

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

ТРУБНИК РОМАН ГЕННАДЬЕВИЧ

**ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ЮГА РОССИИ ПО ТРИАДЕ ХИМИКО-
БИОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ**

1.6.21. Геоэкология (географические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата географических наук

Научный руководитель:
доктор географических наук, профессор
Федоров Юрий Александрович

Ростов-на-Дону – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ.....	10
1.1 Понятийная база исследования.....	10
1.2 Кларки химических элементов в донных отложениях.....	14
1.3 Фоновые уровни содержания химических соединений и элементов в донных отложениях.....	15
1.4 Допустимые концентрации химических соединений и элементов в донных отложениях.....	18
1.5 Геохимические индексы и другие показатели загрязнения донных отложений.....	20
1.6 Биологические подходы в исследовании донных отложений.....	27
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	33
2.1 Объекты исследования.....	33
2.2 Методика отбора проб донных отложений и определения в них рН, Eh, содержания метана и сероводорода	47
2.3 Метод определения численности сульфитредуцирующих клостридий в донных отложениях.....	49
2.4 Методика постановки эксперимента с сульфитредуцирующими кlostридиями.....	50
2.5 Статистическая обработка результатов исследования	53
ГЛАВА 3 ОСОБЕННОСТИ ЛИТОЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА И ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ЮГА РОССИИ	54
3.1 Органолептическая характеристика донных отложений	54
3.2 Кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия исследованных донных отложений.....	64
3.3 Распределение метана и сероводорода в исследованных донных отложениях.....	72

ГЛАВА 4 ТЕОРЕТИКО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВЯЗИ СУЛЬФИТРЕДУЦИРУЮЩИХ КЛОСТРИДИЙ С ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ И ГАЗОВЫМ СОСТАВОМ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ.....	82
4.1 Сульфитредуцирующие кластридии в донных отложениях водных объектов Юга России: численность и распределение.....	82
4.2 О связи сульфитредуцирующих кластридий с Eh, pH, метаном и сероводородом в донных отложениях.....	92
4.3 Экспериментальные исследования <i>in vitro</i> продукции метана и сероводорода сульфитредуцирующими кластридиями	97
ГЛАВА 5 ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПО ХИМИКО-БИОЛОГИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ.....	101
5.1 Метан и сероводород как показатели экологической обстановки.....	102
5.2 Сульфитредуцирующие кластридии как показатель санитарно-микробиологического состояния донных отложений	112
5.3 Оценка экологического состояния донных отложений	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	131
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	135

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Важность оценки экологического состояния донных отложений состоит в том, что «этот самый верхний и тончайший слой литосферы Земли не только депонирует огромное количество поступающих в водные экосистемы загрязняющих веществ, но и трансформирует их с участием биоты в результате диагенеза в компоненты с различным фазовым состоянием, физико-химическими свойствами, формами нахождения и миграции» (Федоров и др., 2017а). Донные отложения являются важнейшей составляющей мелководных водных объектов, в значительной степени определяющей их экологическое состояние. Благодаря процессам сорбции и десорбции, с одной стороны, донные отложения способствуют выведению из водного столба большого количества загрязняющих веществ, с другой – донные отложения могут являться источником вторичного загрязнения водного объекта (Федоров и др., 2010), в числе которых особое место занимают метан и сероводород.

Несмотря на явный прогресс в отношении изучения процессов метаногенеза и сульфатредукции в водных экосистемах (Федоров и др., 2007; Леин, Иванов, 2009; Федоров, Хорошевская, 2009; Гарькуша и др., 2010; Gar'kusha et al., 2017), исследование поведения восстановленных газов в различных по литологическому составу, физико-химическим условиям и уровню антропогенной нагрузки донных отложениях по-прежнему представляется чрезвычайно важной проблемой, решение которой позволит внести серьезный вклад в понимание глобальных циклов углерода и серы в окружающей среде.

Следует подчеркнуть, что в данной работе на основании литературных данных и данных, полученных в ходе проведенного исследования, среди донных отложений мы выделяем лечебные грязи (пелоиды). Это важно, поскольку фоновые содержания восстановленных газов в пелоидах и других донных отложениях могут существенно отличаться, что должно найти отражение в оценке экологического состояния пелоидов (донных отложений, представленных пелоидами).

Таким образом, донные отложения являются важнейшим звеном водной экосистемы, без учета сведений о состоянии которых весьма сложно оценить экологическое состояние водного объекта. Изложенные выше обстоятельства и послужили основанием для проведения оригинальных экспериментальных исследований донных отложений водных объектов юга России (за исключением грязевых озер Республики Крым).

Цель работы – исследовать распределение и связь восстановленных газов и сульфитредуцирующих клостридий в донных отложениях водных объектов Юга России, а также обосновать их совместное использование в качестве показателей экологического состояния донных отложений как системообразующего компонента аквальных ландшафтов.

В задачи исследования входило:

1. Анализ целесообразности применения распространенных аналитических (физико-химических) и биологических подходов к оценке загрязненности донных отложений и их экологического состояния.

2. Определение значений Eh, pH, содержаний метана, суммарного сероводорода и численности сульфитредуцирующих клостридий в донных отложениях водных объектов Юга России.

3. Выявление особенностей литологического состава и физико-химических параметров донных отложениях водных объектов Юга России как среды генерации метана и сероводорода, а также изучение закономерностей распределения уровней содержания восстановленных газов и сульфитредуцирующих клостридий в донных отложениях водных объектов Юга России.

4. Исследование взаимосвязи газового и бактериального состава донных отложений (на примере метана, суммарного сероводорода и сульфитредуцирующих клостридий) и проведение лабораторных экспериментов.

5. Обоснование и разработка методики оценки экологической обстановки в донных отложениях по содержанию в них сероводорода, а также методики оценки экологического состояния донных отложений с использованием данных по содержанию метана, сероводорода и численности сульфитредуцирующих

кловстридий, а также создание карта-схем оценки экологического состояния донных отложений водных объектов Юга России.

Основные защищаемые положения:

1. В природных условиях существует статистически значимая и экспериментально подтвержденная связь между содержанием метана, суммарного сероводорода и численностью сульфитредуцирующих кловстридий в донных отложениях, что позволило теоретически обосновать и разработать методику совместного применения триады показателей для оценки экологического состояния донных отложений.

2. Оценка экологического состояния донных отложений водных объектов Юга России, которая изменяется от удовлетворительной до бедственной, с использованием генетически связанных между собой показателей: содержания метана, суммарного сероводорода и титра кловстридий.

3. Карта-схемы экологического состояния донных отложений и пелоидов водных объектов Юга России, разработанные с использованием сведений по содержанию восстановленных газов и численности сульфитредуцирующих кловстридий.

Научная новизна:

1. Исследованы закономерности сопряженного распределения значений окислительно-восстановительного потенциала, водородного показателя, содержания метана и суммарного сероводорода в толще донных отложений водных объектов Юга России.

2. Впервые для водных объектов Юга России проведена количественная оценка численности сульфитредуцирующих кловстридий в донных отложениях, а также выявлены закономерности вертикального распределения сульфитредуцирующих кловстридий.

3. Установлена связь между содержанием метана, суммарного сероводорода и численностью сульфитредуцирующих кловстридий в донных отложениях водных объектов Юга России.

4. На основании результатов эксперимента *in vitro* доказана способность сульфитредуцирующих клостридий к генерации метана и сероводорода в условиях, приближенных к *in situ*.

5. Теоретически обоснована и реализована оригинальная методика оценки экологического состояния донных отложений водных объектов Юга России с использованием трех генетически связанных между собой показателей - метан, суммарный сероводород и сульфитредуцирующие клостридии.

Практическая значимость работы. Результаты работы предполагается использовать при разработке стратегии мониторинга за экологическим состоянием водных объектов, на примере Юга России. Имеется возможность использования данных для оценки качества и бальнеологических свойств сульфидных лечебных грязей, а также их санитарно-микробиологической безопасности. Ряд результатов используется при подготовке и чтении курса лекций по дисциплинам «Общая гидрология» и «Экология водных объектов» в Южном федеральном университете, а также при выполнении проектов: гранта Президента РФ «Ведущие научные школы» № НШ-5548.2014.5, РФФ № 22–27-00671; РФФИ № 19-05-00770, Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № FENW-2023-0008, № 0852-2020-0029.

Личный вклад автора. Диссертационная работа является теоретико-экспериментальной. Работа базируется на оригинальном фактическом материале, полученном в результате ряда комплексных экспедиционных исследований (2014–2019 гг.) при непосредственном участии автора. Автор лично отбирал пробы и проводил их подготовку к дальнейшему анализу, принимал участие в определении рН и Eh донных отложений, проводил количественный учет сульфитредуцирующих клостридий в донных отложениях и другие микробиологические эксперименты. В работе также использованы результаты анализов проб донных отложений на содержание метана и суммарного сероводорода (метан – 174, сероводород – 174). Постановка проблемы, анализ,

обобщение и интерпретация полученных результатов проведены автором при консультационной помощи научного руководителя.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Тема диссертационной работы соответствует паспорту научной специальности 1.6.21 Геоэкология: п. 11: Оценка экологического состояния и управление современными ландшафтами. Глобальные и региональные изменения ландшафтно-климатических условий среды обитания в антропоцене.

Апробация результатов исследования. Основные результаты исследования были представлены на 18 конференциях различного уровня: «Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод» (**Ростов-на-Дону, 2015**); «Актуальные проблемы наук о Земле» (**Ростов-на-Дону, 2015, 2016**); «Экологические проблемы. Взгляд в будущее» (**Ростов-на-Дону, 2015, 2017, 2020**); «Ломоносов – 2017» (**Москва, 2017**); «Комплексные исследования Мирового океана» (**Москва, 2017**); «Конференция (школа) по морской геологии» (**Москва, 2017**); «Окружающая среда и устойчивое развитие регионов: экологические вызовы XXI века» (**Казань, 2017**); «Водные ресурсы: новые вызовы и пути решения» (**Сочи, 2017**); International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM (**Albena, Bulgaria, 2017**); «Понт Эвксинский – 2019» (**Севастополь, 2019**), «Современные проблемы географии» (**Астрахань, 2019, 2022**); «Географические исследования Сибири и Алтае-Саянского трансграничного региона» (**Барнаул, 2021**); IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science (**Сочи, 2022**); «Водные ресурсы в условиях глобальных вызовов: экологические проблемы, управление, мониторинг» (**Ростов-на-Дону, 2023**).

Публикации. По теме исследования опубликовано 35 научных работ, из которых 6 статей в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и/или Web of Science, 4 статьи в журналах из перечня ЮФУ и ВАК, 2 статьи и 23 тезисов в других изданиях, в том числе 3 тезисов в конференциях, индексируемых в базе данных Scopus.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений, списка литературы. Работа содержит 156 страниц

текста, 25 таблиц, 38 рисунков. Список литературы включает 162 источника, из них 32 на иностранных языках.

Финансовая поддержка исследования. Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов НШ - 5548.2014.5. 2014-2016 гг., РФФ № 213.17-03/2017-03, РФФ № 22–27–00671, ВнГр-07/2017-24 и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № FENW-2023-0008, № 0852-2020-0029.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность за помощь в планировании, проведении исследовательской работы и экспериментов научному руководителю, д.г.н. профессору Федорову Ю.А., а также доценту, к.г.н. Гарькуше Д.Н. и с.н.с. лаборатории санитарной микробиологии водных объектов и микробной экологии человека ФБУН «Ростовский научно-исследовательский институт микробиологии и паразитологии» Роспотребнадзора к.б.н. Морозовой М.А. за содействие при проведении отбора проб и их анализа, с.н.с. Гидрохимический института Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды Н.С. Тамбиевой за выполнение анализов метана и сероводорода, а также за полезные научные дискуссии. Автор благодарит за поддержку всех сотрудников кафедры физической географии, экологии и охраны природы Института наук о Земле Южного федерального университета.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

1.1. Понятийная база исследования

На сегодняшний день понятие «оценка экологического состояния», в особенности применительно к донным отложениям, является дискуссионным как по сути самого определения, так и в отношении стратегии ее реализации. В научной литературе само понятие экологическое состояние применительно к природным средам ученые трактуют по-разному. Согласно медицинской терминологии (Электронный словарь «Академик» URL: https://dic.academic.ru/dic.nsf/city_of_russia/) «экологическое состояние это совокупность условий среды обитания и жизнедеятельности населения (состояния атмосферного воздуха, вод, почв, растительности и др.), определяемых воздействием природных и антропогенных факторов». В соответствии с (РД 52.24.609-2013) «состояние водного объекта представляет собой характеристику водного объекта по совокупности его количественных и качественных показателей применительно к видам водопользования». По утверждению (Хаустов, Редина, 2020), «состояние системы — это её характеристика на определенный момент функционирования». На наш взгляд верно утверждение, что «критерии оценки экологического состояния водных объектов должны основываться на изучении фундаментальных закономерностей функционирования водных экосистем на основе обобщенных показателей, характеризующих внутриводоемные процессы» (Трофимчук, 2023).

Таким образом, в научном мире единое понимание термина экологическое состояние отсутствует, а в такие понятия, как экологическая ситуация, экологическая обстановка, экологическое благополучие, экологическое неблагополучие и т.п. вкладывается разная смысловая нагрузка или же они отождествляются с понятием экологическое состояние. На наш взгляд, понятие экологическая обстановка следует рассматривать как частный случай

экологического состояния, поскольку последнее представляет более емкую и обширную характеристику среды по ряду показателей, в том числе как физико-химических, так и биологических.

Донные отложения также играют важную роль в функционировании водной экосистемы: это среда образования минеральных и органических веществ и обитания для бентосных организмов, источник пищи для многих гидробионтов и т.п. Благодаря процессам сорбции и десорбции, с одной стороны, донные отложения способствуют выведению из водного столба большого количества загрязняющих веществ, с другой - донные отложения могут являться источником вторичного загрязнения водного объекта (Федоров и др., 2010). Добавим, что донные отложения являются важнейшей составляющей мелководных водных объектов, в значительной степени определяющей их загрязненность и экологическое состояние, которое, в том числе, определяется комплексом процессов, связанных с деятельностью бактериологических сообществ. Здесь уместно процитировать высказывание еще в 1948 г. М.В. Кленовой, которая писала, что «бактериальная жизнь морского дна является одним из наиболее существенных факторов, обуславливающих взаимодействие биосферы и гидросферы в процессе осадкообразования» (Клёнова, 1948). Ранее Б.Л. Исаченко (1933) представлял донные отложения как арену деятельности бактерий, интенсивность и направленность которой определяется комплексом физико-химических и биологических параметров. Типичными представителями веществ, образующихся *in situ* в результате раннего диагенеза донных осадков, являются восстановленные газы (метан, сероводород и аммиак), которые при выделении в водную среду способны оказать на гидробионтов негативное воздействие.

В связи с вышеизложенным, можно констатировать, что любая информация о состоянии водных объектов без учета загрязненности (как и экологического состояния) донных отложений как неотъемлемого компонента аквального ландшафта представляется некорректной (РД 52.24.609-2013). Более того в некоторых региональных нормативах (Постановление правительства..., 2004) донные экосистемы, на наш взгляд, вполне справедливо рассматривают как

самостоятельную экосистему и оценивают её состояние с учетом биотической составляющей, что дает нам основание также проводить оценку экологического состояния донных отложений как компонента аквальных экосистем.

При этом под **экологическим состоянием донных отложений** мы понимаем характеристику условий среды, определяемых влиянием на них природных и антропогенных факторов в конкретный момент времени или за какой-то определенный его период.

Экологическое состояние донных отложений, как правило, тесно ассоциирует с интенсивностью загрязнения водных экосистем. Однако, «состояние экосистемы, уровень ее благополучия, не всегда связано со степенью загрязненности водного объекта по ряду причин, одна из которых – возможность адаптации экосистем к негативным воздействиям, другая – возможные трансформации загрязняющих веществ в природных водах, влекущие изменение их токсических свойств» (Трофимчук, 2023). В литературе часто присутствуют манипуляции понятиями загрязненность и загрязнение. Рассмотрим эти понятия. Согласно медицинской терминологии, загрязненность окружающей среды – «гигиеническая характеристика окружающей среды, определяемая уровнями содержания в ней различных веществ, попадающих в нее в результате деятельности человека и способных представить угрозу здоровью населения или сохранности биоценозов» (Сайт «NIV» URL: <http://med.niv.ru/doc/dictionary/big-medical/fc/slovar-199-1.htm#zag-17631>). Согласно методическим указаниям загрязненность водных экосистем – «эффект совокупного воздействия загрязняющих веществ на водные организмы, выраженный набором показателей, характеризующих уровень и направление (прогресс, регресс) развития отдельных сообществ" (РД 52.24.620-2000). Тогда, что же такое загрязнение? Существуют различные определения. Загрязнением называют «привнесение в окружающую среду или образование в ней новых, обычно несвойственных ей веществ и соединений, либо превышение уровня их естественной концентрации, вызванное естественными или антропогенными причинами...» (Электронный словарь «Академик» URL: https://geography_ru.academic.ru/2292/%D0%B7%D0%B0%D0%

В3%D1%80%D1%8F%D0%B7%D0%BD%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5). В работе (Цветкова и др., 2001) представлено близкое определение: «загрязнение – привнесение в окружающую природную среду новых, не характерных для неё физических, химических или биологических компонентов, оказывающих вредное воздействие на экосистемы и человека».

Таким образом, если суммировать представления о терминах «загрязнение» и «загрязненность», то следует отметить, что первое понятие имеет отношение к описанию процесса, а второе – к характеристике последствий этого воздействия, в нашем случае, на водные экосистемы. В одном определении речь идет только об антропогенных веществах, привнесенных извне в окружающую среду. В другом определении допускается превышение уровня концентрации загрязняющих веществ, которое связано с природными или антропогенными причинами. Известно, что восстановленные газы, главным образом, образуются *in situ* в донных отложениях, в результате осаждения и преобразования поступающей в них взвеси природного и антропогенного происхождения, что вполне согласуется с обсужденным выше определением.

В связи с этим сформулируем понятие «загрязненность» воды и донных отложений как содержание в них потенциально-токсичных веществ в количествах превышающих ПДК или «фоновые» содержания для различных видов водопользования. Так как для донных отложений отсутствуют ПДК, то при оценке их загрязненности следует опираться на результаты сравнения фактических содержаний с их «фоновыми» значениями.

Становится очевидно, что применение рассмотренных выше терминов должно быть стандартизировано. В противном случае обобщение результатов различных исследований существенно усложняется. Также крайне актуальной становится проблема выбора научно обоснованных максимально репрезентативных и взаимодополняющих приоритетных показателей, которые способны отразить экологическое состояние донных отложений в текущий момент времени или за какой-то определенный его период.

1.2. Кларки химических элементов в донных отложениях

Кларки элементов – «система усреднённых содержаний, характеризующих распространённость химических элементов в геосферах Земли (литосфере, атмосфере, гидросфере, биосфере), выраженная в массовых, объёмных, атомных процентах (%), промилле (‰), миллионных частях (г/т)» (Виноградов, 1962) или по отношению к содержанию одного из наиболее распространённого в земной коре элемента. Обобщение данных по химическому составу различных горных пород, слагающих земную кору, с учётом их распространения до глубин 16 км впервые было сделано американским учёным Ф.У. Кларком в 1889 году (Щербина, 1973). Термин кларк и современная концепция кларков предложены советским учёным А.Е. Ферсманом в 1923 г. Многие ученые и научные школы занимались исследованием данного вопроса, при этом наиболее полные сводки кларков элементов и оригинальные оценки среднего содержания элементов в разных типах горных пород и земной коре содержатся в ряде работ, например (Виноградов, 1962).

Кларки элементов по своему прямому назначению служат эталоном сравнения пониженных или повышенных концентраций химических элементов, содержащихся в месторождениях полезных ископаемых и горных породах. Также, они позволяют судить о нарушении обычных отношений между сходными химическими элементами (хлор — бром, ниобий — тантал) и, тем самым, указывают на различные физико-химические факторы, нарушившие эти равновесные отношения. При эколого-геохимических исследованиях целесообразность использования средневзвешенных величин химического состава магматических горных пород, в качестве эталонов, обусловлена формированием наземных ландшафтов на поверхности земной коры. Принятых кларков элементов для донных отложений нет, поэтому применяют величины кларков по данным из различных источников, которые порой, существенно отличаются между собой. Это связано с тем, что авторы используют различные модели соотношения главных типов горных пород в земной коре. Различия современных оценок осложняют

использование кларков при оценке донных отложений. Кроме того, превышение региональных концентраций элементов над кларковыми концентрациями далеко не всегда означает техногенное воздействие на исследуемый водный объект.

1.3. Фоновые уровни содержания химических соединений и элементов в донных отложениях

Понятие «фон» является одним из ключевых в практике геоэкологических исследований, поскольку от выбора фоновых значений химических веществ и элементов в большой степени зависит объективность оценки среды. Например, кларки земной коры допустимо использовать в качестве «фона» для донных отложений (Виноградов, 1962), однако, мы понимаем, что погрешность и степень усредненности такой оценки достаточно велика.

Существуют различные подходы к определению фоновых значений химических элементов и соединений в донных отложениях. Чаще всего за фоновые принимают значения, полученные опытным путем в исследованиях, проведенных до глобальной индустриализации, когда уровень антропогенной нагрузки на водные экосистемы был существенно ниже, чем в наше время или вообще стремился к нулю. Одни из первых гидрохимических и гидробиологических исследований в России были проведены в заливе Петра Великого (1925–1933 гг.). Международная объединенная комиссия в качестве фоновых значений рекомендует использовать концентрации тяжелых металлов в «амброзиевом» горизонте оз. Мичиган (Ingersoll, Nelson, 1990). В исследовании Г.Ю. Толкачёва (2009) за фоновые содержания тяжёлых металлов в донных отложениях Верхневолжских озёр приняты как значения, полученные в 1983 г. сотрудниками ИМГРЭ и ИВП РАН, так и значения, принятые в Германии (Mueller, 1979) для р. Эльбы. В водных экосистемах, находящихся и по сей день под минимальным уровнем антропогенной нагрузки, вполне допустимо условно принять за фоновые содержания значения, полученные с наименее загрязненного участка водного объекта.

За фоновые содержания химических элементов и соединений можно принять их содержание в коренных материнских породах, где, предположительно, донные отложения сохраняются максимально в нативном состоянии (Михайленко и др., 2018). Вместе с тем вопрос о степени погрешности такого подхода остается открытым. Отметим, что еще недавно слой 0,0–2,0 см отбирался сотрудниками АЗНИИРХа при изучении содержания загрязняющих веществ (ЗВ) в донных осадках Азовского моря (Кленкин и др., 2007). Однако, Ю.А. Федоров и др. (2021) считают более корректным использовать для этих целей результаты определения ЗВ в пробах, отобранных по разрезу донных осадков, поскольку их самые верхние слои в Азовском море подвергаются взмучиванию во время штормов. К тому же этот поверхностный слой донных отложений является редокс-слоем, где происходит переход между окислительной и восстановительной обстановками, что влияет на формы нахождения и миграции ЗВ. Более того, изучение распределения ингредиентов по глубине донных осадков позволяет выявлять различные события, произошедшие в их геологической истории. Так, например, в работе (Fedorov et al., 2018b) при изучении распределения ртути по профилю донных осадков Кандалашского залива Белого моря было установлено наличие оползневых процессов.

На основании данных об изменении содержания Cs^{137} и Am^{241} в донных отложениях, присутствие которых обусловлено глобальными радиоактивными выпадениями в 1950-х и 1960-х годах, а также аварией на Чернобыльской АЭС, предложено выделять «слой антропогенного воздействия» (Фёдоров и др., 2008). Позднее на основе данных послойного определения удельной активности Cs^{137} и Am^{241} , а также содержания нефтяных компонентов, ртути и свинца в донных отложениях Азовского моря, р. Дон и р. Кубань был выделен не только «слой антропогенного воздействия», но и установлена граница между эпохами антропоцена и галоцена (Fedorov et al., 2021). Отметим, что по данным соотношения стабильных изотопов химических элементов предложено рассчитывать долю серы и углерода антропогенного происхождения в воде и

донных отложениях различных водных объектов и выполнять идентификацию источников загрязнения (Федоров, 1999).

В работе (Федоров и др., 2003) предложено выявлять природный фон в Таганрогском заливе для ртути и свинца несколькими методами: путем анализа математической статистики всего массива данных; опробования лессовидных суглинков и глин в их естественном залегании на береговых обрывах в районе г. Таганрог с последующим определением в них свинца и ртути; графическим методом (построения гистограмм).

Можно констатировать, что в настоящее время «фоновые» содержания в донных отложениях предложены не только для ртути и ряда других металлов (Cu, Ni, Cr, Cd, Pb, Zn), но и для нефтяных углеводородов и полихлорбифенилов (ПХБ) (Федоров и др., 2003; Chi and Yan, 2007), а также для целого ряда других загрязняющих веществ.

1.4 Допустимые концентрации химических соединений и элементов в донных отложениях

В Российской Федерации для оценки качества компонентов окружающей среды широко используется подход предельно допустимых концентраций (ПДК). Однако, по отношению к донным отложениям этот подход не применяется. Все дело в том, что для донных отложений и взвешенного вещества нет общепринятых значений ПДК загрязняющих веществ, поскольку литологический состав, специфические физико-химические и геохимические условия в различных типах донных отложений существенно отличаются, что осложняет выбор значений ПДК. Зачастую, в качестве ориентировочной шкалы для оценки уровня загрязненности донных отложения применяются нормативы, разработанные для почв и водной среды (ГН 2.1.5.1315-03; ГН 2.1.7.2041-06). В силу очевидных различий в свойствах и составе сред, а также в характере процессов, протекающих в донных отложениях, такой подход не всегда приемлем.

Одним из вариантов решения обозначенной проблемы является сопоставление полученных данных с предложенными значениями содержания загрязняющих веществ в донных отложениях типовых и/или крупных водных экосистем с учетом их региональных геохимических особенностей. Так, В.А. Даувальтером (2012) предложены ПДК для ряда металлов (Ni, Cu, Zn, Mn, Pb, Cd, Al) в пресноводных донных отложениях озер Фенноскандии.

Можно констатировать, что в РФ региональные нормативы являются скорее редкостью, в то время как за рубежом активно ведется разработка показателей, нормирующих содержание различных загрязняющих веществ в донных отложениях. Так, Агентством по охране окружающей среды и Институтом управления внутренними водами и очистки сточных вод Голландии введены рекомендуемые значения более чем для 100 химических соединений и их сумм в донных отложениях европейских речных бассейнов (Warmer, van Dokkum, 2002). В рекомендациях Австралийского и Новозеландского совета по окружающей среде, сельскому хозяйству и управлению ресурсами – более чем для 33

загрязняющих веществ (Anzesc and Armcanz, 2000), в стандарте Национального управления океанических и атмосферных исследований – более чем для 27 загрязняющих веществ (NOAA) (Long et al., 1995). Следует отметить, что, зачастую, предложенные различными организациями и отдельными учеными показатели допустимых концентраций ЗВ в донных отложениях могут довольно существенно отличаться (Таблица 1). Это главным образом связано с различием подходов к разработке показателей.

Таблица 1 – Допустимые концентрации тяжелых металлов (ТМ) в донных отложениях согласно (Long et al., 1995; Anzesc and Armcanz, 2000; Warmer and van Dokkum, 2002)

Название показателей	Тяжелые металлы, мг/кг сухого веса									Ссылки
	Cd	Hg	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	As	Sb	
ERL*	1,2	0,15	34	20,9	46,7	150	81	8,2	-	Long et al., 1995
ERM**	9,6	0,71	270	51,6	218	410	370	70	-	
ISQG-Low	1,5	0,15	65	21	50	200	80	20	2	Anzesc and Armcanz, 2000
ISQG-High	10	1,0	270	52	220	410	370	70	25	
Целевое значение	0,8	0,3	36	35	85	140	100	29	3	Warmer and van Dokkum, 2002
Допустимые концентрации	12	10,0	73	44	530	620	380	55	15	
*ERL – низкий диапазон воздействия **ERM – средний диапазоны воздействия ***PEL – допустимый уровень воздействия ****ISQG – временное руководство по качеству донных отложений										

Отметим, что большинство из представленных в Таблице 1 показателей разработаны на основе данных о нарушении жизнедеятельности различных видов живых организмов (чаще всего амфипод), которые были получены с помощью методов биотестирования, и напрямую не связаны с воздействием на здоровье человека. В то же время, донные гидробионты, могут быть не только индикаторами загрязненности водной экосистемы, но и способны оказывать негативное воздействие на человека при их потреблении в пищу, если они содержат вредные вещества (Доценко, 2005).

Таким образом, применение подхода допустимых концентраций химических элементов и соединений при исследовании донных отложений представляется мало целесообразным вследствие отсутствия достаточного количества геохимических данных для разработки универсальных ПДК.

1.5 Геохимические индексы и другие показатели загрязнения донных отложений

Начнем с самого популярного показателя – «суммарный индекс загрязнения донных осадков (Z_C)» (Саэт, 1982):

$$Z_C = \sum_{i=1}^n K_C - (n - 1) \quad (1)$$

где « n – количество химических элементов в геохимической ассоциации (т. е. NЭ); K_C – коэффициент загрязнения» (2) (см. например Саэт, 1982):

$$K_C = \frac{C_i}{C_{\text{фон}}} \quad (2)$$

где « C_i – концентрация i -го элемента в донных отложениях; $C_{\text{фон}}$ – его фоновое содержание» (см. например Саэт, 1982).

По значениям Z_C возможно определить уровень техногенного загрязнения донных отложений (Саэт, 1982) (Таблица 2).

Таблица 2 – Уровень техногенного загрязнения донных отложений (по Саэт, 1982)

Z_C	Уровень техногенного загрязнения
< 2	фоновые значения
2-4	минимальное
4-8	слабое
8-16	среднее
16-32	сильное
32-64	интенсивное
> 64	максимальное

Он представляет собой отношение максимальной обнаруженной концентрации металла в донных осадках к его фоновым содержаниям. Рассчитывается по формуле (3):

$$C_p = \frac{(Me)_{\text{Проба max}}}{(Me)_{\text{фон}}} \quad (3)$$

где в числителе – максимальная концентрация металла в донных осадках; в знаменателе – фоновое содержание металла.

Согласно (Даувальтер, 2003) значения $C_p < 1$ указывает на низкий уровень загрязнения, от $1 < C_p < 3$ относятся к умеренному уровню загрязнения, а C_p более 3 – тяжелое или очень сильное загрязнение донных осадков.

Показатель средней характерной концентрации (СХК) (Клёнкин и др., 2007а; 2007б) служит для оценки антропогенного воздействия на донные отложения с учетом особенностей их литологического состава:

$$\text{Кратность СХК} = \frac{C_i}{\text{СХК}} \quad (4)$$

где C_i – концентрация i -го вещества по результатам его определений;

СХК – средняя характерная концентрация i -го вещества для различных типов донных отложений.

Использование показателя СХК позволяет оценить испытывает ли в настоящее время водная экосистема повышенную антропогенную нагрузки или нет. Однако, показатель не нашел широкого применения, что главным образом может быть связано со сложностью его экстраполяции на водные экосистемы с иными региональными особенностями, чем в Азовском море.

В работе (Fedorov et al., 2019с) предложена методика определения так называемого «слой антропогенного воздействия» донных отложений путем расчета процентной доли ртути антропогенного происхождения, содержащейся в донных осадках ($C_{\text{антр}\%}$).

$$C_{\text{факт}} - C_{\text{фон}} = C_{\text{антр}} / C_{\text{факт}} \cdot 100\% = C_{\text{антр}\%} \quad (5)$$

Нельзя не упомянуть широко распространенную методику оценки уровня загрязнения донных отложений тяжелыми металлами с помощью индекса геоаккумуляции (I_{geo}) (Müller, 1969).

$$I_{geo} = \frac{\log_2(C_n)}{1,5 (B_n)} \quad (6)$$

где C_n – измеренная концентрация элемента n в тонкозернистой фракции (<20 мкм) донных отложениях;

B_n – геохимическая фоновая концентрация элемента n .

Данная методика имеет существенные ограничения в применении, поскольку подходит только для исследования тонкозернистой фракции (<20 мкм) донных отложений, что существенно снижает возможности ее широкого применения.

Коэффициент донной аккумуляции (КДА) используют для оценки степени химического загрязнения водных объектов и выявления особенностей распределения тяжелых металлов в донных отложениях (Критерии оценки экологической..., 1992; Буфетова, 2020).

$$КДА = \frac{C_{\text{донные отложения}}}{C_{\text{вода}}} \quad (7)$$

где $C_{\text{донные отложения}}$ – содержание загрязняющего вещества в донных отложениях в мкг/кг;

$C_{\text{вода}}$ – концентрация загрязняющего вещества в воде, отобранной одновременно в этом же створе, мкг/л (Критерии оценки экологической..., 1992).

