

УДК 504.4.054

DOI 10.18522/0321-3005-2016-3-91-99

ЖЕЛЕЗО В ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ БАССЕЙНА АЗОВСКОГО МОРЯ

© 2016 г. Ю.А. Федоров, И.В. Доценко, Л.Ю. Дмитрик

Федоров Юрий Александрович – доктор географических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующий кафедрой физической географии, экологии и охраны природы, Институт наук о Земле Южного федерального университета, ул. Зорге, 40, г. Ростов-на-Дону, 344090, Россия, e-mail: fedorov@sfedu.ru

Доценко Ирина Владимировна – кандидат географических наук, доцент, кафедра физической географии, экологии и охраны природы, Институт наук о Земле Южного федерального университета, ул. Зорге, 40, г. Ростов н/Д, 344090, e-mail: irinageo@mail.ru

Дмитрик Леонид Юрьевич – аспирант, кафедра физической географии, экологии и охраны природы, Институт наук о Земле Южного федерального университета, ул. Зорге, 40, г. Ростов-на-Дону, 344090, e-mail: dimikarmy13@inbox.ru

Fedorov Yurii Aleksandrovich – Doctor of Geographical Science, Professor, Main Researcher, Head of the Department of Physical Geography, Ecology and Environment, Institute of Earth Sciences of the Southern Federal University, Zorge St., 40, Rostov-on-Don, 344090, Russia, e-mail: fedorov@sfedu.ru

Dotsenko Irina Vladimirovna – Candidate of Geographical Science, Associate Professor, Department of Physical Geography, Ecology and Environment Protection, Institute of Earth Sciences of the Southern Federal University, Zorge St., 40, Rostov-on-Don, 344090, Russia, e-mail: irinageo@mail.ru

Dmitrik Leonid Yurievich – Post-Graduate Student, Department of Physical Geography, Ecology and Environment, Institute of Earth Sciences of the Southern Federal University, Zorge St., 40, Rostov-on-Don, 344090, Russia, e-mail: dimikarmy13@inbox.ru

На основании анализа литературных данных и материалов собственных натурных исследований представлены уровни содержания железа, формы его нахождения и миграции, значения pH и Eh в системе «шахтные воды – пруды-отстойники – малые реки районов угледобычи – река Дон – Таганрогский залив – Азовское море». Рассчитана регрессионная модель, описывающая связь между водородным показателем и содержанием сульфатных ионов. Выявлены геохимические барьеры и установлены значения pH и Eh, при которых происходит интенсивное осаждение гидроокислов железа. Описаны механизмы поведения железа в разных типах вод, подробно рассмотрены процессы его окисления в различных условиях, а также изменение форм нахождения этого элемента. Объясняются экстремально высокие содержания железа общего в поверхностных водах района угледобычи и повышенные в речных, эстуарных и морских водах тем, что оно находится в них в коллоидном состоянии в виде комплексов с органическим и минеральным веществом.

Ключевые слова: железо, шахтные воды, речные воды, морские воды, геохимический барьер, сульфаты.

Levels of the content of Fe and pH in the water of system "The mine waters – the river – the sea" on example of East Donbass territory are presented on the basis of the literary data analysis and materials of own researches. The regression model which describes the relationship between the pH value and the sulfate ions content was calculated. Geochemical barriers and the pH value, at which the intense precipitation of iron hydroxides is identified. The mechanisms of iron behavior in different types of water are described. The processes of oxidation in different conditions are considered in detail, as well as variation in the modes of element occurrence. Extremely high content of total iron in surface water area of coal mining and its increasing in river, estuarine and marine waters was discovered. The authors explain this situation with the fact that the total iron is in this waterbodies has the colloidal form complexes with organic and mineral substance.

Keywords: iron, mine waters, river waters, sea waters, geochemical barrier, sulfates.

Железо – один из самых распространенных элементов в природе, оно составляет примерно 4–5 % от всей массы земной коры. В результате химического выветривания горных пород железо поступает в природные воды, в которых оно прибывает в трех миграционных формах: растворенной, коллоидной и взвешенной. Растворенное железо находится в воде в ионной форме (Fe^{2+} и Fe^{3+}), в виде гидроксокомплексов ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и др.) и комплексных соединений с мине-

ральными и органическими веществами вод. Этот элемент, помимо растворенной и взвешенной форм миграции, может присутствовать в следующих состояниях: коллоиды и псевдоколлоиды, простые и комплексные ионы с положительным зарядом и комплексные ионы, несущие отрицательный заряд, а также нейтральные комплексные молекулы. Железо играет важную физиологическую и биохимическую роль в живых организмах. Оно входит в состав молекул порфиринов и бел-

ков, которые переносят кислород, катализирует процесс синтеза хлорофилла, участвует в биохимических окислительно-восстановительных реакциях. В этой связи железо нередко включают в состав биогенных элементов природных вод. С другой стороны, высокие концентрации этого элемента могут оказывать токсическое воздействие на организмы. В этой связи железо относится к приоритетным показателям качества воды, концентрации которого контролируются в обязательном порядке в рамках национального мониторинга поверхностных вод суши. Значительные количества железа поступают в водные объекты с подземным и поверхностным стоком, с производственными, в том числе шахтными, и сельскохозяйственными сточными водами. Шахтные воды, поступающие при вскрытии угольных пластов с большим содержанием пирита, часто являются кислыми и имеют высокие уровни содержания сульфат-иона (в том числе свободной серной кислоты) [1–3], железа и других металлов. Обычно эти воды характеризуются механическим и бактериальным загрязнением, а также высокой минерализацией. Кроме того, они обладают повышенными коррозионными свойствами, повреждая металлические и железобетонные конструкции.

