

Geology • Geography Dnipro university bulletin

Journal home page: geology-dnu-dp.ua

ISSN 2313-2159 (print)
ISSN 2409-9864(online)

Dniprop. Univer.bulletin.
Geology, geography.,
25(2), 129-135.

doi: 10.15421/111728

Vadim V. Shkapenko, Elena G. Musich,

Vadim M. Kadoshnikov, Irina V. Kuraeva, Yulia Y. Voitiuk

Dniprop. Univer. bulletin, Geology, geography., 25(2), 129-135.

Биогеохимические особенности донных отложений прибрежной зоны Черного моря

В. В. Шкапенко¹, Е. Г. Мусич¹, В. М. Кадошников¹, И. В. Кураева², Ю. Ю. Войтюк²

¹ ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», Киев, Украина, e-mail: vika.shk@yandex.ru

² Институт геохимии, минералогии и рудообразования им М. П. Семененко НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: yuliasun86@mail.ru

Received 22 September 2017

Received in revised form 16 October 2017

Accepted 02 November 2017

Резюме. Изучено влияние антропогенного фактора на биогеохимические особенности донных отложений прибрежной зоны Черного моря на основе фактического материала, отобранного в 2013 году. Рассматриваются биогеохимические особенности аккумуляции, перераспределения и миграции тяжелых металлов в донных осадках в условиях нефтяного загрязнения прибрежных акваторий. Исследовалось влияние этих процессов на микробиологический состав донных осадков. Показано, что естественные биологические процессы разрушения органических веществ, приводящие к образованию гуминовых соединений, вызывают фиксацию тяжелых металлов на этих продуктах и приводят к изменению микробиологического состава донных осадков, что может нарушать экологическое равновесие прибрежных акваторий. Установлено, что особенности содержания и распределения микроорганизмов (аэробов, анаэробов и гетеротрофов) в значительной степени связаны с физико-химическими свойствами донных осадков, особенностями процессов адсорбции, седиментации и накопления различных металлов в илах. Кроме того, донные осадки, обогащенные органическим углеродом, как правило, обводненные и мелкодисперсные, следовательно, обладают высокой сорбционной емкостью. Показано, что содержание марганца в донных осадках у выхода из Севастопольской бухты невелико и соизмеримо с количеством марганца в осадках прибрежной зоны Карадагского заповедника. Низкое содержание марганца в донных осадках, у выхода из Севастопольской бухты связано с осаждением марганецсодержащих веществ и обусловлено внутриводоемными процессами.

Ключевые слова: тяжелые металлы, донные осадки, марганец, микроорганизмы, глинистые минералы, нефтепродукты

Biogeochemical properties sediments Black Sea coastal zone

V.V. Shkapenko¹, E.G. Musich¹, V.M. Kadoshnikov¹, I. V. Kuraeva², Yu.Yu.Voitiuk²

¹ SI Institute of Environmental Geochemistry of the National Academy of sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine, e-mail: vika.shk@yandex.ru

² M.P. Semenenko Institute of geochemistry, mineralogy and ore formation of the National Academy of sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine, e-mail: yuliasun86@mail.ru