Ранжирование степени загрязнения водных объектов относительно значений коэффициента донной аккумуляции (КДА) представлено в Таблице 3.

Чем больше величина КДА, тем больше степень загрязнения водного объекта. КДА рассчитывается по данным о содержании в воде и донных отложениях широкого спектра загрязняющих веществ, таких как пестициды, ПАУ, нефтепродукты, тяжелые металлы и др. Преимущество КДА заключается в том, что данный показатель может быть применен для донных отложений различного происхождения и в условиях различной степени антропогенной нагрузки. Однако, КДА имеет и существенные недостатки.

Таблица 3 – Оценка степени загрязнения водных объектов (по Приказ министерства природных ресурсов..., 2014)

КДА	Степень загрязнения
$= n \cdot 10$	«относительно удовлетворительное (без признаков хронического загрязнения)»
$n \cdot 10 - n \cdot 10^2$	«поступлении в водный объект свежего загрязнения»
$n \cdot 10^3 - n \cdot 10^4$	«высокий уровень хронического загрязнения»

Показатель не всегда корректно отражает загрязненность водных объектов. А.М. Никаноров и А.Г. Страдомская (2007) отмечают, что «при концентрации нефтепродуктов в воде 0,01 мг/л и в ДО – 0,04 мг/г КДА характеризует степень химического загрязнения воды и донных отложений как относительно удовлетворительную, в то время как те же значения КДА получаются и при концентрации нефтепродуктов в воде 1 мг/л и в ДО 4 мг/г». Это означает, что при существенной разнице в степени антропогенной нагрузки КДА может быть одинаковым. К использованию показателя КДА для оценки степени химического загрязнения донных отложений есть и другие существенные замечания. Вода подвижная и изменчивая во времени субстанция, в то время как донные отложения характеризуются большим постоянством. Так, по сведениям (Fedorov et al., 2019d) в течение одного года в Азовском море формируется слой донных осадков мощностью в среднем 3,5 мм. Следовательно, обычно отбираемый дночерпателем (Кленкин и др., 2007) или грунтовой трубкой (Федоров и др., 2007) слой в 2 см сформируется примерно за 6 лет, т.е. он будет отражать некое хроническое загрязнение. В итоге при исследовании донных осадков мы получаем усредненные результаты определения содержания ингредиентов за длительный промежуток времени. В то время как для слоя воды толщиной примерно 0,5 м мы исследуем характеристику её химического состава, которая может меняться практически мгновенно, не говоря уже о сутках и годах. Таким образом, применение КДА представляется рациональным в дополнение к другим показателям, и не в качестве

самостоятельного показателя загрязнения, а только с позиций показателя накопления химических веществ.

Подводя итог, отметим, что из всех упомянутых выше индексов и показателей, наиболее распространенным и методически обоснованным по отношению применения к оценке загрязненности донных отложений является суммарный индекс загрязнения донных осадков (Z_c). Данный индекс применим, если известна концентрация загрязняющего вещества и его фоновые значения в донных отложениях, за которые могут быть приняты доиндустриальные значения, концентрации загрязняющих веществ, определяемые в самой глубокой части колонки донных отложений, кларки и т.п. Другие упомянутые выше показатели направлены на получение более узконаправленной геохимической информации о донных отложениях и имеют ряд недостатков. Так, большинство вышеупомянутых индексов предоставляют информацию об уровне загрязненности донных отложений по отдельным загрязняющим веществам или группе, однако подавляющее большинство показателей не оценивают степень влияния химических веществ на живые организмы, обитающие в водной экосистеме, а также не учитывают эффекты синергизма и антагонизма от различных загрязняющих веществ.

Однако есть и позитивные сдвиги. Так, предложен «новый метод оценки состояния водных экосистем по изменению энтропии экосистемы с использованием данных о концентрации растворенного кислорода и температуре воды водного объекта. Основой метода является термодинамический параметр состояния, позволяющий единообразно оценивать состояние водных экосистем, независимо от их типологических и региональных особенностей» (Трофимчук, 2018).

На основании изложенного выше возникает необходимость поиска генетически связанных показателей, которые потенциально могли бы лечь в основу интегральной оценки экологического состояния экосистемы.

На наш взгляд, восстановленные газы, как потенциальные показатели экологического состояния донных отложений обделены вниманием. Метан и

сероводород являются яркими представителями веществ, образующихся в донных осадках *in situ* вследствие сопряженного течения биогеохимических процессов с участием бактерий. Известно, что накопление сероводорода и метана в воде или/и в донных осадках способствует образованию гипоксии в водной толще за счет поглощения растворенного кислорода при его окислении, поэтому даже относительно невысокие содержания восстановленных газов, в независимости от характера их происхождения, в донных отложениях будут представлять опасность для жизнедеятельности гидробионтов и могут привести к заморным явлениям (Федоров и др., 2007). В этой связи Ю.А. Федоровым и Н.С. Тамбиевой (1997) впервые было предложено и обосновано использовать показатель «метан» в качестве интегрального параметра, отражающего совокупность сочетанного протекания биогеохимических процессов в системе «вода-донные отложения», которые, наряду с другими факторами, формируют так называемую «сумму жизни» аквальных экосистем. Позднее была доказана связь содержания метана с загрязнением воды и донных отложений (Федоров и др., 2007; Гарькуша и др., 2013). Под влиянием хозяйственно-бытовых и производственных сточных вод в реках, озерах, водохранилищах, эстуариях и морских прибрежных водах также наблюдается существенное возрастание содержания метана относительно фонового (Федоров и др., 1997а, 1997б; 2000; 2004; 2006; 2007; Гарькуша, Федоров, 2014). Таким образом, стало возможным предложить блок-схему (Рисунок 1) для оценки экологической обстановки по характеру распределения метана в слое 0–10 см донных отложений (Гарькуша и др., 2013). Подробная и исчерпывающая характеристика особенностей седиментации и осадконакопления каждого из семи типов распределения метана приведена в работе (Гарькуша и др., 2013).

Таким образом, на основании отнесения к типам распределения содержания метана в донных отложениях можно судить об экологической обстановке в водном объекте (Гарькуша и др., 2013). Так, согласно (Гарькуша и др., 2013) «к участкам с благоприятной экологической обстановкой по газовому режиму относятся те, для донных отложений которых характерны типы распределения содержания метана, относящиеся к блокам I–III; участками с удовлетворительной экологической

обстановкой – IV–V и к участкам с неблагоприятной экологической обстановкой – к блокам VI–VII».

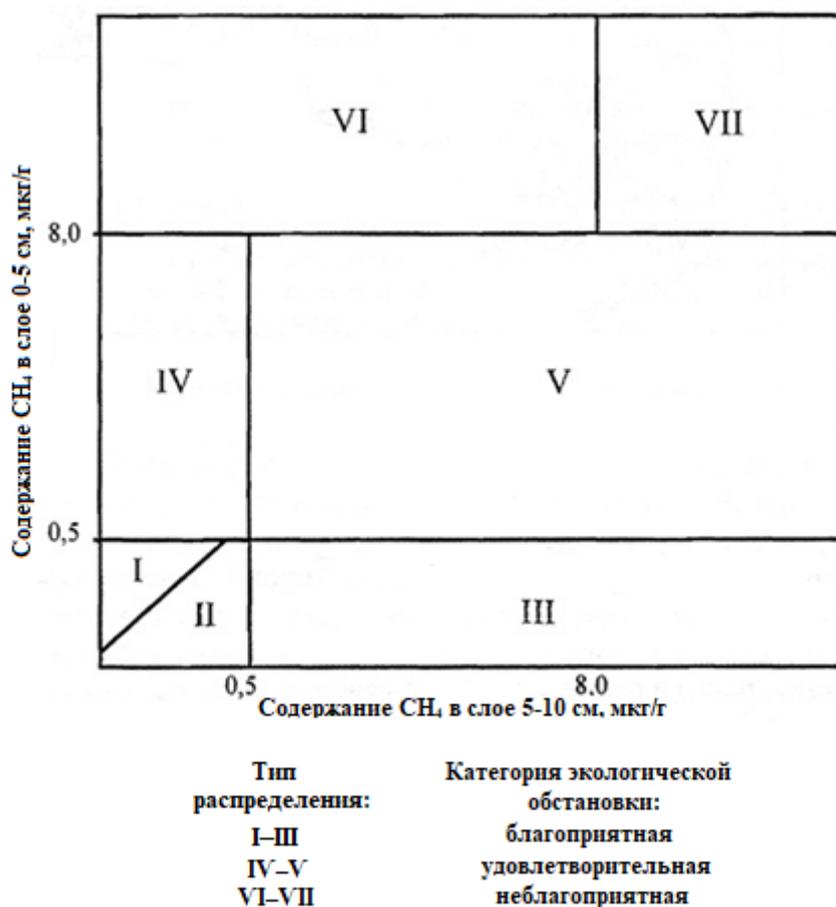


Рисунок 1 – Типы распределения содержания метана, мкг/г влажного осадка в 0–10 см слое донных отложений вой области р. Дон (по Гарькуша и др., 2013 с добавлениями автора)

В случае с сероводородом все не так однозначно. Этот газ является цитохромным ядом (РД 52.24.525-2011). Повышенные содержания сероводорода в донных отложениях могут привести к таким экологическим проблемам, как заморные явления, деградация донных биоценозов и ухудшение качества воды (Сорокин, Закускина, 2008; Fedorov et al., 2019d). Однако, в зависимости от хозяйственного назначения водного объекта содержание сероводорода в донных отложениях, может рассматриваться и как положительный фактор. Так, с точки зрения бальнеологии повышенные содержания сероводорода являются важным

природным терапевтическим компонентом наряду с различными солями, витаминами, ферментами, гормонами и другими веществами (Fedorov et al., 2018a). Между тем, содержание сероводорода регламентировано в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (менее 0,003 мг/л) (ГН 2.1.5.1315-03), а также для химических веществ в почве (0,0004 мг/г с учетом фона(кларка)) (ГН 2.1.7.2041-06). Однако, вопрос фоновых содержаний сероводорода в различных типах донных отложений пока что остается дискуссионным.

Следует учитывать, что процессы метаногенеза и сульфатредукции в донных отложениях могут идти как симбатно, так и создавать друг другу конкуренцию за обладание питательными субстратами (Winfrey and Zeikus, 1977; Федоров и др. 2007). Конкурентное преимущество над метаногенами в борьбе за обладание питательными субстратами в условиях дефицита доступного органического вещества имеют бактерии-сульфатредукторы (Федоров и др. 2007; Winfrey and Zeikus, 1977). Это обстоятельство обуславливает необходимость совместного применения метана и сероводорода в качестве возможных показателей экологического состояния донных отложений.

1.6 Биологические подходы в исследовании донных отложений

Для получения информации о негативном воздействии загрязняющих веществ на водные экосистемы биологические методы используют различные живые организмы, которые широко распространены в природе, участвуют в процессах самоочищения и обладают относительно коротким жизненным циклом. Одно из важнейших требований, предъявляемых к биоиндикаторам – возможность отражать как краткосрочное, так и долгосрочное состояние водных экосистем. Еще в 1992 г. Г.Н. Саенко предложила использовать морские организмы в качестве индикаторов загрязнений и организмов-мониторов для контроля за состоянием окружающей среды. Позднее в работах (Доценко, 2005; Доценко, Федоров, 2012) было обосновано использование в качестве биоиндикаторов морских акваторий

черноморскую мидию (*Mytilus Galloprovincialis Lam.*) и установлена роль мидий в осаждении тяжелых металлов в водных экосистемах Азовского моря.

Биотестирование позволяет оценить совокупное воздействие химических веществ на живые организмы. В настоящее время наиболее используемым и распространенным тест-объектом среди беспозвоночных является большая дафния (водная блоха), поскольку большая дафния обладает высокой чувствительностью к загрязняющим веществам, имеет короткий репродуктивный цикл и партеногенетическое размножение (Maltby, 2007).

В биотестировании и биоиндикации активно используют низших ракообразных, коловратки, креветки и амфиподы, копеподы и, олигохеты, моллюски и крабы, декаподы (см. например Руководство по определению..., 2002; Селифонова, Часовников, 2013; Lake and Moog, 2015).

Растения чаще используют при биотестировании донных отложений. Обычно это элодея канадская, уруть, лук репчатый, салаты, ряску малую, овес, китайская капуста, кресс-салат, боб садовый, редька посевная, пшеница мягкая и т.п. (см. например Семенова и др., 2015; Аксенова, Рыбин, 2017). Тесты по исследованию роста и развития растений весьма чувствительны, однако, одним из главных их недостатков является продолжительность.

Макроводоросли обладают довольно высокой чувствительностью к широкому спектру загрязняющих веществ, в особенности к тяжелым металлам и гербицидам (см. например Gosselin et al, 2006). В целях биоиндикации наиболее часто используют следующие макроводоросли: *Posidonia oceanica*, *Cymodocea nodosa*, *Halophila stipulacea*, *Zostera marina*, *Zostera noltei*, *Halophila stipulacea*, *Enhalus acoroides* (см. например Gosselin et al, 2006; Bonanno et al., 2018). К главным недостаткам применения макроводорослей в биоиндикации донных отложений можно отнести то, что практически отсутствуют примеры сопоставления данных по биоиндикации донных отложений различных водных объектов с использованием одного и того же вида-индикатора.

Микроводоросли, в отличие от макроводорослей, давно зарекомендовали себя в качестве информативных и достаточно универсальных тест-объектов,

многие виды которых широко используются в биотестировании (см. например Полева и Шкундина, 2011; Hassan et al., 2016). Использование микроводорослей в качестве биоиндикаторов и тест-объектов можно признать методически обоснованным. Между тем апробация перечисленных выше тест-организмов на водных объектах с различным уровнем минерализации и антропогенной нагрузки не проводилась.

В последние десятилетия в качестве тест-объектов активно используют микроорганизмы, ведь большинство из них, обладая способностью оперативно реагировать на изменения в окружающей среде, имеют сходные биохимические циклы с высшими организмами (см. например Su et al., 2011). Скрининг загрязняющих веществ в воде и донных отложениях проводят по различным показателям, основанным на различных механизмах жизнедеятельности микроорганизмов: способности трансформировать углерод, серу или азот; росте микроорганизмов, смертности и/или их фотосинтетической активности; поглощении глюкозы; потреблении кислорода; биолюминесценции и т.д. (см. например Бакаева и др, 2009; Sazykin et al., 2015).

Особое место в мониторинге токсичности донных отложений занимают бактерии. Так, при оценке интегральной токсичности донных отложений используются как природные штаммы бактерий (например, *Vibrio fischeri*), так и рекомбинантные штаммы, в которых гены, ответственные за свечение, экспрессируются в геноме кишечной палочки и других генетических объектов (Сазыкина и др., 2014). При всех преимуществах биолюминесцентных тестов, исследование токсичности донных осадков с использованием бактериальных lux-биосенсоров может быть осложнено, поскольку в процессе экстракции водная вытяжка может вобрать в себя не весь спектр загрязняющих веществ и таким образом, полученный результат может не соответствовать реальному положению дел *in situ*.

Говоря о бактериях, следует отдельно остановиться на уникальном роде бактерий, потенциал использования отдельных групп которого в оценке донных отложений, на наш взгляд, абсолютно не раскрыт. Это бактерии рода *Clostridium*,

относящегося к семейству *Clostridiaceae*. Клостридии представляют собой грамположительные палочки с перитрихальным жгутикованием, образующие сферические или овальные эндоспоры (Bergey's Manual of Systematic Bacteriology, 2009). Клостридии обнаружены в различных уголках нашей планеты и присутствуют в различных природных средах, в том числе, в зоне вечной мерзлоты, где обнаруживаются как психротолерантные, так и психрофильные клостридии (см. например La Sala et al, 2015). Согласно (Bergey's Manual of Systematic Bacteriology, 2009), род *Clostridium* содержит более 100 видов, однако, идентификация и классификация новых видов продолжается и в настоящее время их насчитывается более 150 (Cortés-Sánchez, 2018). Большинство клостридий являются строгими анаэробами, но существуют и аэротолерантные виды, например *C. histolyticum*, *C. acetobutylicum* (Брюханов и др., 2002).

Следует отметить, что среди клостридий существует множество возбудителей заболеваний человека таких как ботулизм (*C. botulinum*), столбняк (*C. tetani*), газовая гангрена (*C. septicum*, *C. perfringens* тип А, *C. oedematiens*, *C. novyi*), псевдомембранозный колит (*C. difficile*, *C. perfringens* тип А), антибиотик-ассоциированные диареи (*C. difficile*), некротический энтерит и пищевые токсикоинфекции (*C. perfringens* тип А) (Борисов, 2005).

Из всех упомянутых выше видов клостридий, наибольший интерес у нас вызывают те, которые относятся к группе сульфитредуцирующих клостридий (СРК). Эта группа бактерий обладает уникальной способностью редуцировать сульфиты до сульфидов, что является отличительной чертой споровых анаэробов кишечного происхождения и учитывается при их идентификации. СРК примерно на 90% представлена видом *C. perfringens* (от латинского *perfringo* – потрясающий, прорывающий). Этот вид является возбудителем раневых инфекций и вызывает 3 типа поражений у человека с возможным летальным исходом – пищевые токсикоинфекции, некротический энтерит и газовую гангрену (Соколов, Соколов, 2014). Также известны случаи инфицирования организма гидробионтов с раневой инфекцией, ведущих придонный образ жизни, сульфитредуцирующими клостридиями (Морозова, Федоров, 2015; Fedorov et al., 2019d).

СРК являются санитарно-показательными микроорганизмами. Высокая устойчивость их спор к агрессивным воздействиям внешней среды делает СРК важным индикаторным показателем (Trubnik et al., 2017). В Российской Федерации предусмотрен анализ некоторых продуктов питания на присутствие СРК, а также количественный учет СРК при исследовании питьевой воды, источников централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения и почв (Руководство по..., 2008; Методические указания..., 1976). СРК имеют широкое распространения в окружающей среде, обнаруживаются в том числе в донных отложениях (La Sala et al, 2015; Trubnik et al., 2017; Fedorov et al, 2018a). Между тем их численность в различных типах донных отложений не нормирована, за исключением лечебных грязей (Методические указания..., 1989) в отношении их использования для аппликаций без предварительной микробиологической очистки.

Результаты анализа состояния проблемы позволяет сделать следующие выводы:

1. Целесообразность применения кларков элементов в эколого-геохимической оценке донных осадков представляется малоэффективным, ведь кларк – величина с высоким уровнем осреднения, которая чаще всего не учитывает специфические особенности донных отложений. Подход кларков элементов уместно использовать, если нет информации о фоновых содержаниях химических элементов в донных отложениях или же использование других подходов по каким-то причинам затруднено или неэффективно.
2. Фоновые значения наилучшим образом отражают региональные геохимические особенности донных отложений и являются своего рода фундаментом, на котором построены современные геохимические индексы и показатели. Вместе с тем для огромного количества водных объектов фоновые содержания загрязняющих веществ, по объективным причинам, не установлены.
3. Практически невозможно аналитически охватить весь спектр загрязняющих веществ, который периодически пополняется новыми веществами, чтобы установить для них допустимые концентрации.

4. Преимущество геохимических индексов и показателей заключается в их воспроизводимости и методической обоснованности применения. При этом подавляющее большинство индексов разработано для тяжелых металлов и не оценивают уровень загрязненности с точки зрения биологических эффектов от воздействия загрязняющих веществ на живые организмы.
5. Биологические методы исследования донных отложений хороши тем, что позволяют дать комплексную оценку, однако чаще всего не позволяют установить загрязняющее вещество, оказывающее негативное влияние. Кроме того, существует проблема с интерпретацией результатов, в особенности по отношению к человеку.
6. На сегодняшний день нет универсальной методики оценки экологического состояния донных отложений, которая базировалась бы на генетические связанных между собой физико-химических и биологических показателях.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы донных отложений отобраны в ходе экспедиционных исследований, сотрудниками кафедры физической географии, экологии и охраны природы Института наук о Земле ЮФУ (при непосредственном участии автора) в период с 2014 по 2019 гг. В общей сложности отобрано 35 колонок донных отложений, а также произведены определения следующих показателей в количестве: Eh – 169, рН – 169, метан – 174, сероводород – 174, сульфитредуцирующие клостридии – 174.

2.1 Объекты исследования

Объектом диссертационного исследования послужили донные отложения, отобранные на 35 станциях, в числе которых малые реки, пруд-аэратор и пруд-отстойник, соленые озера, лиманы, залив и т.п. (Рисунок 2, Таблица 4). Станции № 1–10, 15, 25, 35 находились на малых реках и водоемах Ростовской области. Станции № 11–14 располагались на Таманском полуострове Краснодарского края, станции № 16–17, 26–30 – на соленых озерах Ставропольской возвышенности, станции № 18–24 – в прибрежной зоне юго-восточной части Таганрогского залива Азовского моря, станции № 31–34 расположены на водных объектах Астраханской и Волгоградской области, недалеко от границы с Казахстаном.

Ниже представлено описание опробованных водных объектов Юга России.

Грушевка (станция № 1) — река в Ростовской области, левый и крупнейший приток реки Тузлов (бассейн Дона). Длина реки 82 км, площадь водосборного бассейна 941 км². Река протекает по равнинной степи и весьма извилиста, в особенности ниже п. Каменоломни.

Артёмовское водохранилище (станция № 3) – водный объект длиной более 2 км, созданный в конце 20-х годов прошлого века для охлаждения турбин Шахтинской ГРЭС им. Артёма, расположенной в черте г. Шахты. Купание в водоеме запрещено.

Таблица 4 – Местоположение станций отбора проб донных отложений на водных объектах

№ ст.	Водный объект	Координаты станций	№ ст.	Водный объект/объект	Координаты станций
1	р. Грушевка	N 47°27'18,5" E 39°59'37,6"	19	Таганрогский залив, вблизи с. Круглое	N 47°01'114" E 39°15'619"
2	пруд-отстойник шахты Южная	N 47 °41'25,4" E 40°08'05,3"	20	Таганрогский залив, вблизи х. Павло-Очаково	N 47°01'652" E 39°04'819"
3	Артемовское водохранилище	N 47 °45'45,9" E 40°17'41,2"	21	Таганрогский залив, вблизи п. Симебалки	N 46°59'47.7" E 39°00'45.3"
4	пруд-аэратор шахты Аютинская	N 47 °38'53,9" E 40°10' 36,8"	22	Таганрогский залив, вблизи п. Новомаргаритовка	N 46°54'175" E 38°48'805"
5	р. Аюта	N 47°34'00" E 40°06'49,9"	23	р. Мокрая Чубурка	N 46°53'884" E 38°50'950"
6.	р. Глубокая	N 48°25'42,4" E 40°16'35,4"	24	р. Сухая Чубурка	N 46°55'516" E 38°52'993"
7	водохранилище на р. Грушевка	N 47°43'11" E 40°15'21,8"	25	р. Темерник, г. Ростов-на-Дону	N 47°14'47.2" E 39°39'36.4"
8	р. Кадамовка	N 47°40'56,9" E 40°20'22,9"	26	оз. Соленое (Медвеженское)	N 45°40'39.2" E 41°39'56.4"
9	ручей в п. Синегорский	N 48°00'21,6" E 40°51'15,5"	27	оз. Птичьё	N 45°35'33.3" E 41°41'04.4"
10	р. Калитва	N 48°10'43,6" E 40°46'45,0"	28	оз. Соленое (Александровский район)	N 44°54'10.4" E 42°50'03.4"
11	оз. Чембурское	N 44°55'52.7" E 37°20'03.0"	29	оз. Соленое (Нижнепетровское)	N 45°10'52.3" E 42°50'42.9"
12	Витязевский лиман	N 45°02'31.9" E 37°18'41.6"	30	оз. Соленое (Лушниковское)	N 45°15'42.2" E 42°51'06.4"
13	Кизилташский лиман	N 45°06'54.8" E 37°09'10.0"	31	оз. Баскунчак	N 48°14'43.4" E 46°49'24.6"
14	Бугазский лиман	N 45°03'58.3" E 37°06'32.4"	32	оз. Эльтон	N 49°09'17.7" E 46°47'36.3"
15	оз. Пелёнкино	N 47°00'30.9" E 39°27'44"	33	р. Сморогда	N 49°06'53.0" E 46°50'41.9"
16	оз. Большой Тамбукан	N 43°57'45.8" E 43°08'54.2"	34	ильмень Белямин	N 46°09'19.5" E 47°16'43.0"
17	оз. Малый Тамбукан	N 43°57'41.1" E 43°10'47.5"	35	р. Кагальник	N 47°00'15.3" E 39°27'17, 9"
18	Таганрогский залив, вблизи п. Береговой	N 47°02'925" E 39°18'328"			

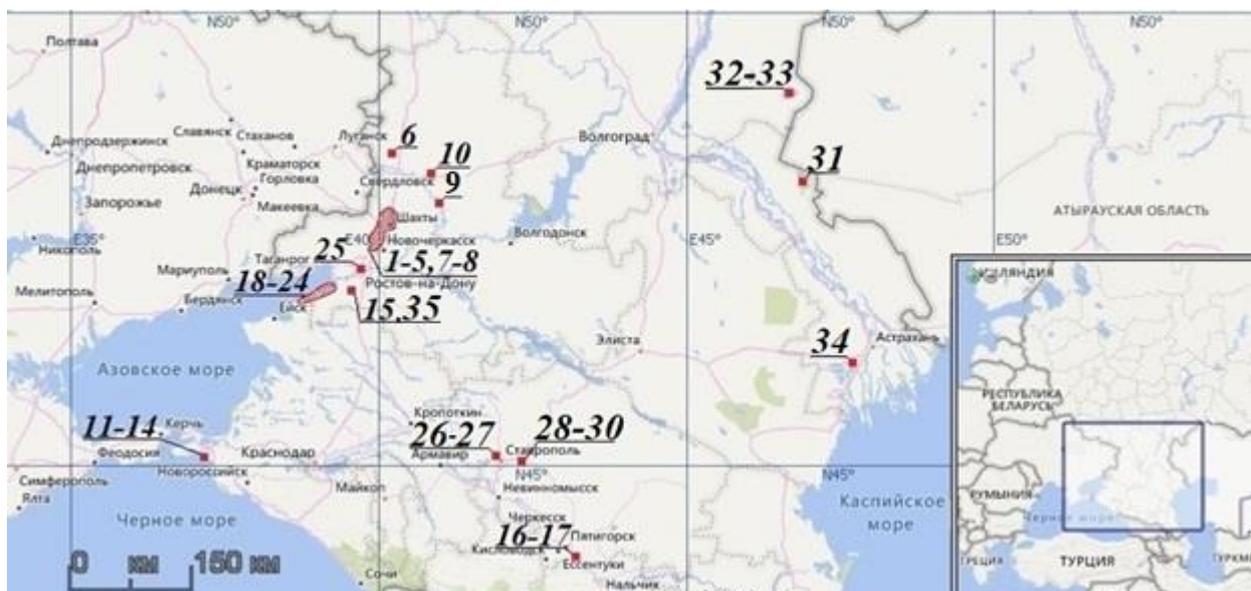


Рисунок 2 – Расположение станций отбора проб: 1 – р. Грушевка; 2 – пруд-отстойник шахты Южная; 3 – Артемовское водохранилище; 4 – пруд-аэратор шахты Аютинская; 5 – р. Аюта; 6 – р. Глубокая; 7 – Грушевское водохранилище, г. Шахты; 8 – р. Кадамовка; 9 – ручей, в п. Синегорский; 10 – р. Калитва; 11 – оз. Чембурское, г. Анапа; 12 – Витязевский лиман; 13 – Кизилташский лиман; 14 – Бугазский лиман; 15 – оз. Пелёнкино; 16 – оз. Большой Тамбукан; 17 – оз. Малый Тамбукан; 18–22 – прибрежная зона юго-восточной части Таганрогского залива, вблизи: 18 – п. Береговой, 19 – с. Круглое, 20 – х. Павло-Очаково, 21 – п. Семибалки, 22 – п. Новомаргаритовка; 23 – р. Мокрая Чубурка; 24 – р. Сухая Чубурка; 25 – р. Темерник, г. Ростов-на-Дону; 26 – оз. Соленое (Медвеженское); 27 – оз. Птичье; 28 – оз. Соленое (Александровский район); 29 – оз. Соленое (Нижнепетровское); 30 – оз. Лушниковское (Соленое); 31 – оз. Баскунчак; 32 – оз. Эльтон; 33 – р. Сморогда; 34 – ильмень Белямин; 35 – р. Кагальник.

Пруд-аэратор шахты Аютинская (станция № 4) – заросший камышами водный объект малых размеров $0,002 \text{ м}^2$, до 2–3 метров от берега открытый участок воды. Большая часть пруда на момент отбора проб высохла. Поверхностный слой илов, оголившихся в результате осушения, покрыт практически повсеместно белым налетом толщиной от 1 до 3 мм.

Река Аюта (станция № 5) протекает в Ростовской области, правый и крупнейший приток реки Грушевка. Длина 47 км, площадь водосбора 318 км^2 . Подземные воды играют главную роль в питании реки (Яцута, 1940).

Река Глубокая (станция № 6) протекает в Ростовской области, впадает в реку Северский Донец напротив города Каменск-Шахтинский. Длина реки составляет 123 км, площадь водосборного бассейна 1400 км^2 . Река имеет притоки: река Русская, река Россошь (Яцута, 1940).

Грушевское водохранилище (станция № 7) расположено на реке Грушевке в черте г. Шахты.

Кадамовка (станция № 8) — река в Ростовской области, которая протекает по восточной окраине города Шахты (посёлки Даниловка и Сидорово-Кадамовский). На реке сооружены пруды, общее падение реки — 189 м, река несёт большое количество взвешенного материала (Яцута, 1940). На станции отбора проб р. Кадамовка представляет собой водоток шириной 5–6 метров, вытекающий из-под широкого водоёма, заросшего водной растительностью (тростником и рогозом). Дно реки сложено галькой, местами заиленной. На станции отбора визуально вода очень прозрачная, предположительно, из-за ее фильтрации зарослями водной растительности.

Ручей, вблизи ул. Макарова п. Синегорский (станция № 9) представляет собой водоток шириной до 3–5 метров, глубиной до 0,6 м. На момент опробования вода в ручье имела цвет от бурого до оранжевого (Рисунок 3). Необычный цвет воды мог быть обусловлен относительно недавним по времени размывом горных пород, содержащих большое количество железа, в результате строительства выше по течению объектов транспортной инфраструктуры и угольной промышленности.

Калитва (станция № 10) – река в Ростовской области. Исток Калитвы расположен на южных склонах Донской гряды на границе Ростовской и Воронежской областей, юго-восточнее г. Кантемировка. Длина реки 308 км, площадь бассейна 10,6 тыс. км² – 2-й по площади бассейна и длине российский приток Северского Донца (Яцута, 1940). Основные притоки: р. Ольховая, р. Большая, р. Берёзовая. В бассейне есть несколько крупных озёр и множество прудов. Вдоль реки чередуются относительно мелководные (глубина до 0,5 м) и песчаные участки с порожистыми и глубокими. Участки поймы заняты лесом. Порожистые участки совпадают с выходами в русле реки прочных горных пород.



Рисунок 3 – Ручей, вблизи ул. Макарова, п. Синегорский (станция № 9) (фото автора)

Чембурское озеро (или озеро Чембурка) (станция № 11) расположено на окраине города Анапа и входит в состав Анапских больших плавней, фактически представляя собой отделившуюся от них часть. Глубина озера от 0,3 до 1,8 метров. Площадь озера – 1,3 км², длина 2,1 км. Питание озера смешанное: за счёт дренирования морской воды и грунтовых вод, и выпадения атмосферных осадков. Чембурское озеро от Чёрного моря отделено песчаной пересыпью шириной 1,5 км. В 1971 г. часть озера площадью 27 га была отделена земляной перемычкой, и по проложенному от моря трубопроводу морская вода стала перекачиваться насосами для обводнения и усиления солевого режима отгороженной части озера (Федоров и др., 2017б).

Витязевский лиман (станция № 12) представляет собой отделенный от Черного моря узкой полосой суши (Анапской пересыпью) водоем, расположенный в древней дельте реки Кубань в 18 км севернее города Анапа. Это самый южный из так называемых Черноморско-Азовских (Кизилташских) лиманов Таманского полуострова. Площадь зеркала Витязевского лимана достигает 64 км². Лиман имеет треугольную форму. Витязевский лиман представляет собой закрытый бессточный

солёный водоём, пресные воды в который поступают в виде атмосферных осадков. С севера в полноводные годы в лиман поступают воды русла Старая Кубань; на востоке в лиман впадает маловодная река Гостагайка (Федоров и др., 2017б). Несмотря на то, что Анапская пересыпь (коса) отделяет Витязевский лиман от Чёрного моря, тем не менее, морские воды просачиваются в лиман через дно пересыпи, а также переливаются во время штормовых нагонов (Стойнов, 1995; Холопов, 2003).

