-98. DOI: 10.46698/ VNC.2023.89.38.007

Geology and Geophysics of Russian South

13 (4) 2023

= GEOLOGY, PROSPECTING AND EXPLORATION = OF SOLID MINERALS, MINERAGENY

DOI: 10.46698/VNC.2023.89.38.007

Original paper

### Distribution of iron and its minerals in river sediments of Eastern Donbass

#### V.E. Zakrutkin<sup>10</sup>, V.N. Reshetnyak<sup>10</sup>

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

Received: 05.10.2023, revised: 28.11.2023, accepted: 04.12.2023

Abstract: Relevance. Within the coal-mining regions of the Eastern Donbass among the technogenic geochemical flows technogenic mine waters play a special role, they carrying about 800 tons of iron annually into the river network. As in the aquatic environment iron is also accumulates in river sediments, which performing deposition functions and at the same time, under certain hydrological conditions serving as a source of secondary pollution of the aquatic environment with iron as well as other typomorphic metals of technogenic mine waters. Aim. Study of iron and its main minerals distribution in the river sediments of the Eastern Donbass, assessment of the role of natural and technogenic factors in this distribution. Methods. When analyzing the iron content special attention was paid to the pelitic fraction of sediments with a particle size of less than 0.01 mm. 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. Iron content in the river sediments of the Tuzlov basin exceeds those in the Seversky Donets basin, especially in the pelitic fraction. This is due to the fact that the load of highly mineralized technogenic mine waters on river systems is much higher in the Tuzlov basin. It was revealed that, in general, iron concentrations are higher in the small rivers sediments than those in the middle river sediments, both in total samples and in the pelitic fraction. A positive correlation has been established between the amount of pelitic fraction and the iron content in river sediments, regardless of the size of the river. The main occurrence form of iron in river sediments is mineral. The main iron minerals in the studied river sediments are iron hydroxides, magnetite, pyrite, siderite, and ilmenite. It has been found that content of authigenic iron minerals in small rivers sediments are almost twice as high as those in the middle rivers sediments. The influence of technogenic mine waters on river sediments appears in an increase in the content of authigenic iron minerals, which are formed under conditions of constant iron supply with mine waters in predominantly pelitic alluvium enriched in organic matter.

Keywords: river sediments, iron, Eastern Donbass, coal-mining industry, technogenic mine waters, authigenic iron minerals.

Acknowledgments: The reported study was funded by the Russian Science Foundation, project number 22-27-00305, https://rscf.ru/project/22-27-00305/ at the Southern Federal University.

For citation: Zakrutkin V.E., Reshetnyak V.N. Distribution of iron and its minerals in river sediments of Eastern Donbass. Geologiya I Geofizika Yuga Rossii = Geology and Geophysics of Russian South. (in Russ.). 2023. 13(4):85-98. DOI: 10.46698/VNC.2023.89.38.007

#### Введение

Наиболее подходящим эпиграфом к настоящей статье могли бы стать слова выдающегося отечественного геохимика академика А.Е. Ферсмана: «Железо не только самый главный металл окружающей нас природы, - оно основа культуры и промышленности, оно орудие войны и мирного труда. И трудно во всей таблице

86

Менделеева найти другой элемент, который был бы так связан с прошлыми, настоящими и будущими судьбами человечества».

Среди металлов по распространённости в земной коре железо занимает второе место после алюминия. Благодаря высокому кларку (4,65) и химическим свойствам оно играет важнейшую роль в окружающей среде в целом, а также в отдельных её компонентах. По объему производства и потребления железо находится на первом месте. Ежегодная добыча металла составляет сотни миллионов тонн, что на порядок больше, чем его выносится с речным стоком. Однако величина технофильности железа, в сравнении с другими металлами, относительно невелика (6,6×10<sup>7</sup>), что обусловлено его высоким кларком в земной коре. Модуль же техногенного давления металла, наоборот, один из самых высоких и составляет по оценке Н.Ф. Глазовского 500 – 1000 кг/км<sup>2</sup> в год [Глазовский, 1982]. Добывая железо из земных недр, ежегодно переводя большие его количества из техногенных потоков в природные, человечество способствует формированию «ожелезненных» ландшафтов, которые могут представлять опасность для здоровья проживающего там населения.