Abstract. The article considers biogeochemical features of accumulation, redistribution and migration of heavy metals in bottom sediments in the conditions of oil pollution of coastal water areas. The Black Sea, like other parts of the world's oceans, is characterized by an increased content of pollutants in the coastal zone. The purpose of the study was to study the influence of the anthropogenic factor on the biogeochemical features of the bottom sediments of the coastal zone of the Black Sea. The research project is the bottom sediments of the Sevastopol Bay, as zones with increased anthropogenic load. For comparison, samples selected in the clean coastal zone of the Karadag Nature Reserve were used. Selection of the surface layer of bottom sediments was carried out according to a standard procedure. Samples were selected in 2013. The mineral composition of the selected samples was evaluated from x-ray phase analysis data. Concentration of chemical elements in samples was determined on mass spectrometer with inductively coupled plasma (ICP-MS) in the M.P. Semenenko Institute of geochemistry, mineralogy and ore formation of the National Academy of sciences of Ukraine. The investigated sediments are represented by sands with an insignificant content of clay fraction. The sand fraction is mainly represented by crystals of calcite, quartz and feldspars with an admixture of amorphous silica particles. The mineral composition of the silt fraction of bottom sediments is represented by clay minerals – montmorillonite, kaolinite, illite, and also finely dispersed calcite and quartz. The amount of organic substances did not exceed 1–1.5%. A significantly larger amount of organic matter was accumulated in the clay fraction of the bottom sediments of the Sevastopol Bay and amounted to about 3%. A distinctive feature of the silt of the Sevastopol Bay is the high degree of contamination with organic substances. The presence of clay minerals

has a significant effect on the absorption of oil products by silt deposits. The influence of these processes on the microbiological composition of bottom sediments was investigated. It is shown that the natural biological processes of destruction of organic substances, leading to the formation of humic compounds, cause the fixation of heavy metals on these products and lead to a change in the microbiological composition of bottom sediments, which can disrupt the ecological balance of coastal water areas. The features of the content and distribution of microorganisms (aerobes, anaerobes and heterotrophs) are largely related to the physico-chemical properties of bottom sediments, the features of adsorption, sedimentation and accumulation of various metals in mud.

Keywords: heavy metals, bottom sediments, manganese, microorganisms, clay minerals, oil products.

Для Черного моря, как и других районов мирового океана, характерно повышенное содержание загрязняющих веществ в прибрежной зоне (Mitropolsky et al., 1982). Вместе с тем, именно прибрежная зона моря характеризуется наибольшим рекреационным и биопродукционным потенциалом, который резко снижается при повышении уровня загрязнения.

Донные отложения накапливают поступающие в водоем вещества антропогенного происхождения и участвуют в общем круговороте элементов, оказывая активное влияние на гидрохимические характеристики вод. По оценкам Всемирной организации здравоохранения, одними из основных загрязняющих веществ морской среды являются тяжелые металлы (ТМ). Большинство из них биохимически активны и не подвержены биodeградации, обладают высокой токсичностью и способностью к накоплению, создавая серьезную угрозу аномального развития целых популяций бентосных организмов. Опасность накопления ТМ в донных осадках, особенно в верхнем слое, обуславливается возникновением устойчивых техногенных аномалий с соответствующими им ареалами экологического риска микробентоса и районами вероятного вторичного загрязнения (Ovsyaniy et al., 2003). Как наиболее опасные и распространенные загрязняющие вещества в биосфере ТМ могут служить своеобразным показателем уровня антропогенного влияния (Emelyanov et al., 2004).

Микроорганизмы принимают активное участие в процессах биосорбции, биовыщелачивания, биоаккумуляции химических элементов. Доминирующую роль в биогеохимических аэробных экосистемах играют микроорганизмы, благодаря их способности к образованию симбиотических ассоциаций с фотосинтезирующими организмами (растениями, водорослями, цианобактериями) (Meharg, 2003, Purvis et al., 2004, Fomina, 2016).

Цель работы – изучение влияния антропогенного фактора на биогеохимические особенности донных отложений прибрежной зоны Черного моря.

Объекты исследования. В качестве объекта исследований были выбраны донные отложения

Севастопольской бухты как зоны с повышенной антропогенной нагрузкой. Для сравнения использовались образцы, отобранные в чистой прибрежной зоне Карадагского природного заповедника.