Кизилташский лиман (станция № 13) – крупный лиман в дельте реки Кубань. Это самый большой лиман юга России. Он имеет неправильную округлую форму. Протяжённость его с запада на восток составляет около 18,5 км, с севера на юг – 14 км, площадь – 137 км² (Федоров и др., 2017б). На севере Кизилташский лиман соединён протокой с лиманом Цокур, на востоке – с Бугазским лиманом, имеющим связь с Черным морем, и как следствие, влияющим на осолонение вод Кизилташского лимана (Стойнов, 1995; Холопов, 2003).



Рисунок 4 – Расположение станций отбора проб на водных объектах Таманского полуострова

Бугазский лиман (станция № 14) расположен в дельте реки Кубань (Рисунок 4), вытянут с юго-востока на северо-запад вдоль берега Чёрного моря, от которого отделён узкой и невысокой Бугазской косой. Площадь лимана составляет 35 км². Бугазский лиман от Кизилташского также отделён косой (Федоров и др., 2017б).

Озеро Пелёнкино (станция № 15) расположено в долине р. Кагальник, среди обширной низкой террасы на расстоянии около 1,5 километра от р. Кагальника и занимает небольшую площадь – около 2 гектаров. Площадь озера - 0,015 км², наибольшая глубина составляет менее 1 м. Озеро представляет собой углублённый ерик долины р. Кагальника, продолжающийся вверх и вниз в сухие ерики.

Озеро вытянуто с востока-юго-востока на запад-север-запад, причём впадающий в него с востока-юго-востока ерик, не доходя до озера, даёт ответвление в виде ерика, направленного к р. Кагальник. При длине около 1 километра озеро имеет ширину, не превышающую в наиболее расширенных участках 15 метров. Берега озера довольно круты, но возвышаются над водой не более чем на 1 метр. Они сложены, главным образом, из чёрного почвенного слоя, у воды поросшего камышом (Кашинский, Лисицын, 1928).



Рисунок 5 – озеро Большой Тамбукан (станция № 16) (фото автора)

Большой и Малый Тамбукан (станции № 16–17) – солёные бессточные озера, расположенные в 12 км к юго-востоку от г. Пятигорска, являются главным источником лечебной иловой сульфидной грязи Ставропольского края. Озеро Большой Тамбукан (Рисунок 5) имеет неправильную овальную форму, вытянутую с запада на восток. Площадь озера – 1,7 км², площадь бассейна – 19,2 км². Прилегающая к озерам часть территории занята Бештаугорским лесным массивом, площадь которого составляет 540 га (Федоров, 2013).



Рисунок 6 – Участок прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива Азовского моря (фото автора)

Станции № 18–22 расположены в прибрежной зоне юго-восточной части Таганрогского залива Азовского моря (Рисунок 6), на расстоянии около 20-25 м от уреза воды в сторону залива, вблизи п. Береговой, с. Круглое, х. Павло-Очаково, п. Семибалки, п. Новомаргаритовка соответственно.

Мокрая Чубурка (станции № 23) – река на севере Краснодарского края и юго-западе Ростовской области. Река впадает в Таганрогский залив Азовского моря.

Сухая Чубурка (станции № 24) – малая река, расположенная на юго-западе Ростовской области. Предположительно, в настоящее время река Сухая Чубурка не имеет стока в Таганрогский залив.

Река Темерник (станция № 25) – малая река, которая протекает через весь город Ростов-на-Дону по направлению с севера на юг. Ее ширина в месте отбора проб не превышает 7 м. В реку попадает огромное количество различных по составу загрязняющих веществ с промышленными сбросами и коммунально-бытовыми сточными водами (Федоров и др, 1997; Дробашева и др., 2003).

Озеро Солёное (Медвеженское) (станция № 26) расположено на юге Красногвардейского района, на границе с Изобильненским районом, в 7 км к юго-востоку от пос. Медвеженского (Рисунок 7). Площадь озера 12,0 км², длина береговой линии – 15,0 км, глубина не превышает 60 см. Вода солёная, содержит до 280 мг/л хлористого кальция, 202 мг/л хлористого магния, преобладает хлористый натрий (Федоров и др., 2018а, 2018б). Дно покрыто мощным слоем ила, толщиной до 9 м. Вода озера Солёное (Медвеженское) солёная, содержит до 280 мг/л хлористого кальция, 202 мг/л хлористого магния, преобладает хлористый натрий (Федоров и др., 2018а, 2018б).

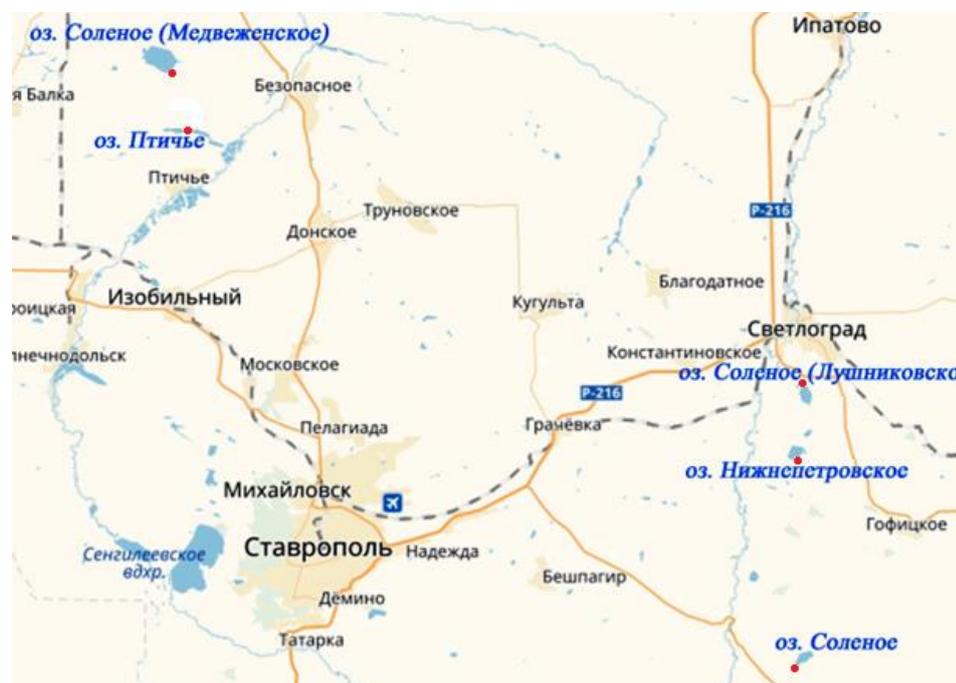


Рисунок 7 – Расположение станций отбора проб на водных объектах Ставропольского края (Федоров и др., 2018а)

Озеро Птичье (станция № 27) расположено в 5 км от одноименного поселка Ставропольского края в ложе балки Птичьа (Рисунок 7). Озеро является одной из наиболее крупных частей разделенного насыпными дамбами водного объекта, вблизи станции наблюдения озеро разделено дамбой на 2 части – западную и восточную (собственно оз. Птичье). Западная часть озера представляет собой подпруженную озерную часть, мелководную, заросшую обильно травяной растительностью по всей площади и зарослями тростника по периметру, а восточная часть (собственно оз. Птичье) – полноводный водоем с параллельными берегами видимой длиной более 1 км, шириной – до 400 метров (Федоров и др., 2018а, Федоров и др., 2018б). Визуально, восточная часть находится ниже уровня западной части на 1,5–2,0 метра. Озеро зарыблено, лов рыбы запрещен. Рапа озера Птичье в западной и восточной его части существенно различается по минерализации: слабо концентрированный рассол рапы характерен для западной части, а для восточной – сильно солоноватая вода (рапа) (Федоров и др., 2018а). Отбор проб проводили в восточной части озера.



Рисунок 8 – Соленое озеро (Александровский район) (станция № 28) (Фото автора)

Соленое озеро (Александровский район) (станция № 28), расположено в Александровском районе Ставропольского края в 5 км к востоку от трассы Ставрополь – Александровское – Минеральные воды, в 10 километрах к северу от села Северного (Рисунок 7). Площадь озера 2,6 км², длина береговой линии 7 км. Озеро находится в межгорной котловине, превышение гор относительно озера составляет около 150–200 метров. Озеро заполнено рапой высокой концентрации розово-красного оттенка с обилием остатков растительности (Рисунок 8) (Федоров и др., 2018а; Федоров и др., 2018б).

Озеро Соленое (Нижнепетровское) (станция №29) находится в широкой котловине в 14 км южнее г. Светлоград. Площадь озера около 3 км², длина береговой линии 8,8 км, в озеро с востока и юга впадает до 6 ручьев с периодически пересыхающими устьями, вода в озере прозрачная и бесцветная (Федоров и др., 2018б). По берегам озера корок соли не наблюдается, растительность на берегу размещается зонально: от кромки воды в озере до 10–20 м произрастают галофиты рыже-бурого цвета, далее разнотравье, сложенное лебедой, верблюжьей колючкой и злаками (Федоров и др., 2018б). Почвы, окружающие озеро, каменисто-песчаные, сложенные обломками белых, светло-серых тонкоплитчатых известняков неогенового возраста (Федоров и др., 2018б).

Озеро Соленое (Лушниковское) (станция № 30) расположено в Петровском районе Ставропольского края в 9 км к югу от города Светлограда, в 500 м южнее хутора Солёное Озеро. Площадь озера 3,6 км², длина береговой линии 7,2 км, глубина до 3 м, котловина озера окружена с севера и востока горами, превышающими поверхность озера на 100–150 метров. Озеро имеет овальную форму и вытянуто в меридиональном направлении (Рисунок 9), вода в озере прозрачная и бесцветная, пляжи и мелководья покрыты толстым слоем черного ила (Федоров и др., 2018б). С западной стороны в озеро впадает три ручья с водой повышенной минерализации, русло которых заросло тростником и рогозом, озеро питают семь стекающих со склона горы Куцай родников, водная растительность не обнаружена (Федоров и др., 2018б). Вода(рапа) озера Соленое (Лушниковское), как

и озера Соленое (Нижнепетровское) и озера Соленое (Александровский район) характеризуется как крепкий рассол (Федоров и др., 2018а) (Рисунок 9).

Бессточное самосадочное соленое озеро Баскунчак (Станция № 31) расположено в пределах Боткульско-Баскунчакской депрессии, входящей в состав Прикаспийской низменности, примерно в 270 км к северу от Каспийского моря, в 53 км к востоку от р. Волги.



Рисунок 9 – Панорама озера Соленое (Лушниковское) (станция № 30) (фото автора)



Рисунок 10 – Рапа на озере Баскунчак (станция № 31) (фото автора)

Площадь озера – около 96 км², длина береговой линии – 42 км, озеро вытянуто с северо-запада на юго-восток на 16,5 км, максимальная ширина – до 9 км (Гарькуша и др., 2019). Площадь водосбора озера составляет около 470 км², урез воды (рапы) в озере находится на 21 м ниже уровня моря, в том числе и поэтому влажные периоды года (весна и осень) оз. Баскунчак представляет собой «рапное» озеро (Рисунок 10) с максимальным уровнем рапы до 1 метра (Гарькуша и др., 2019). Озеро Баскунчак – одно из самых больших из всех известных соляных озёр мира, его солёность в среднем составляет около 300 г/л, что позволяет удерживаться телу человека на поверхности озера (Гарькуша и др., 2019).

Солёное бессточное самосадочное озеро Эльтон (станция № 32) располагается на севере Прикаспийской низменности в пределах Боткульско-Баскунчакской депрессии. Эльтон является не только крупнейшим озером Волгоградской области, но и самым большим по площади минеральным озером Европы, а также одним из самых минерализованных в мире – его площадь составляет 173 км², а форма приближена к кругу (Гарькуша и др., 2019). Длина береговой линии – 50 км, площадь бассейна – 1640 км², летом глубина озера – 5–7 см, а весной – до 1,5 м., уровень озера на 17 м ниже уровня моря (Гарькуша и др., 2019). Минерализация рапы озера составляет 200–500 г/л, что примерно в 1,5 раза превышает концентрацию соли в Мертвом море (Гарькуша и др., 2019). На дне озера сконцентрированы залежи солей (главным образом NaCl и KCl), а под ними – слой сульфидной иловой грязи, используемой в лечебных целях (Литовский, 2018).

Сморогда (станция № 33) – малая река с горько-соленой водой, впадающая в озеро Эльтон. Ширина реки на станции отбора проб – до 10 м, глубина – до 0,3 м. На берегу реки активно растут невысокие (до 15 см) кустарники (Рисунок 11).

Солёное самосадочное озеро (ильмень) Белямин (Рисунок 12) (станция № 34) расположено в Наримановском районе Астраханской области, в 4 километрах на юго-восток от пос. Буруны, в 63 километрах от г. Астрахани и в 68 километрах к северу от Каспийского моря (Гарькуша и др., 2019). Озеро расположено между двумя бэровскими буграми в пределах ильменно-бугровой равнины, прилегающей

с запада к рукаву Волги – Бахтемир. Озеро относится к дельте Волги и входит в водную систему западных подстепных ильменей. Площадь котловины озера – около 0,5 км², длина береговой линии – 4,6 км., площадь озера, покрытая солевыми отложениями примерно 0,17 км², абсолютная высота котловины озера – минус 25 м. Ильмень (озеро) Белямин расположен в чашевидной котловине удлинённой формы (вытянут с запада на восток), питание в основном за счёт атмосферных осадков и грунтовых вод, озеро не проточное (Гарькуша и др., 2019). В период весеннего половодья большая часть котловины заполняется водой.

Река Кагальник (станция № 35) – малая река в Ростовской области, протекает с востока на запад в том числе и по Кубано-Приазовской (Прикубанской) низменности, впадает в Таганрогский залив Азовского моря. Более подробное физико-географическое описание реки представлено в работе (Яцута, 1940).



Рисунок 11 – Участок отбора проб на реке Сморогда (станция № 33) (фото автора)



Рисунок 12 – Участок отбора проб на озере (ильмене) Белямин (Станция №34)
(фото автора)

Таким образом, опробованные группы водных объектов Юга России существенно различаются между собой по происхождению, гидрологическим и гидрохимическим условиям, а также по уровню антропогенной нагрузки, что позволяет комплексно исследовать закономерности и процессы, протекающие в донных осадках водных объектов Юга России, опираясь на большой массив данных.

2.2 Методика отбора проб донных отложений и определения в них pH, Eh, содержания метана и сероводорода

Отбор, транспортировку, хранение проб проводили согласно аттестованной методике (РД 52.24.511-2013). Пробы донных отложений отбирали с помощью специально сконструированной трубки из прозрачного оргстекла с остро заточенными краями и фторопластовым поршнем для выдавливания керна. Далее керн делили на слои: 0–2, 2–5 (редко 0–5), 5–10 см и так далее. Мощность последнего слоя отобранных донных отложений варьировалась в зависимости от

глубины залегания плотных слоев, предположительно коренных пород, которые препятствовали более глубокому проникновению трубки для отбора проб. В слоях донных отложений в последствии определяли численность сульфитредуцирующих клостридий (СРК), содержание метана и сероводорода, значения Eh и pH. В целях более удобного обобщения и дальнейшей интерпретации полученных данных в разделе 5.1 главы 5 настоящей диссертации, значения содержаний восстановленных газов для слоя 0–5 см донных отложений рассчитаны путем вычисления среднего арифметического между значениями, которые были получены для слоев 0-2 и 2-5 см.

Определение значений pH и Eh донных отложений проводили по методике (Руководство по химическому анализу ..., 2009) с помощью лицензированных приборов фирмы «Экотест-2000».

Определение содержания метана в донных отложениях выполнено аналитиками Гидрохимического института (ФГБУ «ГХИ») парофазным газохроматографическим методом (РД 52.24.511-2013; Федоров и др., 2007). Методика подготовки проб, их хранения и транспортировки флаконов с пробами для последующего определения метана подробно описана в работе (Федоров и др., 2007). Анализ проб выполняли на газовом хроматографе "Хроматэк-Кристалл 5000.2" с дозатором равновесного пара на пламенно-ионизационном детекторе. Предел обнаружения метана в донных отложениях равен 0,01 мкг/г (РД 52.24.511-2013).

Определение содержания сероводорода в донных отложениях также проводили аналитики Гидрохимического института (ФГБУ «ГХИ») фотометрическим методом с диметилпарафенилендиамином, который основан на переводе сульфидов донных отложений в сероводород под действием соляной кислоты» (РД 52.24.525-2011). Следует отметить, что сульфиды, содержащиеся в твердой фракции, сульфиды щелочных металлов, как и растворенный в поровой воде сероводород входят в понятие общее содержание сульфидной серы.

В настоящем диссертационном исследовании данные по содержанию метана и сероводорода в донных отложениях приведены соответственно в мкг/г влажной

массы и мг/г влажной массы (мкг/г в.м и мг/г вл. м.). Под сероводородом следует понимать сумму молярных концентраций производных сероводорода:

$$\Sigma \text{H}_2\text{S} = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] \quad (8)$$

Для лечебных грязей содержание сульфидов выражается в % на естественную грязь (Бахман и др., 1965), однако в геохимии чаще всего содержание газов в донных отложениях выражают в мкг или мг/г влажной массы (ила). Следовательно, 1 мг/г в.м. $\Sigma \text{H}_2\text{S}$ или сульфидов будет равен 0,1%.

2.3 Методика определения численности сульфитредуцирующих клостридий в донных отложениях

Определение численности СРК проводили методом предельных разведений согласно методике (Руководство по медицинской микробиологии, 2008). Из приготовленных разведений донных отложений (до 1:10⁶), предварительно не прогретых, чтобы исследовать численность вегетативных форм СРК, по 1 мл разведений переносили в два параллельных ряда пробирок. Затем во все пробирки наливали по 9–10 мл теплой (около 60 °С) среды Вильсон-Блер, приготовленного *ex tempore*. Для создания анаэробных условий роста пробирки быстро охлаждали, помещая в емкости с холодной водой. Посевы инкубировали при (37 °С) в течение 24 часов. Далее проводили подсчет выросших в пробирках колоний.

Для селективного выделения, дифференциации и количественного учета вегетативных клеток СРК в донных отложениях применяли среду Вильсон-Блер (ООО «НИЦФ») следующего состава: мясопептонный агар (МПА) с 1% глюкозой, 20% раствор Na₂SO₃, 8% раствор FeCl₃. Среду Вильсон-Блер готовили следующим образом: к 200 мл расплавленного и охлажденного до 60–80°С 3% мясо-пептонного агара с 1% глюкозы (рН 8,0) добавляли 20 мл 20% раствора сернистокислого натрия и 2 мл 8% раствора хлорного железа, затем тщательно перемешивали. Приготовленную среду, не стерилизуя, разливали в пробирки и для контроля стерильности помещали на 24 часа в термостат при t° 37°С.

СРК видов *C. perfringens*, *C. oedematiens*, *C. sporogenes*, *C. fallax*, *C. chauvoei* на среде Вильсон-Блер образуют интенсивно-черные колонии, так как в процессе роста СРК сернистокислый натрий восстанавливается с образованием сернистого железа (ГОСТ 10444.9-88; ГОСТ 29185-91). Колонии *C. tetani* и *C. histolyticum* окрашиваются в зеленовато-черный цвет.

Для подтверждения наличия сульфитредуцирующих клостридий проводили микроскопию мазков, окрашенных по Граму согласно (ГОСТ 29185-2014): обнаружение грамположительных палочек указывало на присутствие СРК.

Численность СРК выражали числом КОЕ (колониеобразующие единицы) в 1 грамме донных отложений для каждого опробованного слоя. Титр клостридий (перфрингенс титр) рассчитывали по методике (Инешина, Гомбоева, 2006) для почв и пищевых продуктов:

$$\text{Титр клостридий} = \frac{1}{\text{КОЕ/г}} \quad (9)$$

«Титр – это тот наименьший объем исследуемого материала (в миллилитрах) или весовое количество (в граммах), в котором обнаружена хоть одна особь санитарно-показательного организма» (Инешина, Гомбоева, 2006). Таким образом, под титром клостридий мы предлагаем понимать «наименьшее количество донных отложений, выраженное в граммах, в котором содержится хотя бы одна жизнеспособная клетка сульфитредуцирующих клостридий» (Федоров и др., 2019).

2.4 Методика постановки эксперимента с сульфитредуцирующими клостридиями

В эксперименте (Fedorov et al., 2019b) по выявлению способности СРК продуцировать метан и/или сероводород использовали донные отложения р. Темерник, отобранные в 500 метрах ниже Ростовского зоопарка (станция № 25), сложенные черным гомогенным тонкодисперсным илом. Суспензию чистой культуры выделяли из слоев 0–5 и 5–10 см указанных выше донных

отложений, содержащих $\sim 1 \times 10^6$ КОЕ/г СРК. Для определения *in vitro* способности СРК продуцировать метан и/или сероводород, было подготовлено 18 стандартных стерильных флаконов объемом 20 мл.

Донные отложения р. Темерник, отобранные из поверхностного слоя (0–5 см), вносили по 0,5 г во флаконы № 1–3, а из слоя 5–10 см – во флаконы № 4–5. В указанных пробах донных отложений содержание СРК составляло не менее 1×10^6 КОЕ/г. В экспериментах с донными отложениями для исключения ложноположительного результата (рост сопутствующей почвенной микрофлоры) мясо-пептонный агар (МПА) с 1 % глюкозы без селективных компонентов (Na_2SO_3 , FeCl_3) не использовали.

Суспензию чистой 24-часовой культуры клостридий, соответствующую оптическому стандарту мутности в 10 ЕД, вносили во флакон № 6 в количестве 0,5 мл.

Во флаконы № 1–8 вносили по 15 мл среды Вильсона-Блер, затем добавляли по 20 мкл метанола. Далее закрывали их герметичными крышками и инкубировали при 37°C в течение 5 суток для флаконов № 1, 3, 4, 7 и 6 суток для флаконов № 2, 5, 6, 8. Контролем были флаконы под номерами 7–8.

В экспериментах для определения способности СРК продуцировать метан и/или сероводород применяли также питательную среду с глюкозой без селективных компонентов (Na_2SO_3 , FeCl_3) с метанолом. Так, во флаконы № 9–18 вносили по 15 мл среды МПА с 1% глюкозой, а во флаконы № 12–13 и № 17–18 добавляли по 20 мкл метанола.

Суспензию 24-часовой чистой культуры клостридий по 0,5 мл вносили во флаконы № 9–13. Время экспозиции содержимого флаконов составляло 2, 3 и 6 суток. Контролем были флаконы под номерами 14–18 (Таблица 5).

Для определения продукции CH_4 на 2, 3, 5 и 6 сутки после инкубации шприцем отбирали по 2 мл газовой фазы и вводили в стандартные 45 мл флаконы с дистиллированной водой с консервантом (объем воздушной фазы во флаконе 5 мл), подготовленные для парофазного анализа (РД 52.24.511-2013).

Таблица 5 – Ингредиенты, внесенные во флаконы при постановке эксперимента («+» – ингредиент внесен)

Тип пробы	№№ флаконов	Ингредиенты		
		среда Вильсон-Блер, 15 мл	МПА с 1% глюкозой, 15 мл	метанол, 20 мкл
донные отложения (0,5 г), содержащие $\sim 1 \times 10^6$ КОЕ/г СРК (горизонт 0-5 см)	1,2,3	+		+
донные отложения (0,5 г), содержащие $\sim 1 \times 10^6$ КОЕ/г СРК (горизонт 5-10 см)	4,5	+		+
суспензия (0.5 мл) 24-часовой чистой культуры СРК	6	+		+
контроль	7,8	+		+
суспензия (0.5 мл) 24-часовой чистой культуры СРК	9,10,11		+	
суспензия (0.5 мл) 24-часовой чистой культуры СРК	12,13		+	+
контроль	14,15,16		+	
контроль	17,18		+	+

Определение продукции сероводорода проводили также на 2, 3, 5 и 6 сутки. По 2 мл газовой фазы отбирали шприцем и вводили в 45 мл флаконы, заполненные 0,04 нормальной NaOH объемом 38 мл, после чего добавляли по 0.5 мл ДМФДА и FeCl₃ и определяли H₂S по методике (РД 52.24.450-2010). Различная экспозиция флаконов необходима для скрининга активности продукции метана и сероводорода с течением времени.

Для контроля "чистоты" эксперимента таким же образом определяли метан и сероводород в пробах воздушной фазы флаконов сразу же после начала экспозиции. Результаты эксперимента представили в виде содержания CH₄, выраженное в мкл/2мл воздушной фазы и содержания H₂S, выраженное в мг/2мл воздушной фазы.

2.5 Статистическая обработка результатов исследования

Статистическая обработка состояла в построении графиков вертикального распределения, проведении корреляционного анализа в целях выявления зависимостей между исследуемыми показателями в донных отложениях, которая проводилась с применением лицензионного пакета программ Microsoft Office Excel. Степень статистической значимости определяли по критическим значениям коэффициента ранговой корреляции Спирмена (R) (Лакин, 1990). Графическую обработку и создание карта-схем производили в графических редакторах CorelDRAW STANDART 2020 и Adobe Photoshop CS4 на ОС Windows 10.

ГЛАВА 3 ОСОБЕННОСТИ ЛИТОЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ЮГА РОССИИ

3.1 Органолептическая характеристика донных отложений

Анализ данных об органолептической характеристике отобранных проб донных отложений (Таблица 6) показал, что донные отложения малых рек и искусственных водоемов Ростовской области представлены в основном илом от темно-серого цвета до черного, поверхностный горизонт (0–5 см), как правило, обильно увлажнен, при этом с глубиной плотность ила возрастает, как и процент включений песчаного и/или галечного материала. Также встречаются неразложившиеся остатки растительности (в среднем до 15%) (Дмитрик и др., 2017) (Рисунок 13).



Рисунок 13 – Колонка донных отложений, отобранных в р. Кагальник (станция № 35) (фото автора)

Таблица 6 – Органолептическая характеристика отобранных проб донных отложений

Станция № 1 – р. Грушевка, х. Веселый
Колонка 0–20 см. Однородный глинистый пластичный ил темно-серого цвета, поверхностный слой донных отложений более увлажнен. Присутствует запах H ₂ S
Станция № 2 – пруд-отстойник шахты Южная
Колонка 0–10 см. Глинистый маслянистый ил черного цвета с большим количеством полуразложившихся водорослей. Гнилостный запах преобладает, присутствует запах H ₂ S
Станция № 3 – Артемовское водохранилище, г. Шахты
Колонка 0–20 см. Глинистый ил от черного до темно-серого цвета с полуразложившимися остатками водной растительности и ракушками, с очень влажным поверхностным (0–2 см) слоем, уплотняется по направлению к более глубоким слоям донных отложений. Присутствует запах H ₂ S
Станция № 4 – пруд-аэратор шахты Аютинская
Колонка 0–25 см. Черный ил, представленный очень тонкозернистыми углистыми частицами, сильно мажется. Без запаха H ₂ S.
Станция № 5 – р. Аюта, пос. Верхнегрушевский
Колонка 0–25 см. Гомогенный маслянистый глинистый ил черного цвета, уплотняется по направлению к более глубоким слоям донных отложений. По всей колонке донных отложений присутствуют остатки полуразложившихся макрофитов. Присутствует выраженный запах H ₂ S
Станция № 6 – р. Глубокая
Колонка 0–20 см. Однородный маслянистый глинистый ил черного цвета, с очень влажным поверхностным (0–5 см) горизонтом, уплотняется по направлению к более глубоким слоям донных отложений. Присутствует запах H ₂ S.
Станция № 7 – водохранилище на р. Грушевка
Колонка 0–15 см. Серый и темно-серый сильно спрессованный ил, поверхностный слой (0–5 см) более влажный, чем нижележащие. Колонка содержит растительные остатки, примесь песчаного материала варьируется от 5 до 10%.
Станция № 8 – р. Кадамовка
Колонка 0–10 см. Темно-серый до черного ил, который имеет слабый гнилостный запах и запах сероводорода. Слой 5–10 см более плотный, содержит растительные остатки, глину и песок.
Станция № 9 – ручей, п. Синегорский
Колонка 0–10 см. Горизонт 0–2 см представлен жидким ярко рыжим лимонитового цвета осадком. Горизонт 2–10 см темно-серый с вкраплениями черного цвета ил, содержит песчаный, галечный и гравийный материал (до 50%).
Станция № 10 – р. Калитва

Продолжение таблицы 6.

Колонка 0–15 см. Однородный глинистый пластичный ил темно-серого цвета, поверхностный слой (0–5 см) более увлажнен, чем нижележащие слои донных отложений. Присутствует запах H ₂ S.
Станция № 11 – озеро Чембурское
Колонка 0–25 см. Полужидкие темно-серые до черного однородный ил с включениями полуразложившейся растительности в слое 15–20 см и ниже. Присутствует сильный запах сероводорода.
Станция № 12 – Витязевский лиман
Колонка 0–25 см. Слой 0–5 см - полужидкий темно-серый непластичный ил с примесью песчаного материала (до 40%). Слой 5–10 см представлен темно-серым илом с примесью большего количества песчаного материала, ниже 10 см – рыхлый песчанистый ил темно-серого цвета, примесь глинистых частиц до 20%. Присутствует легкий запах сероводорода.
Станция № 13 – Кизилташский лиман
Колонка 0–25 см. Слой 0–5 см – полужидкий темно-серого цвета ил с большим количеством примеси песчаного материала (до 40 %) и неразложившихся растительных остатков. Слой 5–20 см более плотный представлен, предположительно, непластичным илистым песком. Слой 20–25 см светло-бурый плотный глинистый ил. Запах сероводорода присутствует.
Станция № 14 – Бугазский лиман
Колонка 0–25 см. Черный полужидкий ил, с включениями растительных остатков и запахом H ₂ S. Слой 5–10 см – мажущийся гомогенный серый ил без запаха. Слой 15–20 см более плотный, встречаются включения ракушечного материала.
Станция № 15 – озеро Пелёнкино
Колонка 0–25 см. Черный гомогенный ил. Верхний слой 0–2 см сильно обводнен. Слой 15–25 см более плотный и имеет тёмно-серый цвет. Присутствует запах сероводорода.
Станция № 16 – озеро Большой Тамбукан
Колонка 0–25 см. Слой 0–5 см - полужидкий, маслянистый светло-бурый (до серого) ил. Запах сероводорода или гниения отсутствует. Слой 5–10 см то же, но более светлого цвета и с примесями плитчатых обломков плотной серой глины и едва уловимым запахом сероводорода. Слой 10–15 см – ил темно-серого (местами более темного) цвета, присутствуют органические примеси и слабый запах сероводорода. Слой 15–25 см светло-бурый ил с включениями небольших комков глины. Органические остатки и запах сероводорода отсутствуют.
Станция № 17 – озеро Малый Тамбукан
Колонка 0–10 см. Слой 0–5 см черный очень влажный ил (похож на пелоид) с отчетливым запахом H ₂ S. Слой 5–10 см темно-серый до серого более плотный ил.
Станция № 18 – Таганрогский залив, вблизи п. Береговой

Продолжение таблицы 6.