В пределах угледобывающих районов Восточного Донбасса среди техногенных геохимических потоков особую роль играют техногенные шахтные воды, с которыми в речную сеть ежегодно поступает около 800 тонн железа. Находясь в зоне влияния техногенных шахтных вод, многие реки утратили свои природные свойства [Гавришин, 2018; Мохов и др., 2005]. Стало невозможным использование речной воды не только для питья, но и для орошения сельскохозяйственных угодий. Наряду с водной средой железом обогащаются и донные отложения, которые, выполняя депонирующие функции, одновременно, при определенных гидрологических условиях, могут служить источником вторичного загрязнения водной среды железом, а также другими типоморфными металлами техногенных шахтных вод. В этой связи очевидно, что исследования, направленные на выявление закономерностей распределения и форм нахождения железа и других металлов в речных отложениях, должны стать ключевым элементом гидроэкологического мониторинга.

#### Материалы и методы исследований

Объектом исследования являлись донные отложения малых и средних рек двух бассейнов – Северского Донца (реки Большая Каменка, Малая Каменка, Лихая, Калитва, Быстрая, Кундрючья, Большая Гнилуша) и Тузлова (реки Большой Несветай, Малый Несветай, Аюта, Атюхта, Грушевка, Кадамовка и Тузлов) в пределах Ростовской области. Как видно из таблицы 1, большая часть из них относится к категории малых. Именно малые реки заслуживают первостепенного внимания, поскольку являются наиболее чувствительным индикатором экологического состояния водосборных площадей.

Опробование донных отложений, как правило, осуществлялось в створах, расположенных в верховьях рек или на участках вне зоны влияния крупных источников загрязнения; в низовьях рек для оценки суммарного воздействия различных техногенных источников загрязнения на водосборах, а также выше и ниже мест поступления в речную сеть техногенных шахтных вод – основного источника железа. Отбор проб проводили 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.

	ие ания лг/кг/ iron mg/kg	в пелитовой фракции/ in pelitic fraction		24450	20467	20600	12200
	Средн содержа железа, и Average content, 1	в валовой пробе/ in total sample		42300	28467	37033	0700
держания железа в речных отложениях Восточного Донбасса / ige content of iron in river sediments within Eastern Donbass	Спелние солержания пелитовой (П) и песчано-	алевритовой (ПА) фракций в речных отложениях / Average share of pelitic (P) and sandy-silty(SS) fractions in river sediments	нца / Seversky Donets Basin	Ил алеврито-пелитовый (П 78%, ПА 22%)/ Silty-pelitic alluvium (Р 78%, SS 22%)	Ил пелито-песчано-алевритовый (ПА 60 %, П 40%)/ Pelitic-sandy-silty alluvium (SS 60%, Р 40%)	Ил алеврито-пелитовый (П 80%, ПА 20%)/ Silty-pelitic alluvium (Р 80%, SS 20%)	Ил пелито-алеврито-песчаный (ПА 89 %, П 11%)/
	ıсход воды, м <sup>3</sup> /с Discharge, m <sup>3</sup> /h	в населенном пункте/ в населенном	Бассейн Северского /	2,70 (пос. Первомайка/ Pervomaika village)	0,19 (х. Волченский/ Volchensky hamlet)	1,23 (x. Borypae <sup>b</sup> /Boguraev hamlet)	15,2 (х. Погорелов/
Средние со Аvera	$\mathbf{P}_{a}$	в устье <sup>/</sup>		2,49	0,09	0,38	17.76
	Категория	реки / River category		Mалая/ Small	Mалая/ Small	Mалая/ Small	Средняя/
		liver		аменка/ amenka	енка/ nenka	haya	alitya