Методы исследования. В Севастопольской бухте донные осадки отбирались на выходе из бухты у Памятника затопленным кораблям на расстоянии 50 м от берега на глубине 10 м. Отбор донных отложений в данном районе обусловлен особенностью течений, что приводит к оседанию и накоплению всех взвешенных частиц в этой зоне. В прибрежной зоне Карадагского природного заповедника донные осадки отбирались на расстоянии 40–60 м от берега на глубине 10 м. Отбор поверхностного слоя донных осадков проводили по стандартной методике (GOST 17.1.5.01-80) в 2013 году. Гранулометрический анализ проведен ситовым методом. Для выделения илистой фракции из донных осадков применяли метод «отмучивания» (GOST 12536-79). Минеральный состав отобранных образцов оценивали по данным рентгеновского фазового анализа (Rentgenografiya, 1983).

Для определения содержания химических элементов в исследуемых объектах применяли комплекс аналитических методов: атомно-абсорбционный, эмиссионно-спектральный, и масс-спектрометрический анализ с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на приборе Element-2 в центре коллективного использования приборов в Институте геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семененко НАН Украины. Микробиологические исследования проводили по стандартной методике (Zavarzin, 1997).

Результаты исследований. Накопление ТМ в донных осадках, особенно в верхнем слое, обуславливается возникновением устойчивых техногенных аномалий с соответствующими им ареалами экологического риска для бентосных сообществ и районами вероятного вторичного загрязнения (Виноградова, 2001).

Считают, что абсолютные значения концентраций металлов изменяются в очень широких диапазонах и зоны повышенных концентраций не всегда определяются близостью к источ-

нику загрязнения, в результате чего весьма сложно определить уровень загрязнения и связанную с ним величину фактора риска для биологических сообществ. Так, в районах влияния города Севастополя концентрации Mn, Cu, Zn, Cr, Ni, Pb в донных осадках превышают их естественно-природное содержание (Pavlova et al., 1999), что указывает на наличие источников антропогенного загрязнения, характеризующихся различным количественным и качественным составом, дискретностью поступления и местоположением.

С другой стороны, антропогенное загрязнение Севастопольской бухты связано с многолетней эксплуатацией судов, а значит, и неоднократными разливами и сбросами нефтяных загрязнителей в воду. Углеводороды, попавшие в воду, частично разлагаются микроорганизмами, а частично, сорбируясь на минеральных частицах, оседают на дно и накапливаются в виде неразрушенных углеводородов. В некоторых наиболее загрязненных участках содержание нефтяных углеводородов может достигать до 3 % (Mironov et al., 2003).

Минеральный состав донных осадков прибрежной зоны Карадагского заповедника и Севастопольской бухты близок. Исследуемые донные отложения представлены песками с незначительным содержанием илистой фракции. Песчаная фракция преимущественно представлена кристаллами кальцита, кварца и полевых шпатов с примесью аморфных частиц кремнезема. Помимо перечисленных, в песчаной фракции присутствует небольшое количество акцессорных минералов (цеолиты, аметисты, бариты, сердолик, пириты и др.). Исследованная песчаная фракция содержала незначительное количество органических веществ, содержание которых не превышало 0,1 %, так как органические вещества, как правило, концентрируются в илистой фракции (Shkapenko et al., 2011, Kadoshnikov et al., 2011).

Минеральный состав илистой фракции донных осадков представлен глинистыми минералами – монтмориллонитом, каолинитом, иллитом, а также высокодисперсным кальцитом и кварцем. Количество органических веществ не превышало 1–1,5 %. Значительно большее количество органических веществ накапливалось

в илистой фракции донных отложений Севастопольской бухты и составляло около 3 %.

Отличительной особенностью илов Севастопольской бухты является высокая степень загрязнения их органическими веществами. Существенное влияние на поглощение нефтепродуктов илистыми отложениями оказывает присутствие в них глинистых минералов.

Зонами устойчивого загрязнения морских экосистем являются области схождения различных водных масс в акваториях бухт и эстуарий (Mironov et al., 1992). Загрязняющие вещества распределялись неравномерно, образуя зоны повышенных уровней загрязнения: в эвтрофическом слое, фронтальных зонах и поверхностном слое донных осадков (Mitropolsky et al., 1982).