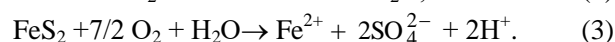
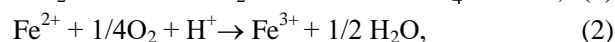
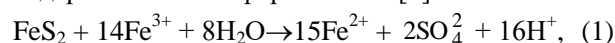
Материалы и методы

В работе приведены обширные сведения по уровням содержания растворенного железа и формам его нахождения, а также значениям pH и Eh, полученные ранее авторами для пластовых подземных, шахтных, речных и морских вод бассейна Азовского моря. Для обозначения суммарной концентрации всех растворенных форм нахождения железа в воде мы использовали термин «железо общее». Термин «валовое содержание», или «валовая концентрация», применяют тогда, когда говорят о суммарном содержании в воде как растворенных, так и взвешенных форм железа. Методики определения содержания растворенного железа и физико-химических характеристик приведены в [4–6].

Результаты и обсуждение

Шахтные воды угольных месторождений Восточного Донбасса являются одним из важных поставщиков окислов и гидроокислов железа в поверхностные воды суши. В работе [1] с использованием изотопного состава серы пиритов, серы и кислорода сульфатных ионов и гидрохимических

показателей доказано, что высокие концентрации железа в шахтных водах образовались вследствие бактериального (бактериями вида *Thiobacillus ferrooxidans*) и химического окисления сульфидов железа, а сами шахтные воды являются результатом смешения «фоновых» пластовых вод с проникающими в горные выработки атмосферными осадками и поровыми водами углей и вмещающих отложений. Taylor et al. [7] предложили три реакции окисления FeS_2 в горных выработках. Образующиеся шахтные воды содержат ионы двух- и трехвалентного железа. Это подтверждается нашими данными, указывающими на примерно равное содержание обеих форм железа [8].



Фоновые подземные воды характеризуются широким диапазоном минерализации (таблица) – от солоноватых до рассолов по классификации [9]. Это подземные флюиды, на которые практически не оказала влияние деятельность человека. Пробы воды были отобраны при проходке и эксплуатации горных выработок из кровли и подошвы вмещающих пород и буровых скважин. В выборку вошли данные как по пластовым водам зоны активного водообмена, так и по рассолам зоны замедленного. pH воды изменяется от слабокислой до щелочной, преимущественно слабощелочной. Они характеризуются преобладающим содержанием двухвалентного железа. В них присутствуют в основном гетеротрофные анаэробы.

Шахтные воды характеризуются очень высоким содержанием железа и низкими значениями pH. В шахтных водах, водах терриконов и обогатительных фабрик, а также в водах прудов-отстойников и аэраторов доминирующими микроорганизмами являются железобактерии *Thiobacillus ferrooxidans*, которые принимают активное участие в окислении разных форм нахождения железа [1–3]. В водах малых рек региона, реке Дон, Таганрогском заливе и собственно Азовском море преобладают микроорганизмы видов *Siderocapsa treubii*, *Blastocaulis planctonica*, *Metallogenium personatum* и др. (таблица).

Содержание общего железа в шахтных водах Восточного Донбасса колеблется от 0,3 до 610 мг/дм³, в среднем – 40,38. Наиболее распространены (86,72 %) содержания железа в интервале 0,0–50 мг/дм³. Частота встречаемости содержания общего в интервале 50–100 мг/дм³ равна 3,9 %, а в остальных не превышает показателя 2,34 %.

**Физико-химическая, микробиологическая характеристика шахтных и подземных вод
Восточного Донбасса и содержание в них форм нахождения железа**

Тип вод	М, г/дм ³	рН	Eh, мВ	Содержание железа, мг/дм ³			Доминирующие микроорганизмы
				Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe общ.	
Фоновые подземные воды	2,4–79,0	6,3–9,0	+60,0–+200,0 (+120,0)	0,08–1,9	0,001–0,05	0,1–2,0	Гетеротрофные анаэробы
Шахтные воды Восточного Донбасса	1,2–17,4	2–8,3	+200,0–+500,0 (+450,0)	0,1–350	0,2–425,7	0,3–610	Thiobacillus ferrooxidans, Leptospirillum ferrooxidans
Вода терриконов и обогатительных фабрик	5,8–6,0	5,5–6,1	+210,0–+495,0 (+440,0)	7,5–9,0	11,0–14,0	18,0–22,0	Thiobacillus ferrooxidans, Thiobacillus tiooxidans, Thiobacillus thioparus
Пруды-отстойники, аэраторы	2,5–8,5	4,5–8,2	+50,0–+250,0 (+130,0)	0,01–11,8	0,36–33,2	0,36–45,0	Thiobacillus ferrooxidans, Thiobacillus tiooxidans, Thiobacillus thioparus
Малые реки Восточного Донбасса (р. Грушевка, Кадамовка, Атюхта, Аюта и др.)	0,44–5	6,5–8,9	+90,0–+210,0 (+185,0)	0,034–1,63	0,37–4,53	0,3–6,2	Siderocapsa treubii, Blastocaulis planctonica, Metallogenium personatum, Gallionella ferroginea, Ochrobium tectum, Caulococcus manganifera, Siderococcus limoniticus
Реки Дон, Тузлов, Большая Крепкая и др.	0,5–0,65	7–8,9	+110,0–+350,0 (+310,0)	0,008–0,29	0,012–0,4	0,02–0,69	То же
Таганрогский залив	0,8–10,0	7,35–9,23	+162,0–+262,0 (+156,0)	0,007–0,059	0,019–0,45	0,03–0,58	То же
Собственно Азовское море	7,5–16,5	8,13–8,6	+60,0–+350,0 (+122,0)	0,004–0,044	0,009–0,18	0,017–0,21	То же
Азовское море в целом	0,8–16,5	7,35–8,23	+60,0–+350,0 (+143,0)	0,004–0,059	0,009–0,45	0,017–0,58	То же

В связи с высоким содержанием и большой вероятностью попадания соединений железа в водные объекты, а также управлением процесса аэрации и осаждения в прудах-аэраторах было важно знать, при каких значениях рН произойдет резкое

снижение его растворенных форм. Был построен график (рис. 1), на котором представлена зависимость между общими содержаниями железа, выраженного в логарифмическом масштабе, и значениями рН.