ания мг/кг/ s iron mg/kg	в пелитовой фракции/ in pelitic fraction		24450	20467	20600	12200	17900	26732	31047	21541
содерж железа, Average content,	в валовой пробе/ in total sample		42300	28467	37033	9700	12800	37867	57700	31378
Средние содержания пелитовой (П) и песчано- алевритовой (ПА) фракций в речных отложениях / Average share of pelitic (P) and sandy-silty(SS) fractions in river sediments		нца / Seversky Donets Basin	Ил алеврито-пелитовый (П 78%, ПА 22%)/ Silty-pelitic alluvium (Р 78%, SS 22%)	Ил пелито-песчано-алевритовый (ПА 60 %, П 40%)/ Pelitic-sandy-silty alluvium (SS 60%, Р 40%)	Ил алеврито-пелитовый (П 80%, ПА 20%)/ Silty-pelitic alluvium (Р 80%, SS 20%)	Ил пелито-алеврито-песчаный (ПА 89 %, П 11%)/ Pelitic-silty-sandy alluvium (SS 89%, Р 11%)	Ил алеврито-песчаный (ПА 92%, П 8%)/ Pelitic alluvium (Р 92%, SS 8%)	Ил алеврито-пелитовый (П 77%, ПА 23%)/ Silty-pelitic alluvium (Р 77%, SS 23%)	Ил алеврито-пелитовый (П 88%, ПА 12 %)/ Silty- pelitic alluvium (Р 88%, SS 12%)	Ил песчано-алеврито-пелитовый (П 54%, ПА 46%)/ Sandy-silty-pelitic alluvium (Р 54%, SS 46%)
сход воды, м <sup>3</sup> /с Discharge, m <sup>3</sup> /h	в населенном пункте/ вейlетепt аст the	Бассейн Северского До	2,70 (пос. Первомайка/ Pervomaika village)	0,19 (х. Волченский/ Volchensky hamlet)	1,23 (x. Borypae <sup>b</sup> /Boguraev hamlet)	15,2 (х. Погорелов/ Pogorelov hamlet)	4,44 (х. Худяковский/ Khudyakovsky hamlet)	4,40 (x. Mocroboň/ Mostovoy hamlet)	I	4,10
Pe I	в устье/		2,49	0,09	0,38	12,26	1,37	5,46	0,55	3,23
Категория реки / River category			Mалая/ Small	Mалая/ Small	Mалая/ Small	Средняя/ Middle	Средняя/ Middle	Средняя/ Middle	Mалая/ Small	I
Peka / River			Болышая Каменка/ Bolshaya Kamenka	Малая Каменка/ Malaya Kamenka	Лихая/ Likhaya	Калитва/ Kalitva	Быстрая/ Bystraya	Кундрючья/ Kundryuchya	Большая Гнилуша/ Bolshaya Gnilusha	Среднее по бассейну/ Basin average

Tabnuya 1 / Table 1

13 (4) 2023

Геология и геофизика Юга России

ние ания mr/кr/ e iron mg/kg	в пелитовой фракции/ in pelitic fraction		27666	26631	33119	34616	36304	27391	33184	30997
Сред содерж железа, Average content,	в валовой пробе/ in total sample		36833	26567	39133	30450	30625	33700	35150	33120
Срелние солержания пелитовой (П) и песчано-	алевритовой (ПА) фракций в речных отложениях / Average share of pelitic (P) and sandy-silty(SS) fractions in river sediments	a / Basin Tuzlov	Ил песчано-алеврито-пелитовый (П 65%, ПА 35%)/ Sandy-silty-pelitic alluvium (Р 65%, SS 35%)	Ил песчано-алеврито-пелитовый (П 60%, ПА 40%)/ Sandy-silty-pelitic alluvium (Р 60%, SS 40%)	Ил алеврито-пелитовый (П 75%, ПА 25%)/ Silty-pelitic alluvium (Р 75%, SS 25%)	Ил пелито-песчано-алевритовый (ПА 67%, П 33%)/ Pelitic-sandy-silty alluvium (SS 67%, Р 33%)	Ил алеврито-пелитовый (П 76%, ПА 24%)/ Silty-pelitic alluvium (Р 76%, SS 24%)	Ил песчано-алеврито-пелитовый (II 74%, IIA 26%)/ Sandy-silty-pelitic alluvium (Р 74%, SS 26%)	Ил алеврито-пелитовый (II 75%, IIA 25%)/ Silty-pelitic alluvium (P 75%, SS 25%)	Ил песчано-алеврито-пелитовый (П 67%, ПА 33%)/ Sandy-silty-pelitic alluvium (Р 67%, SS 33%)
сход воды, м <sup>3</sup> /с Discharge, m <sup>3</sup> /h	в населенном пункте/ в населенном	Бассейн Тузл	1,10 (c. Гребцово/ Grebtsovo village)	I	I	I	0,39 (r. IIIaxTbl/ the Shakhty city)	I	2,20 (c. Hecberaŭ/ Nesvetai village)	0,69
P8 I	b yctbe/ in mouth		0,32	0,19	0,40	0,13	1,47	0,42	6,13	1,29
Категория	реки / River category		Mалая/ Small	Mалая/ Small	Mалая/ Small	Mалая/ Small	Mалая/ Small	Mалая/ Small	Средняя/ Middle	I
	Река / River		Большой Несветай/ Bolshoy Nesvetai	Mалый Несветай/ Malyy Nesvetai	Atora/ Ayuta	Artoxra/ Atyukhta	Грушевка/ Grushevka	Кадамовка/ Kadamovka	Ty3JOB/ Tuzlov	Среднее по бассейну/ Basin average