Главным критерием, определяющим токсичность донных осадков, помимо нефтепродуктов, являются ТМ (Ovsyaniy et al., 2003). Химические элементы попадают в донные осадки в результате процессов седиментации и оказываются аккумулярованными поровыми и внутренними водами, карбонатами, глинистыми минералами, органическим материалом, гидроксидами железа, оксидами марганца, сульфидами, силикатами, компонентами биоты. Важным фактором, влияющим на адсорбционную способность ионов ТМ, является размер частиц осадка. Распределение гранулометрических фракций в поверхностном слое донных осадков Севастопольской бухты определяется морфометрическими и гидрологическими факторами. ТМ в донных осадках присутствуют, главным образом, в трех формах: в виде хорошо растворимых соединений в поровых водах, в адсорбированном виде и в виде нерастворимых соединений неорганической природы (сульфидов, оксидов, гидроксидов и др.) и нерастворимых органо-минеральных соединений (Khimiya okeana, 1979).

Исследования показали (табл. 1), что содержание ТМ в донных осадках Севастопольской бухты в десятки раз превышает их содержание в донных осадках прибрежной зоны Карадагского природного заповедника.

Таблица 1. Тяжелые металлы в донных осадках Севастопольской бухты, мг/кг.

Образец	Mn	Ni	Cr	Zn	Cu	Pb
Исходный Севастопольская бухта	600	100	1 000	1 000	2 000	1 000
Хлороформный экстракт	200	20	600	200	500	300
Щелочной экстракт	300	50	400	600	1 200	500
Исходный Карадаг	400	30	50	60	50	100
ПДК (Dolin V.V., 2011)	Не установл.	35	100	140	35	85
Класс опасности	3	2	2	1	2	1

Характерной особенностью меди является способность сорбироваться на взвешенных веществах и частицах донных осадков путем адсорбции на поверхности гидроксидов железа и марганца, участвовать в процессах ионного обмена с глинистыми минералами и взаимодействовать с высокомолекулярными органическими соединениями. Содержание меди на выходе из бухты составляет 780–1 880 мг/кг по данным (Khimiya okeana, 1979). Наши измерения показали, что в образце, отобранном на выходе из бухты, содержание меди составляло 1 000 мг/кг, а несколько далее вглубь бухты концентрация увеличилась до 1 200 мг/кг. Учитывая, что в районе заповедной зоны Карадагского заповедника, в которой антропогенная составляющая загрязнения является минимальной, содержание меди составляет 40 – 50 мг/кг, ее повышенное содержание в донных осадках Севастопольской бухты связано с антропогенным влиянием.

Известно, что медь концентрируется в минеральной и органической компонентах осадка (Mironov O.G. et al., 1992, Ovsyaniy E.I. et al., 2003). При общем содержании меди 1 200 мг/кг экстракция щелочным раствором уменьшила содержание меди в образце до 600 мг/кг. Можно допустить, что медь поглощается не только глинистой компонентой, но и органическими соединениями, содержащими гуминоподобные полимеры. Этот вывод не является абсолютным и требует дополнительных исследований. В реальных условиях процессы, накладываясь один на другой, затрудняют интерпретацию полученных экспериментальных данных. Медь характеризуется как слабо подвижный элемент.

Содержание цинка в илистых фракциях Севастопольской бухты на порядок больше, чем в илистых фракциях прибрежной зоны Карадагского природного заповедника, причем значительное количество находится как в углеводородах, так и в гуминовой фракции. Большое количество цинка в углеводородной фракции связано с образованием сложных комплексных соединений с кислородсодержащими компонентами нефтепродуктов, растворимых в хлоро-

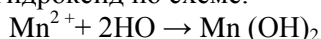
форме. Загрязнение донных осадков Севастопольской бухты цинком связано (Khimiya okeana, 1979) с функционированием морского флота и, в частности, с использованием цинка и олова в противообрастающих красках, содержащих полимерный материал, растворяющийся в углеводородах. Учитывая высокую комплексобразующую активность гуминовых веществ ко многим многозарядным катионам, в том числе цинку, не исключена вероятность образования хелатных комплексов цинка с гуминовыми веществами, накапливающимися в илистой фракции донных осадков. В целом распределение цинка, как и меди, носит ярко выраженный техногенный характер.