Колонка 0–15 см. Темно-серый песчанистый ил полужидкой консистенции с многочисленными обломками раковин. Песка и обломков раковин не менее 35%. Слабый запах сероводорода присутствует. Ниже 5 см отложения менее влажные и более плотные. В слое 10–15 см преобладает глинистый ил ярко-серого цвета, раковины отсутствуют, песка до 10%.
Станция № 19 – Таганрогский залив, вблизи с. Круглое
Колонка 0–15 см. Темно-серый песчанистый ил полужидкой консистенции с многочисленными обломками раковин. Песка и обломков раковин не менее 35%. Слабый запах сероводорода присутствует. Ниже 5 см отложения менее влажные и более плотные. В слое 10–15 см преобладает глинистый ил ярко-серого цвета, раковины отсутствуют, песка до 10%.
Станция № 20 – Таганрогский залив, вблизи х. Павло-Очаково
Колонка 0–15 см. Слой 0–2 см представлен полужидким песком, слой 2–15 см – плотным илом от темно серого до светло серого цвета.
Станция № 21 – Таганрогский залив, вблизи п. Семибалки
Колонка 0–15 см. Слегка коричневый илистый песок, с глубиной переходит в плотный черный глинистый осадок, присутствует легкий запах H ₂ S.
Станция № 22 – Таганрогский залив, вблизи п. Новомаргаритовка
Колонка 0–15 см. Донные осадки представлены илом, слой 0–2 см светло-коричневый, полужидкий, без ракушечного материала. Запах H ₂ S не ощущается. Слой 2–15 см представлен темно-серым илом, который уплотняется с глубиной. Процент ракушечного материала в колонке донных отложений не превышает 20%.
Станция № 23 – р. Мокрая Чубурка
Колонка 0–10 см. Слой 0–2 см сложен темно-серым илом, присутствуют многочисленные включения частиц песчаной и гравийной размерности (до 50%). Присутствуют обломки раковин. Слой 2–10 см – более плотный темно-серый ил. Запах H ₂ S не ощущается.
Станция № 24 – р. Сухая Чубурка
Колонка 0–15 см. Однородный пластичный плотный серый ил, без запаха H ₂ S, легко лепится, слой 0–5 см сильно обводнен.
Станция № 25 – р. Темерник, г. Ростов-на-Дону
Колонка 0–15 см. Черный однородный ил. Верхний слой 0–2 см сильно обводнен. Слой 2–15 см тот же, только чуть более плотный. Присутствует сильный запах сероводорода.
Станция № 26 – озеро Соленое (Медвеженское)
Колонка 0–35 см. Влажный темно-серый до черного мягкий на ощупь пластичный ил с запахом H ₂ S. Слой 15–30 см представлен темно-серым до серого чуть более плотным илом с отчетливым запахом H ₂ S. Слой 30–35 см представлен серым, серо-коричневым еще чуть более плотным илом с примесью песчаных и алевритовых частиц до 5–7%.
Станция № 27 – озеро Птичьё

Продолжение таблицы 6.

Колонка 0–20 см. Слой 0–2 см влажный черный ил с запахом H ₂ S. Слой 2–15 см тот же, менее обводненный и более плотный. Слой 15 – 20 см - темно-серый очень плотный глинистый ил.
Станция № 28 – озеро Соленое (Александровское)
Колонка 0–55 см. Слой 0–2 см очень маслянистый влажный смоляно-черный ил с примесью частиц песчаного и гравийного материала эолового происхождения (до 10%) с сильным запахом H ₂ S. Слой 2–50 см тот же, менее обводненный. Слой 50–55 см темно-серый пластичный ил с голубоватым оттенком и запахом H ₂ S.
Станция № 29 – озеро Соленое (Нижнепетровское)
Колонка 0–10 см. Слой 0–5 см черный влажный ил с отчетливым гнилостным запахом. Слой 5–10 см темно-серый до серого более плотный ил.
Станция № 30 – озеро Соленое (Лушниковское)
Колонка 0–40 см. Черный очень влажный пластичный ил с отчетливым запахом H ₂ S, уплотняется в слоях ниже 10 см. Слой 15–20 см представлен черным пластичным более плотным илом, который ниже 30 см напоминает глинистый ил.
Станция № 31 – озеро Баскунчак
Колонка 0–35 см. Влажный (в слое 0–2 см полужидкий) черный ил. При отборе пробы выделялись пузырьки газа с сильным запахом H ₂ S. В слое 25–35 см пелоиды переходят из влажного черного ила с многочисленными кристаллами соли песчаной и гравийной размерности в бурый плотный глинистые отложения (аналогичные породам на склоне берега).
Станция № 32 – озеро Эльтон
Колонка 0–30 см. Под коркой соли мощностью до 2 см залегает черный влажный мажущийся (как нефть) ил (с включениями кристаллов соли гравийной и песчаной размерности в слое 0–5 см) с запахом H ₂ S по всей колонке; к более глубоким слоям ил уплотняется и меняет цвет на темно-серый.
Станция № 33 – р. Сморогда
Колонка 0–25 см. Ярко черный мягкий ил, напоминающий пелоид, с запахом H ₂ S. В слое 20–25 см встречаются полуразложившиеся растительные остатки.
Станция № 34 – ильмень (озеро) Белямин
Колонка 0–45 см. Сверху соляная корка до 1 см, ниже черный пластичный ил (пелоид) с примесью кристаллов соли (галита или бишофита) песчаной и гравийной размерности и включениями песка, слагающего прибрежную часть озера. Слой 10–25 см представлен черным до темно-серого цвета пластичным илом, который светлеет по направлению к более глубоким слоям колонки. Слой 25–40 см – рыхлый пластичный и песчаный ил, переходящий в илистый песок.
Станция № 35 – р. Кагальник
Колонка 0–20 см. Слой 0–2 см состоит преимущественно из илистого песка и обломочного материала размером до 0,5 см. Слой 2–5 см более плотный, ниже 5 см – плотный ил.

Нетипичный цвет осадка поверхностного слоя (0–1 см) донных отложений ручья в п. Синегорский (Рисунок 14), предположительно, обусловлен размывом выше по течению ручья горных пород, содержащих большое количество железа, в результате строительства объектов инфраструктуры, разработки карьеров или нарушения поверхности терриконов. Вода в пределах участка отбора проб также содержала взвешенные частицы ржавого цвета. Практически все исследованные донные отложения имели запах сероводорода, что, наряду с черным цветом осадка и наличием полуразложившихся остатков водной растительности, косвенно указывают на доминирование в них анаэробной обстановки (Trubnik et. al, 2017).



Рисунок 14 – Осадок бурого цвета в ручье, вблизи п. Синегорский (станция № 9) (фото автора)

Донные отложения прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива Азовского моря, а также малых рек Мокрая и Сухая Чубурка, представлены серыми илами с различным содержанием песка (в среднем до 30%). Зачастую присутствуют включения обломков ракушечного материала. По направлению к более глубоким слоям донные отложения приобретают более плотное сложение.

Изменение количества песчаного материала как в поверхностных, так и в более глубоких слоях донных отложений носит скачкообразный характер. Запах сероводорода от донных отложений ощущался слабо, либо не ощущался вовсе. Литологический состав донных отложений рек Мокрая и Сухая Чубурка весьма схож с донными отложениями прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива Азовского моря, поскольку данные реки имеют гидрологическую связь с заливом.

Кизилташские лиманы расположены в непосредственной близости друг от друга, однако литологический состав их донных отложений сложно назвать однородным. Так, в Витязевском и Кизилташском лимане донные отложения представлены илом темно-серого цвета с примесью песчаного материала (до 40%). Ил по направлению к более глубоким слоям донных отложений светлеет и далее переходит в плотную глину светло-бурого цвета. Донные отложения Бугазского лимана сложены пластичным однородным темно-серым до черного цвета илом с большим количеством растительных остатков и примесью песчаных частиц. Донные отложения Чембурского озера представлены полужидким мажущимся илом темно-серого (вплоть до черного) цвета (Федоров и др., 2017б). Отобранная колонка донных отложений обладает ярко выраженным запахом сероводорода.

Лечебные грязи (пелоиды) целого ряда соленых сульфидных озер: Пеленкино, Большой Тамбукан, Малый Тамбукан, Соленое (Медвеженское), Птичье, Соленое (Александровское), Соленое (Нижнепетровское), Соленое (Лушниковское), Белямин, Баскунчак и Эльтон – несмотря на различное географическое положение, имеют очень схожий литологический состав. Пелоиды представлены черным маслянистым пластичным илом (иногда мощностью более 50 см), который с глубиной становился более плотным и постепенно переходил в темно-серый, стально-серый и коричневый ил (Рисунок 15). Данный переход отсутствует в колонках пелоидов озер Соленое (Александровское) и Соленое (Лушниковское), так как мощность черного ила достигает 40 см (Рисунок 16).



Рисунок 15 – Колонка пелоидов озера Соленое (Медвеженское)
(станция № 26) (фото автора)



Рисунок 16 – Колонка пелоидов озера Соленое (Александровское)
(станция № 28) (фото автора)

Отличительной чертой пелоидов озер Эльтон и Баскунчак (Рисунок 17 и 18 соответственно), как и озера Беямин, является визуально более высокое содержание тонкодисперсного ила и наличие соляной корки от 1 до 2 см, ниже которой залегает черный пластичный ил с примесью кристаллов соли разной

размерности в подповерхностном слое (5–10 см), и включениями песчаного и элового материала, слагающего прибрежную часть озер.



Рисунок 17 – Колонка пелоидов озера Баскунчак (станция № 31) (фото автора)



Рисунок 18 – Колонка пелоидов озера Эльтон (станция № 32) (фото автора)

Донные отложения р. Сморогда, впадающей в озеро Эльтон, также имеют общие черты с пелоидами и представлены ярко черным илом с включениями тонкозернистых кристаллов соли и запахом H_2S .

Таким образом, общей особенностью литологического состава большинства исследованных донных отложений является присутствие ила черного цвета различной мощности и размерности, который, наряду с присутствием полуразложившихся остатков растительности, косвенно указывает на доминирование восстановительной обстановки в донных отложениях. Однако, следует отметить, что в донных отложениях Таганрогского залива песчаный и обломочный материал составляет в среднем до 30% проб донных отложений, что не характерно для донных отложений других исследованных водных объектов. Донные отложения соленых озер Чембурское, Пелёнкино, Большой и Малый Тамбукан, Соленое (Медвеженское), Птичье, Соленое (Александровское), Соленое (Нижнепетровское), Соленое (Лушниковское), Белямин, Баскунчак и Эльтон обладают гомогенной структурой, в большинстве случаев имеют сильно мажущуюся (мазеподобную) консистенции и отчетливый запах сероводорода, как и в случае с донными отложениями р. Сморогда, впадающей в озеро Эльтон. Донные отложения целого ряда из перечисленных озер ранее были отнесены к сульфидным иловым минеральным лечебным грязям (Мальчуковский и др., 2012; Мязина, 2013; Федоров и др., 2017в; Бондарева, Деркачева, 2017; Андреев, Тамбиева, 2015). Между тем, по нашим данным (Федоров и др., 2018а, 2018б) «рапа озера Соленое (Медвеженское) характеризуется как очень крепкий рассол, озер Соленое (Александровское, Нижнепетровское и Лушниковское) – крепкий рассол». Рапа озера Птичье можно охарактеризовать как сильно солоноватая вода. Отметим, что в работе (Холопов и др., 2003) донные отложения Кизилташских лиманов отнесены к приморским и морским сульфидным иловым грязям соленых водоемов.

Все это, наряду со сведениями о применении донных отложений упомянутых выше водных объектов в бальнеологических целях позволяет нам потенциально рассматривать донные отложения перечисленных выше водных объектов в качестве пелоидов.

Таким образом, несмотря на очевидные различия в происхождении, гидрологическом режиме и геохимических условиях исследуемых водных объектов, среди которых малые реки, соленые озера, лиманы и залив и т.д.,

литологический состав донных отложений имеет общие характерные особенности в виде присутствия ила черного цвета различной мощности и размерности, которые косвенно указывают на преобладание восстановительной обстановки.

3.2 Кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия исследованных донных отложений

Водородный показатель, как и окислительно-восстановительный потенциал, относятся к параметрам, определяющим так называемую «сумму жизни» водных экосистем. Эти показатели напрямую или опосредованно могут влиять на формирование экологической обстановки в них. Поэтому было важно узнать, каковы физико-химические условия в изученных донных отложениях, служащих ареной генерации восстановленных газов. Для чего рассмотрим представленные в Таблице 7 результаты определений значений водородного показателя и окислительно-восстановительного потенциала в пробах донных отложений.

Таблица 7 – Результаты определения значений рН и Eh в пробах донных отложений

Место отбора проб	Слой ДО, см	Eh, мВ	рН	Место отбора проб	Слой ДО, см	Eh, мВ	рН	Место отбора проб	Слой ДО, см	Eh, мВ	рН
Станция 1. р. Грушевка	0–2	-11,7	7,67	Станция 14. Бугазский лиман	0–2	-76,5	7,76	Станция 27 озеро Птичье	0–2	-126,2	7,47
	2–5	-93,5	7,66		2–5	-62,6	8,04		2–5	-200,7	7,54
	5–10	-120,0	7,81		5–10	-104,7	7,83		5–10	-196,2	7,75
	10–15	-123,0	7,84		10–15	-198,0	7,60		15–20	-103,2	7,87
	15–20	-141,6	7,72		15–20	-101,0	7,51		Станция 28 озеро Соленое Александровское	0–2	-219,2
Станция 2. пруд-отстойник шахты Южная	0–2	-116,0	7,27	Станция 15. озеро Пелёнкино	20–25	-125,0	7,59	2–5		-187,3	7,51
	2–5	-288,0	7,37		0–2	-89,7	7,8	5–10		-212,8	7,20
	5–10	-315,0	7,38		2–5	-63,7	7,9	20–25		-140,4	7,77
Станция 3. Артемовское водохранилище	0–2	-50,0	7,45	5–10	-63,0	7,9	Станция 29. озеро Соленое Нижнепетровское	50–55		-15,4	7,70
	2–5	-113,0	7,55		10–15	-52,4		7,7	0–2	-153,2	7,39
	5–10	-50,0	7,59		15–20	-31,3		7,64	2–5	-171,7	7,61
	10–15	-135,0	7,80		20–25	-89,7		7,8	5–10	-214,5	7,48
Станция 4. пруд-аэратор шахты Аютинская	15–20	-170,0	7,58	Станция 16. озеро Большой Тамбукан	0–2	-183	6,9	Станция 30. озеро Соленое Лушниковское	0–2	-92,6	7,24
	0–2	+103,0	7,65		2–5	-385	6,9		2–5	-144,9	7,17
	2–5	+201,0	7,68		5–10	-160	6,6		5–10	-142,9	7,15
	5–10	+204,0	7,32		10–15	-106	6,5		10–15	-193,7	7,41
	10–15	+186,0	7,60		15–20	-182	7,0		15–20	-215,5	7,37
	15–20	+162,0	7,37		20–25	-161	6,7		20–25	-164,9	7,56
Станция 5. р. Аюта	20–25	+146,7	7,55	Станция 17. озеро Малый Тамбукан	0–5	-60	7,4	Станция 31. озеро Баскунчак	25–30	-121,6	7,48
	0–2	-125,0	7,66		5–10	-43,3	7,07		35–40	-80,5	7,39
	2–5	-245,0	7,52		10–15	-153,1	7,16		0–2	-84,5	6,65
	5–10	-251,0	7,51	Станция 18 Таганрогский залив, вблизи п. Береговой	0–2	-205	7,61		2–5	-98,2	6,10
	10–15	-286,0	7,35		2–5	-245	7,53		5–10	-185,5	6,16
15–20	-235,0	7,50	5–10		-185	7,9	10–15	-199,4	6,16		
Станция 6. р. Глубокая	20–25	-240,0	7,46	Станция 19 Таганрогский залив, вблизи с. Круглое	10–15	-80	7,73	Станция 32. озеро Эльтон	15–20	-227,8	6,33
	0–2	-210,0	7,71		0–2	-150,1	7,83		20–25	-127,8	6,40
	2–5	-225,5	7,60		2–5	-124,1	7,14		25–30	-250,0	6,56
	5–10	-161,0	7,60		5–10	-41,3	7,06		30–35	-51,3	6,93
	10–15	-171,0	7,55		10–15	-	-		0–2	-87,7	6,63
Станция 7.	15–20	-170,0	7,59	Станция 20 Таганрогский залив,	0–2	-198,8	8,45		2–5	-125,8	6,62
	0–2	-230	7,79		2–5	-153,3	8,42				

Продолжение таблицы 7.

Место отбора проб	Слой ДО, см	Eh, мВ	pH	Место отбора проб	Слой ДО, см	Eh, мВ	pH	Место отбора проб	Слой ДО, см	Eh, мВ	pH			
водохранилище на р. Грушевка	2–5	-174,6	7,72	вблизи х. Павло-Очаково	5–10	-151,7	8,36		5–10	-129,8	6,74			
	5–10	-155	7,36		10–15	-159,3	8,32		10–15	-138,1	6,88			
	10–15	-137,5	7,01		Станция 21	0–2	-207,5		7,47	15–20	-140,2	6,75		
Станция 8. р. Кадамовка	0–2	-154	7,2	Таганрогский залив, вблизи п. Семибалки	2–5	-208,5	7,63		Станция 33. р. Сморогда	20–25	-148,7	6,62		
	2–5	-105,8	6,79		5–10	-214,1	7,8			25–30	-149,3	6,66		
	5–10	-135	7,65		10–15	-	-			0–2	-121,4	7,62		
Станция 9. ручей в п. Синегорский	0–2	-196,5	7,42	Станция 22 Таганрогский залив, п. Новомаргари-товка	0–2	-163,8	7,69				2–5	-176,9	7,49	
	2–5	-116,5	6,88		2–5	-198,3	7,64				5–10	-205,1	7,21	
	5–10	-164,5	7,11		5–10	-199,0	7,88				10–15	-198,0	7,75	
Станция 10 р. Калитва	0–2	-152,3	7,58		10–15	-196,8	7,6				Станция 34. ильмень Белямин	15–20	-269,8	7,39
	2–5	-168,4	7,75			-163,8	7,69					20–25	-235,6	7,24
	5–10	-187,6	7,66		Станция 23. р. Мокрая Чубурка	0–2	-166,9					8,06	0–2	-121,0
	10–15	-163,8	7,64			2–5	-165,4	7,26				2–5	-133,1	6,96
Станция 11. Чембурское озеро	0–2	+46,0	7,51	Станция 24 р. Сухая Чубурка	5–10	-151,8	7,45					5–10	-99,4	7,18
	2–5	-25	7,64		0–2	-165,7	7,43					10–15	-91,7	6,93
	5–10	-79,0	7,59		2–5	-197,3	7,18		15–20			-74,7	6,99	
	10–15	-19,5	7,47		5–10	-183,9	7,28		20–25			-212,0	7,12	
	15–20	-11,5	7,55		10–15	-204,8	7,3		25–30			-40,8	6,96	
	20–25	-3,0	7,64		Станция 25. р. Темерник, г. Ростов-на-Дону	0–5	-218		7,9	30–35		-94,3	6,74	
Станция 12. Витязевский лиман	0–2	-84,8	7,56	5–10		-232	7,42		35–40	-7,3		6,83		
	2–5	-67,0	7,54	10–15	-204	7,68	40–45		+11,5	9,98				
	5–10	-84,6	7,69	Станция 26. озеро Солёное Медвеженское	0–2	-67,8	6,76		Станция 35. р. Кагальник	0–2	–*	–		
	10–15	-49,5	7,60		2–5	-105,2	6,68			2–5	–	–		
	15–20	-33,7	7,75		5–10	-45,3	7,08			5–10	–	–		
20–25	-2,5	7,33	15–30		-18,0	6,76	10–15			–	–			
Станция 13. Кизилташский лиман	0–2	-68,5	7,46	30–35	-41,8	6,83	15–20	–		–				
	2–5	-54,5	7,48	*– значения не определялись										
	5–10	-59,8	7,61											
	10–15	-59,8	7,57											
	15–20	-76,0	7,61											
20–25	-85,5	7,56												

Значения pH в донных отложениях водных объектов варьируются от 6,10 до 9,98 (среднее значение – 7,4). Следует подчеркнуть, что лишь в одной пробе пелоидов озера Беямин (слой 40–45 см) было отмечено повышенное значение pH 9,98, в то время как в остальных пробах донных отложений, в том числе пелоидов, значения pH не превышают 8,45. Таким образом, можем считать, что значения pH варьируются главным образом от слабокислых до слабощелочных и щелочных (классификация вод по pH согласно Никаноров, 2001). Из диаграммы значений водородного показателя в слоях донных отложений (Рисунок 19) следует, что слабощелочные и нейтральные условия среды преобладают в 97% проб донных отложений.

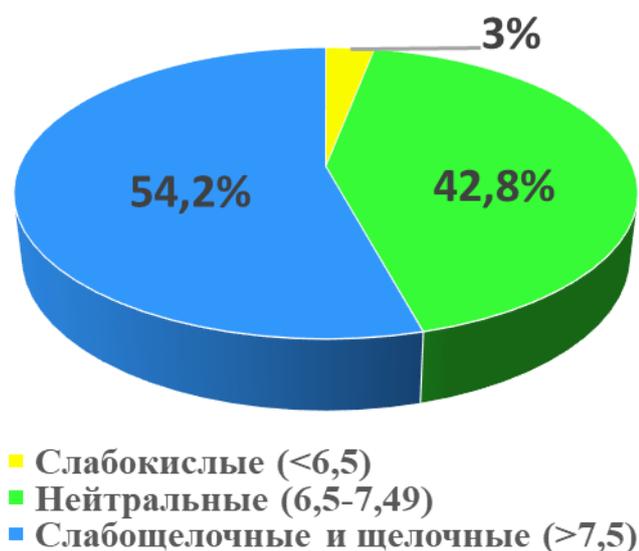


Рисунок 19 – Диаграмма значений водородного показателя в отобранных пробах донных отложений.

В донных отложениях малых рек и искусственных водоемов Ростовской области (станции № 1–10, 25) значения pH варьируются от нейтральных до слабощелочных (Trubnik et al., 2017; Дмитрик и др, 2015; Федоров и др., 2017) (6,79 – 7,9 (среднее значение – 7,56). Наименьшее среднее значение pH (7,1) зафиксировано в донных отложениях ручья, п. Синегорский (станция № 9), в то время как наибольшее (7,74) приурочено к донным отложениям устья р. Грушевка, в районе х. Веселый (станция № 1).

Значения рН в пелоидах Кизилташских лиманов Таманского полуострова (станции № 12–14) варьировали от 7,33 до 8,04 (среднее значение – 7,6) (Трубник, Федоров, 2016). Среднее значение рН в пелоидах Кизилташского лимана составило 7,55, Витязевского лимана – 7,58, Бугазского лимана – 7,72.

В донных отложениях прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива и малых рек Мокрая и Сухая Чубурка (станции № 18–24) значений рН изменяются от 7,06 до 8,45 (среднее значение – 7,55). Отметим, что в донных отложениях, отобранных вблизи х. Павло-Очаково (станция № 20), зафиксированы максимальные значения рН (в том числе средние) среди всех опробованных водных объектов – от 8,32 до 8,45 (среднее значение – 8,39). Это может быть обусловлено наличием полужидкого песчаного материала в литологическом составе донных отложений.

Значения рН пелоидов соленых озер (станции № 11, 15–17, 26–32, 34) варьируются от 6,10 до 9,98 (среднее значение – 7,19). Отметим, что средние значения рН пелоидов являются наиболее низкими среди других исследуемых групп водных объектов. Это может быть связано с особенностями газового режима сульфидных илов, в которых, как правило, имеет место повышенные содержания сероводорода, которые способствуют подкислению среды.

Следует отметить, что вертикальное распределение значений рН в толще донных отложений имеет волнообразный мозаичный характер распределения. Максимальные и минимальные значения рН также приходятся на различные по глубине залегания слои донных отложений.

Значения окислительно-восстановительного потенциала исследованных донных отложений изменяются в широких пределах от -315 до +204 мВ (среднее значение -126,9 мВ). Положительные значения E_h зафиксированы по всей колонке донных отложений пруда-аэратора шахты Аютинская (станция № 4) (среднее значение +167,1 мВ) и имеют место несколько единичных случаев по другим станциям. Наиболее отрицательные средние значения E_h -239,7 и -230,3 мВ отмечены в донных отложениях пруда-отстойника шахты Южная (станция № 2) и устья р. Аюта (станция № 5) соответственно.

Значения E_h донных отложений малых рек и искусственных водоемов Ростовской области (станции № 1–10, 25) изменяются от -288 до +204 мВ (среднее значение -126,4 мВ). В донных отложениях прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива и малых рек Мокрая и Сухая Чубурка показатель варьировал в пределах от -245...-41,3 мВ (среднее значение -172,7 мВ). В пелоидах Бугазского лимана значения окислительно-восстановительного потенциала изменялись от -198 мВ до -63 мВ (среднее значение -111 мВ). В пелоидах Кизилташского лимана окислительно-восстановительный потенциал варьировал в диапазоне -86...-55 мВ (среднее значение -67 мВ). Что касается Витязевского лимана, значения E_h в пелоидах изменялись в пределах -85...-2,5 мВ (среднее значение -54 мВ), а в Чембурском озере – -79...+46 мВ (среднее значение -15 мВ). Примечательно, что средние значения E_h в пелоидах соленых озер (станции № 15–17, 26–32, 34) оказались также относительно невысоки, как и в случае с донными отложениями малых рек и искусственных водоемов Ростовской области. Среднее значение E_h в пелоидах соленых озер (станции № 11, 15–17, 26–32, 34) составляет -119,2 мВ.

Вертикальное распределение значений окислительно-восстановительного потенциала исследованных донных отложений, как и в случае с рН, имеет волнообразный мозаичный характер распределения.

На основании массива полученных данных, представленных в Таблице 15, были рассчитаны регрессионные уравнения, которые демонстрируют, насколько тесна связь между значениями E_h и рН (Рисунок 20). Для большей наглядности водные объекты по гидрологическим условиям были разделены на 4 группы: Кизилташские лиманы, малые реки и искусственные водоемы, прибрежная зона Таганрогского залива и соленые озера. Отмечено наличие обратной слабой связи между значениями E_h и рН в донных отложениях прибрежной зоны Таганрогского залива ($R = -0,2$) и пелоидах Кизилташских лиманов ($R = -0,15$).

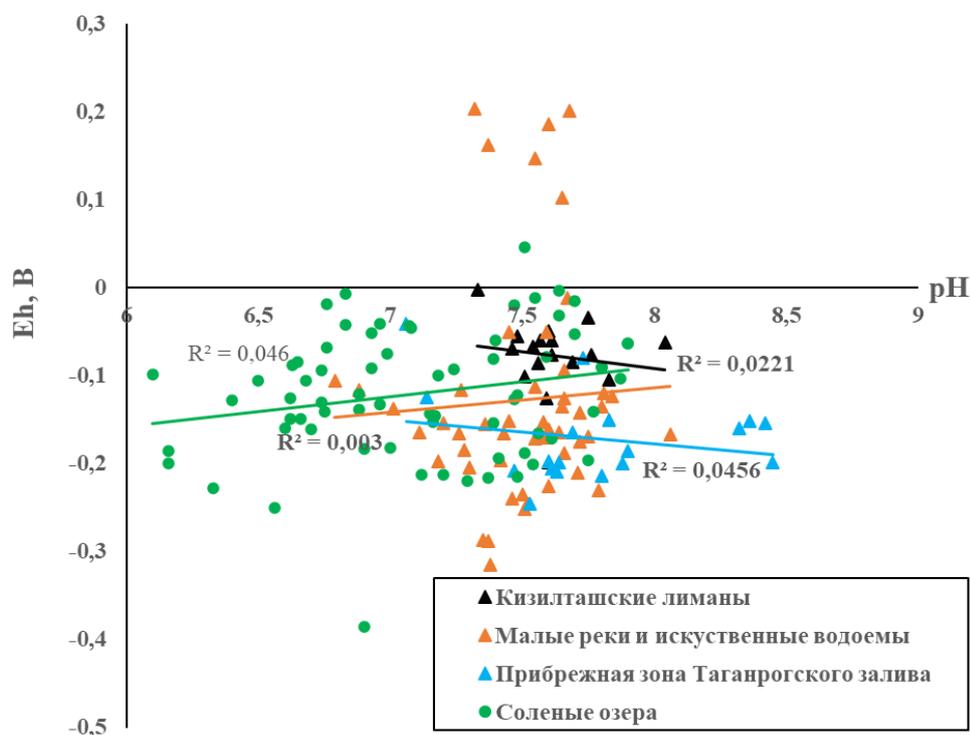


Рисунок 20 – График зависимости pH-Eh в донных отложениях исследованных водных объектов

В случае с солеными озерами отмечено существование в пелоидах прямой слабой связи между значениями Eh и pH ($R = 0,22$). В донных отложениях малых рек и искусственных водоемов также прослеживается прямая слабая связь ($R = 0,06$) между значениями Eh и pH. Для объяснения полученных данных, представленных на Рисунке 20, обратимся к обсуждению образования восстановленных газов в соответствии с представлениями Ю.А. Федорова и соавторов (Федоров и др., 2007, 2014). Как известно, образование метана и сероводорода в донных отложениях может происходить разными путями (10, 11).



Вследствие протекания упомянутых выше реакций образуется слабая сероводородная кислота и гидрокарбонатный ион. В результате происходит подщелачивание среды. Вероятно, мы и наблюдаем данную картину на Рисунке 20

в случае с донными отложениями прибрежной зоны Таганрогского залива и пелоидами Кизилташских лиманов.

Возвращаясь к образованию метана и сероводорода в донных отложениях, следует отметить, что эти некоторые процессы могут также провоцировать увеличение рН донных отложений. Так, например, превращение ацетата, в метан и диоксид углерода, который под действием молекулярного водорода может трансформироваться в метан (Федоров и др., 2014а):



Или образование твердого карбоната при реакции иона кальция и диоксида углерода также будет приводить к повышению значения водородного показателя в пелоидах (Рисунок 20).



Таким образом, исследованные донные отложения, в том числе пелоиды, имели сходные кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия: значения рН изменялись от слабокислых до слабощелочных и щелочных с преобладанием слабощелочных, а в донных отложениях подавляющего большинства водных объектов преобладала восстановительная обстановка. На основе сравнения органолептических характеристик донных отложений со значениями их окислительно-восстановительного потенциала установлена тенденция усиления восстановительной обстановки в ряду: илистый песок → смешанные песчано-иловые отложения → темно-серые и черные илы. Обнаружен тренд повышения значений рН в донных отложениях с увеличением процентного содержания песчаного и мелкого ракушечного материала. В исследованных донных отложениях наблюдается асинхронное изменение значений водородного показателя и окислительно-восстановительного потенциала с глубиной. Изложенное выше указывает на определенную роль в формировании физико-химических параметров литологического состава донных осадков, а также содержания в них органического вещества (Федоров и др., 2014б).

3.3 Распределение метана и сероводорода в исследованных донных отложениях

На основании оригинальных данных о содержании метана и сероводорода в толще донных отложений, в том числе пелоидов, водных объектов Юга России (Таблица 8) были исследованы закономерности радиального и латерального распределения восстановленных газов в толще донных отложений.

Во всех исследованных донных отложениях водных объектов Юга России содержание метана варьировалось от 0 до 48,6 мкг/г (среднее содержание – 2,3 мкг/г), в то время как содержание сероводорода изменялось от 0 до 5,48 мг/г (среднее содержание – 1,22 мг/г).

В донных отложениях малых рек и искусственных водоемов Ростовской области (станции № 1–10, 25, 35) содержания метана максимально достигали значений 26,8 мкг/г (среднее содержание – 3,65 мкг/г), а содержания сероводорода – 4,25 мг/г (среднее содержание – 1,74 мг/г).

Совсем иная ситуация сложилась в донных отложениях прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива и малых рек Мокрая и Сухая Чубурка (станции № 18–24). Здесь, максимальные значения содержания метана не превышали 2,29 мкг/г (среднее содержание – 0,37 мкг/г), в то время как значения содержания сероводорода достигали значения 2,93 мг/г (среднее содержание – 0,39 мг/г), что указывает на доминирование малых содержаний восстановленных газов в донных отложениях.

То же самое можно сказать и о пелоидах Кизилташских лиманов (станции № 12–14): содержание метана в которых варьируется от 0,01 до 1,44 мкг/г (среднее содержание – 0,21 мкг/г), а содержание сероводорода – от 0,01 до 0,57 мг/г (среднее содержание – 0,22 мг/г) (Федоров и др., 2017г). В пелоидах озера Чембурское средние содержания метана и сероводорода существенно выше и изменяются в пределах от 6,01 до 22 мкг/г (среднее содержание – 11,7 мкг/г) и от 0,64 до 1,56 мг/г (среднее содержание – 1,05 мг/г) соответственно.