13 (4) 2023

Geology and Geophysics of Russian South

L

Геология и геофизика Юга России

89

Гранулометрический состав отложений определялся ситовым, пипеточным и комбинированным методами. Определение минерального состава частиц песчаноалевритовой размерности осуществлялось под бинокулярным микроскопом после отмучивания осадка и обработки иммерсионными препаратами с последующим делением на магнитную, электромагнитную и немагнитную фракции. Отдельное внимание уделялось пелитовой фракции осадков с размером частиц менее 0,01 мм, которая, как известно, является основным носителем многих металлов, включая железо.

Определение концентраций железа проводилось методом атомно-абсорбционной спектрометрии на спектрометре «Квант-2АТ» в лаборатории АО «Южгеология».

Изучение ассоциации аутигенных микроминералов выполнено методами электронно-зондовых исследований, обеспечивающих получение данных о строении и составе агрегатов, габитусе и элементом составе кристаллов минералов. Изучались образцы илов, нанесенные на предметные стекла в виде суспензии. Измерения выполнены в «Центре исследований минерального 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. Изображения получены с использованием BE-кольцевого детектора отраженных электронов сцинтиляторного типа (YAG кристалл), обеспечивающего получение информации о фазовой и химической неоднородности материала.

#### Результаты и обсуждение

Речные отложения Восточного Донбасса внешне представляют собой осадки от светло-серого до черного цвета, иногда с коричневатым оттенком. Многие из них имеют полужидкую консистенцию с большим количеством разлагающегося органического вещества современного происхождения. Они существенно отличаются по гранулометрическому составу. Это могут быть как пелитовые илы с долей пелитовой фракции более 90% (отдельные створы рек Большая Гнилуша, Кундрючья, Тузлов и Малый Несветай), так и алеврито-песчаные (доля пелитовой фракции <10%, некоторые створы рек Калитва, Быстрая, Атюхта).

Что касается содержаний железа, то, как видно из данных таблицы 1, речные отложения бассейнов Северского Донца и Тузлова отличаются друг от друга, особенно заметно при сравнении пелитовой фракции. Так, если по содержанию Fe в валовой пробе речные отложения бассейна Тузлова превосходят аналогичные образования бассейна Северского Донца всего лишь в 1,06 раза, то при сравнении их пелитового компонента, разница между бассейнами возрастет до 1,44 раза. Все 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].

Интересно сравнить между собой по количеству железа донные отложения малых и средних рек. Результаты такого сравнения суммированы на рисунке 1. Из него видно, что наибольшие средние содержания железа как в осадке в целом, так и в пелитовой фракции характерны для малых рек. При этом важно отметить, что и количество пелитовой фракции в донных осадках также снижается от малых рек к средним (в среднем 67,2% и 42,9%, соответственно). Еще более убедительно о зависимости между содержаниями железа и количеством пелитового компонента в донных осадках свидетельствуют данные, представленные на рисунке 2, где отчетливо видно как с уменьшением доли пелитовой фракции в речных отложениях снижаются и концентрации в них железа.