В отличие от цинка и меди, загрязнение донных осадков свинцом и никелем мало зависит от содержания в них органических соединений. Загрязнение осадков соединениями хрома и никеля в основном связано с антропогенной деятельностью.

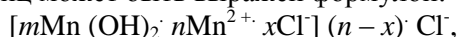
В отличие от вышеназванных элементов, содержание марганца в донных отложениях Севастопольской бухты меньше, чем в относительно чистых отложениях прибрежной зоны Карадагского заповедника, что связано с его геохимическими особенностями. Ведущую роль в распределении марганца играют внутриводоемные процессы. Учитывая, что Севастопольская бухта является заливом эстуарного типа, в процессе взаимодействия распресненных вод, которые сформировались в бухте (соленость 13–14 ‰), с более солеными водами открытой части Черного моря (19 ‰), значительная часть марганца выпадает в осадок. Поэтому его содержания в количестве 250 – 300 мг/кг приурочены к району выхода из бухты. При определенных гидрологических ситуациях марганец выносятся из Южной бухты и, попадая в качественно иные окислительно-восстановительные условия района выхода из бухты, переходит в нерастворимые формы, повышая концентрацию Mn в донных осадках (Shkapenko V.V. et al., 2011, Kadoshnikov V.M. et al., 2011, Khimiya okeana, 1979, Rozanov A.G., 2009).

Ион Mn^{2+} энергетически очень устойчив, в аэробных условиях он окисляется в десятки-сотни тысяч раз медленнее, чем Fe. Скорость окисления Mn (II) зависит от величины pH, концентрации O_2 и температуры среды и растет с их увеличением. Различают биотическое (под действием микроорганизмов) и абиотическое (небиологическое) окисления Mn (II). Существенное влияние на сорбцию и осаждение марганца оказывает образование его коллоидов.

Образование коллоидов в этих условиях объясняется тем, что в слабо соленой воде (13–14 ‰) при pH 7–8, ионы Mn (II) образуют нерастворимый гидроксид по схеме:



Образующийся гидроксид марганца конденсируется в виде наночастиц, которые в присутствии органических веществ, играющих роль стабилизатора, образуют устойчивые коллоидные частицы. В общем случае состав коллоидных частиц может быть выражен формулой:



где m – количество гидроксида марганца в конденсированной части коллоида; n – количество ионов марганца, адсорбированных на поверхности ядра конденсированной частицы, которые определяют его полный электрохимический потенциал (φ-потенциал); x – количество ионов хлора в противослое, которые определяют электрокинетический потенциал (ζ-потенциал); $(n-x)$ – количество ионов хлора в диффузной ионной атмосфере.

Как видно из приведенной структуры, общий заряд коллоидной частицы положительный, что обеспечивается сорбцией ионов марганца на поверхности наночастиц $(OH)_2$. На выходе из бухты при столкновении слабосоленой воды бухты с водами открытого моря, соленость которого составляет 17–19 ‰, повышенная кон-

центрация электролитов в морской воде приводит к сжатию диффузной ионной атмосферы коллоидной частицы и, как следствие, к уменьшению величины ζ-потенциала, уменьшению кинетической устойчивости, коагуляции частиц и выпадению марганецсодержащих частиц в осадок. Предложенный механизм позволяет объяснить повышенное содержание марганца в донных отложениях на выходе из Севастопольской бухты в зоне столкновения слабосоленых вод бухты с более солеными водами открытой части Черного моря.