Таблица 8 – Содержание метана и сероводорода в пробах донных отложений

Место отбора проб	Глубина ДО, см	CH ₄ , мкг/г вл.м.	ΣH ₂ S, мг/г вл.м.	Место отбора проб	Глубина ДО, см	CH ₄ , мкг/г вл.м.	ΣH ₂ S, мг/г вл.м.	Место отбора проб	Глубина ДО, см	CH ₄ , мкг/г вл.м.	ΣH ₂ S, мг/г вл.м.
Станция 1. р. Грушевка	0–2	7,60	0,72	Станция 14. Бугазский лиман	0–2	0,35	0,37	Станция 27 озеро Птичье	0–2	0,16	0,95
	2–5	4,67	0,80		2–5	0,37	0,19		2–5	0,13	1,81
	5–10	2,12	1,49		5–10	0,12	0,17		5–10	0,26	0,73
	10–15	1,50	1,73		10–15	0,27	0,11		15–20	0,15	0,31
	15–20	1,11	2,16		15–20	0,19	0,16		Станция 28 озеро Соленое Александровское	0–2	2,55
Станция 2. пруд-отстойник шахты Южная	0–2	0,44	2,03	Станция 15. озеро Пелёнкино	20–25	0,16	0,19	2–5		0,60	3,00
	2–5	0,25	2,89		0–2	1,99	0,299	5–10		3,17	4,18
	5–10	0,50	2,62		2–5	1,64	0,375	20–25	0,82	0,058	
Станция 3. Артемовское водохранилище	0–2	9,33	1,08	Станция 16. озеро Большой Тамбукан	5–10	1,61	0,487	Станция 29. озеро Соленое Нижепетровское	0–2	48,63	2,56
	2–5	12,1	0,77		10–15	0,99	0,360		2–5	2,74	2,54
	5–10	14,8	0,49		15–20	1,24	0,106		5–10	0,89	1,45
	10–15	21,2	0,52		20–25	0,61	0,089				
	15–20	16,4	0,21		0–2	0,02	0,049				
Станция 4. пруд-аэратор шахты Аютинская	0–2	0,10	<0,005	Станция 17. озеро Малый Тамбукан	2–5	0,05	0,053	Станция 30. озеро Соленое Лушниковское	0–2	2,50	3,57
	2–5	0,16	<0,005		5–10	0,06	0,002		2–5	1,57	4,71
	5–10	0,15	<0,005		10–15	0,06	0,002		5–10	2,95	4,11
	10–15	0,15	<0,005		15–20	0,06	0,002		10–15	1,30	3,70
	15–20	0,22	<0,005		20–25	0,07	0,002		15–20	1,15	5,48
	20–25	0,27	<0,005		Станция 18 Таганрогский залив, вблизи п. Береговой	0–5	0,38		2,50	20–25	0,99
Станция 5. р. Аюта	0–2	0,04	2,30	Станция 19 Таганрогский залив, вблизи с. Круглое		5–10	0,2	2,93	25–30	0,85	5,04
	2–5	0,40	3,08			10–15	0,4	3,49	35–40	0,92	3,53
	5–10	0,47	2,72		Станция 31. озеро Баскунчак	0–2	2,14	0,602	0–2	0,04	0,42
	10–15	0,51	2,57	2–5		2,11	0,036	2–5	0,10	0,67	
	15–20	0,81	2,70	5–10		0,22	0,48	5–10	0,09	0,66	
Станция 6. р. Глубокая	20–25	1,05	2,63	10–15	0,12	0,01	10–15	0,11	0,8		
	0–2	21,8	2,18	Станция 20 Таганрогский залив, вблизи	0–2	0,0083	0,099	Станция 32. озеро Эльтон	15–20	0,13	1,32
	2–5	26,8	2,21		2–5	0,008	0,135		20–25	0,29	1,14
	5–10	12,9	2,13		5–10	0,0047	<0,005		25–30	0,32	1,02
	10–15	9,36	1,84		10–15	–	–		30–35	0,24	0,06
15–20	10,2	1,89	0–2		0,011	0,055	0–2		1,72	2,67	
Станция 7.	0–2	0,16	3,88	2–5	0,020	0,052	2–5	1,46	4,86		
	2–5	0,22	3,60		5–10	0,013	0,495	5–10	1,39	2,59	

Продолжение таблицы 8.

Место отбора проб	Глубина ДО, см	CH ₄ , мкг/г вл.м.	ΣH ₂ S, мг/г вл.м.	Место отбора проб	Глубина ДО, см	CH ₄ , мкг/г вл.м.	ΣH ₂ S, мг/г вл.м.	Место отбора проб	Глубина ДО, см	CH ₄ , мкг/г вл.м.	ΣH ₂ S, мг/г вл.м.	
водохранилище на р. Грушевка	5–10	0,19	4,02	х. Павло-Очаково	10–15	0,0056	0,095		10–15	2	2,88	
	10–15	0,18	0,74		Станция 21 Таганрогский залив, вблизи п. Семибалки	0–2	1,2		1,65	15–20	1,80	1,66
Станция 8. р. Кадамовка	0–2	0,51	1,54	2–5		2,29	2,4		20–25	6,03	0,4	
	2–5	0,83	1,27	5–10		1,37	2,93		25–30	2,69	0,52	
	5–10	0,45	1,53	10–15		–	–		Станция 33. р. Сморогда	0–2	0,53	2,6
Станция 9. ручей в п. Синегорский	0–2	0,06	0,05	Станция 22 Таганрогский залив, п. Новомаргари-товка	0–2	0,017	0,010			2–5	0,08	2,38
	2–5	0,17	0,03		2–5	0,15	0,64			5–10	0,76	2,71
	5–10	0,06	0,01		5–10	–	–			10–15	2,45	4,5
Станция 10 р. Калитва	0–2	1,82	1,79	Станция 23. р. Мокрая Чубурка	10–15	–	–			15–20	2,06	1,76
	2–5	1,13	2,31		0–2	0,007	0,094			Станция 34. ильмень Белямин	20–25	2
	5–10	0,47	2,28		2–5	0,058	0,068	0–2	0,59		0,5	
Станция 11. Чембурское озеро	10–15	0,80	0,95	5–10	–	–	2–5	1,73	0,63			
	0–2	22,0	1,12	Станция 24 р. Сухая Чубурка	0–2	0,082	0,212	5–10	3,13		0,71	
	2–5	6,01	1,16		2–5	0,12	0,212	10–15	1,82		0,75	
	5–10	11,6	1,11		5–10	0,086	0,216	15–20	2,28		1,88	
	10–15	13,2	1,56		10–15	–	–	20–25	1,16		0,14	
	15–20	9,78	0,64		Станция 25. р. Темерник, г. Ростов-на-Дону	0–5	1,02	3,17	25–30		1,60	0,05
20–25	7,63	0,69	5–10			1,16	4,01	30–35	1,9		0,1	
Станция 12. Витязевский лиман	0–2	0,01	0,57	10–15		2,08	4,25	35–40	1,15		1,19	
	2–5	0,02	0,50	Станция 26. озеро Соленое Медвеженское	0–2	0,96	2,25	40–45	0,63	0,03		
	5–10	0,01	0,27		2–5	0,14	0,055	0–2	0,39	0,519		
	10–15	0,01	0,35		5–10	0,17	<0,005	2–5	0,72	0,284		
	15–20	0,01	0,07		15–30	0,02	<0,005	5–10	0,051	0,070		
20–25	0,01	0,01	30–35		<0,01	<0,005	10–15	0,057	0,066			
Станция 13. Кизилташский лиман	0–2	1,44	0,02	* – не обнаружено								
	2–5	0,22	0,09									
	5–10	0,23	0,17									
	10–15	0,10	0,2									
	15–20	0,20	0,1									
20–25	0,01	0,4										

Повышенные содержания метана в пелоидах в данном случае, предположительно, указывают на поставку органического вещества антропогенного происхождения в водоем.

В пелоидах соленых озер и р. Сморогда (станции № 15–17, 26–34) содержание метана варьируется от 0 до 48,63 мкг/г (среднее содержание – 1,78 мкг/г), содержание сероводорода – от 0 до 5,48 мг/г (среднее содержание – 1,58 мг/г).

Таким образом, сравнение средних содержаний метана и сероводорода в донных отложениях по группам водных объектов показывает, что самые высокие средние значения приурочены к донным отложениям малых рек и искусственных водоемов Ростовской области (станции № 1–10, 25, 35). Важно отметить, что, в естественных условиях при отсутствии антропогенного воздействия, повышенные значения восстановленных газов в донных отложениях, в общем и целом, не характерны для малых рек и искусственных водоемов Ростовской области (Федоров и др., 2007; Гарькуша, Федоров, 2010).

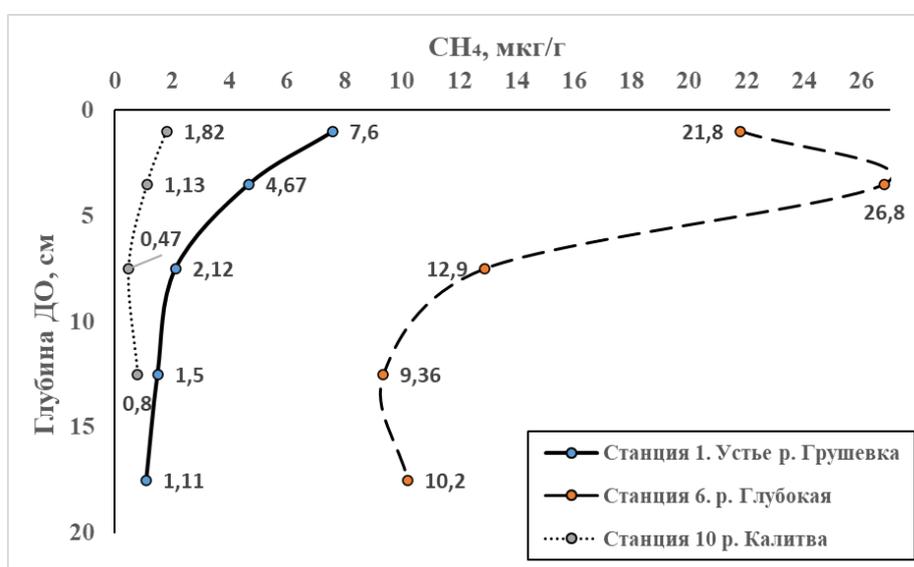


Рисунок 21 – Распределение метана в толще донных отложений (станции № 1, 6, 10)

Анализ массива данных, представленных в Таблице 8, показывает, что на некоторых станциях, как например, в донных отложениях устья

р. Грушевка (станция № 1), р. Глубокая (станция № 6), р. Калитва (станция № 10), отчетливо прослеживается тенденция уменьшения содержания метана по направлению к более глубоким слоям донных отложений (Рисунок 21).

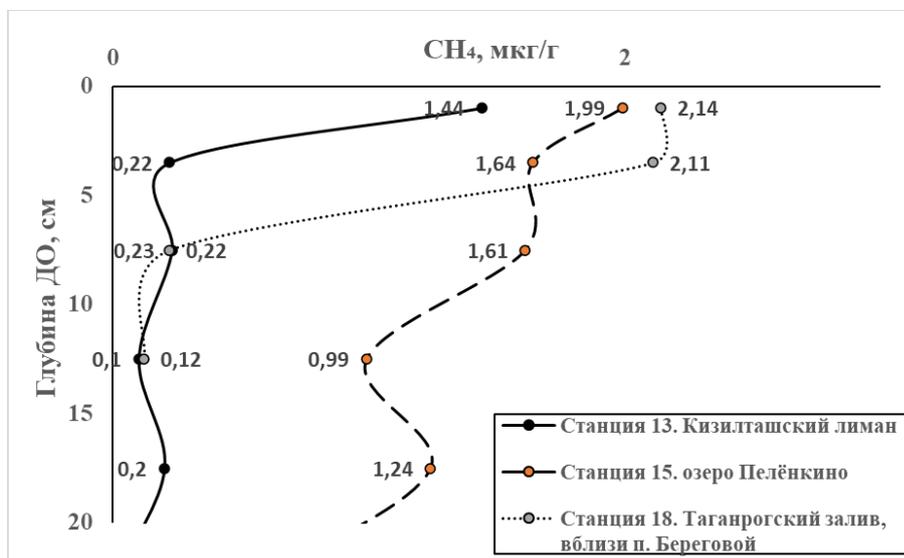


Рисунок 22 – Распределение метана в толще донных отложений (станции № 13, 15, 18)

Данная тенденция также проявляется в пелоидах Кизилташского лимана (станция № 13), озера Пеленкино (станция № 15) и донных отложениях Таганрогского залива, вблизи п. Береговой (станция № 18) (Рисунок 22) (Fedorov et al., 2019a). Вместе с тем прямо противоположная тенденция характерна для донных отложений Артемовского водохранилища (станция № 3), устья р. Аюта (станция № 5) (Рисунок 23), р. Темерник (станция № 25), р. Сморогда (станция № 33), где по направлению к коренным породам содержание метана в донных отложениях имеет тенденцию к увеличению.

Вертикальное распределение сероводорода в толще донных отложений исследованных водных объектов имеет еще более выраженный мозаичный характер, чем в случае с метаном. Однако есть и исключения – в донных отложениях Артемовского водохранилища (станция № 3), р. Глубокая (станция № 6) и пелоидах озера Чембурского (станция № 11) значения сероводорода

снижаются по направлению к более глубоким слоям донных отложений (Рисунок 24).

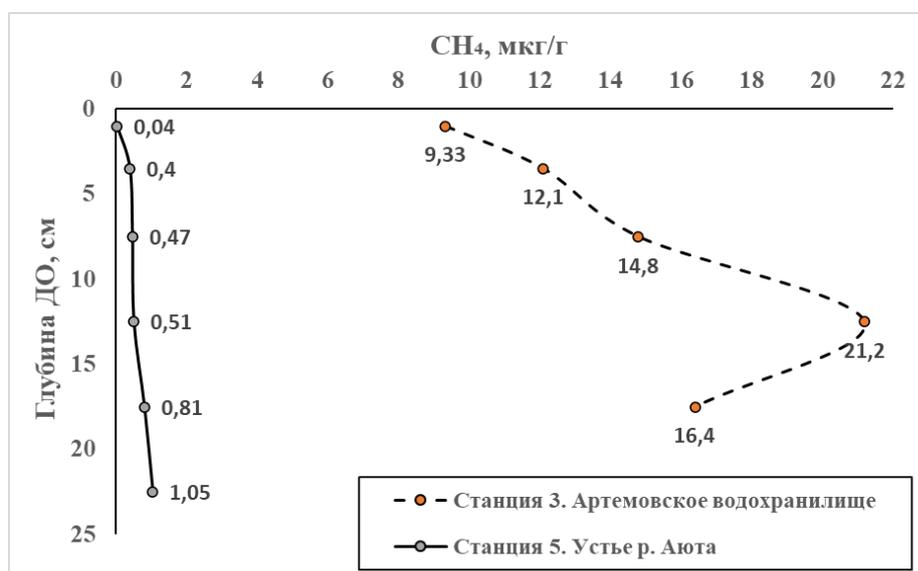


Рисунок 23 – Вертикальное распределение метана в донных отложениях (станции № 3, 5)

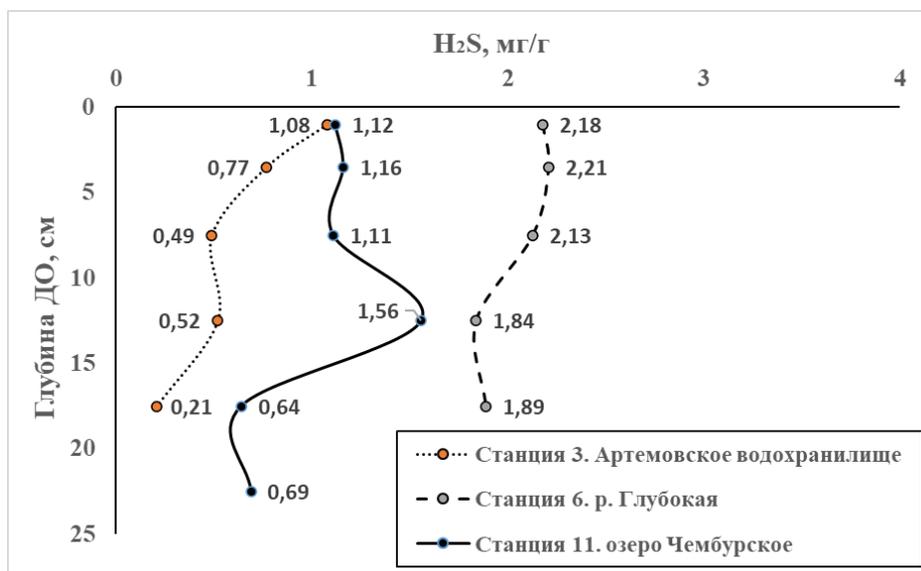


Рисунок 24 – Распределение сероводорода в толще донных отложений (станции № 3, 6, 11)

Любопытно, что содержание сероводорода имеет ярко выраженную тенденцию к увеличению с глубиной только в донных отложениях устья

р. Грушевка (станция № 1) (Рисунок 25), где также ранее отмечена тенденция уменьшения содержания метана в донных отложениях с глубиной.

Литологический состав донных отложений, запас лабильного питательного субстрата, окислительно-восстановительные условия и т.д. можно отнести к основным факторам, влияющим на распределение метана и сероводорода в донных отложениях (Леин, Иванов, 2009; Федоров и др., 2007; Гарькуша, Федоров, 2010, 2021; Trubnik et al, 2017).

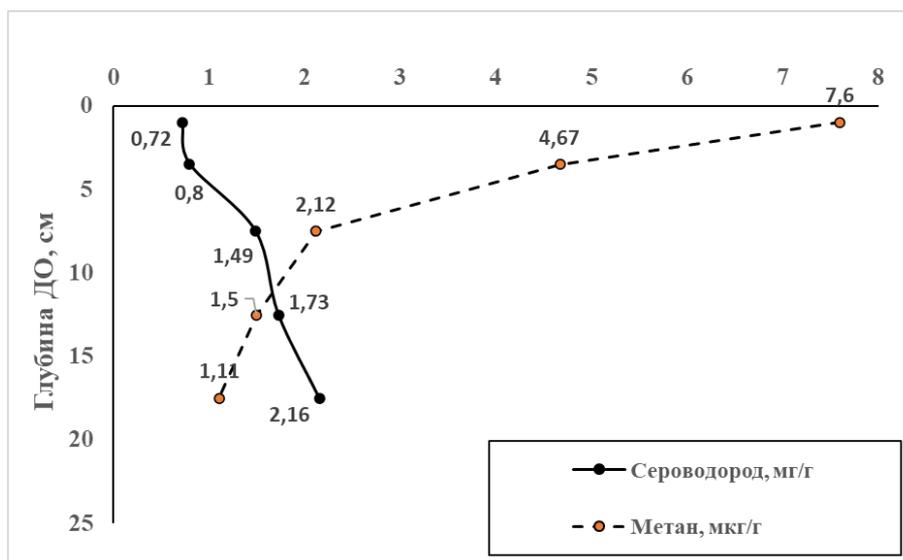


Рисунок 25 – Распределение метана и сероводорода в толще донных отложений устья р. Грушевка (станция № 1)

Фактор литологического состава связан с тем, что в донных отложениях, сложенных илом, как правило, господствуют восстановительные условия, которые способствуют развитию метаногенеза и сульфатредукции, а относительно низкая плотность песчаных частиц, слагающих донные отложения, способствует проникновению кислорода в их более глубокие слои, что приводит к становлению менее благоприятных для жизнедеятельности сульфатредукторов и метаногенов окислительных условий. Добавим, что насыщение кислородом донных отложений провоцирует активизацию процесса окисления органических веществ, которые используются в качестве питательного субстрата для упомянутых выше бактерий,

что может также привести к снижению интенсивности метаногенеза и сульфатредукции.

Окислительно-восстановительный потенциал относительно тесно связан с генерацией метана и сероводорода, поскольку отрицательные значения Eh (-350...-100 мВ), которые все же чаще характерны для гомогенных пластичных черных илов, чем для донных отложений, сложенных в большей степени песчаным и ракушечным материалом различной размерности, являются благоприятным фактором для генерации восстановленных газов. Относительно тесная биохимическая связь между сероводородом и окислительно-восстановительным потенциалом также обусловлена тем, что генерируемый бактериями сероводород также вносит свой вклад в снижение значений Eh и, как следствие, способствует развитию еще более восстановительной обстановки в донных отложениях. Это косвенно подтверждает выявленная нами умеренная статистически значимая обратная связь ($r = -0,69$) ($p < 0,01$) между значениями окислительно-восстановительного потенциала и содержаниями сероводорода в донных отложениях малых рек и искусственных водоемов Ростовской области (станции № 1–10, 25) (Рисунок 26).

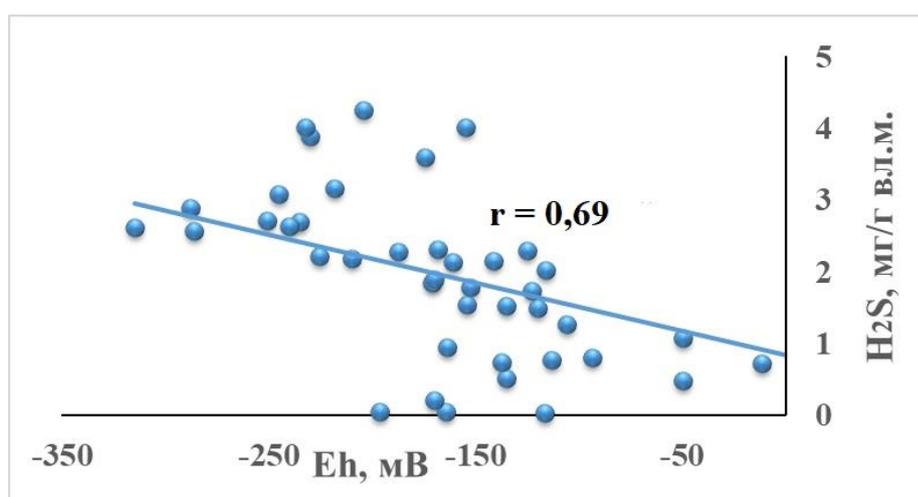


Рисунок 26 – Связь между H₂S и Eh в донных отложения (станции № 1–10, 25)

На наш взгляд, мизерные содержания восстановленных газов в донных отложениях пруда–аэрата шахты Аютинская (станция № 4, Таблица 8), где наблюдаются положительные значения E_h донных отложений, подтверждают версию о влиянии кислородной обстановки на ингибирование сульфатредукции и, в том числе, метаногенеза в донных отложениях.

Регрессионная зависимость между содержаниями CH_4 и значениями рН в донных отложениях малых рек и искусственных водоемов Ростовской области (станции № 1–10, 25) демонстрирует слабую статистически незначимую прямую связь ($r = 0,211$) ($p > 0,05$) между упомянутыми выше показателями. Это нетипично, поскольку при окислении CH_4 выделяется диоксид углерода и поглощается кислород, да и органические вещества при разложении чаще всего снижают рН донных отложений. Однако, в нашем случае кислотно-щелочные условия донных отложений не оказывают значимого влияния на процессы метаногенеза и сульфатредукции, поскольку большинство чистых культур метанобразующих бактерий комфортно развиваются при нейтральных значениях (6,5–7,5) рН среды (Гарькуша, Федоров, 2021). Более того, в диапазоне значений рН от 3,0 до 10,0 отмечается развитие метанобразующих бактерий (Федоров и др., 2007).

Следует отметить, что смытый почвенный покров, попадающий в водный объект существенно, не влияет на содержания метана в донных отложениях (Гарькуша и др., 2021). По данным (Сухоруков и др., 2020; Федоров и др., 2021) почвенный покров потенциально может оказывать заметное влияние на содержание метана в тропосфере.

Таким образом, на основании анализа результатов исследования установлено, что содержание восстановленных газов по направлению к более глубоким слоя донных отложений может как увеличиваться, так и уменьшаться. Это обусловлено одновременным влиянием целого комплекса факторов, среди которых одним из наиболее значимых является литологический состав донных отложений, что подтверждается результатами нашего исследования и согласуется с заключением (Гарькуша, Федоров, 2021) о том, что литологическая матрица

донных отложений служит не только резервуаром для восстановленных газов, но и активным агентом процесса их образования.

Из анализа литературных источников (Сорокин, Закускина, 2008; Леин, Иванов, 2009; Федоров, 1999; Федоров и др., 2007; Гарькуша, Федоров, 2010 и др.) следует, что основным генератором сероводорода и метана в донных отложениях водных экосистем являются соответственно бактерии сульфатредукторы и метаногены. Реакции образования метана и сероводорода в донных отложениях подробно рассмотрены в предыдущем разделе (3.2). Вместе с тем в работе (Федоров и др, 2014) было отмечено, что «в местах свала антропогенного органического вещества сероводород может образовываться биогенным путем при деструкции органического вещества гниlostными и сульфатредуцирующими ($\text{SO}_4^{2-}, \text{S}^0$), а также восстанавливающими полуокисленные соединения ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) и серовосстанавливающими (S^0) бактериями». К таким бактериям как раз относятся сульфитредуцирующие кластридии, присутствие которых свидетельствует о санитарно-микробиологическом (органическом) загрязнении водных объектов (Руководство по..., 2008). Однако вопрос о способности сульфитредуцирующих кластридий генерировать сероводород и метан в донных отложениях *in situ* оставался открытым. В этой связи нами были выполнены обширные исследования по распределению сульфитредуцирующих кластридий (Трубник, Федоров, 2017; Fedorov et al., 2017; 2018a) и поставлен эксперимент *in vitro* для изучения продукции метана и сероводорода сульфитредуцирующими кластридиями (Fedorov et al., 2019b).

ГЛАВА 4 ТЕОРЕТИКО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВЯЗИ СУЛЬФИТРЕДУЦИРУЮЩИХ КЛОСТРИДИЙ С ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ И ГАЗОВЫМ СОСТАВОМ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

4.1 Сульфитредуцирующие клостридии в донных отложениях водных объектов Юга России: численность и распределение

Результаты определения численности СРК в донных отложениях водных объектов Юга России представлены в Таблице 9. Анализ данных показывает, что численность СРК в донных отложениях варьирует как между донными отложениями исследованных водных объектов, так и по их вертикальному разрезу (Таблица 9).

Таблица 9 – Результаты определения численности СРК в донных отложениях водных объектов Юга России

Место отбора проб	Глубина ДО, см	СРК, тыс. КОЕ/Г	Место отбора проб	Глубина ДО, см	СРК, тыс. КОЕ/Г	Место отбора проб	Глубина ДО, см	СРК, тыс. КОЕ/Г
Станция 1. р. Грушевка	0–2	10	Станция 14. Бугазский лиман	0–2	2	Станция 27 озеро Птичьё	0–2	3
	2–5	100		2–5	2		2–5	1
	5–10	100		5–10	30		5–10	1
	10–15	10		10–15	2		15–20	9
	15–20	0,5		15–20	2		Станция 28 озеро Солёное Александровское	0–2
Станция 2. пруд-отстойник шахты Южная	0–2	2,5	Станция 15. озеро Пелёнкино	0–2	1	2–5		20
	2–5	2,9		2–5	3	5–10		0,7
	5–10	14		5–10	1	20–25		0,1
Станция 3. Артемовское водохранилище	0–2	90	Станция 16. озеро Большой Тамбукан	0–2	20	Станция 29. озеро Солёное Нижнепетровское	0–2	30
	2–5	1		2–5	0,2		2–5	0,9
	5–10	9		5–10	0,1		5–10	1
	10–15	4		10–15	1			
	15–20	1		15–20	0,009			
Станция 4. пруд-аэратор шахты Аюгинская	0–2	0,2	Станция 17. озеро Малый Тамбукан	0–5	50	Станция 30. озеро Солёное Лушниковское	0–2	100
	2–5	1		5–10	30		2–5	40
	5–10	8,5		10–15	1		5–10	20
	10–15	1,3		15–20	1		10–15	10
	15–20	1		20–25	0,009		15–20	4
	20–25	1		20–25	50		20–25	1
Станция 5. р. Аюта	0–2	2	Станция 18 Таганрогский залив, вблизи п. Береговой	5–10	30	Станция 31. озеро Баскунчак	25–30	10
	2–5	4,2		10–15	30		35–40	н/о
	5–10	5,5		0–2	9000		0–2	0,01
	10–15	6		2–5	100		2–5	0,1
	15–20	2,4		5–10	300		5–10	0,2
Станция 6. р. Глубокая	20–25	100	Станция 19 Таганрогский залив, вблизи с. Круглое	10–15	90	10–15	0,2	
	0–2	9000		0–2	н/о		15–20	0,1
	2–5	450		2–5	н/о		20–25	0,005
	5–10	650		5–10	12		25–30	н/о
	10–15	450		10–15	200		30–35	н/о
15–20	300	Станция 20	0–2	100000	Станция 32.	0–2	0,003	

Продолжение таблицы 9.

Место отбора проб	Глубина ДО, см	СРК, тыс. КОЕ/г	Место отбора проб	Глубина ДО, см	СРК, тыс. КОЕ/г	Место отбора проб	Глубина ДО, см	СРК, тыс. КОЕ/г		
Станция 7. водохранилище на р. Грушевка	0–2	10	Таганрогский залив, вблизи х. Павло-	2–5	10000	озеро Эльтон	2–5	0,005		
	2–5	80		5–10	100		5–10	0,08		
	5–10	0,6		10–15	300		10–15	н/о		
	10–15	н/о		Станция 21	0–2		90000	15–20	н/о	
Станция 8. р. Кадамовка	0–2	4	Таганрогский залив, вблизи п. Семибалки		2–5		10000	20–25	н/о	
	2–5	1000		5–10	20		25–30	н/о		
	5–10	1000		10–15	10		Станция 33. р. Сморогда	0–2	10	
Станция 9. ручей в п. Синегорский	0–2	1000	Станция 22 Таганрогский залив, п. Новомаргари- товка	0–2	30			2–5	6	
	2–5	5		2–5	10			5–10	9	
	5–10	н/о		5–10	4			10–15	20	
Станция 10 р. Калитва	0–2	9	Станция 23. р. Мокрая Чубурка	10–15	1	Станция 34. ильмень Белямин		15–20	4	
	2–5	3		0–2	60			20–25	1	
	5–10	9		2–5	100		0–2	0,07		
	10–15	н/о		5–10	н/о		2–5	0,02		
Станция 11. Чембурское озеро	0–2	400	Станция 24 р. Сухая Чубурка	0–2	100		0–2	5–10	0,02	
	2–5	900		2–5	900			10–15	0,04	
	5–10	3000		5–10	100			15–20	0,02	
	10–15	6000		10–15	1			20–25	0,01	
	15–20	200		Станция 25. р. Темерник, г. Ростов-на- Дону	0–5			600	25–30	0,02
	20–25	3000			5–10			300	30–35	0,01
Станция 12. Витязевский лиман	0–2	1	Станция 26. озеро Соленое Медвеженское	10–15	300	Станция 35. р. Кагальник		35–40	н/о	
	2–5	20		0–2	0,01			40–45	н/о	
	5–10	1		2–5	н/о			0–2	30	
	10–15	1		5–10	н/о			2–5	500	
	15–20	2		15–30	н/о		5–10	0,2		
Станция 13. Кизилташский лиман	20–25	2	30–35	н/о	10–15		0,8			
	0–2	20	*н/о – не обнаружено							
	2–5	4,5								
	5–10	17								
	10–15	2								
	15–20	1,5								
20–25	н/о									

Для малых рек и искусственных водоемов Ростовской области (станции № 1–10, 25, 35) значения численности СРК в различных слоях донных отложений изменяются от 0 до 9 млн. КОЕ/г (среднее значение – 310 тыс. КОЕ/г) (Федоров и др., 2015б). Иногда разница в численности СРК (один из этапов подсчета численности СРК изображен на Рисунке 27) по колонке донных отложений достигает несколько порядков. Отметим, что для большинства исследованных штаммов СРК было характерно газообразование и наличие гнилостного запаха, а иногда и запаха сероводорода.

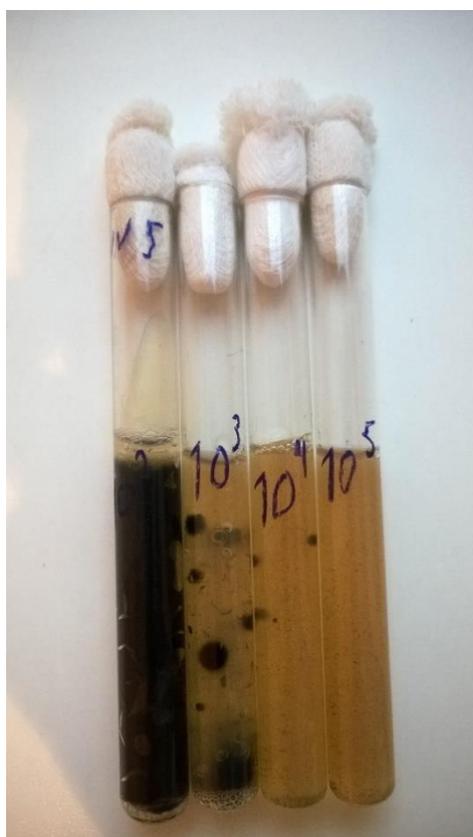


Рисунок 27 – Рост СРК в пробирках

Наиболее высокие значения численности СРК (9 млн. КОЕ/г) обнаружены в донных отложениях р. Глубокая (станция № 6). Повышенные значения численности СРК (до 1 млн. КОЕ/г) зафиксированы в донных отложениях р. Кадамовка (станция № 8) и ручья, п. Синегорский (станция № 9). Наиболее низкие значения численности СРК выявлены в донных отложениях устья р. Аюта (станция № 5) от 2 до 6 тыс. КОЕ/г, пруда-аэратора шахты Аютинская

(станция № 4) от 0,2 до 8,5 тыс. КОЕ/г, р. Калитва (станция № 10) от 0 до 9 тыс. КОЕ/г. Из Таблицы 10 следует, что пики численности СРК в толще донных отложений чаще всего приурочены к поверхностным слоям донных отложений, т.е. существует некий тренд уменьшения численности СРК по направлению к более глубоким слоям донных отложений.