*Fig. 1. Distribution of iron content in total sample and pelitic fraction of river sediments depending on the size of rivers* 



Рис. 2. Распределение содержаний железа в валовой пробе донных отложений в зависимости от количества в них пелитовой фракции /

*Fig. 2. Distribution of iron content in the total sample of river sediments depending on the pelitic fraction share* 

Основная форма нахождения железа в донных отложениях рек Восточного Донбасса – минеральная. Основными минералами железа в изучаемых осадках являются гидроокислы железа, магнетит, пирит, сидерит и ильменит. Последний относится к терригенным акцессориям и зачастую имеет относительно высокие содержания в преимущественно песчано-алевритовых осадках, не затронутых в значительной степени техногенным воздействием. Однако, его количество в речных илах в среднем примерно в 20 раз меньше количества аутигенных минералов железа, сформировавшихся в стадию раннего диагенеза [Закруткин и др., 2023]. Именно они и стали объектом первоочередных исследований. Описание минералов железа в донных осадках в условиях техногенного воздействия встречается и в других работах [Янин, 2018; Малахов и др., 2010; Блинов и др., 2003].

Среди 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).

Водные оксиды железа в речных отложениях Восточного Донбасса представлены рентгеноаморфными агрегатами ферригидрита в виде налетов, пленок и волокнистых форм. 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, кроме 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 [Закруткин и др., 2023].

Аутигенному магнетиту в последние годы уделяется много внимания. Это и естественно, поскольку многочисленные исследования наглядно продемонстрировали его широкие возможности при решении широко спектра научных и прикладных задач, в первую очередь как носителя фундаментальной информации об условиях формирования и эволюции Земли, её коры, месторождений полезных ископаемых [Лихачев, 2017], при палеотектонических реконструкциях [Bakhmutov, Poliachenko, 2014], а также при выявлении особенностей раннедиагенетического минералообразования в современных осадках [Косарева и др., 2014; Опекунов и др., 2021; Рейхард и др., 2015; Bauer et al., 2020; Channell et al., 2013; Dinarès-Turell et al., 2003; Lin et al., 2020; Roberts et al., 2012].

В речных отложениях восточного Донбасса магнетит встречается в виде мелких (3–4 мкм) хорошо сохранившихся одиночных кристаллов октаэдрической, реже ромбододекаэдрической формы, либо их агрегатов, сцементированных глинистым веществом. Иногда наблюдаются шестигранные таблитчатые формы, свойственные мушкетовиту – продукту замещения гематита магнетитом. Его кристаллы обычно более крупные, ступенчатого строения, что свидетельствует о быстром их росте при высоких значениях пересыщения кристаллизационного раствора [Закруткин и др., 2023].

Среди аутигенных сульфидов наиболее распространённым и устойчивым является пирит. Значительно реже встречается марказит. Кроме этих минералов в донных осадках присутствует гидротроилит – рентгеноаморфный коллоидальный водный моносульфид железа (FeS·*n*H2O), представляющий начальную стадию выпа-

дения сульфидных минералов. Отмечается он в виде налетов, пятен, колломорфных агрегатов, мелких вкраплений.

Пирит в донных отложениях восточного Донбасса представлен главным образом фрамбоидальными формами размером 5-10 мкм [Закруткин и др., 2023]. Помимо фрамбоидов встречаются одиночные хорошо огранённые октаэдрические кристаллы, а также россыпи микрокристаллов, отражающие последовательность формирования фрамбоидального пирита от зарождения свободных индивидов до сфероидов и глобул. Подобная последовательность является типичной для раннедиагенетического пирита [Нерадовский и др., 2009].

Условия, благоприятные для формирования марказита, возникают в донных отложениях, скорее всего, лишь на строго локальных участках, вероятно, в местах непосредственного влияния кислых шахтных вод. Однако, 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.

Сидерит в изученных донных осадках 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 (сидеротоп). Морфологически они схожи с сидеритом и отличаются от него по химическому составу.

Ниже, по аналогии с железом, демонстрируются особенности распределения указанных минералов в донных отложениях в зависимости от категории рек. Как видно из данных таблицы 2, по суммарному количеству аутигенных минералов в донных отложениях малые реки (1,21%) вдвое превосходят средние (0,6%). Это было ожидаемо, поскольку, как отмечалось ранее, именно малые реки лидируют в сравнении со средними и по количеству железа, и по количеству пелитового материала в речных осадках. А как показывают исследования ряда авторов [Закруткин и др., 2023; Астахова, 2007; Rogozin et al., 2016], диагенетические преобразования минералов в ряду гидроокислы железа – магнетит – пирит – сидерит происходят в существенно пелитовых осадках, обогащенных органическим веществом.