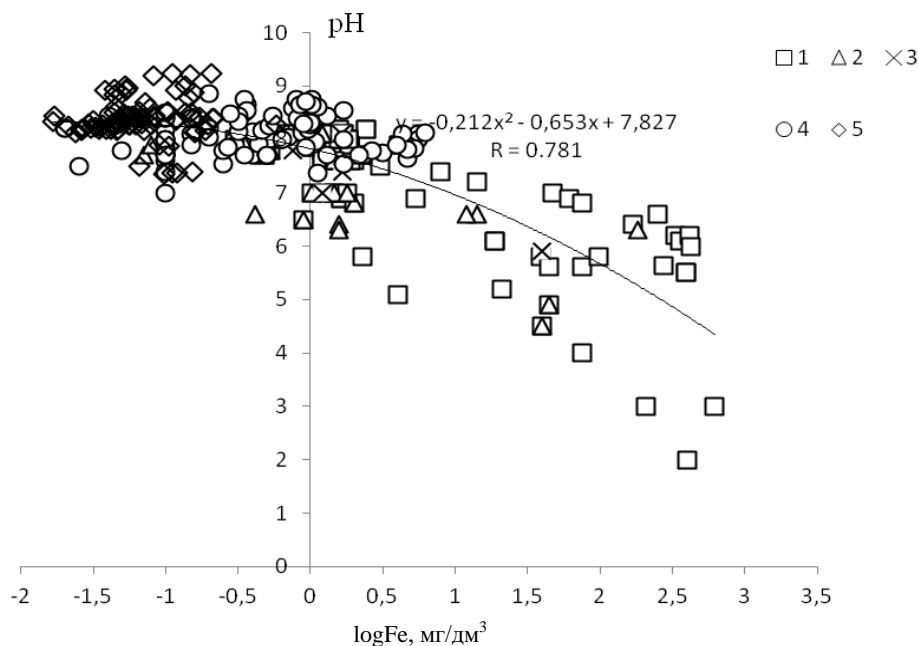


Рис. 1. Поведение содержания растворенного железа общего и значений рН: 1 – шахтные воды; 2 – подземные воды и рассолы; 3 – пруды-отстойники и аэраторы; 4 – реки; 5 – Азовское море

Отмечена высокая теснота связи между этими параметрами, а также параболический вид кривой, указывающий на то, что при повышении значений рН происходит образование твердой фазы. Максимальными содержаниями характеризуются шахтные воды со значениями рН от 2 до 6 единиц. В интервале от 6,5–8,5 происходит перегиб кривой, указывающий на интенсификацию окисления Fe^{+2} и гидролиз Fe^{+3} , с образованием слаборастворимой гидроокиси железа ($Fe(OH)_3$) и её осаждение. Следовательно, этот интервал является нижним пределом значений рН, при котором удаление железа из шахтных вод Восточного Донбасса приобретает лавинообразный характер, что указывает на наличие физико-химического барьера.

Шахтные воды оказывают влияние на подземные и поверхностные воды, что приводит не толь-

ко к возрастанию содержания общего железа, но и повышению содержания сульфатных ионов. Это хорошо видно на рис. 2, построенном с привлечением данных из работ [1, 10]. Подземные воды характеризуются широкими вариациями значений рН от 2 до 10. В целом для региона отмечается обратная гиперболическая зависимость между водородным показателем и содержанием сульфатов. Возрастание концентрации сульфатов сопровождается снижением величины рН. На графике видно, что наиболее высокими показателями содержания SO_4^{2-} и низкими значениями рН характеризуются подземные воды Гуково-Зверевского, Белокалитвинского и Шахтинско-Несветаевского районов, т.е. те регионы, где наиболее развита горная промышленность.