Таблица 10 – Максимальные и минимальные значения численности СРК в толще донных отложений малых рек и искусственных водоемов Ростовской области

Место отбора проб	СРК max, тыс. КОЕ/г	Глубина ДО, см	СРК, min тыс. КОЕ/г	Глубина ДО, см
Станция 1. р. Грушевка	100	2–10	0,5	15–20
Станция 2. пруд-отстойник шахты Южная	14	5–10	2,5	0–2
Станция 3. Артемовское водохранилище	90	0–2	1	2–5,15–20
Станция 4. пруд-аэратор шахты Аютинская	8,5	5–10	0,2	0–2
Станция 5. р. Аюта	6	10–15	2	0–2
Станция 6. р. Глубокая	9000	0–2	300	15–20
Станция 7. водохранилище на р. Грушевка	80	2–5	н/о	10–15
Станция 8. р. Кадамовка	1000	2–10	4	0–2
Станция 9. ручей в п. Синегорский	1000	0–2	н/о	5–10
Станция 10 р. Калитва	9	0–2,5–10	н/о	10–15
Станция 25. р. Темерник, г. Ростов-на- Дону	600	0–5	300	5–15
Станция 35. р. Кагальник	500	2–5	0,2	5–10
*н/о – не обнаружено				

Следует отметить, что численность СРК в донных отложениях р. Темерник не является рекордной, несмотря на хроническое антропогенное воздействие, характерное для протекающей с севера на юг через г. Ростов-на-Дону малой реки.

То же самое можно сказать и о р. Калитва, протекающей в черте города Белая Калитва. Вместе с тем максимальная численность СРК обнаружена в донных отложениях р. Глубокая. Можно предположить, что сточные воды животноводства и другой сельскохозяйственной деятельности сильнее влияют на численность СРК в донных отложениях, чем коммунально-бытовые сточные воды и промышленных производств.

В пелоидах Кизилташских лиманов (станции № 12–14) численность СРК изменяется в диапазоне от 0 до 30 тыс. КОЕ/г (Трубник, Федоров, 2017) (Таблица 11). В пелоидах Витязевского лимана максимум численности СРК (20 тыс. КОЕ/г) отмечен в слое 2–5 см, Кизилташского лимана (20 тыс. КОЕ/г) – в 0–2 см, Бугазского лимана (30 тыс. КОЕ/г) – слое 5–10 см.

Таблица 11 – Максимальные и минимальные значения численности СРК в толще пелоидов Кизилташских лиманов

Место отбора проб	СРК max, тыс. КОЕ/г	Глубина ДО, см	СРК, min тыс. КОЕ/г	Глубина ДО, см
Станция 12. Витязевский лиман	20	2–5	1	0–2; 5–15
Станция 13. Кизилташский лиман	20	0–2	н/о	20–25
Станция 14. Бугазский лиман	30	5–10	1	20–25
*н/о – не обнаружено				

Схожие значения численности СРК в пелоидах Кизилташских лиманов, могут указывать на то, что лиманы испытывают примерно одинаковый уровень антропогенного воздействия. Вертикальное распределение СРК в пелоидах Кизилташских лиманах имеет сходный профиль с максимумами в слоях от 0 до 10 см со слабым трендом уменьшения численности СРК с глубиной.

Количество вегетативных клеток СРК в донных отложениях прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива (станции № 18–22) и малых рек Мокрая Чубурка и Сухая Чубурка (станции № 23–24)

варьировалось в пределах 0–100 млн. КОЕ/г (среднее значение \approx 8,2 млн. КОЕ/г) (Трубник, 2019).

Таблица 12 – Максимальные и минимальные значения численности СРК в толще донных отложений прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива

Место отбора проб	СРК max, тыс. КОЕ/г	Глубина ДО, см	СРК, min тыс. КОЕ/г	Глубина ДО, см
Станция 18 Таганрогский залив, вблизи п. Береговой	9000	0–2	90	10–15
Станция 19 Таганрогский залив, вблизи с. Круглое	200	10–15	н/о	0–5
Станция 20 Таганрогский залив, вблизи х. Павло-Очаково	100000	0–2	100	5–10
Станция 21 Таганрогский залив, вблизи п. Семибалки	90000	0–2	10	10–15
Станция 22 Таганрогский залив, п. Новомаргаритовка	30	0–2	1	10–15
Станция 23 р. Мокрая Чубурка	100	2–5	н/о	5–10
Станция 24. р. Сухая Чубурка	900	2–5	1	10–15
*н/о – не обнаружено				

Наиболее высокие значения численности СРК (Таблица 12) в донных отложениях прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива чаще всего приурочены к слою (0–2 см) (Трубник, 2019). В донных отложениях рек Мокрая Чубурка и Сухая Чубурка, имеющих гидрологическую связь с Таганрогским заливом, максимальная численность СРК обнаружена в слое 2–5 см и достигает 100 и 900 тыс. КОЕ/г соответственно. Экстремально высокие значения численности СРК отчетливо указывают на фекальное загрязнение прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива, вблизи п. Семибалки, п. Береговой, с. Круглое, х. Павло-Очаково. Одной из причин высоких значений численности СРК может служить распространение частного животноводства в поселках на берегу залива. В распределении СРК в толще донных отложений

прослеживается тренд увеличения численности СРК по направлению к поверхностным слоям донных отложений (Рисунок 28) (Трубник, 2019).

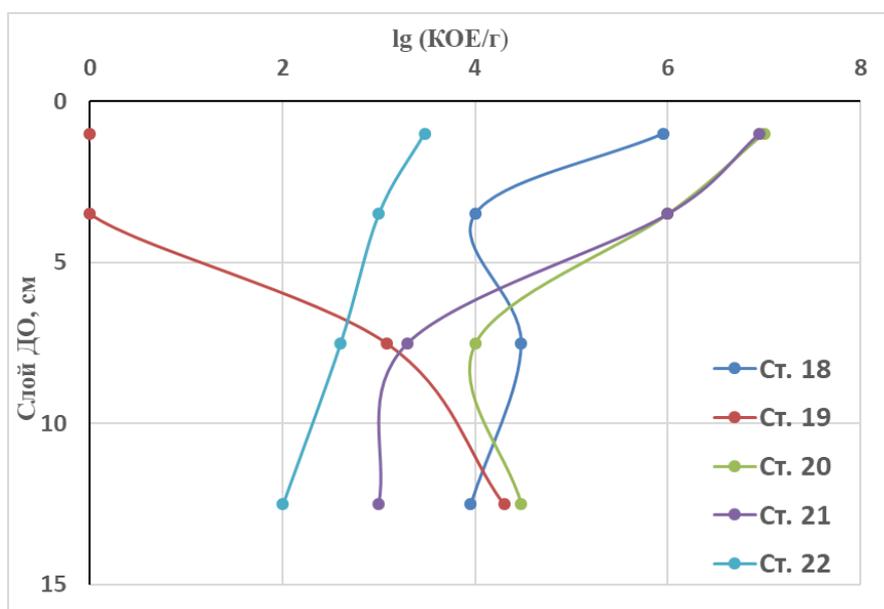


Рисунок 28 – Вертикальное распределение численности СРК в донных отложениях прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива (станции № 18–22)

Анализ полученных данных показал гораздо менее высокую численность СРК в лечебных грязях соленых озер Юга России (станции № 15–17, 26–32, 34), за исключением озера Чембурского (станция № 11), в пелоидах которого обнаружена наиболее высокая численность СРК – от 200 тыс. до 6 млн. КОЕ/г. Любопытно, что в Чембурском озере максимальная численность СРК (6 млн. КОЕ/г) отмечена в слое пелоидов 10–15 см, где определены также максимальные концентрации H_2S и одни из самых высоких содержаний CH_4 (Fedorov et.al., 2018a), что может быть обусловлено расположением в непосредственной близости к городу-курорту Анапа.

В пелоидах других соленых озер и р.Сморогда (станции № 15–17, 26–34) численность СРК варьируется в пределах 0–100 тыс. КОЕ/г (среднее значение – 13,4 тыс. КОЕ/г), а на некоторых станциях отбора проб стремится к нулевым значениям (Таблица 13). Так, в лечебных грязях озера Соленое

(Медвеженское) СРК обнаружены только в поверхностном слое (0–2 см). В пелоидах озер Баскунчак, Эльтон, Беямин и Соленое (Медвеженское) численность СРК изменялась от 0 до 0,2 тыс. КОЕ/г.

Таблица 13 – Максимальные и минимальные значения численности СРК в пелоидах соленых озер Юга России и р. Сморогда.

Место отбора проб, озера	СРК max, тыс. КОЕ/г	Глубина ДО, см	СРК, min тыс. КОЕ/г	Глубина ДО, см
Станция 11. Чембурское	6000	10-15	200	15-20
Станция 15. Пелёнкино	3	2-5	0,1	20-25
Станция 16. Большой Тамбукан	20	0-2	0,009	20-25
Станция 17. Малый Тамбукан	50	0-5	30	5-15
Станция 26. Соленое (Медвеженское)	0,01	0-2	*н/о	2-35
Станция 27 Птичьё	9	15-20	1	2-10
Станция 28 Соленое (Александровское)	30	0-2	0,1	50-55
Станция 29. Соленое (Нижнепетровское)	30	0-2	0,9	2-5
Станция 30. Соленое (Лушниковское)	100	0-2	н/о	35-40
Станция 31 Баскунчак	0,2	5-15	н/о	25-30
Станция 32 Эльтон	0,08	5-10	н/о	10-30
Станция 33 р. Сморогда	20	10–15	1	20-25
Станция 34 Беямин	0,07	0-2	н/о	35-45
*н/о – не обнаружено				

Максимальные значения численности СРК в толще лечебных грязей приурочены чаще всего к поверхностному слою (0–2 и 2–5 см), в то время как минимальные значения характерны для более глубоких слоев пелоидов, т.е. в большинстве случаев прослеживается уже знакомая нам тенденция снижения численности СРК по направлению к коренным породам (Рисунок 29). Для части

исследованных донных отложений характерен пилообразный профиль вертикального распределения СРК, однако, особенности вертикального распределения СРК в толще донных отложений можно охарактеризовать следующим образом: максимальная численность СРК более чем на 85% станций отбора проб приурочена к слою 0–10 см донных отложений, в то время как минимальные значения численности СРК чаще характерны для более глубоких слоев донных отложений (Трубник, 2023).

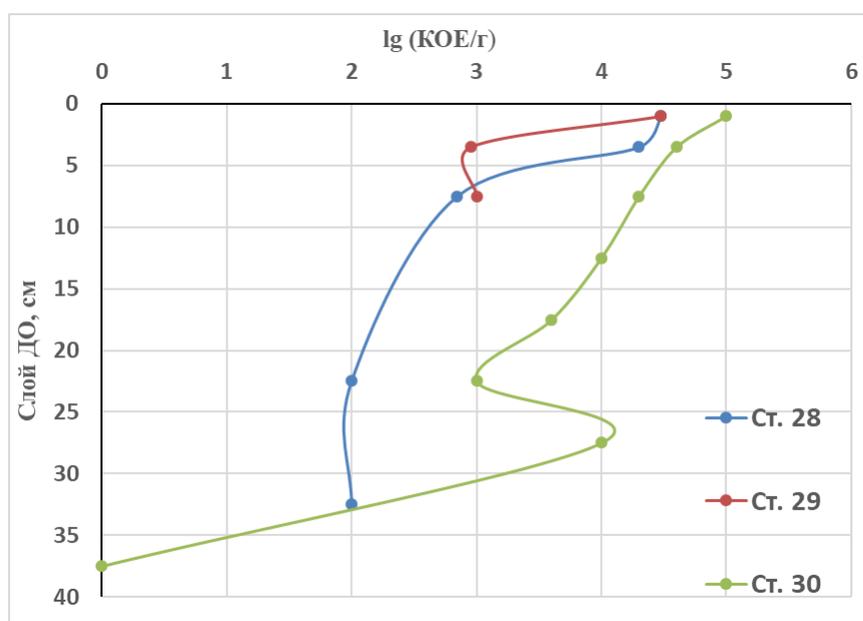


Рисунок 29 – Вертикальное распределение численности СРК в пелоидах озер Соленое (Александровские) (станция № 28), Соленое (Нижнепетровское) (станция № 29), Соленое (Лушниковское) (станция № 30).

Это позволяет говорить о тенденции уменьшения численности СРК по направлению к более глубоким слоям донных отложений, которая в пелоидах ряда соленых озер и других водных объектов выражена довольно отчетливо.

Минимальные значения численности СРК приурочены к пелоидам ряда соленых озер (станции № 26, 31–32, 34), в то время как максимальные значения численности СРК отмечены в донных отложениях прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива, вблизи х. Павло-Очаково, п. Семибалки и п. Береговой (станции № 18, 20–21), Чембурского озера (станция № 11) и рек

Глубокая, Кадамовка и ручья, п.Синегорский (станции № 6, 8, 9). Мы предполагаем, что максимальное содержание СРК (равное 10 КОЕ/г), обнаруженное в толще пелоидов озера Соленое (Медвеженское), расположенного на территории Государственного природного заказника "Соленое озеро", можно принять за «фоновое» значение для донных отложений.

Анализ полученных данных (Таблица 9) позволяет заключить, что обнаружена тенденция увеличения численность СРК в донных отложениях, в том числе пелоидов, в ряду следующих групп водных объектов: Кизилташские лиманы и соленые озера → малые реки и искусственные водоемы Ростовской области → прибрежная зона юго-восточной части Таганрогского залива.

4.2 О связи сульфитредуцирующих кластридий с Eh, pH, метаном и сероводородом в донных отложениях

Данный раздел посвящен детальному исследованию связи СРК с окислительно-восстановительным потенциалом, водородным показателем и содержанием восстановленных газов в донных отложениях, которая была впервые установлена в работе (Федоров и др., 2015а, 2016б) на примере донных отложений ряда малых рек и искусственных водоемов Ростовской области. На Рисунке 30 представлены регрессионные зависимости численности СРК и значений pH и Eh, коэффициенты корреляции (r) в обоих случаях оказались равны 0,23 ($p > 0,05$), только в случае с pH зависимость является прямой, а с Eh – обратной. Данную связь между численностью СРК и значениями Eh и pH можно охарактеризовать как слабую и статистически незначимую. В донных отложениях ряда малых рек и искусственных водоемов Ростовской области между численностью СРК и содержанием суммарного сероводорода, обнаружена слабая прямая связь, коэффициент корреляции (r) составил 0,34 ($p < 0,05$). Численность СРК и содержание метана коррелируют примерно в той же степени ($r = 0,32$) ($p < 0,05$), слабая прямая связь.

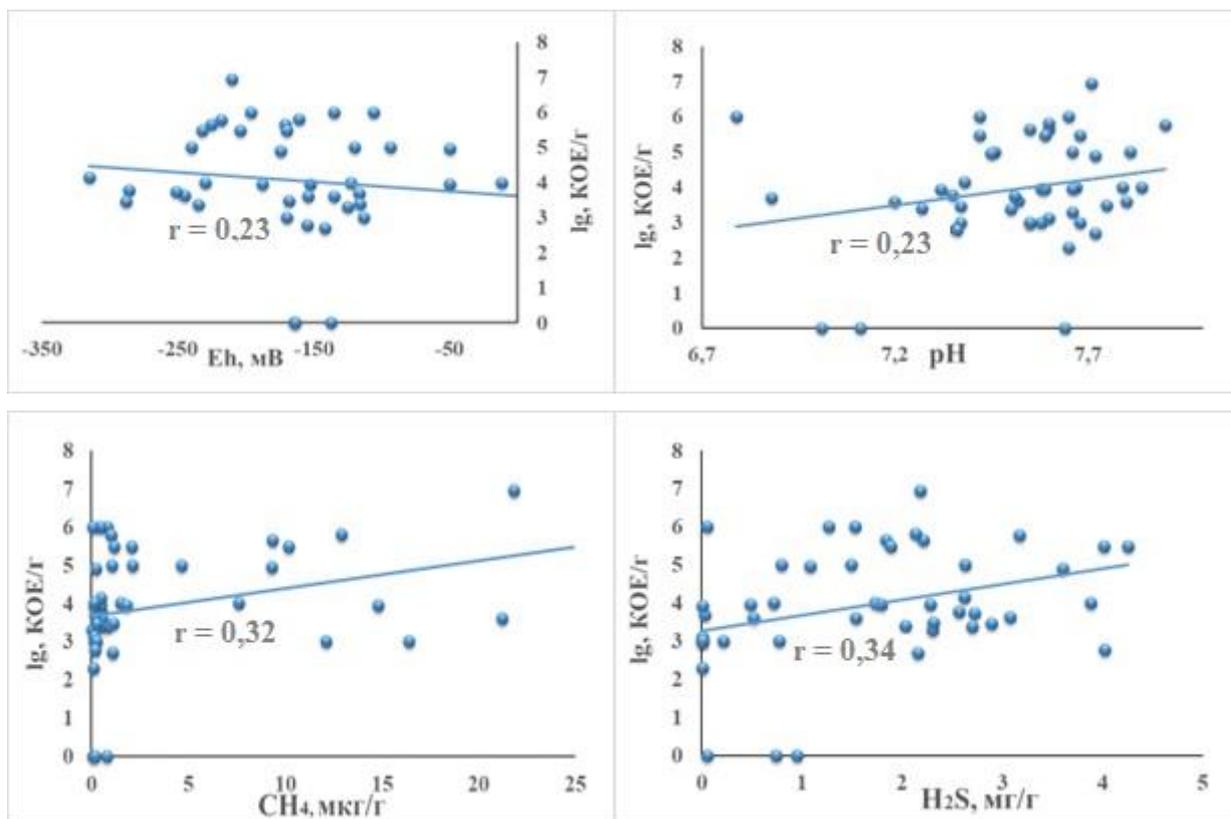


Рисунок 30 – Регрессионные зависимости между численностью СРК и значениями Eh и pH, содержанием CH₄ и H₂S в донных отложениях малых рек и искусственных водоемов Ростовской области (станции № 1–10, 25)

Для выявления подобного рода связей были проанализированы результаты определений упомянутых выше показателей в пелоидах Кизилташских лиманов и Чембурского озера (станции № 11–14). Так, в пелоидах Таманских лиманов и Чембурского озера (станции № 11–14) обнаружена сильная статистически значимая прямая связь между численностью СРК и содержанием метана ($r = 0,81$) ($p < 0,01$) и сильная значимая прямая нелинейная связь между численностью СРК и содержанием суммарного сероводорода ($r = 0,83$) ($p < 0,01$) (Рисунок 31). Статистически значимой связи между численностью СРК и значениями pH в донных отложениях обнаружено не было ($r = -0,14$) ($p > 0,05$). При этом отметим признаки нетипичной прямой связи между численностью СРК и значениями Eh ($r = 0,49$) ($p < 0,05$), что может быть обусловлено способностью некоторых видов СРК комфортно существовать в широком диапазоне значений Eh, в том числе и положительных.

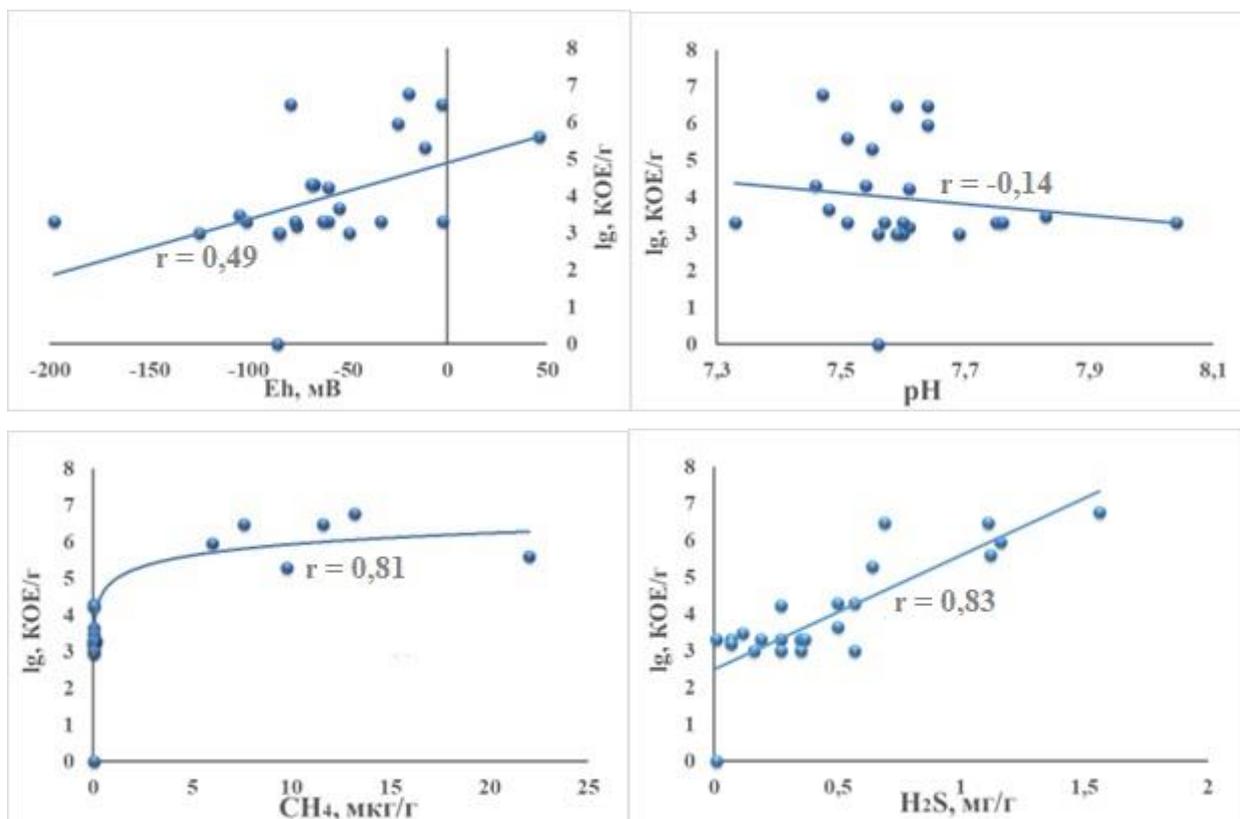


Рисунок 31 – Регрессионные зависимости между численностью СРК и значениями Eh и pH, содержанием CH₄ и H₂S в пелоидах Кизилташских лиманов и Чембурского озера (станции № 11–14)

В донных отложениях прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива зафиксирована прямая связь между численностью СРК и значениями pH ($r = 0,39$) ($p > 0,05$), а также численностью СРК и содержанием метана ($r = 0,4$) ($p > 0,05$) (Рисунок 32). Указанные выше значения коэффициентов корреляции являются статистически незначимыми. То же самое можно сказать и о связях между численностью СРК и значениями Eh ($r = -0,32$) ($p > 0,05$), а также численностью СРК и содержанием сероводорода ($r = 0,28$) ($p > 0,05$).

В пелоидах соленых озер Юга России (станции № 15–17, 26–32, 34) обнаружена умеренная статистически значимая прямая связь между численностью СРК и содержанием суммарного сероводорода ($r = 0,4$) ($p < 0,01$) и слабая статистически незначимая прямая связь между численностью СРК и содержанием метана ($r = 0,17$) ($p > 0,05$) (Рисунок 33). Что же касается численности СРК и значений Eh, зафиксирована слабая обратная связь между

указанными показателями ($r = -0,28$) ($p < 0,05$). Связь между численностью СРК и значениями рН можно охарактеризовать как прямую и слабую ($r = 0,27$) ($p < 0,05$).

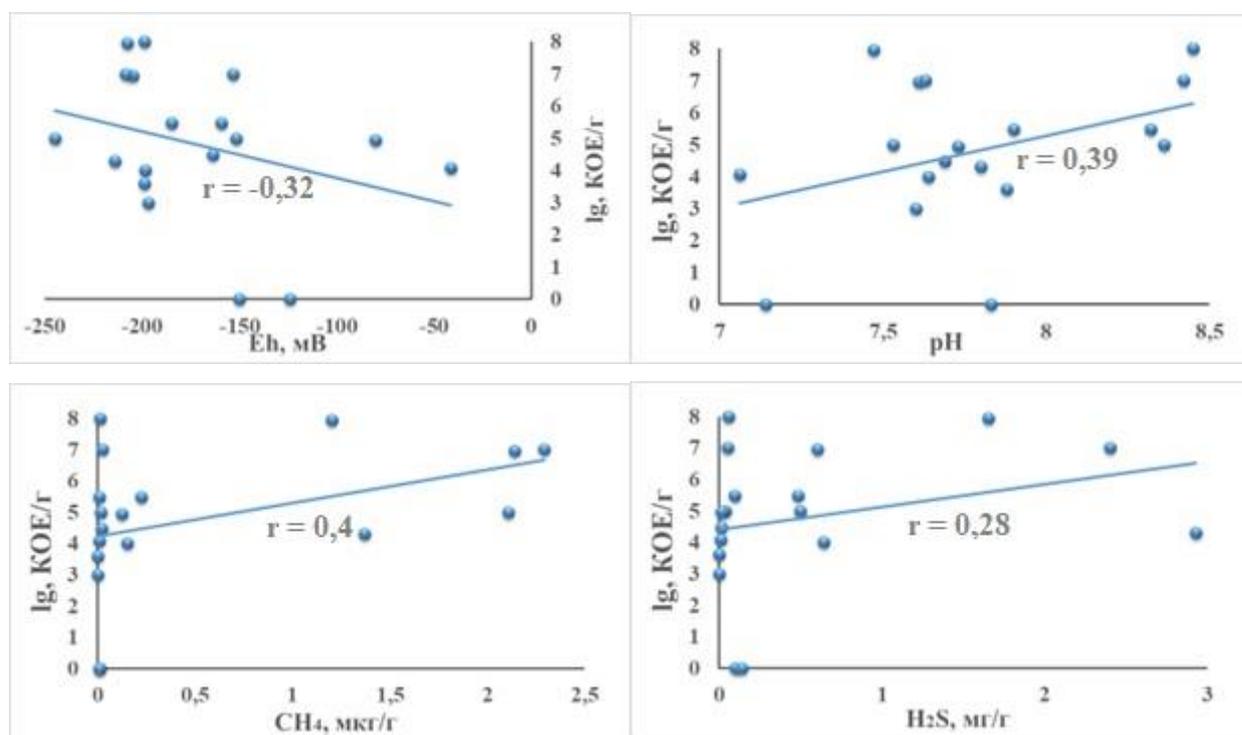


Рисунок 32 – Регрессионные зависимости между численностью СРК и значениями Eh и рН, содержанием CH₄ и H₂S в донных отложениях прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива (станции № 18–22)

Таким образом, в разных группах исследованных водных объектов выявлена различная направленность связей и отсутствие статистически значимой связи между численностью СРК и значениями Eh и рН в донных отложениях. Этот факт указывает на очень косвенное влияние упомянутых выше показателей на численность СРК.

Обнаружена статистически значимая прямая связь между численностью СРК и содержанием H₂S и CH₄ в пелоидах Кизилташских лиманов, а также между численностью СРК и содержанием суммарного сероводорода в пелоидах соленых озер. Необходимо отметить, что упомянутая выше связь в какой-то мере характерна для донных отложений и других исследованных водных объектов. Слабее всего она проявляется в прибрежной зоне юго-восточной части Таганрогского залива, что

может быть обусловлено малым содержанием суммарного сероводорода и метана в донных отложениях, связанных с небольшой глубиной водной толщи (до 1 м), интенсивным ветровым перемешиванием и другими особенностями гидрологического и гидрохимического режима Таганрогского залива.

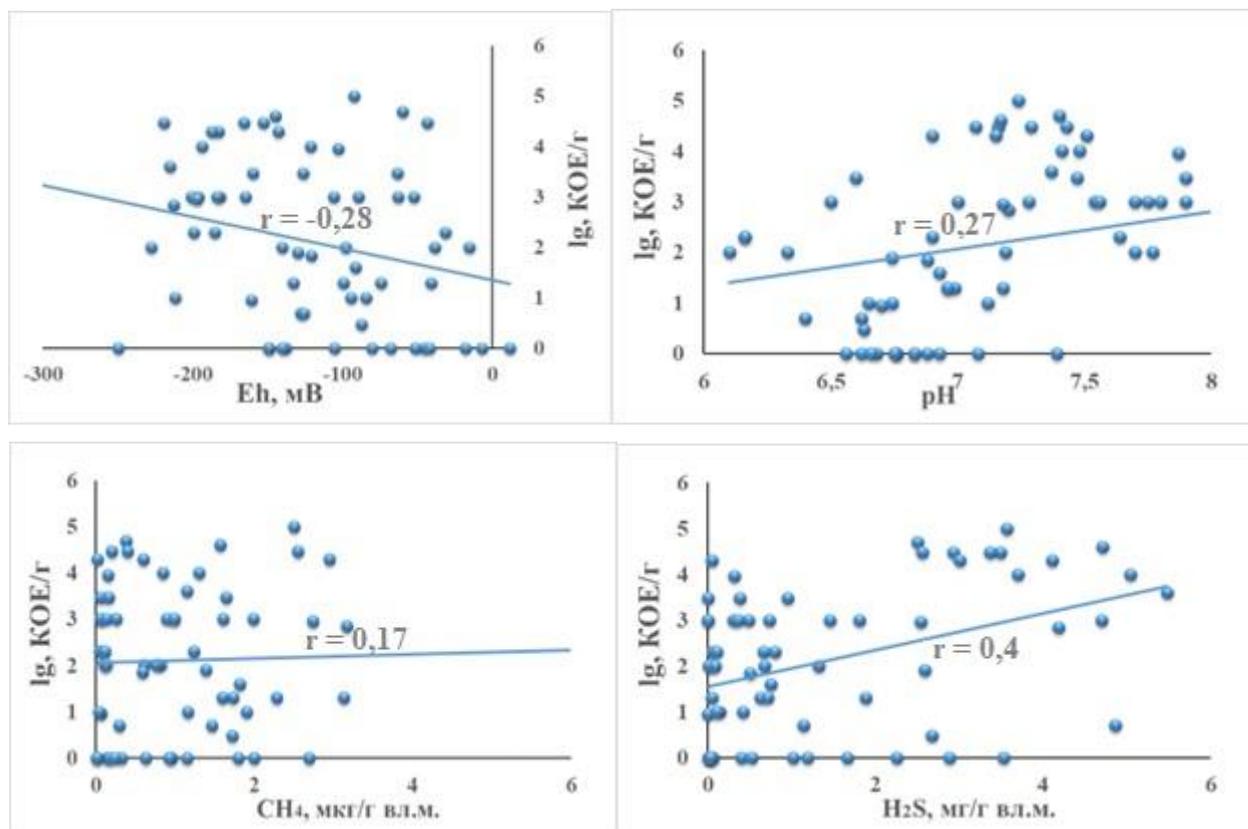


Рисунок 33 – Регрессионные модели зависимости между численностью СРК и значениями Eh и pH, содержанием CH₄ и H₂S в пелоидах соленых озер Юга России (станции № 15–17, 26–32, 34)

Таким образом, относительно невысокие значения коэффициентов корреляции могут быть обусловлены затухиванием тесноты обнаруженных связей посредством влияния различных факторов, таких как литологический состав донных отложений, гидрологический режим водных объектов и т.п.) (Федоров и др., 2017д). Само же наличие таких связей можно объяснить с одной стороны, существованием трофических связей между СРК, метаногенами и сульфатредукторами (Нетрусов, Котова, 2007) в донных отложениях, испытывающих мощную антропогенную нагрузку, с другой – продуцированием

СРК некоторой части метана и сероводорода, что, как гипотеза, впервые высказана нами в работе (Федоров, Морозова, Трубник, 2016б), а также совместным влиянием этих двух факторов. Полученные нами в данном разделе результаты косвенно подтверждают высказанное предположение. Для более детального выяснения способности участия СРК в продукции сероводорода и метана в донных отложениях, находящихся под антропогенным воздействием, нами были поставлены эксперименты по продуцированию СРК метана и сероводорода *in vitro*.