Таблица 2/ Table 2

## Средние содержания железа (в мг/кг) и его основных минералов (в % на осадок) в донных отложениях малых и средних рек /

Average content of iron (mg/kg) and its main minerals (in % per sediment) in small and middle river sediments

Показатели/ Characteristic	Mалые реки/ Small rivers	Средние реки/ Middle rivers
Содержание железа/ Iron content	35307	23860
Гидроокислы железа/ Iron hydroxides	1,02	0,58
Магнетит/ Magnetite	0,18	0,02
Пирит, марказит, %/ Pyrite, marcasite	0,00	0,01
Сидерит/ Siderite	0,01	0,00
Сумма аутигенных минералов железа, %/ Total content of authigenic iron minerals, %	1,21	0,60

Как уже неоднократно отмечалось, основным источником железа в речных системах Восточного Донбасса являются техногенные шахтные воды. Для оценки влияния последних на речные отложения проведены исследования в пределах трех групп створов малых рек, в наибольшей степени подверженных техногенному воздействию: 1) верхних, расположенных в 500 м выше сброса в речную сеть техногенных шахтных вод; 2) нижних, расположенных в 100 и 500 м от источника ниже по течению реки и 3) устьевых.

На рисунке 3 показано распределение содержаний железа в валовых пробах речных отложений и выделенной из них пелитовой фракции по группам створов. Донные осадки створов, расположенных ниже сброса техногенных шахтных вод, как и следовало ожидать, характеризуются наибольшими содержаниями железа, как в валовой пробе, так и в пелитовой фракции. Причем наибольший эффект воздействия зафиксирован уже в непосредственной близости от источника. Он еще прослеживается на расстоянии 500 м и исчезает в устьевых створах, расположенных в 20-40 км от мест поступления в речную сеть техногенных шахтных вод. Обращают внимание более низкие содержания Fe в устьевых створах по сравнению с верхними. Дело в том, что в пределах Восточного Донбасса верхние створы зачастую не являются фоновыми. Многие малые реки, особенно в бассейне Тузлова, берут свое начало в пределах техногенно преобразованных территорий, поблизости от крупных шахт и населенных пунктов (промышленных центров). Кроме того, железо с шахтными водами может поступать не только по известным нам путям, с водоизливом из шахт и отстойников, но и «снизу», с подземными водами, и в этом случае можно говорить не о точечном, а о диффузном загрязнении, которое может проявляться и выше мест сброса техногенных шахтных вод.



Рис. 3. Распределение содержаний железа в донных отложениях в зависимости от группы створов/

Fig. 3. Distribution of iron content in river sediments depending on the sections group

В таблице 3 показано распределение основных минералов железа в пределах створов, расположенных выше и ниже сброса техногенных шахтных вод. Не удивительно, что картина в целом напоминает картину распределения железа (см. ри-

сунок 3). Видно, в частности, что сумма содержаний аутигенных минералов железа в осадках даже в створах, расположенных в 500 м ниже техногенных источников (0,83%), заметно выше их количества в верхних створах (0,68 %). Причем, основу этой суммы составляют гидроокислы железа и магнетит. Сидерит же и пирит встречаются в виде единичных зерен. Это характерно и в целом для донных отложений, как малых, так и средних рек (см. таблицу 2).

Таблица 3/ Table 3

Распределение железа (в мг/кг) и его основных минералов (в % на осадок) в речных отложениях по группам створов / Distribution of iron (mg/kg) and its main minerals (in % per sediment) in river sediments by section groups

	Створы/ Section group						
Показатели/ Characteristic	Верхние/ Upper	Bepxние/ Upper B 500 м ниже сброса техногенных шахтных вод/ 500 m below the discharge of technogenic mine waters					
Содержание железа / Iron content	24400	28875	23460				
Гидроокислы железа / Iron hydroxides	0,65	0,76	0,59				
Магнетит/ Magnetite	0,03	0,06	0,01				
Пирит, марказит/ Pyrite, marcasite	0,00	0,00	0,00				
Сидерит/ Siderite	0,00	0,01	0,00				
Сумма аутигенных минералов железа, %/ Total content of authigenic iron minerals, %	0,68	0,83	0,60				

Отсюда вытекает один из важных выводов, раскрывающих особенности диагенетического минералообразования в речных отложениях Восточного Донбасса [Закруткин и др., 2023]: на раннем этапе диагенеза изученных донных осадков наиболее предпочтительным с энергетической точки зрения является формирование из гидроокислов 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».