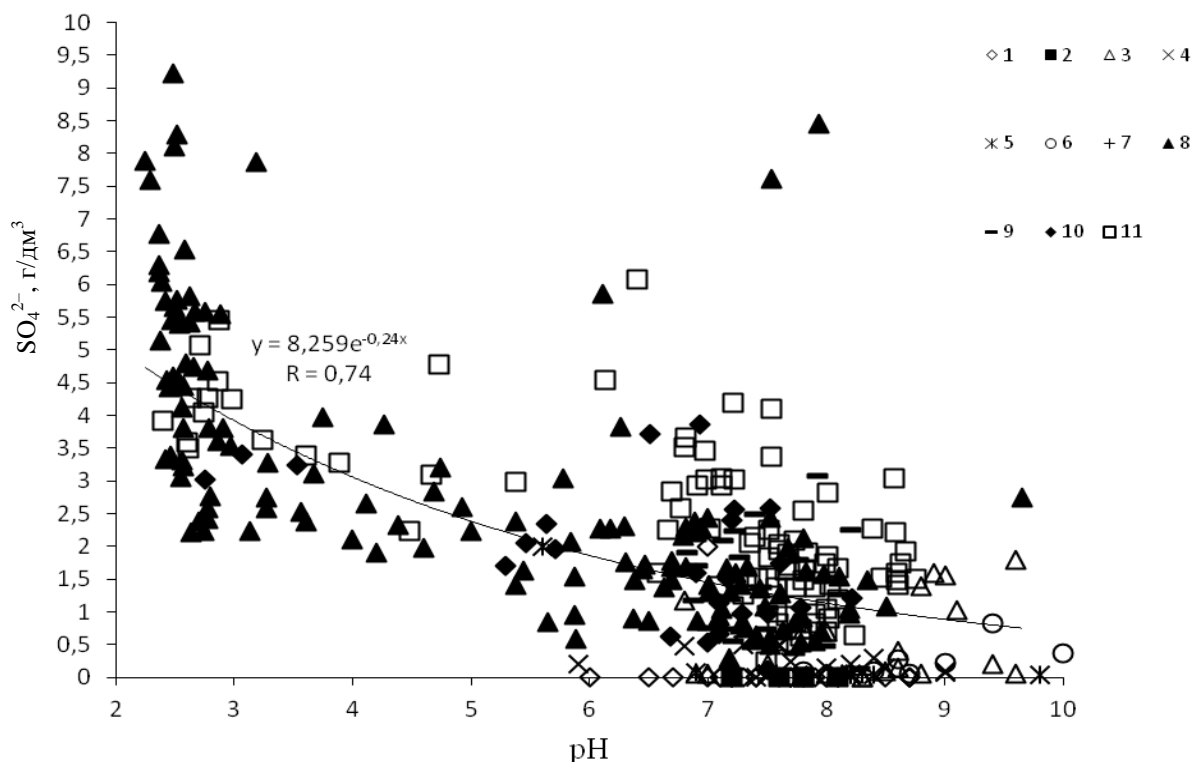


Рис. 2. Зависимость между концентрацией сульфат-иона и значением рН (по [1] с добавлениями): 1 – грунтовые воды (г. Ростов н/Д); 2 – родники (г. Ростов н/Д); подземные воды: 3 – Азово-Кубанский артезианский бассейн (АБ); 4 – Восточно-Донецкий АБ; 5 – Донецко-Донской АБ; 6 – Ергенинский АБ; 7 – Приволжско-Хоперский АБ; 8 – Гуково-Зверевский район; 9 – Каменско-Гундоровский район; 10 – Белокалитвинский район; 11 – Шахтинско-Несветаевский район

В системе «шахтные воды – пруды-отстойники – малые реки районов угледобычи – река Дон – Таганрогский залив – Азовское море» общие и средние содержания железа изменялись следующим образом: в прудах-отстойниках зафиксированы значения $Fe_{общ}$ – от 0,36 до 44,75 мг/дм³, 91,9 % значений не превышают 5 мг/дм³, $Fe_{ср}$ = 4,65. В малых реках районов угледобычи содержание $Fe_{общ}$ колеблется от 0,02 до 6,2 мг/дм³, 54,4 и 24 % всех значений приходится на интервалы 0–5 и

5–10 мг/дм³ соответственно, $Fe_{ср}$ = 1,01 мг/дм³. В р. Дон значения $Fe_{общ}$ изменялись от 0,1 до 0,69 мг/дм³, 71,4 % показателей находятся в интервале 0–0,05 мг/дм³, $Fe_{ср}$ = 0,47 мг/дм³. В Таганрогском заливе $Fe_{общ}$ колеблется от 0,03 до 0,58 мг/дм³, 19,2 % значений в интервале 0–0,05 мг/дм³, 34,6 % – в интервале 0,05–0,1 мг/дм³, 25 % – в интервале 0,1–0,15 мг/дм³, и 15,4 % приходится на интервал 0,15–0,2 мг/дм³, $Fe_{ср}$ = 0,11 мг/дм³. Значения $Fe_{общ}$ в Азовском море изменялись от 0,017 до

0,21 мг/дм³, 64,7 и 26,5 % значений находятся в интервалах 0–0,05 и 0,05–0,1 мг/дм³ соответственно, $Fe_{cp} = 0,05$ мг/дм³.

На рис. 3 были нанесены средние значения содержания общего железа и водородного показателя и выделены геохимические барьеры, на которых происходит осаждение гидроокислов железа,

способствуя самоочищению водной среды. Контрастнее всего выделяется барьер на участке шахтные воды → малые реки, отчетливо видны барьеры на участках малые реки → р. Дон и р. Дон → Таганрогский залив, и менее резко выделен барьер на участке Таганрогский залив → Азовское море.