4.3 Экспериментальные исследования *in vitro* продукции метана и сероводорода сульфитредуцирующими клостридиями

Обнаруженные связи между численностью СРК и содержанием сероводорода и метана в донных отложениях (см. предыдущий раздел) хорошо согласуются с гипотезой (Федоров, Морозова, Трубник, 2016) о возможной генерации в донных отложениях, содержащих лабильное органическое вещество, некоторого количества сероводорода различными бактериями, в том числе и СРК, путем восстановления полуокисленных соединений серы ($S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , $S_4O_6^{2-}$) и элементарной серы (S^0). Эти обстоятельства, наряду с известным в медицине свойством некоторых видов клостридий продуцировать сероводород (Борисов, 2005; Руководство по медицинской..., 2008) послужили основанием для проведения эксперимента на предмет способности СРК генерировать сероводород. Не исключалась также возможность образования СРК и другого восстановленного газа – метана.

В Таблице 14 представлены результаты эксперимента. Метан и сероводород были обнаружены во флаконах № 1–6.

Метан в малых концентрациях (0,02–0,03 мкл/2мл) был обнаружен во флаконах № 12–13 (Fedorov et al., 2019b). Подчеркнем, что во всех «контрольных» флаконах (№ 7–8, 14–18) содержания метана и сероводорода не обнаружены.

Таблица 14 – Содержание метана и сероводорода в 2 мл воздушной фазы флаконов с учетом контроля

№ флаконов	Ингредиенты	Продолжительность культивирования, в сутках	Содержание CH ₄ , мкл	Содержание H ₂ S, мг
1	ДО + среда Вильсона-Блера +метанол	5	0,127	0,086
2	ДО + среда Вильсона-Блера +метанол	6	0,087	0,146
3	ДО + среда Вильсона-Блера +метанол	5	0,197	0,12
4	ДО + среда Вильсона-Блера +метанол	5	0,685	0,069
5	ДО + среда Вильсона-Блера +метанол	6	0,103	0,147
6	ЧК СРК+ среда Вильсона-Блера +метанол	6	0,141	0,006
9	ЧК СРК+ МПА	2	н/о	н/о
10	ЧК СРК+ МПА	3	н/о	н/о
11	ЧК СРК+ МПА	6	н/о	н/о
12	ЧК СРК+ МПА+метанол	2	0,02	н/о
13	ЧК СРК+ МПА+метанол	3	0,03	н/о
ЧК – чистая культура; ДО – донные отложения; н/о – не обнаружено				

Максимальные содержания метана (0,685 мкл/2мл) зафиксированы на 5 сутки культивирования во флаконе № 4 (суспензия 24-часовой чистой культуры СРК на среде Вильсон-Блер с добавлением метанола). Максимальные содержания сероводорода 0,146 и 0,147 мг/2мл обнаружены на 6 сутки культивирования во флаконах № 2 и 5 соответственно (донные отложения, содержащие $\sim 1 \times 10^6$ КОЕ/г СРК на среде Вильсон-Блер с добавлением метанола).

Данные по содержанию метана и сероводорода во флаконах № 6, 12, 13 позволяют констатировать, что при культивировании чистых культур СРК на среде

Вильсон-Блер с добавлением метанола продукция восстановленных газов отмечается выше, чем на среде МПА с 1% глюкозой с добавлением метанола.

Отметим, что на 2, 3 и 6 сутки культивирования во флаконах № 9–11 (чистая культура СРК на среде МПА с 1% глюкозы без добавления метанола) CH_4 и H_2S не обнаружены, однако те же при добавлении метанола к тем же ингредиентам во флаконах № 12–13 был обнаружен метан на 2 и 3 сутки культивирования. Во флаконах № 3 и 4 присутствуют одинаковые по количеству ингредиенты, однако, донные отложения отобраны из разных слоев, и при равной экспозиции (5 суток) мы видим, что в одном случае генерация метана проходила активнее, а в другом – сероводорода. Дело в том, что во флаконы № 3, 4 были помещены донные отложения р. Темерник разных по глубине залегания слоев (0–5 и 5–10 см соответственно), содержащие $\sim 1 \times 10^6$ КОЕ/г СРК. Мы полагаем, что набор штаммов СРК (возможно даже видов), обитающих в донных отложениях и обладающих своими уникальными биохимическими особенностями, мог оказаться неодинаковым, что повлияло на результаты эксперимента. Нельзя исключить, что при условно равных стартовых условиях различные штаммы и/или виды СРК могут показывать различную активность в генерации метана и сероводорода как в ходе эксперимента, так и в природных условиях.

Таким образом, метанол, который присутствует в естественных условиях *in situ*, является одним из необходимых ингредиентов для продукции метана и сероводорода СРК в условиях *in vitro*. Само же наличие метана в пробах газовой смеси флаконов № 12, 13 свидетельствует о способности чистых культур СРК при определенных условиях *in vitro* продуцировать некоторые количества метана (Федоров и др., 2017д; Fedorov et al., 2019b). Полученные нами результаты эксперимента с сульфитредуцирующими клостридиями согласуются с данными других схожих экспериментов, проведенными с различными видами бактерий рода *Clostridium*. Так, Rimbault et al., (1988) показали способность четырех штаммов бактерий рода *Clostridium* (*C. hastiforme*, *C. histolyticum* (*H. Histolytica*), *C. subterminale* и *Clostridium sp.* штамм DSM 1786) продуцировать метан и несколько летучих соединений группы L-метионина *in vivo*. Максимальная продукция метана

(408 нмоль/воздушной фазы) отмечена у штамма *C. hastiforme* ATCC 33268T. Обратим внимание, что для стимуляции метаногенеза к питательной среде добавляли L-метионин и он неодинаково влиял на различные штаммы клостридий. Авторы (Rimbault et al., 1988) сообщают, что, наряду с метаном, в воздушной фазе пробирок были обнаружены следы сероводорода, однако, его содержание количественно определено не было. В работе (Зинурова, 2003) была показана способность штамма *Clostridium pasteurianum* ВКМ1774 к синтезу внеклеточных углеводов, в том числе метана, в лабораторных условиях. Памятуя о большом разнообразии видов бактерий рода *Clostridium* следует отметить, что перечисленные выше виды клостридий не относятся к группе сульфитредуцирующих, что делает результаты нашего исследования еще более уникальными.

Несмотря на то, что природа современного метанообразования в водных экосистемах достаточно хорошо исследована, результаты нашего исследования дают основания полагать, что СРК, наряду с метаногенными и сульфатредукторами *sensu stricto*, могут принимать непосредственное участие в образовании метана и сероводорода в донных отложениях водных экосистем, находящихся под антропогенным воздействием.

ГЛАВА 5 ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПО ХИМИКО-БИОЛОГИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ

В настоящее время не существует универсальной методики оценки экологического состояния донных отложений, которая базировалась бы на генетически связанных между собой физико-химических и биологических показателях, мы разработали и предлагаем методику оценки экологического состояния донных отложений по триаде химико-биологических показателей (метан, сероводород и СРК), которая основана на генетической связи перечисленных абиотических и биотических показателях, а также учитывает как особенности самих показателей, так и литологического состава исследованных донных отложений.

Общеизвестно, что одним из результатов деятельности сульфатредуцирующих бактерий в донных отложениях является продукция H_2S , а бактерий-метаногенов – генерация метана (Федоров и др., 2007). Было также известно в медицине свойство некоторых видов клостридий продуцировать сероводород, а возможно и метан (Борисов, 2005; Руководство по медицинской..., 2008). Однако это не было очевидно для донных отложений. Впервые теоретически предположена (Федоров и др., 2015а, 2016б) и затем экспериментально (*in vitro*) доказана (Федоров и др., 2017д; Fedorov et al., 2019b) способность сульфитредуцирующих клостридий (СРК) генерировать метан и сероводород в донных отложениях.

Таким образом, основываясь на доказанной нами связи (см. раздел 4.2) между численностью СРК, как санитарно-показательными микроорганизмами, и содержанием метана и сероводорода, нами предлагается оригинальная методика оценки экологического состояния донных отложений.

5.1 Метан и сероводород как показатели экологической обстановки

На основании полученных нами в ходе экспедиционных исследований данных и подхода, предложенного в работе (Гарькуша и др., 2013), была проведена оценка экологической обстановки в донных отложениях по содержанию в них метана (в слое 0–10 см).

В настоящем диссертационном исследовании нами были получены данные о содержании метана и сероводорода в слоях 0–2 и 2–5 см донных отложений. Поскольку для оценки экологической обстановки в донных отложениях по содержанию в них метана и сероводорода нам потребуются содержание метана и сероводорода в слое 0–5 см, для повышения точности оценки и удобства работы с данными нам представляется целесообразным путем вычисления среднего арифметического между значениями содержания метана и сероводорода в слоях 0–2 и 2–5 см рассчитать содержание метана и сероводорода в слое 0–5 см (Таблица 15 и 18 соответственно). Содержание метана и сероводорода в слое 5–10 см донных отложений приведено без дополнительных пересчетов.

Таблица 15 – Содержание метана в донных отложениях (слой 0–5 и 5–10 см) водных объектов Юга России

Место отбора проб	Слой ДО, см	СН ₄ , мкг/г в.м.	Место отбора проб	Слой ДО, см	СН ₄ , мкг/г в.м.	Место отбора проб	Слой ДО, см	СН ₄ , мкг/г в.м.
Станция 1. р. Грушевка	0–5	6,14	Станция 13. Кизилташский лиман	0–5	0,03	Станция 25. р. Темерник, г. Ростов-на-Дону	0–5	1,02
	5–10	2,12		5–10	0,04		5–10	1,16
Станция 2. пруд– отстойник шахты Южная	0–5	0,35	Станция 14. Бугазский лиман	0–5	0,1	Станция 26. озеро Соленое (Медвеженское)	0–5	0,55
	5–10	0,50		5–10	0,02		5–10	0,17
Станция 3. Артемовское водохранилище	0–5	10,72	Станция 15. озеро Пелёнкино	0–5	1,82	Станция 27. озеро Птичьё	0–5	0,15
	5–10	14,8		5–10	1,61		5–10	0,26
Станция 4. пруд–аэратор шахты Аюгинская	0–5	0,13	Станция 16. озеро Большой Тамбукан	0–5	0,035	Станция 28. озеро Соленое (Александровское)	0–5	1,58
	5–10	0,15		5–10	0,06		5–10	3,17
Станция 5. р. Аюта	0–5	0,22	Станция 17. озеро Малый Тамбукан	0–5	0,38	Станция 29. озеро Соленое (Нижнепетровское)	0–5	25,69
	5–10	0,47		5–10	0,2		5–10	0,89
Станция 6. р. Глубокая	0–5	24,3	Станция 18 Таганрогский залив, вблизи п. Береговой	0–5	2,13	Станция 30. озеро Соленое (Лушниковское)	0–5	2,04
	5–10	12,9		5–10	0,22		5–10	2,95
Станция 7. водохранилище на р. Грушевка	0–5	0,19	Станция 19 Таганрогский залив, вблизи с. Круглое	0–5	0,008	Станция 31. озеро Баскунчак	0–5	0,07
	5–10	0,19		5–10	0,005		5–10	0,09
Станция 8. р. Кадамовка	0–5	0,67	Станция 20 Таганрогский залив, вблизи х. Павло– Очаково	0–5	0,02	Станция 32. озеро Эльтон	0–5	1,59
	5–10	0,45		5–10	0,013		5–10	1,39
Станция 9. ручей, п. Синегорский	0–5	0,12	Станция 21 Таганрогский залив, вблизи п. Семибалки	0–5	1,75	Станция 33 р. Сморогда	0–5	0,31
	5–10	0,06		5–10	1,37		5–10	0,76
Станция 10 р. Калитва	0–5	1,48	Станция 22 Таганрогский залив, п. Новомаргаритовка	0–5	0,08	Станция 34. ильмень (озеро) Белямин	0–5	1,16
	5–10	0,47		5–10	н/о		5–10	3,13
Станция 11. Чембурское озеро	0–5	14,0	Станция 23. р. Мокрая Чубурка	0–5	0,003	Станция 35. р. Кагальник	0–5	0,56
	5–10	11,6		5–10	н/о		5–10	0,05
Станция 12. Витязевский лиман	0–5	0,02	Станция 24 р. Сухая Чубурка	0–5	0,1	н/о –не обнаружено		
	5–10	0,01		5–10	0,086			

Анализ результатов, представленных в таблице 16 показал, что экологическая обстановка на участках отбора проб в Артемовском водохранилище, р. Глубокой, озере Чембурском и озере Соленое (Нижнепетровское) (станции № 3, 6, 11, 29) характеризуется как неблагоприятная.



Рисунок 34 – Процентное соотношение категорий экологической обстановки по содержанию метана в слое 0–10 см донных отложений

Удовлетворительная экологическая обстановка сложилась на участках отбора проб донных отложений в реках Кадамовка, Калитва, Грушевка, озере Пелёнкино, прибрежной зоне юго-восточной части Таганрогского залива, вблизи п. Береговой и п. Семибалки, а также в реке Темерник, озерах Соленое (Медвеженское), Соленое (Александровское), Соленое (Лушниковское), Эльтон, ильмень Белямин и реке Кагальник (станции № 1, 8, 10, 15, 18, 21, 25, 26, 28, 30, 32, 34, 35). В остальных исследованных донных отложениях экологическая обстановка классифицируется как благоприятная (станции № 2, 4, 5, 7, 9, 12–14, 16–17, 19–20, 22–24, 27, 31, 33).

Диаграмма (Рисунок 34) позволяет констатировать, что благоприятная экологическая обстановка отмечена на 52% станций отбора проб, удовлетворительная экологическая обстановка зафиксирована на 37% станций отбора проб, в то время как доля неблагоприятной экологической обстановки составляет всего лишь 11%.

Таблица 16 – Оценка экологической обстановки по содержанию метана в слое 0–10 см донных отложений

Место отбора проб	Экологическая обстановка	Место отбора проб	Экологическая обстановка	Место отбора проб	Экологическая обстановка
Станция 1. р. Грушевка	удовлетворительная	Станция 13. Кизилташский лиман	благоприятная	Станция 25. р. Темерник, г. Ростов-на-Дону	удовлетворительная
Станция 2. пруд-отстойник шахты Южная	благоприятная	Станция 14. Бугазский лиман	благоприятная	Станция 26. озеро Соленое (Медвеженское)	удовлетворительная
Станция 3. Артемовское водохранилище	неблагоприятная	Станция 15. озеро Пелёнкино	удовлетворительная	Станция 27. озеро Птичьё	благоприятная
Станция 4. пруд-азратор шахты Аютинская	благоприятная	Станция 16. озеро Большой Тамбукан	благоприятная	Станция 28. озеро Соленое (Александровское)	удовлетворительная
Станция 5. р. Аюта	благоприятная	Станция 17. озеро Малый Тамбукан	благоприятная	Станция 29. озеро Соленое (Нижнепетровское)	неблагоприятная
Станция 6. р. Глубокая	неблагоприятная	Станция 18 Таганрогский залив, вблизи п. Береговой	удовлетворительная	Станция 30. озеро Соленое (Лушниковское)	удовлетворительная
Станция 7. водохранилище на р. Грушевка	благоприятная	Станция 19 Таганрогский залив, вблизи с. Круглое	благоприятная	Станция 31. озеро Баскунчак	благоприятная
Станция 8. р. Кадамовка	удовлетворительная	Станция 20 Таганрогский залив, вблизи х. Павло-Очаково	благоприятная	Станция 32. озеро Эльтон	удовлетворительная
Станция 9. ручей в п. Синегорский	благоприятная	Станция 21 Таганрогский залив, вблизи п. Семибалки	удовлетворительная	Станция 33 р. Сморогда	благоприятная
Станция 10 р. Калитва	удовлетворительная	Станция 22 Таганрогский залив, п. Новомаргаритовка	благоприятная	Станция 34. ильмень (озеро) Белямин	удовлетворительная
Станция 11. Чембурское озеро	неблагоприятная	Станция 23. р. Мокрая Чубурка	благоприятная	Станция 35. р. Кагальник	удовлетворительная
Станция 12. Витязевский лиман	благоприятная	Станция 24 р. Сухая Чубурка	благоприятная		

Результаты оценки (Таблица 16) показали, что экологическая обстановка на большинстве участков отбора проб донных отложений характеризуется как благоприятная. Следует отметить, что в условиях антропогенной нагрузки, в донных отложениях чаще всего обнаруживаются повышенные содержания как метана, так и сероводорода. Однако, в условиях дефицита доступного органического вещества конкурентное преимущество над метаногенами в борьбе за обладание питательными субстратами имеют сульфатредукторы (Winfrey and Zeikus, 1977; Федоров и др. 2007). С учетом этого обстоятельства представляется целесообразным оценить экологическую обстановку в донных отложениях с помощью другого тесно связанного с метаном индикатора – сероводорода. Его повышенные содержания в донных отложениях могут привести к таким экологическим проблемам, как заморные явления, деградация донных биоценозов и ухудшение качества воды и т.д (Сорокин, Закусина, 2008; Fedorov et al., 2019d)

Однако, в настоящее время методики, позволяющей оценить экологическую обстановку по содержанию сероводорода в донных отложениях как в научной литературе не встречено, поэтому мы разработали и предлагаем использовать шкалу оценки экологической обстановки по содержанию в донных отложениях сероводорода (Таблица 17), разработанную на основании сопоставления и анализа данных послойного содержания сероводорода в донных отложениях различных водных объектов, а также сведений о летальности содержаний сероводорода для гидробионтов (Васильков и др., 1989; Федоров и др. 2007; Мальчуковский и др., 2012; Гарькуша и др., 2022; РД 52.24.525-2011 и др.).

Таблица 17 – Шкала оценки экологической обстановки в донных отложениях по содержанию в них сероводорода

Содержание H ₂ S в слое 0–5 см донных отложениях, мг/г вл. м.	Категория экологической обстановки
< 0,1	благоприятная
0,1 – 0,99	удовлетворительная
≥ 1	неблагоприятная

Анализ немногочисленных данных (Fedorov et al., 2019d; Гарькуша, Фёдоров, 2022) по содержанию H_2S в донных отложениях различных по происхождению водных объектов показал, что в нижних слоях донных отложений, в так называемых коренных породах, содержания сероводорода варьируются в среднем от 0,01 до 0,08 мг/г, поэтому содержание сероводорода менее 0,1 мг/г мы предлагаем принимать за фоновое.

Таким образом, экологическую обстановку в донных отложениях, содержащих сероводород в количестве менее 0,1 мг/г, можно оценить как благоприятную. Вместе с тем, согласно руководящему документу Росгидромета, «доля сульфидной серы в донных отложениях может составлять 0,1–0,5 %, в некоторых случаях и больше. Это в основном те участки водного объекта, где происходит сброс сточных вод» (РД 52.24.525-2011). Перечисленные выше обстоятельства позволяют отнести донные отложения, в которых содержание сероводорода равно или превышает 1 мг/г, к такой категории экологической обстановки как неблагоприятная. Экологическую обстановку в донных отложениях, в которых содержание сероводорода варьируется в пределах от 0,1 до 0,99 мг/г, следует отнести к категории удовлетворительная, поскольку минимальной смертельной концентрацией сероводорода в водной толще для видов рыб принято считать 1,0 мг/л (Васильков и др., 1989) и нет оснований полагать, что содержания сероводорода в донных отложениях в пределах от 0,1 до 0,99 мг/г всегда приводят к летальному токсическому воздействию на гидробионты. Вместе с тем следует учесть, что полумлетальные содержания сероводорода у рыб имеют существенную видовую вариабельность, которая сильно зависит от температуры, содержания кислорода и pH водной среды (Affonso, Rantin, 2005).

Таблица 18 – Содержание сероводорода в слое (0–10 см) донных отложений водных объектов Юга России

Место отбора проб	Слой ДО, см	H ₂ S, мг/г в.м.	Место отбора проб	Слой ДО, см	H ₂ S, мг/г в.м.	Место отбора проб	Слой ДО, см	H ₂ S, мг/г в.м.
Станция 1. р. Грушевка	0–5	0,76	Станция 13. Кизилташский лиман	0–5	0,83	Станция 25. р. Темерник, г. Ростов-на-Дону	0–5	3,17
	5–10	1,49		5–10	0,23		5–10	4,01
Станция 2. пруд–отстойник шахты Южная	0–5	2,46	Станция 14. Бугазский лиман	0–5	0,36	Станция 26. озеро Соленое (Медвеженское)	0–5	1,15
	5–10	2,62		5–10	0,12		5–10	<0,005
Станция 3. Артемовское водохранилище	0–5	0,93	Станция 15. озеро Пелёнкино	0–5	0,34	Станция 27. озеро Птичье	0–5	1,38
	5–10	0,49		5–10	0,49		5–10	0,73
Станция 4. пруд–аэратор шахты Аютинская	0–5	н/о	Станция 16. озеро Большой Тамбукан	0–5	0,051	Станция 28. озеро Соленое (Александровское)	0–5	3,19
	5–10	н/о		5–10	0,002		5–10	4,18
Станция 5. р. Аюта	0–5	2,69	Станция 17. озеро Малый Тамбукан	0–5	2,50	Станция 29. озеро Соленое (Нижнепетровское)	0–5	2,55
	5–10	2,72		5–10	2,93		5–10	1,45
Станция 6. р. Глубокая	0–5	2,2	Станция 18 Таганрогский залив, вблизи п. Береговой	0–5	0,32	Станция 30. озеро Соленое (Лушниковское)	0–5	4,14
	5–10	2,13		5–10	0,48		5–10	4,11
Станция 7. водохранилище на р. Грушевка	0–5	3,74	Станция 19 Таганрогский залив, вблизи с. Круглое	0–5	0,117	Станция 31. озеро Баскунчак	0–5	0,55
	5–10	4,02		5–10	н/о		5–10	0,66
Станция 8. р. Кадамовка	0–5	1,4	Станция 20 Таганрогский залив, вблизи х. Павло–Очаково	0–5	0,05	Станция 32. озеро Эльтон	0–5	3,77
	5–10	1,53		5–10	0,5		5–10	2,59
Станция 9. ручей, п. Синегорский	0–5	0,04	Станция 21 Таганрогский залив, вблизи п. Семибалки	0–5	2,03	Станция 33 р. Сморогда	0–5	2,49
	5–10	0,009		5–10	2,93		5–10	2,71
Станция 10 р. Калитва	0–5	2,05	Станция 22 Таганрогский залив, п. Новомаргаритовка	0–5	0,33	Станция 34. ильмень (озеро) Белямин	0–5	0,57
	5–10	2,28		5–10	н/о		5–10	0,71
Станция 11. Чембурское озеро	0–5	1,14	Станция 23. р. Мокрая Чубурка	0–5	0,08	Станция 35. р. Кагальник	0–5	0,4
	5–10	1,11		5–10	н/о		5–10	0,07
Станция 12. Витязевский лиман	0–5	0,54	Станция 24 р. Сухая Чубурка	0–5	0,21	н/о – не обнаружено		
	5–10	0,27		5–10	0,22			

Таблица 19 – Оценка экологической обстановки в донных отложениях по содержанию в них сероводорода (слой 0–5 см)

Место отбора проб	Экологическая обстановка	Место отбора проб	Экологическая обстановка	Место отбора проб	Экологическая обстановка
Станция 1. р. Грушевка	удовлетворительная	Станция 13. Кизилташский лиман	удовлетворительная	Станция 25. р. Темерник, г. Ростов-на-Дону	неблагоприятная
Станция 2. пруд-отстойник шахты Южная	неблагоприятная	Станция 14. Бугазский лиман	удовлетворительная	Станция 26. озеро Соленое (Медвеженское)	–
Станция 3. Артемовское водохранилище	удовлетворительная	Станция 15. озеро Пелёнкино	–	Станция 27. озеро Птичьё	–
Станция 4. пруд-аэратор шахты Аютинская	благоприятная	Станция 16. озеро Большой Тамбукан	–	Станция 28. озеро Соленое (Александровское)	–
Станция 5. р. Аюта	неблагоприятная	Станция 17. озеро Малый Тамбукан	–	Станция 29. озеро Соленое (Нижнепетровское)	–
Станция 6. р. Глубокая	неблагоприятная	Станция 18 Таганрогский залив, вблизи п. Береговой	удовлетворительная	Станция 30. озеро Соленое (Лушниковское)	–
Станция 7. водохранилище на р. Грушевка	неблагоприятная	Станция 19 Таганрогский залив, вблизи с. Круглое	удовлетворительная	Станция 31. озеро Баскунчак	–
Станция 8. р. Кадамовка	неблагоприятная	Станция 20 Таганрогский залив, вблизи х. Павло-Очаково	благоприятная	Станция 32. озеро Эльтон	–
Станция 9. ручей в п. Синегорский	благоприятная	Станция 21 Таганрогский залив, вблизи п. Семибалки	неблагоприятная	Станция 33 р. Сморогда	–
Станция 10 р. Калитва	неблагоприятная	Станция 22 Таганрогский залив, п. Новомаргаритовка	удовлетворительная	Станция 34. ильмень (озеро) Беямин	–
Станция 11. Чембурское озеро	–	Станция 23. р. Мокрая Чубурка	благоприятная	Станция 35. р. Кагальник	удовлетворительная
Станция 12. Витязевский лиман	удовлетворительная	Станция 24 р. Сухая Чубурка	удовлетворительная		

Мы полагаем, что наиболее целесообразно проводить оценку экологической обстановки в донных отложениях по содержанию в них сероводорода в слое 0–5 см, поскольку к этому слою часто приурочены максимальные содержания сероводорода (Федоров и др. 2007; Гарькуша и др., 2022)). Этот тезис также подтверждают данные нашего исследования (см. раздел 3.3 Таблица 8).

Следует подчеркнуть, что предложенная шкала оценки экологической обстановки по содержанию сероводорода в донных отложениях не актуальна для донных отложений, которые мы относим к пелоидам (см. раздел 3.1) (станции № 11–14, 15–17, 26–34), поскольку с точки зрения бальнеологии повышенные содержания сероводорода являются важным природным терапевтическим компонентом наряду с различными солями, витаминами, ферментами, гормонами и другими веществами (Бахман и др., 1965; Федоров, 2017; Fedorov et al., 2018a). Иловые сульфидные грязи обладают более высокой биологической активностью по сравнению с другими пелоидами именно благодаря наличию в них сероводорода (Старокожко, Школьный, 2016). Вместе с тем в случае с Кизилташскими лиманами (станции № 12–14) следует принимать во внимание их важное рыбохозяйственное значение – лиманы обеспечивают существование разнообразных и высокопродуктивных растительных и животных сообществ. В Кизилташских лиманах осуществляют искусственное воспроизводство кефалевых рыб (Водно-болотные угодья..., 2000). Накопление сероводорода в воде или/и в донных осадках способствует образованию гипоксии в водной толще, поэтому даже относительно невысокие содержания сероводорода в донных отложениях будут представлять опасность для жизнедеятельности гидробионтов и могут привести к заморным явлениям (Федоров и др., 2007). По этой причине оценку экологической обстановки в пелоидах Кизилташских лиманов по содержанию в них сероводорода необходимо провести, поскольку она, в некоторой степени, отражает потенциальную опасность для гидробионтов от повышенных содержаний сероводорода в донных отложениях в независимости от того, имеет ли газ антропогенное или природное происхождение.

Результаты оценки (Таблица 19) показали, что экологическая обстановка в донных отложениях пруда-отстойника шахты Южная, р. Аюта, р. Глубокая, водохранилища на р. Грушевка, р. Кадамовка, р. Калитва, прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива (вблизи п. Семибалки) и р. Темерник (станции № 2, 5-8, 10, 21, 25) характеризуется как неблагоприятная. Экологическая обстановка в донных отложениях устья р. Грушевка, Артемовского водохранилища, прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива (вблизи п. Береговой, с. Круглое, п. Новомаргаритовка) и рек Сухая Чубурка, Кагальник (станции № 1, 3, 12-14, 18, 19, 22, 24, 35) и в пелоидах Кизилташских лиманов (станции № 12-14) оценивается как удовлетворительная. Экологическая обстановка в донных отложениях пруда-аэрата шахты Аютинская, ручья в п. Синегорский, прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива (вблизи х. Павло-Очаково), р. Мокрая Чубурка (станции № 4, 9, 20, 23) классифицируется как благоприятная.

Можно констатировать, что предложенная шкала оценки экологической обстановки в донных отложениях по содержанию в них сероводорода научно обоснована с методической точки зрения и может быть применена для донных отложений водных объектов Юга России, не имеющих бальнеологического назначения.

Совпадение по категориям двух примененных выше методик оценки отмечено на 7 из 22 станциях отбора проб, т.е. в 31,8% случаев. Прежде всего это связано с тем, что «процессы сульфатредукции и метаногенеза могут идти как симбатно, так и создавать друг другу конкуренцию» (Федоров и др., 2007). Выделяют два вида параболической и один вид прямолинейной зависимости между содержаниями метана и сероводорода донных отложениях: «один из видов параболической зависимости демонстрирует существенное возрастание в поверхностном слое донных отложений сероводорода при незначительном содержании метана, второй – показывает значимое возрастание содержания метана при малых содержаниях сероводорода, третий вид – прямолинейная зависимость, когда содержание метана растет с увеличением концентрации сероводорода»

(Федоров и др., 2007). Таким образом, метан и сероводород являются взаимодополняющими показателями, совместное применение которых в перспективе позволит получить более полную и объективную информацию об экологической обстановке в донных отложениях.

Следует учитывать, что изменение газового режима донных отложений, в том числе вариабельность содержаний метана и сероводорода, может быть вызвано факторами, напрямую не связанными с антропогенной нагрузкой (Гарькуша, Федоров, 2021). Так, мизерные содержания метана и сероводорода в донных отложениях могут быть обусловлены активным окислением восстановленных газов, например, в силу гидрологических особенностей водных объектов. Высокий процент содержания песчаного и обломочного материала (до 50–70%) в донных отложениях в совокупности с относительно быстрым течением и/или с активным ветровым перемешиванием водного столба, которое характерно для малых глубин прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива, могут также препятствовать накоплению метана и сероводорода в донных отложениях в силу интенсивной аэрация придонного слоя воды.

Таким образом, для перехода от оценки экологической обстановки к более комплексной оценке состояния донных отложений необходим дополнительный универсальный показатель, на индикаторные свойства которого бы максимально не оказывали существенного влияния факторы среды, не связанные с процессом загрязнения. Одним из таких показателей, на наш взгляд, являются СРК, о которых пойдет речь в следующем разделе.

5.2 Сульфитредуцирующие клостридии как показатель санитарно-микробиологического состояния донных отложений

В РФ при исследовании качества лечебных грязей всех типов (торфяные, сапропелевые, иловые минеральные, сопочные) приняты нормативные уровни ряда важных показателей, в том числе численности СРК, согласно которым титр клостридий должен составлять не менее 0,1. Результаты данного исследования

показали, что практически все исследованные пелоиды не соответствуют нормативным критериям (МУК 143-9/316-17) по численности СРК. Исключение составляют только пелоиды озера Соленое (Медвеженское) (станция № 26). Полученные данные представляют интерес в связи с активным «диким» использованием пелоидов в грязелечении, которое практикует местное население и туристы непосредственно на подавляющем большинстве исследованных озер. Люди самостоятельно занимаются грязелечением – принимают грязевые ванны диким способом и делают грязевые аппликации. Мы наблюдали и отмечали перечисленные выше факты в ходе проведения экспедиционных исследований. Это обстоятельство может являться одной из причин повышенных значений титра клостридий в пелоидах исследованных соленых озерах.

Используемый нами норматив разработан и применяется для определения санитарно-микробиологической безопасности всех типов лечебных грязей в целях их применения для аппликаций без дополнительной очистки в бальнеологических целях. Таким образом, вопрос правомерности применения данного норматива для других типов донных отложений (не представленными пелоидами) по минимуму является дискуссионным. Между тем существуют Методические указания по санитарно-микробиологическому исследованию почвы (1976), в которых предложены нормативные значения титра клостридий для почвенного покрова. Очевидно, что почва и донные отложения не идентичны по своим литологическим и физико-химическим свойствам и условиям, однако, донные отложения, особенно относительно небольших по площади водных объектов, а также вблизи от уреза воды/береговой линии, чаще всего так или иначе включают в себя смытые почвы, которые, попадая в водную толщу осаждаются, претерпевая изменения в ходе диагенеза, составляют неотъемлемую часть донных отложений. Учитывая сказанное, на наш взгляд, вполне допустимо применять нормативные значения титра клостридий, предложенные в (Методические указания..., 1976) для донных отложений всех типов.