Таким образом, загрязнение донных осадков ТМ в основном связано с антропогенной деятельностью в районе бухты. Содержание марганца в донных осадках у выхода из Севастопольской бухты невелико и соизмеримо с количеством марганца в осадках прибрежной зоны Карадагского заповедника. Низкое содержание марганца в донных осадках у выхода из Севастопольской бухты связано с осаждением марганецсодержащих веществ и обусловлено внутриводоемными процессами.

Как правило, морские донные осадки связаны с событиями, которые происходят на акватории. В открытом море они отражают действие глобальных процессов: геологических, геохимических, биохимических. В бухтах донные осадки испытывают воздействие терригенных, техногенных и антропогенных агентов. И, как следствие, морской донный осадок приобретает иные физико-, био- и геохимические свойства, меняется его морфология. Значительное влияние на микробентос оказывают повышенные содержания ТМ, концентрирующихся в донных осадках. Данные изменения четко видны при сравнении микробентоса донных осадков прибрежной зоны Севастопольской бухты и Карадагского природного заповедника (табл. 2).

Таблица 2. Сравнительное содержание доминирующих групп микроорганизмов в донных илах Севастопольской бухты и прибрежной зоны Карадагского заповедника

Микроорганизмы	Карадагский заповедник	Севастопольская бухта
<i>p. Actinomises</i>	+++++	+++++
<i>p. Candida</i>	-	+++++
<i>Bacillus mykoides</i>	++	++++
<i>Bacillus subtilis</i>	-	+++
<i>Mycobacterium luteum</i>	+++	-
<i>p. Mikromonospora</i>	+++	-
<i>Micrococcus luteus</i>	+++	++
<i>Micrococcus agilis</i>	+++	-
<i>Micrococcus roseus</i>	+++	-
<i>Proteus vulgaris</i>	-	+++++
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	+++++	+++++

Примечание: +++++ – 80–95 %; ++++ – 50–80 %; +++, ++ – ≤ 50 %.

Активный ил представляет собой сформированный биоценоз микроорганизмов. Выделенные группы микроорганизмов относились в основном к бактериям, но встречались и актиномицеты и низшие грибы. Своеобразные условия акватории района, окружающего Севастопольскую бухту, способствуют формированию здесь донных осадков определенного состава: мелководного, грубозернистого, гранулированного с относительно невысоким содержанием органического вещества, хотя ряд авторов подчеркивают, что донные осадки не зависимо от гранулометрического состава обладают преимущественно окислительной средой, что подтверждается обилием низших грибов *p. Candida* в надосадочном слое Севастопольской бухты. Наиболее населенный – окисленный поверхностный слой донных отложений, толщина которого около 1 см. Помимо низших грибов, здесь преобладают аэробные бактерии. В процессе идентификации выделенные штаммы принадлежали к родам: *p. Pseudomonas*, *Ps. fluorescens*, в условиях достаточной аэрации, *Mycobacterium*, *Mikromonospora*, *Micrococcus*, *Bacillus*, *Proteus*. Вызывает интерес и развитие таких полугетеротрофных организмов в окислительно-восстановительных условиях как актиномицеты, общее количество которых в поверхностном слое исчисляется 10^5 – 10^7 клеток на 1 г осадков.

Илы обладают высокогумифицированным органическим веществом, степень гумификации до 80 %, что связано с микробиологической деятельностью нефтеокисляющих микроорганизмов. Подтверждением является низкое содержание экстрагируемых хлороформом веществ (0,25 %). Высеваемость микроорганизмов значительно понижается по сравнению с поверхностным слоем и составляет 100–1 000 клеток в 1 г осадка. Поскольку минеральные частицы размером 0,001–0,3 мм, по-разному адсорбируют органическое вещество, соответственно этому меняется встречаемость бактерий, что указывает на определенную доступность органического вещества микробентосу. Разложение органического вещества происходит при участии анаэробного микробентоса, являющегося составляющей частью биоценоза грунтов. Так, сульфатредукторы в процессе жизнедеятельности используют продукты метаболизма углеводородоокисляющих бактерий, поэтому относительно высокая численность сульфатовосстанавливающих бактерий (10^7 клеток/мл) свидетельствует о загрязнении акватории Севастопольской бухты нефтепродуктами. Сопутствующей микрофлорой при анаэробном разрушении ме-

таллоорганических соединений является группа денитрифицирующих микроорганизмов, с увеличением численности последних до 10^5 – 10^7 клеток/мл происходит уменьшение численности сульфатредукторов.