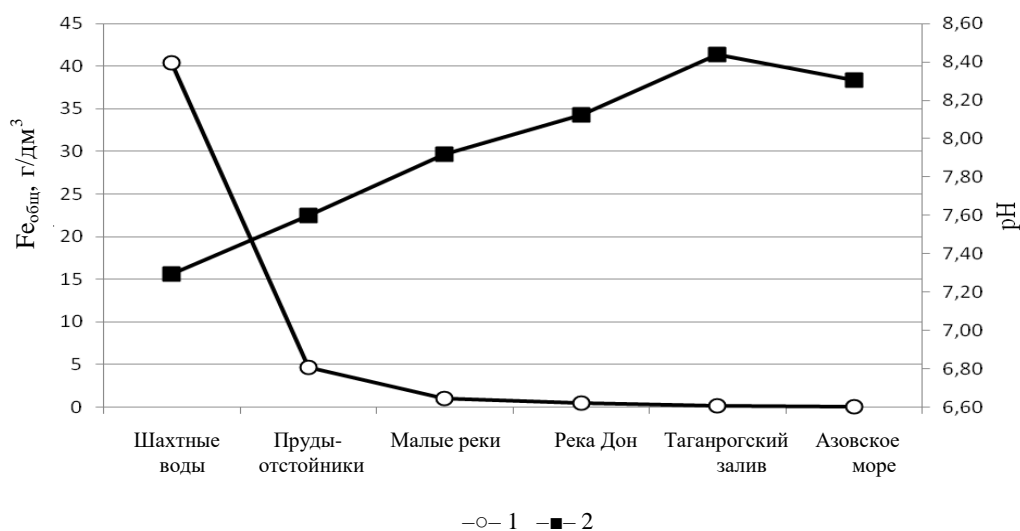


Рис. 3. Средние уровни содержания $Fe_{общ}$ и значений pH в системе «шахтные воды – пруды-отстойники – малые реки район угледобычи – река Дон – Таганрогский залив – Азовское море»: 1 – средние значения общего железа; 2 – средние значения pH

Интересные результаты получены при изучении окислительно-восстановительного потенциала подземных природных и шахтных вод, а также вод терриконов, прудов-отстойников, малых рек и Азовского моря (таблица). Значения Eh фоновых пластовых оказались существенно ниже, чем шахтных вод и вод обогатительных фабрик и терриконов. Это подтверждает, что образование высоких концентраций железа происходит в шахтных водах и водах терриконов и обогатительных фабрик вследствие бактериального и химического окисления пирита как кислородом воздуха, так и воды. При этом преимущество имеет процесс бактериального окисления. Ю.А. Федоров [1] с использованием данных по изотопному составу серы и кислорода сульфатных ионов рассчитал, что при их образовании в шахтных водах участвовало от 5 до 50 % молекулярного кислорода. Такой разброс данных по шахтным водам обусловлен тем, что только несколько проб отбиралось непосредственно в лавах и других горных выработках. Отбор основной массы проб воды производился на выходе из шахт или на поверхности, после того как кислые шахтные воды прошли долгий путь взаимодействия с вмещающими породами и взвешенным веще-

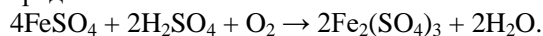
ством. В отобранных в горных выработках пластовых фоновых водах, где наблюдался дефицит молекулярного кислорода, окисление сульфида железа шло преимущественно химическим путем и в основном за счет кислорода воды (участвовало до 95 %).

Согласно изотопной модели [1], редукция сульфатов шахтных и природных вод приводит к возрастанию содержания серы-34 и кислорода-18 в остаточных сульфатах. В этих условиях усиливается расходование молекулярного кислорода на окисление двухвалентного железа, органического вещества и восстановленных газов (метана и сероводорода). Затем, по мере увеличения водного стока, скорости движения водных масс и их объемов, а также снижения степени загрязненности и эвтрофирования, наблюдается рост окислительно-восстановительного потенциала в направлении р. Дон, Гузлов → Таганрогский залив → Азовское море (таблица).

Для лучшего представления и понимания результатов мы нанесли их на рисунок, приведенный в работе [1]. Оказалось, что большая часть фигуративных точек шахтных вод легла в поле значений Eh-pH, имеющих отношение к железосодержащим

подземным водам в районах сульфидных месторождений. Основными формами нахождения растворенного железа здесь следует считать Fe^{2+} . Если исходить из представленных реакций [7] (1)–(3), то при окислении пирита образуется как закисное, так и окисное железо. Это подтверждается нашими данными, указывающими на примерно равное содержание обеих форм растворенного железа. Двухвалентное железо может окисляться до трехвалентного, на условиях низких значений pH и относительно невысоких Eh (последнее неустойчиво).

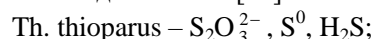
Возникает резонный вопрос относительно судьбы сульфата окиси железа ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) (3). Отметим, что основная особенность окисления закисного железа с участием *Th. ferrooxidans*, чья важная роль отмечалась в работах [1, 11], – это наличие кислой среды:



(pH = 1,8–3,8), $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$,
при $\Delta G = -11000$ кал. (4)

Судя по диаграмме (рис. 4), растворенная форма нахождения Fe^{3+} может существовать только в условиях высоких значений Eh и низких pH, т.е. практически в той же обстановке, что и бактерии рода *Th. ferrooxidans* и *Th. thiooxidans*. Экспери-

ментальные исследования [11] показали, что в рудничных водах были также найдены строго аэробные микроорганизмы рода *Th. thiooxidans* и *Th. thioparus*. Оптимумом развития для первых были значения pH = 2,5–3,5, а для вторых – pH = 7,0–9,0. Эти организмы в органических веществах не нуждаются, основные источники энергии для их проявления в кислых средах и роста ограничены сернистыми соединениями [12]:



Th. ferrooxidans – $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{S}^0, \text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{S}^{2-}, \text{S}_2\text{O}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{FeSO}_4, \text{FeS}_2$ и сульфидных минералов.

Очевидно, что при участии кислорода воздуха в биохимическом процессе окисления свежей поверхности сульфида железа и других сернистых соединений происходит образование (реакция 2) трехвалентного сульфата железа, который может сохраняться некоторое время наряду с сульфатом двухвалентного железа в воде даже при Eh шахтных вод ниже условной границы +800,0 мВ. Это приводит к образованию растворов, которые гидрохимик С.А. Дуров [13] назвал водами «чистого генетического типа».