#### Выводы

1. По содержанию железа речные отложения бассейна Тузлова превосходят аналогичные образования в бассейне Северского Донца, что особенно заметно при сравнении пелитовых фракций, которые являются, как известно, основным носителем многих металлов, включая железо. Такое превосходство обусловлено тем, что в первом из названных бассейнов нагрузка высокоминерализованных, обогащенных железом техногенных шахтных вод на речные системы значительно выше, чем во втором.

2. При сравнении между собой по количеству железа донных отложений малых и средних рек выяснилось, что наибольшие средние содержания Fe как в осадке в целом, так и в пелитовой фракции характерны для малых рек. Установлена также зависимость между количеством пелитовой фракции и содержанием железа в донных отложениях, вне зависимости от размера реки: с уменьшением доли пелитового компонента в речных отложениях снижается и концентрация в них железа. Малые реки также превосходят средние и по количеству аутигенных минералов железа.

3. Речные отложения подвергаются существенному влиянию техногенных шахтных вод, в результате чего в них образуются довольно обширные (выходящие за пределы 500 м) литохимические ореолы рассеяния Fe. В этой связи появляется возможность, проводя литохимическое опробование донных отложений, выявлять скрытые места поступления техногенных шахтных вод в речную сеть.

#### Литература

1. Астахова Н.В. Аутигенные образования в позднекайнозойских отложениях окраинных морей Востока Азии. / Владивосток: Дальнаука, 2007. – 244 с.

2. Блинов С.М., Максимович Н.Г., Меньшикова Е.А. Современное техногенное минералообразование в аллювии рек Кизеловского угольного бассейна. // Российская академия наук – Уральское отделение – Минералогия техногенеза. – 2003. – Т. 4. – С. 20–38.

3. Гавришин А.И. Шахтные воды Восточного Донбасса и их влияние на состав подземных и поверхностных вод региона. // Водные ресурсы. – 2018. – Т. 45. № 5. – С. 555–565. DOI: 10.1134/S0321059618050085.

4. 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.

5. Глазовский Н.Ф. Техногенные потоки вещества в биосфере. // Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем. М.: Наука. – 1982. – С. 7-28.

6. 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. Т. 13. № 3. – С. 102–121. DOI: 10.46698/VNC.2023.95.74.008.

7. 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.

8. 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. Том 156, кн.1. – С. 137–147.

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

10. Малахов И.Н., Алехина Т.Н., Иванченко В.В., Бобко А.А., Журавель Н.Р. Условия формирования донных осадков устьевых участков рек Днепровско-Бугского лимана в условиях антропогенной нагрузки. // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2010. – №2. – С. 69–78.

11. Мохов А.В., Журбицкий Б.И., Карасев Г.К., Дымна А.И. Влияние угольного комплекса на геоэкологическую ситуацию. // Проблемы и перспективы комплексного освоения минеральных ресурсов Восточного Донбасса / гл. ред. Г.Г. Матишов. – Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2005. – С. 129–138.

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

13. 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, выпуск 2. – С. 267–288. DOI: 10.21638/spbu07.2021.205.

14. 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.

15. Янин Е.П. Техногенные речные илы (условия формирования, вещественный состав, геохимические особенности). / М.: НП «АРСО». 2018. – 415 с.

16. 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. Issue 4. – pp. 1045–1058. DOI: 10.5800/GT-2014-5-4-0167.

17. 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. – 116495. DOI:10.31223/osf.io/prhuz.

18. 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.

19. 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. DOI: 10.1016/S0031-0182(02)00605-3.

20. 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. No. 4. – pp. 360–365. DOI: 10.1130/G48069.1.

21. 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. – 117. – B08104. DOI:10.1029/2012JB009412.

22. Rogozin D.Yu., Balaev D.A., Semenov S.V., Shaikhutdinov K.A., Bayukov O.A. Magnetic Properties of Bottom Sediments from Meromectic Shira Lake (Siberia, Russia). // Doklady Earth Sciences. – 2016. – Vol. 469. – pp. 819–823. DOI: 10.1134/S1028334X16080067.