Выводы. В минеральном составе песчаной фракции донных отложений преобладают кальцит, кварц с незначительным количеством глинистых минералов. Илистая фракция представлена высокодисперсным кальцитом, кварцем и глинистыми минералами (монтмориллонит, иллит, каолинит и др.) и высокодисперсными наноразмерными аморфными образованиями.

ТМ в донных осадках преимущественно концентрируются в нерастворимой части органических веществ в виде гуматов, хотя некоторое количество металлов, таких как цинк, могут находиться в углеводородах.

Загрязнение донных осадков свинцом, хромом, медью, цинком и оловом в основном, связано с антропогенной деятельностью в районе бухты.

Содержание марганца в донных осадках у выхода из Севастопольской бухты невелико и соизмеримо с количеством марганца в осадках прибрежной зоны Карадагского заповедника. Низкое содержание марганца в донных осадках у выхода из Севастопольской бухты связано с осаждением марганецсодержащих веществ и обусловлено внутриводоемными процессами.

Особенности содержания и распределения микроорганизмов (аэробов, анаэробов и гетеротрофов) в значительной степени связаны с физико-химическими свойствами донных осадков, особенностями процессов адсорбции, седиментации и накопления различных металлов в илах. Кроме того, донные осадки, обогащенные органическим углеродом, как правило, обводненные и мелкодисперсные, следовательно, обладают высокой сорбционной емкостью.

Список литературы

- Vinogradova, N.N. 2001. Donnye otlozheniya Snezhenskogo vodokhranilishcha I ikh vliyaniye na ego ekologicheskoye sostoyaniye [Protection of nature. Hydrosphere. General requirements for the sampling of bottom sediments of water bodies for analysis for contamination] *Vodnye resursy* 28, 1, 82 - 87. (in Russian).
- GOST 17.1.5.01-80 «Okhrana prirody. Gidrosfera. Obshchie trebovaniya k otboru prob donnykh otlozheniy vodnykh obektov dlya analiza na sagryaznennost» [Protection of nature. Hydrosphere. General requirements for the sampling of bottom sediments of water bodies for analysis for contamination]. (in Russian).