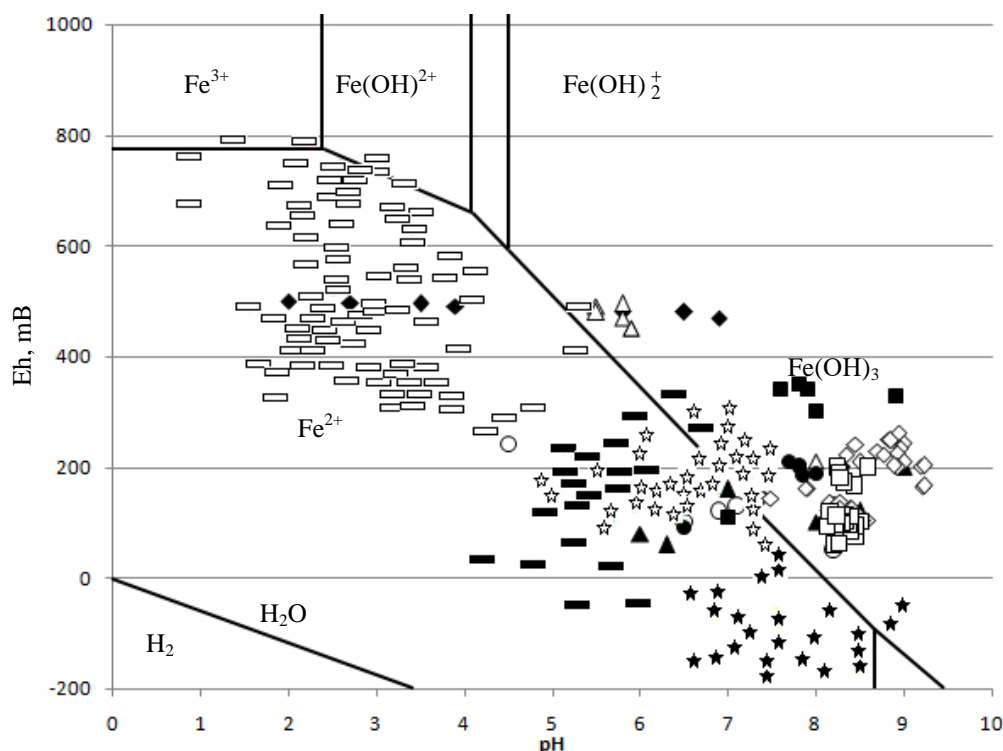


Рис. 4. Положение железосодержащих подземных вод на Eh–pH-диаграмме Fe–H₂O по [10] с добавлениями авторов:

◻ – железосодержащие кислые подземные воды в районах сульфидных месторождений; ■ – грунтовые с высокой концентрацией органических веществ; ◻ – бескислородные и бессульфидные подземные воды; ★ – сульфидные подземные воды, ▲ – фоновые подземные воды; ◆ – шахтные воды; △ – воды терриконов и обогатительных фабрик; ○ – пруды-отстойники; ● – малые реки; ■ – р. Дон, Тузлов, Б. Калитва; ◇ – Таганрогский залив; □ – Азовское море

Образующиеся вследствие окисления пирита при проходке горных выработок и в лавах, в процессе добычи угля кислые шахтные воды «чистого генетического типа» смешиваются с водами другого генезиса, перемещаются по водоотводным каналам до емкости-накопителя и затем в результате водоотлива попадают на поверхность земли в пруды-накопители и пруды-аэраторы и далее транзитом могут поступить в речные артерии. По мере взаимодействия с горными породами и угольной массой происходят повышение минерализации, значений рН, снижение Eh и изменение химического типа вод, параллельно с которым наблюдаются образование гидроксидного коллоидного железа ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) и его выпадение в осадок. Этот процесс можно проследить на рис. 4, где видно, как фигуративные точки некоторых проб шахтных вод, терриконов и обогатительных фабрик, прудов-отстойников и аэраторов, а также воды рек, Таганрогского залива и собственно Азовского моря смещаются в область преимущественного нахождения трехвалентного железа в виде коллоидной формы миграции. На приведенной диаграмме показаны поля преобладания только неорганических форм нахождения железа: Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})^{+}_2$, в то время как известна способность Fe^{3+} к образованию устойчивых комплексных соединений с органическими веществами гумусового ряда – фульво- и гуминовыми кислотами. Отметим также одну особенность шахтных вод угольных шахт – это наличие большого количества взвешенных частиц минерального и органического происхождения. Но самым, на наш взгляд, важным является присутствие в шахтных водах реакционно-способных мелкодисперсных наночастиц, которые могут участвовать в процессах сорбции-десорбции железа и изменения форм его нахождения и миграции, на что мы обращаем внимание впервые.

С.Р. Крайнов и др. [14] рассчитали, что если подземные воды не содержат комплексобразующих органических веществ, то после осаждения гидроксида железа в них может находиться только $0,02 \text{ мг/дм}^3$ растворенного общего железа. В нашем случае (таблица) эта величина в природных и шахтных подземных водах, а также водах прудов и малых рек районов угледобычи превышена в два-три десятка раз. Это можно объяснить тем, что «скрытый» в устойчивом комплексном соединении ион Fe^{3+} координационно химически защищен от взаимодействия с ионом OH^- , что и способствует сохранению высоких концентраций растворенного железа в данных водах. Как полагают эти авторы, только при значительном увеличении концентрации гидроксильного иона (рН больше 7,5–8,0) ион OH^- вытесняет анионы фульвокислот из координа-

ционной сферы комплексных соединений и через формирование смешанных комплексных соединений образует гидроксид железа. Для наших условий это происходит лавинообразно при значениях рН в пределах 6,5–8,5 и продолжается при более высоких значениях.