#### References

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

2. Blinov S.M., Maksimovich N.G., Menshikova E.A. Modern technogenic mineral formation in the alluvium of the rivers of the Kizelovsky coal basin. Russian Academy of Sciences, Ural Branch, Mineralogy of Technogenesis. 2003. Vol. 4. pp. 20–38. (In Russ.)

3. Gavrishin A.I. Mine waters of Eastern Donbass and their influence on the composition of groundwater and surface waters in the region. Water resources. 2018. Vol. 45. No. 5. pp. 555–565. DOI: 10.1134/S0321059618050085. (In Russ.)

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

5. Glazovsky N.F. Technogenic flows of matter in the biosphere. Mining and geochemistry of natural ecosystems. Moscow. Nauka. 1982. pp. 7–28. (In Russ.)

6. Zakrutkin V.E., Reshetnyak V.N., Gibkov E.V., Sklyarenko G.Yu. Authigenic iron minerals in river sediments of Eastern Donbass. Geology and Geophysics of Russian South. 2023. Vol. 13. No. 3. pp. 102–121. DOI: 10.46698/VNC.2023.95.74.008. (In Russ.)

7. 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 Eastern Donbass: formation of chemical composition and quality assessment: monograph. – Rostov-on-Don: Southern Federal University. 2016. 172 p. (In Russ.)

13 (4) 2023

8. 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). Scientific notes of Kazan University. Natural Sciences. 2014. Vol. 156. Book. 1. pp. 137–147. (In Russ.)

9. Likhachev A.P. The conditions of magnetite and its ore clusters formation. Russian Geology. 2017. No. 4. pp. 44–53. (In Russ.)

10. Malakhov I.N., Alekhina T.N., Ivanchenko V.V., Bobko A.A., Zhuravel N.R. Conditions for the formation of bottom sediments in the mouth areas of rivers of the Dnieper-Bug estuary under conditions of anthropogenic load. Geology and mineral resources of the World Ocean. 2010. No. 2. pp. 69–78. (In Russ.)

11. Mokhov A.V., Zhurbitsky B.I., Karasev G.K., Dymna A.I. The influence of the coal complex on the geo-ecological situation. In: Problems and prospects for the integrated development of mineral resources of Eastern Donbass. Ed. G.G. Matishov. Rostov-on-Don: SSC RAS. 2005. pp. 129–138. (In Russ.)

12. Neradovsky Yu.N., Dauwalter V.A., Savchenko E.E. Genesis of framboidal pyrite in modern sediments of lakes (Kola Peninsula). Notes of RMO. 2009. No. 6. pp. 50–56. (In Russ.)

13. Opekunov A.Yu., Yanson S.Yu., Opekunova M.G., Kukushkin S.Yu. Mineral phases of metals in technogenic sediments of St. Petersburg rivers under extreme pollution. Bulletin of St. Petersburg University. 2021. Vol. 66. Issue 2. pp. 267–288. DOI: 10.21638/spbu07.2021.205. (In Russ.)

14. 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. XII Cong.of the Rus. Miner. Soc. Mineralogy in the entire space of this word. Mining University, St. Petersburg. 2015. pp. 52–55. (In Russ.)

15. Yanin E.P. Technogenic river silts (formation conditions, material composition, geochemical features). Moscow. NP "ARSO". 2018. 415 p. (In Russ.)

16. 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. Issue 4. pp. 1045–1058. DOI: 10.5800/GT-2014-5-4-0167.

17. 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. 116495. DOI:10.31223/osf.io/prhuz.

18. 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.

19. 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. DOI: 10.1016/S0031-0182(02)00605-3.

20. 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. No. 4. pp. 360–365. DOI: 10.1130/G48069.1.

21. 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.

22. Rogozin D.Yu., Balaev D.A., Semenov S.V., Shaikhutdinov K.A., Bayukov O.A. Magnetic Properties of Bottom Sediments from Meromectic Shira Lake (Siberia, Russia). Doklady Earth Sciences. 2016. Vol. 469. pp. 819–823. DOI: 10.1134/S1028334X16080067.