- GOST 12536-79 Metody opredeleniya granulometrichescogo sostava gruntov. [Methods for determining the granulometric composition of soils] (in Russian).
- Dolin, V.V., Smirnov, V.N., Ishchuk, A.A., Orlov A.A. 2011. Tekhnogenno-ecologicheskaya besopasnost biogeosistemy Bugscogo limana v usloviyakh zagryasneniya tyazhelymi meteleymi [Technogenic and ecological safety of the biogeosystem of the Bug estuary in conditions of contamination with heavy metals] /Pod red Sobotovicha. Kiev-Nikolaev: RAL- poligrafiya, 200, (in Russian).
- Emelyanov, V.A., Mitropolsky, A.U., Nasedkin E.I., 2004. Geoekologiya chernomorskogo shelfa Ukrainy. [Geocology of the Black Sea shelf of Ukraine] Kyiv, Akademperiodika, 296 (in Russian).
- Kadoshnikov, VM, Gorlitsky, BA, Shkapenko, VV, Pisanskaya IR, Smirnova Yu.D. 2011. Tyazhelye metally v donnykh otlozheniyakh Sevastopolskoy bukhty [Heavy metals in the bottom sediments of the Sevastopol bay]. Мин. журн. 33, 4, 73-80. (in Russian).
- Mironov, OG, Kiryukhina, LN, Alemov S.V. 2003. Sanitarno-biologicheskie aspekty ekologii Sevastopolskoy bukhty v XX veke. [Sanitobiological aspects of the ecology of the Sevastopol bay in the 20th century] Sevastopol. 29-41. (in Russian)
- Mironov O.G., Kiryukhina L.N., Divavin I.A. 1992. Sanitarno-biologicheskie issledovaniya v Chernom more [Sanitary and biological research in the Black Sea] S-Pb:Gidrometeoisdat, 115. (in Russian).
- Mitropolsky A.Yu., Bezborodov AA, Ovsyaniy E.I. (1982) Geokhimiya Chernogo morya. [Geochemistry of the Black Sea] Kiev : Naukova dumka - 144 p. (in Russian).
- Ovsyaniy, E.I., Romanov, A.S., Ignat'eva, O.G. 2003. Raspredeleniye tyazhelykh metallov v poverkhnostnom slor donnykh osadkov Sevastopolskoy bukhty (Chernoe more).[Distribution of heavy metals in the surface layer of bottom sediments of the Sevastopol Bay (Black Sea)] Morskoy gidriphisichskiy institut of NAS of Ukraine. Sevastopol. Morskoy ekologichskiy zhurnal, V. II. 88-93. (in Russian)
- Zavarzin, G.A., (Ed.). 1997. Opredelenie bakterij Berdzhi. [The determinant of bacteria Berdzh], in 2 V., Moskow, Mir, 800.(in Russian).
- Pavlova, EV, Ovsyaniy, EI, Gordina, AD. 1999. Sovremennoe sostoyanie i tendentsii ismeneniya ekosistemy Sevastopolskoy bukhty [Current state and trends in the ecosystem of the Sevastopol Bay] Akvatoriya i berega Sevastopola:ekosistemniye protsessy i uslugi obschestvu. Sevastopol, Akvavita, 94. (in Russian).
- Frank-Kamenetsky, V.A. 1983. Rentgenografiya osnovnykh tipov porodoobrasuyushchkh mineralov 1983 [Radiography of the main types of rock-forming minerals]. Leningrad, Nedra, 359. (in Russian)
- Rozanov, A.G. 2009. Marganets i drugiye oksilytely organicheskogo veshchestva donnykh otlozheniy Belogo morya. [Manganese and other oxidants of the organic matter of bottom sediments of the White Sea.] Materialy XVIII Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii po morskoy geologii. Moskva, 16–20 noyabrya 2009.). V IV. M:GEOS, 139. (in Russian)
- Khimiya okeana. 1979. Geokhimiya donnykh osadkov. [Chemistry of the ocean] Otv. red. I.I. Volkov. V. 2. M.: Nauka, 536. (in Russian)
- Shkapenko, V.V. Kadoshnikov, VM, Gorlitsky, BA, Pisanskaya, IR, Smirnova Yu.D. 2011. Tyazhelye metally v donnykh otlozheniyakh Sevastopolskoy bukhty [Heavy metals in bottom sediments of the Sevastopol bay.], //Mineralogichniy zhurnal, V.33, 4, 73-80. (in Russian)
- Fomina, M.A. 2016. The nature of toxic metals speciation in the process of biogeochemical activity of microscopic fungi. International Conference "Microbiology and Immunology - Perspectives of Development in the Century", Kyiv National Taras Shevchenko University, April 13-15, 2016, Kyiv, Ukraine, 1-9.
- Meharg, A.A. 2003. The mechanistic basis of interactions between mycorrhizal associations and toxic metal cations.// Mycological Research, V.107, 1253–1265.
- Purvis, O.W., Bailey, E.H., McLean, J., Kasama, T.,Williamson, B.J., 2004. Uranium biosorption by the lichen *Trapelia involuta* at a uranium mine. Geomicrobiology. V. 21, 159-167