Фигуративные точки фоновых подземных вод попали на границу раздела двух неорганических форм (рис. 4). Это указывает на то, что растворенное железо может находиться в них в форме как Fe^{2+} , так и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В некоторых оказавшихся на поверхности пробах шахтных вод, в водах терриконов, малых рек, р. Дон, Тузлов, Таганрогского залива и собственно Азовского моря общее железо должно быть представлено его гидроксидом. Однако экстремально высокие содержания железа общего в поверхностных водах района угледобычи и повышенные в речных, эстуарных и морских водах свидетельствуют о том, что оно находится здесь в коллоидном состоянии, в виде комплексов с органическим и минеральным веществом. Это подтверждается работой [15], где представлены результаты экспериментального моделирования коллоидных систем в подземных водах. Показано, что устойчивость коллоида гидроксида железа (III) определяется присутствием ионов кремния и гуминовых веществ в подземных водах и достигает 60 сут и более в зависимости от последовательности введения в раствор реактивов ионов кремния, гумата натрия, ионов железа и их соотношения. Сравнение среднего содержания общего растворенного железа в океанических водах ($0,01 \text{ мг/дм}^3$), которое, по мнению [16], представлено в форме $\text{Fe}(\text{OH})_3$, говорит о его многократном снижении по сравнению с водами Азовского моря. Это является следствием нахождения большей части наночастиц гидроксида железа в море в виде коллоидов, устойчивость которых обусловлена присутствием ионов кремния, гуминовых и фульвокислот.

Заключение

1. Высокое содержание железа в шахтных водах и водах обогатительных фабрик и терриконов обусловлено бактериальным и химическим окислением пирита (FeS_2), содержащимся в угольных пластах и вмещающих породах.

2. Шахтные воды имеют в основном относительно низкие значения рН – от кислой реакции до нейтральной – и высокие содержания железа. По мере прохождения шахтных вод по выработкам их водородный показатель повышается, а общее содержание железа снижается.

3. При поступлении шахтных вод вследствие водоотлива на земную поверхность и взаимодейст-

вия с породами и поверхностными водами происходят дальнейшее повышение значений рН и переход двухвалентного железа в трехвалентное состояние, сопровождающееся осаждением последнего в донные отложения.

4. По мере увеличения водного стока, скорости движения водных масс и их объемов, а также снижения степени загрязненности и эвтрофирования наблюдается рост окислительно-восстановительного потенциала в направлении р. Дон, Тузлов → Таганрогский залив → Азовское море.

5. Наблюдается снижение содержания растворенного железа в направлении шахтные воды → речные → морские, и напротив, увеличение уровня рН в том же направлении.

6. В морских водах устойчивость коллоидов $\text{Fe}(\text{OH})_3$ обусловлена способностью Fe^{+3} к образованию прочных комплексных соединений с ионами кремния и органическими веществами гумусового ряда – фульво- и гуминовыми кислотами.

Литература

1. Федоров Ю.А. Стабильные изотопы и эволюция гидросферы. М., 1999. 370 с.
2. Гриненко В.А., Федоров Ю.А. Исследования взаимосвязи изотопного состава серы сульфатов с химическим составом шахтных вод Восточного Донбасса // Водные ресурсы. 1990. № 6. С. 152–161.
3. Гриненко В.А., Никаноров А.М., Федоров Ю.А. Изотопно-химические показатели генезиса сульфатов природных вод угледобывающих районов (на примере Восточного Донбасса) // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313, № 3. С. 693–696.
4. Федоров Ю.А., Предеина Л.М., Дмитрик Л.Ю. Железо: распределение, формы нахождения и миграции в поверхностных и шахтных водах Восточного Донбасса и Азовского моря // Экологические проблемы. Взгляд в будущее: сб. тр. VII Междунар. науч.-практ. конф. Ростов н/Д., 2015. С. 332–336.
5. РД 52.24.358-95. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации железа общего в водах фотометрическим методом с 1,10-фенантролином. Ростов н/Д., 1995. С. 12.
6. Федоров Ю.А., Сапожников В.В., Агатова А.И., Аржанова Н.В., Белов А.А., Кузнецов А.Н., Лапина Н.М., Loginov E.B., Предеина Л.М., Семочкина Т.Б., Торгунова Н.И. Комплексные экосистемные исследования в российской части Азовского моря (18–25 июля 2006 г.) // Океанология. 2007. Т. 47, № 2. С. 316–319.
7. Taylor B.E., Wheeler M.S., Nordstrom D.K. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite // Geochim et Cosmochim Acta. 1984. Vol. 48, № 12. P. 2669–2678.
8. Федоров Ю.А., Дмитрик Л.Ю. Поведение железа в системе «шахтные воды – река – Азовское море» // Актуальные вопросы современных физико-математических и естественных наук: сб. материалов междунар. науч. симпозиума. Москва, 29–30 июня 2015 г. / под ред. Ю.А. Фёдорова. Киров, 2015. С. 145–152.
9. Алевин О.А. Основы гидрохимии. Л., 1970. 443 с.
10. Назаренко О.В., Федоров Ю.А. Закономерности формирования и антропогенного преобразования родников Ростовской области. Ростов н/Д., 2014. 210 с.
11. Табаксблат Л.С. Значение микрофлоры в геохимической трансформации сульфидных рудничных вод // Экологические проблемы. Взгляд в будущее: сб. тр. VII Междунар. науч.-практ. конф. / под ред. Ю.А. Фёдорова. Ростов н/Д., 2007. С. 330–334.
12. Иванов С.Н., Ляликowa Н.П., Кузнецов С.И. Роль тионовых бактерий в выветривании горных пород и сульфидных руд // Изв. АН СССР. Сер. биол. 1958. № 2. С. 183–191.
13. Дуров С.А. Синтез в геохимии. Ростов н/Д., 1961. 246 с.
14. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / отв. ред. Н.П. Лаверов. М., 2012. 672 с.
15. Шиян Л.Н., Мачехина К.И., Кончакова Н.В. Механизм образования коллоидных соединений железа в процессе водоподготовки // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 4. С. 358.
16. Хорн Р. Морская химия. М., 1972. 399 с.

References

1. Fedorov Yu.A. *Stabil'nye izotopy i evolyutsiya gidrosfery* [Stable isotopes and the evolution of the hydrosphere]. Moscow, 1999, 370 p.
2. Grinenko V.A., Fedorov Yu.A. *Issledovaniya vzaimosvyazi izotopnogo sostava sery sulfatov s khimicheskim sostavom shakhtnykh vod Vostochnogo Donbassa* [Studies the relationship of the isotopic composition of sulfate sulfur chemical composition of mine waters of the Eastern Donbass]. *Vodnye resursy*, 1990, no 6, pp. 152-161.
3. Grinenko V.A., Nikanorov A.M., Fedorov Yu.A. *Izotopno-khimicheskie pokazateli genezisa sulfatov prirodnykh vod ugledobyvayushchikh raionov (na primere Vostochnogo Donbassa)* [Isotopic and chemical indicators of the genesis of sulfates of natural water in coal mining areas (in the example of Eastern Donbass)]. *Dokl. AN SSSR*, 1990, vol. 313, no 3, pp. 693-696.
4. Fedorov Yu.A., Predeina L.M., Dmitrik L.Yu. [Iron: distribution, shape and location of migration in the surface and mine waters of the Eastern Donbass and Azov Sea]. *Ekologicheskie problemy. Vzglyad v budushchee* [Ecological problems. Looking to the future]. *Sat. tr. VII International scientific-practical conf. Rostov-on-Don*, 2015, pp. 332-336.
5. *RD 52.24.358-95. Metodika vypolneniya izmerenii massovoi kontsentratsii zheleza obshchego v vodakh fotometricheskim metodom s 1,10-fenantrolinom* [RD 52.24.358-95. Methods of measurement of the mass concentration of total iron in the waters of the photometric method with 1,10-phenanthroline]. Rostov-on-Don, 1995, p. 12.
6. Fedorov Yu.A., Sapozhnikov V.V., Agatova A.I., Arzhanova N.V., Belov A.A., Kuznetsov A.N., Lapina N.M., Loginov E.B., Predeina L.M., Semochkina T.B., Torgunova N.I. *Kompleksnye ekosistemnye issledovaniya v rossiiskoi chasti Azovskogo morya (18-25 iyulya 2006 g.)* [Complex ecosystem research in the Russian part of the Sea of Azov (July 18-25, 2006)]. *Okeanologiya*, 2007, vol. 47, no 2, pp. 316-319.

7. Taylor B.E., Wheeler M.S., Nordstrom D.K. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 1984, vol. 48, no 12, pp. 2669-2678.
8. Fedorov Yu.A., Dmitrik L.Yu. [The behavior of iron in the system "mine water River, the Sea of Azov"]. *Aktual'nye voprosy sovremennykh fiziko-matematicheskikh i estestvennykh nauk* [Actual problems of modern physics, mathematics and natural sciences]. Sat. materials Intern. scientific e-symposium. Moscow, June 29-30, 2015. Ed. Yu.A. Fedorov. Kirov, 2015, pp. 145-152.
9. Alekin O.A. *Osnovy gidrokhimii* [Basics of hydrochemistry]. Leningrad, 1970, 443 p.
10. Nazarenko O.V., Fedorov Yu.A. *Zakonomernosti formirovaniya i antropogennogo preobrazovaniya rodnikov Rostovskoi oblasti* [Laws of formation and transformation of human springs of Rostov Region]. Rostov-on-Don, 2014, 210 p.
11. Tabaksblat L.S. Znachenie mikroflory v geokhimicheskoi transformatsii sul'fidnykh rudnichnykh vod [The value of the microflora in the geochemical transformation of sulfide mine waters]. *Ekologicheskie problemy. Vzglyad v budushchee* [Ecological problems. Looking to the future]. Sat. tr. VII International scientific-practical conf. Ed. Yu.A. Fedorov. Rostov-on-Don, 2015, pp. 330-334.
12. Ivanov S.N., Lyalikova N.P., Kuznetsov S.I. Rol' tionovykh bakterii v vyvetrivanii gornykh porod i sul'fidnykh rud [Thiobacteria role in the weathering of rocks and sulphide ores]. *Izv. AN SSSR. Ser. biol.*, 1958, no 2, pp. 183-191.
13. Durov S.A. *Sintez v geokhimii* [Synthesis in geochemistry]. Rostov-on-Don, 1961, 246 p.
14. Krainov S.R., Ryzhenko B.N., Shvets V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod. Teoreticheskie, prikladnye i ekologicheskie aspekty* [Geochemistry of groundwater. Theoretical, applied and environmental aspects]. Ed. N.P. Laverov. Moscow, 2012, 672 p.
15. Shiyan L.N., Machekhina K.I., Konchakova N.V. Mekhanizm obrazovaniya kolloidnykh soedinenii zheleza v protsesse vodopodgotovki [The mechanism of formation of colloidal iron compounds in the water treatment process]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*, 2013, no 4, p. 358.
16. Khorn R. *Morskaya khimiya* [Marine chemistry]. Moscow, 1972, 399 p.