Согласно критериям (Методические указания..., 1976): если титр клостридий составляет 0,01 и выше – донные отложения относили к категории «чистые», при титре клостридий 0,009–0,0001 – «загрязненные», если титр клостридий 0,00009 и ниже – «сильно загрязненные» донные отложения. Ранее нами было установлено, что численность СРК (как и титра клостридий соответственно) изменяется с глубиной (см. раздел 4.1). Однако, на более чем 85% станций отбора проб максимальная численность СРК приурочена к слою 0–10 см донных отложений. Указанный слой содержит в себе актуальную информацию о донных отложениях, поскольку расчет скорости осадконакопления по (Федоров, 1999; Fedorov et al., 2021a) показывает, что слой 0–10 см мог сформироваться за последние 20–30 лет. Таким образом, наиболее целесообразным представляется оценивать санитарно-микробиологическое состояние донных отложений по титру клостридий в слое 0–10 см (Таблица 20).

Таблица 20 – Оценка санитарно-микробиологического состояния донных отложений (в слое 0–10 см) по титру клостридий

Место отбора проб	Титр клостридий	Оценка ДО	Место отбора проб	Титр клостридий	Оценка ДО
Станция 1. р. Грушевка	0,00001	сильно загрязненные	Станция 19 Таганрогский залив, вблизи с. Круглое	0,00008	сильно загрязненные
Станция 2. пруд- отстойник шахты Южная	0,0002	загрязненные	Станция 20 Таганрогский залив, вблизи х. Павло-Очаково	0,00000003	сильно загрязненные
Станция 3. Артемовское водохранилище	0,00003	сильно загрязненные	Станция 21 Таганрогский залив, вблизи п. Семibalки	0,00000003	сильно загрязненные
Станция 4. пруд- аэратор шахты Аютинская	0,0003	загрязненные	Станция 22 Таганрогский залив, п. Новомаргаритовка	0,00007	сильно загрязненные
Станция 5. р. Аюта	0,0003	загрязненные	Станция 23. р. Мокрая Чубурка	0,00001	сильно загрязненные
Станция 6. р. Глубокая	0,0000003	сильно загрязненные	Станция 24 р. Сухая Чубурка	0,000003	сильно загрязненные
Станция 7. водохранилище на р. Грушевка	0,00003	сильно загрязненные	Станция 25 р. Темерник, г. Ростов-на- Дону	0,000003	сильно загрязненные
Станция 8. р. Кадамовка	0,000002	сильно загрязненные	Станция 26 Озеро Соленое (Медвеженское)	0,1	чистые
Станция 9. ручей в п. Синегорский	0,000002	сильно загрязненные	Станция 27 озеро Птичьё	0,0006	загрязненные
Станция 10 р. Калитва	0,0001	загрязненные	Станция 28 озеро Соленое (Александровское)	0,00006	сильно загрязненные

Продолжение таблицы 20.

Место отбора проб	Титр клостридий	Категория ДО	Место отбора проб	Титр клостридий	Категория ДО
Станция 11. Чембурское озеро	0,0000007	сильно загрязненные	Станция 29. озеро Соленое (Нижнепетровское)	0,00009	сильно загрязненные
Станция 12. Витязевский лиман	0,0001	загрязненные	Станция 30. озеро Соленое (Лушниковское)	0,00002	сильно загрязненные
Станция 13. Кизилташский лиман	0,00007	сильно загрязненные	Станция 31. озеро Баскунчак	0,01	чистые
Станция 14. Бугазский лиман	0,00009	сильно загрязненные	Станция 32 озеро Эльтон	0,03	чистые
Станция 15. озеро Пелёнкино	0,0006	загрязненные	Станция 33 р. Сморогда	0,0001	загрязненные
Станция 16. озеро Большой Тамбукан	0,0001	загрязненные	Станция 34 Ильмень (озеро) Белямин	0,03	чистые
Станция 17. озеро Малый Тамбукан	0,00003	сильно загрязненные	Станция 35. р. Кагальник	0,000006	сильно загрязненные
Станция 18 Таганрогский залив, вблизи п. Береговой	0,0000003	сильно загрязненные			

Так, санитарно-микробиологическое состояние пелоидов по титру клостридий в районе участков отбора проб на озерах Соленое (Медвеженское), Баскунчак, Эльтон и Белямин (станции № 26, 31, 32, 34) соответствует категории чистые (Таблица 20). К загрязненным относятся донные отложения пруда-отстойника шахты Южная и пруда-аэратора шахты Аютинская, а также устья р.Аюта (станции № 2, 4, 5 соответственно), р. Калитва (станция № 10) (Трубник, 2017а, 2017б), Витязевского лимана (станции № 12), соленых озер Пелёнкино и Большой Тамбукан (станции № 15–16), Птичье (станция № 27) и р. Сморогда (станция № 33). Можно констатировать, что донные отложения остальных 22 водных объектов: р. Грушевка (станция № 1), Артемовское водохранилище (станция № 3), р. Глубокая, водохранилище на р. Грушевка, р. Кадамовка, ручей в п. Синегорский (станции № 6–9), Чембурское озеро (станция № 11), Кизилташский и Бугазский лиман (станции № 13–14), озеро Малый Тамбукан (станция № 17), прибрежная зона юго-восточной части Таганрогского залива (станции № 18–22), р. Мокрая Чубурка и Сухая Чубурка (станции № 23–24), р. Темерник (станция № 25), озеро Соленое (Нижнепетровское) и Соленое (Лушниковское) (станции № 29–30) (Трубник и др., 2020), р. Кагальник (станция № 35) характеризуются как сильно загрязненные.

Проведенные нами исследования оценки санитарного-микробиологического состояния донных отложений по титру клостридий на сегодняшний день являются уникальными как с точки зрения масштаба и подбора различных водных объектов, так и по сути самого исследования. В научной литературе статьи, в которых приведены данные по титру клостридий в донных отложениях, единичны. Так, сведения (Мальчуковский и др., 2012) о титре клостридий в пелоидах озер Большой Тамбукан и Соленое (Лушниковское) вполне согласуются с результатами нашего исследования. Существенно отметить, что титр клостридий в пелоидах озера Соленое (Медвеженское), которое расположено относительно далеко от населённых пунктов, объектов инфраструктуры и имеет статус ООПТ, указывает на возможность отсутствия СРК в толще донных отложений, минимально подверженных антропогенному влиянию. Это подтверждает жизнеспособность

титра клостридий как показателя санитарно-микробиологического состояния донных отложений, в том числе лечебных грязей.

Можно констатировать, что все исследованные пелоиды, за исключением пелоидов озера Соленое (Медвеженское), не могут быть рекомендованы для аппликаций в целях грязелечения без предварительной очистки. Фекальное загрязнение по титру клостридий зарегистрировано в донных отложениях 31 из 35 исследованных водных объектов. СРК являются более универсальным индикатором, по сравнению с метаном и сероводородом, поскольку СРК распространены практически повсеместно (см. раздел 1.5) и их распределение сильно в меньшей степени зависит от факторов среды, напрямую не связанных с загрязнением. В связи с полученными результатами возникает необходимость организации более углубленных и расширенных исследований на предмет выявления источников загрязнения и уточнения масштабов антропогенного давления на водные экосистемы Юга России.

5.3 Оценка экологического состояния донных отложений

Учитывая важнейшую роль донных отложений в функционировании водной экосистемы (см. введение), разработка методики оценки экологического состояния донных отложений по ряду генетически связанных между собой биотических и абиотических показателей является важнейшей задачей. Под биотическим мы понимаем показатель, который качественно или количественно характеризует реакцию представителей живых организмов (в нашем случае бактерий) на изменения в водной экосистеме, вызванные антропогенным влиянием. Под абиотическим – физико-химические параметры донных отложений, которые бы могли также отражать изменения в среде, вызванные антропогенным влиянием. Следует отметить, что метан и сероводород, в исследованных донных отложениях имеют биологическое происхождение, однако все же относятся к физико-химическим параметрам, поскольку являются восстановленными газами.

В данном исследовании выбор триады взаимодополняющих индикаторов экологического состояния донных отложений был подробно обоснован в предыдущих разделах диссертационного исследования и пал на такие показатели как метан, сероводород и СРК.

Таблица 21 –Оценка категорий донных отложений в баллах

Категории оценки экологической обстановки по содержанию метана в донных отложениях	Баллы
Благоприятная	0
Удовлетворительная	3
Неблагоприятная	5
Категории оценки экологической обстановки по содержанию сероводорода в донных отложениях	Баллы
Благоприятная	0
Удовлетворительная	3
Неблагоприятная	5
Категории оценки санитарно-микробиологического состояния донных отложений по титру клостридий	Баллы
Чистые	0
Загрязненные	5
Сильно загрязненные	7

На этапе разработки методики оценки экологического состояния донных отложений было необходимо учесть, что на содержание метана и сероводорода в донных отложениях в большей степени могут оказывать влияние факторы, не связанные с загрязнением, чем на численность СРК. Мы считаем логичным учесть это обстоятельство при распределении баллов между категориями оценки

экологической обстановки и санитарно-микробиологического состояния донных отложений соответствующим образом (Таблица 21). На основе суммы баллов по трем показателям, по классификации, представленной в Таблице 22, мы оцениваем экологическое состояние донных отложений. Подчеркнем, что в Таблице 22 применяется одно из рекомендуемых (Коробов, Тутьгин, 2010) количеств категорий оценки экологического состояния донных отложений.

Таблица 22 – Шкала оценки экологического состояния донных отложений водных объектов Юга России

Итоговая сумма баллов по трем показателям (метан, сероводород, СРК)	Экологическое состояние донных отложений
0 – 3	Благополучное
4 – 7	Удовлетворительное
8 – 11	Неблагополучное
12 – 14	Критическое
15 – 17	Бедственное

Разбиение шкалы оценки экологического состояния донных отложений на интервалы было основано на следующих принципах:

- если донные отложения по содержанию метана и сероводорода относятся к категориям «благоприятная», а по титру клостридий – к «загрязненным», то экологическое состояние таких донных отложений не может быть оценено как «благополучное»;

- экологическое состояние донных отложений с максимальными баллами по титру клостридий и по одному из двух других показателей должно быть оценено как «критическое»;

- экологическое состояние донных отложений с максимальными значениями баллов по всем трем показателям должно быть оценено как «бедственное»..

Таблица 23 – Итоговая оценка экологического состояния донных отложений по триаде показателей

Место отбора проб	Санитарно-микробиологическое состояние ДО по титру клостридий	Экологическая обстановка в ДО по содержанию метана	Экологическая обстановка в ДО по содержанию сероводорода	Сумма баллов	Экологическое состояние ДО
Станция 1. р. Грушевка	сильно загрязненные	удовлетворительная	удовлетворительная	13	критическое
Станция 2. пруд-отстойник шахты Южная	загрязненные	благоприятная	неблагоприятная	10	неблагополучное
Станция 3. Артемовское водохранилище	сильно загрязненные	неблагоприятная	удовлетворительная	15	бедственное
Станция 4. пруд-аэратор шахты Аютинская	загрязненные	благоприятная	благоприятная	5	удовлетворительное
Станция 5. р. Аюта	загрязненные	благоприятная	неблагоприятная	10	неблагополучное
Станция 6. р. Глубокая	сильно загрязненные	неблагоприятная	неблагоприятная	17	бедственное
Станция 7. водохранилище на р. Грушевка	сильно загрязненные	благоприятная	неблагоприятная	12	критическое
Станция 8. р. Кадамовка	сильно загрязненные	удовлетворительная	неблагоприятная	15	бедственное
Станция 9. ручей в п. Синегорский	сильно загрязненные	благоприятная	благоприятная	7	удовлетворительное
Станция 10 р. Калитва	загрязненные	удовлетворительная	неблагоприятная	13	критическое
Станция 12. Витязевский лиман	загрязненные	благоприятная	удовлетворительная	8	неблагополучное
Станция 13. Кизилташский лиман	сильно загрязненные	благоприятная	удовлетворительная	10	неблагополучное
Станция 14. Бугазский лиман	сильно загрязненные	благоприятная	удовлетворительная	10	неблагополучное
Станция 18 Таганрогский залив, вблизи п. Береговой	сильно загрязненные	удовлетворительная	удовлетворительная	13	критическое
Станция 19 Таганрогский залив, вблизи с. Круглое	сильно загрязненные	благоприятная	удовлетворительная	10	неблагополучное
Станция 20 Таганрогский залив, вблизи х. Павло-Очаково	сильно загрязненные	благоприятная	благоприятная	7	удовлетворительное

Продолжение таблицы 23.

Место отбора проб	Санитарно-микробиологическое состояние ДО по титру клостридий	Экологическая обстановка в ДО по содержанию метана	Экологическая обстановка в ДО по содержанию сероводорода	Сумма баллов	Экологическое состояние ДО
Станция 21 Таганрогский залив, вблизи п. Семибалки	сильно загрязненные	удовлетворительная	неблагоприятная	15	бедственное
Станция 22 Таганрогский залив, п. Новомаргаритовка	сильно загрязненные	благоприятная	удовлетворительная	10	неблагополучное
Станция 23. р. Мокрая Чубурка	сильно загрязненные	благоприятная	благоприятная	7	удовлетворительное
Станция 24 р. Сухая Чубурка	сильно загрязненные	благоприятная	удовлетворительная	10	неблагополучное
Станция 25. р. Темерник	сильно загрязненные	удовлетворительная	неблагоприятная	15	бедственное
Станция 35. р. Кагальник	сильно загрязненные	удовлетворительная	удовлетворительная	13	критическое

Таким образом, проведенная оценка (Таблица 23) показала, что экологическое состояние донных отложений ни на одной станции отбора проб нельзя охарактеризовать как благополучное. Вместе с тем экологическое состояние донных отложений пруда-аэратора шахты Аютинская (станция № 4), ручья в п. Синегорский (станция № 9), прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива, вблизи х. Павло-Очаково (станция № 20), р. Мокрая Чубурка (станция № 23) оценивается как удовлетворительное. Экологическое состояние донных отложений пруда-отстойника шахты Южная (станция № 2), р. Аюта (станция № 5), донных отложений прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива, вблизи с. Круглое и п. Новомаргаритовка (станции № 19, 22), р. Сухая Чубурка (станции № 24), а также пелоидов Кизилташских лиманов (станции № 12–14) классифицируется как неблагоприятное. Критическое экологическое состояние донных отложений отмечено в р. Грушевка (станция № 1), водохранилища на р. Грушевка (станция № 7), р. Калитва (станция № 10), прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива, вблизи п. Береговой (станции № 18) и р. Кагальник (станция № 35). И, наконец, экологическое состояние донных отложений Артемовского водохранилища, р. Глубокая, р. Кадамовка, р. Темерник и прибрежной зоны юго-восточной части Таганрогского залива, вблизи п. Семибалки (станции № 3, 6, 8, 21, 25) оценивается как бедственное (Рисунок 35, 36, 37).

Полученные результаты оценки экологического состояния донных отложений, в общем и целом, хорошо согласуются с литературными данными других исследователей. Так, результаты исследования воды и донных отложений р. Темерник физико-химическими и биологическими методами фиксируют высокий уровень антропогенного воздействия (Дробашева и др., 2003; Рыжаков, Мартынов, 2021). Оценка качества воды в р. Темерник по степени ее токсичности достигает максимальных значений и характеризуется как «экстремально токсичная (5 класс)» (Бакаева и др., 2020). Согласно исследованиям (Дрововозова, Паненко, 2019; Гордели, Меркулов, 2020) в воде рек Грушевка, Кадамовка и Глубокая зафиксированы многократные превышения ПДК по целому

ряду загрязняющих веществ, а донные отложения рек Грушевка и Кадамовка по результатам биотестирования нативных донных отложений имеют высокие показатели токсичности (Бакаева, Тарадайко, 2019).



Рисунок 35 – Карта-схема оценки экологического состояния донных отложений водных объектов Ростовской области: 1 – р. Грушевка; 2 – пруд-отстойник шахты Южная; 3 – Артемовское водохранилище; 4 – пруд-аэратор шахты Аютинская; 5 – р. Аюта; 6 – р. Глубокая; 7 – Грушевское водохранилище, г. Шахты; 8 – р. Кадамовка; 9 – ручей, в п. Синегорский; 10 – р. Калитва; 25 – р. Темерник, г. Ростов-на-Дону; 35 – р. Кагальник.

Экологическая напряженная ситуация отмечается и на р. Кагальник, воды которой, исходя из комплексной оценки степени их загрязненности, характеризовались низким качеством. Следует также отметить хорошую сходимость результатов оценки экологического состояния пелоидов Кизилташских лиманов с немногочисленными данными других исследователей. Так, по сведениям М.В. Медянкиной и др., (2016) в 2011г. превышения ПДК были зафиксированы в воде Кизилташских лиманов по нескольким загрязняющим веществам, в то время как токсичность воды и донных отложений была отмечена в значительном числе проб. Вместе с тем значимых корреляций токсичности с исследованными загрязняющими веществами не обнаружено.

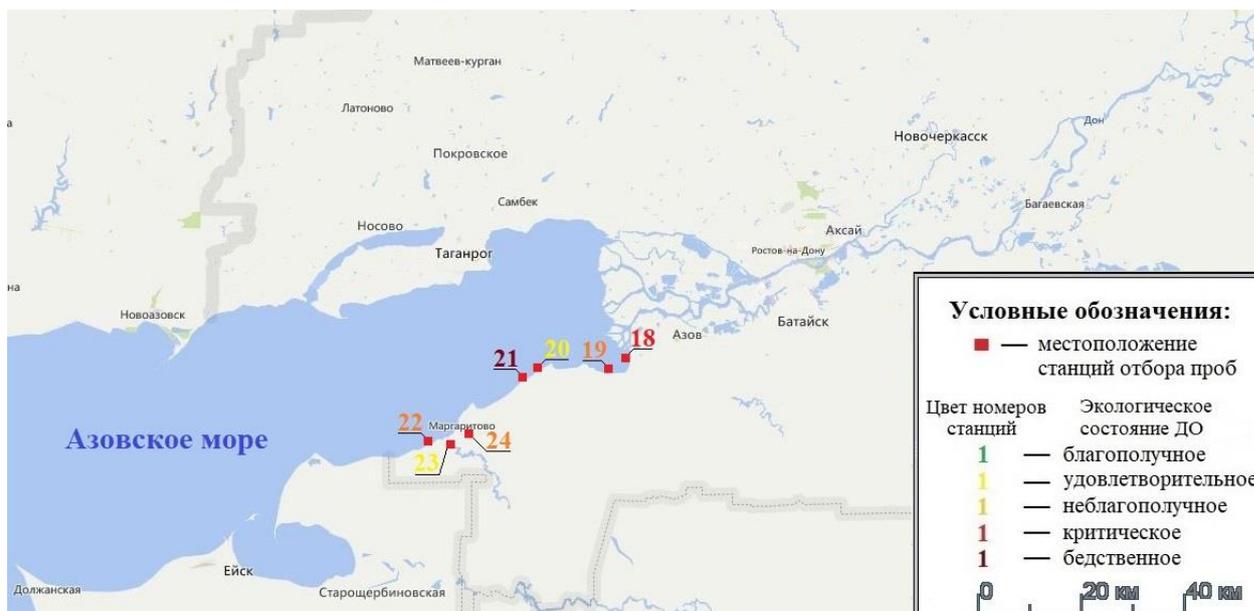


Рисунок 36 – Карта-схема оценки экологического состояния донных отложений малых рек и юго-восточной части Таганрогского залива Азовского моря: 18–22 – прибрежная зона юго-восточной части Таганрогского залива, вблизи: 18 – п. Береговой, 19 – с. Круглое, 20 – х. Павло-Очаково, 21 – п. Семибалки, 22 – п. Новомаргаритовка; 23 – р. Мокрая Чубурка; 24 – р. Сухая Чубурка.

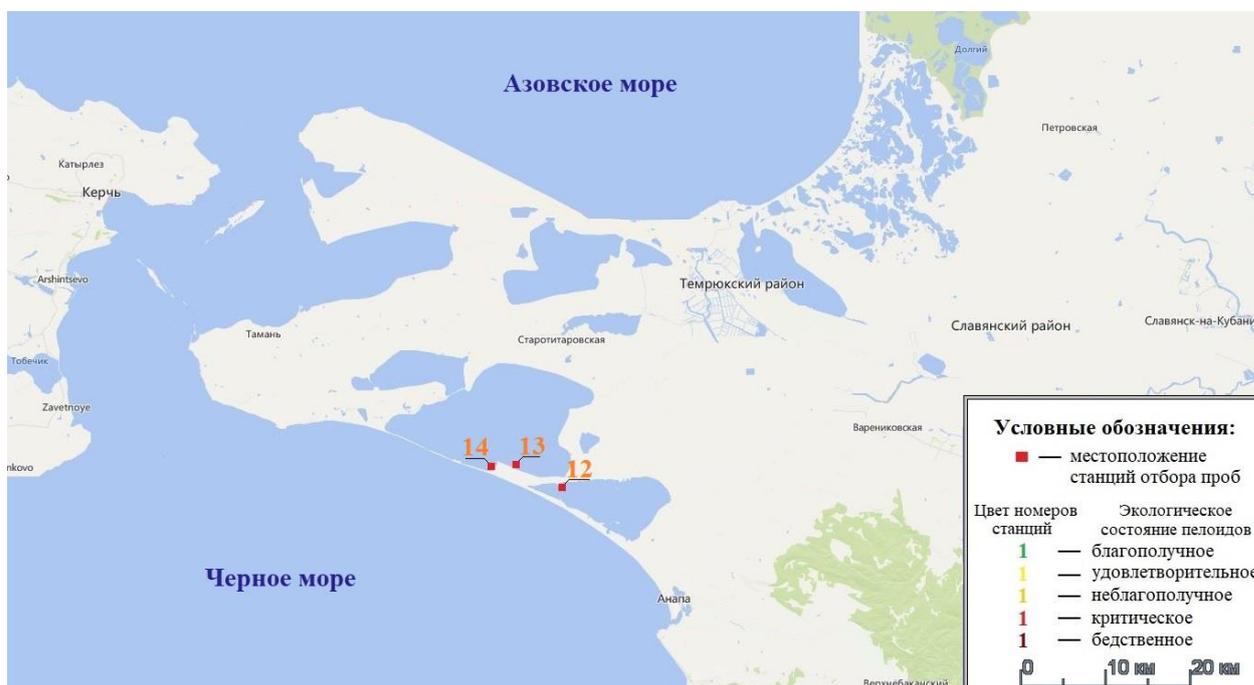


Рисунок 37 – Карта-схема оценки экологического состояния пелоидов Кизилташских лиманов: 12 – Витязевский лиман; 13 – Кизилташский лиман; 14 – Бугазский лиман.

Согласно (Гарькуша и др., 2020а) Кизилташские лиманы испытывают средний и низкий уровень антропогенной нагрузки, что вполне коррелирует с

результатами нашей оценки. Многолетними исследованиями установлено, что Таганрогский залив относится к наиболее загрязненному участку Азовского моря, донные отложения которого в значительной степени обогащены органическими веществами и загрязнены ТМ, нефтепродуктами и пестицидами (см. например Клёнкин и др., 2007б; Михайленко и др., 2018; Доценко и др., 2015). Что же касается оценки экологического состояния пелоидов, то по предложенной методике производить ее не рекомендуется, поскольку, во-первых, повышенные содержания сероводорода в пелоидах чаще всего обусловлены не загрязнением, а специфическими особенностями их газового режима, а, во-вторых, в минерализованных сульфидных озерах практически не обитают гидробионты, за исключением нескольких видов, среди которых можно выделить рачков *Artemia salina*, поэтому рассматривать повышенные содержания сероводорода в пелоидах в качестве агента возникновения заморных явлений не имеет смысла. Между тем с точки зрения бальнеологии повышенные содержания сероводорода в пелоидах являются важным природным терапевтическим компонентом наряду с различными солями, витаминами, ферментами, гормонами и другими веществами (Бахман и др., 1965; Федоров, 2017; Fedorov et al., 2018a). По утверждению (Старокожко, Школьный, 2016) иловые сульфидные грязи обладают более высокой биологической активностью по сравнению с другими пелоидами именно благодаря наличию в них сероводорода.

Таким образом, мы предлагаем шкалу оценки экологического состояния пелоидов (Таблица 24) по двум показателям – содержание метана и численность СРК. Разбиение шкалы оценки экологического состояния пелоидов на интервалы было произведено на основе принципов, схожих с теми, что и в случае со шкалой, представленной в Таблице 22:

- если пелоиды по содержанию метана относятся к категории «благоприятная», а по титру клостридий – «загрязненные», то экологическое состояние таких пелоидов не может быть оценено как «благополучное»;

- если пелоиды по содержанию метана относятся к категории «удовлетворительная», а по титру клостридий относятся к категории «чистые», то

экологическое состояние таких пелоидов должно быть оценено как «удовлетворительное»;

- если пелоиды по содержанию метана относятся к категории «удовлетворительная», а по титру клостридий относятся к категории «загрязненные», то экологическое состояние таких пелоидов должно быть оценено как «неблагополучное»;

- экологическое состояние пелоидов с максимальными баллами по титру клостридий/содержанию метана и средними баллами по титру клостридий/содержанию метана должно быть оценено как «критическое»;

- экологическое состояние донных отложений с максимальными значениями баллов по двум показателям должно быть оценено как «бедственное».

Таблица 24 – Шкала оценки экологического состояния пелоидов водных объектов Юга России

Итоговая сумма баллов по двум показателям (метан, СРК)	Экологическое состояние пелоидов
0–2	благополучное
3–5	удовлетворительное
6–8	неблагополучное
9–11	критическое
12	бедственное

Согласно результатам оценки (Таблица 25), экологическое состояние пелоидов озера Баскунчак (станция № 31) характеризуется как **благополучное**. Экологическое состояние пелоидов озера Большой Тамбукан (станция № 16), озера Соленое (Медвеженское) (станция № 26), озера Птичьё (станция № 27), озера Эльтон (станция № 32), р. Сморогда (станция № 33) и ильменя Беямин (станция № 34) оценивается как **удовлетворительное**.

Таблица 25 – Оценка экологического состояния пелоидов по двум показателям – СРК и метан

Место отбора проб	Санитарно-микробиологическое состояние пелоидов по титру клостридий	Экологическая обстановка по содержанию метана в пелоидах	Сумма баллов	Экологическое состояние пелоидов
Станция 11. Чембурское озеро	сильно загрязненные	неблагоприятная	12	бедственное
Станция 15. озеро Пелёнкино	загрязненные	удовлетворительная	8	неблагополучное
Станция 16. озеро Большой Тамбукан	загрязненные	благоприятная	5	удовлетворительное
Станция 17. озеро Малый Тамбукан	сильно загрязненные	благоприятная	7	неблагополучное
Станция 26. озеро Соленое (Медвеженское)	чистые	удовлетворительная	3	удовлетворительное
Станция 27. озеро Птичьё	загрязненные	благоприятная	5	удовлетворительное
Станция 28. озеро Соленое (Александровское)	сильно загрязненные	удовлетворительная	10	критическое
Станция 29. озеро Соленое (Нижнепетровское)	сильно загрязненные	неблагоприятная	12	бедственное
Станция 30. озеро Соленое (Лушниковское)	сильно загрязненные	удовлетворительная	10	критическое
Станция 31. озеро Баскунчак	чистые	благоприятная	0	благополучное
Станция 32. озеро Эльтон	чистые	удовлетворительная	3	удовлетворительное
Станция 33 р. Сморогда	загрязненные	благоприятная	5	удовлетворительное
Станция 34. ильмень (озеро) Белямин	чистые	удовлетворительная	3	удовлетворительное

Неблагополучное экологическое состояние сложилось в пелоидах озера Пелёнкино (станция № 15) и озера Малый Тамбукан (станция № 17). Экологическое состояние пелоидов озера Соленое (Александровское) (станция № 28) и озера Соленое (Лушниковское) (станция № 30) характеризуется как **критическое**. Экологическое состояние пелоидов озера Чембурское (станция № 11) и озера Соленое (Нижнепетровское) (станция № 17) оценивается как **бедственное** (Рисунок 38).

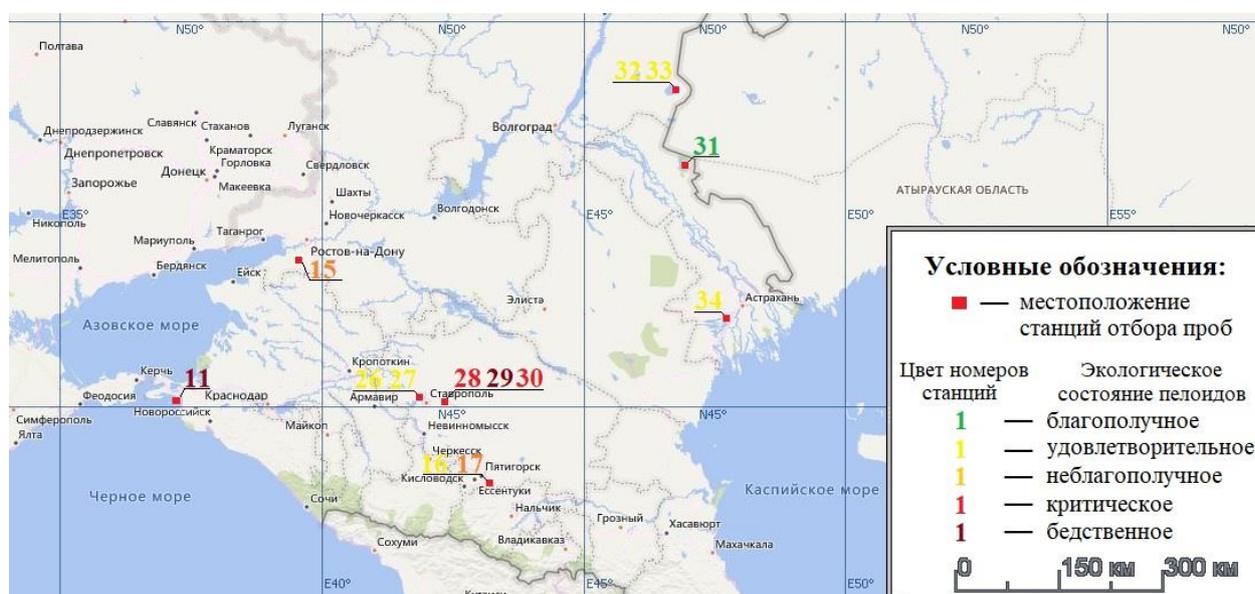


Рисунок 38 – Карта-схема оценки экологического состояния пелоидов водных объектов Юга России: 11 – оз. Чембурское, г. Анапа; 15 – оз. Пелёнкино; 16 – оз. Большой Тамбукан; 17 – оз. Малый Тамбукан; 26 – оз. Соленое (Медвеженское); 27 – оз. Птичьё; 28 – оз. Соленое (Александровский район); 29 – оз. Соленое (Нижнепетровское); 30 – оз. Лушниковское (Соленое); 31 – оз. Баскунчак; 32 – оз. Эльтон; 33 – р. Сморогда; 34 – ильмень Беямин.

Подобные оценки, сведения о состоянии пелоидов в научной литературе довольно редки. Согласно (Гарькуша и др., 2020а) уровень антропогенной нагрузки на Чембурское озеро оценивается как очень высокий, что вполне коррелирует с результатами нашей оценки. Озера Большой Тамбукан и Малый Тамбукан также испытывают антропогенную нагрузку. «Вместе с водой и твердым стоком в озера поступают все виды загрязняющих веществ, для которых покровная вода озера и его грязевая залежь представляют собой конечный пункт движения» (Бондарева,

Деркачева, 2017). Уровень антропогенной нагрузки на озера неодинаковый и оценивается как низкий и средний соответственно (Гарькуша и др., 2020а). Это подтверждают результаты оценки экологического состояния пелоидов (Таблица 25), как и в случае с озером Пеленкино, который имеет высокий уровень антропогенной нагрузки (Гарькуша и др., 2020а). По сведениям (Мишечкин, Голубничая, 2018) озеро Пеленкино в сезон посещают до 2000 человек. Не менее популярным местом отдыха и лечения является озеро Соленое (Лушниковское), пелоиды которого согласно данным Таблицы 35 и (Гарькуша и др., 2020б) испытывают высокий уровень антропогенной нагрузки.

Выводы

Проведенная оценка экологического состояния донных отложений и пелоидов показывает, что большинство донных отложений, в том числе представленными пелоидами, испытывают антропогенную нагрузку различной степени. Сопоставление литературных данных с результатами оценки экологического состояния донных отложений и пелоидов показало хорошую сходимость, что является подтверждением состоятельности предложенных методик. Таким образом, применение триады химико-микробиологических показателей: СРК, метан и сероводород представляется научно обоснованным и позволяет получить комплексную информацию об экологическом состоянии донных отложений. Для оценки экологического состояния пелоидов следует ограничиться применением двух показателей – СРК и метан. В связи с полученными результатами возникает необходимость выявления источников антропогенного воздействия на Артемовское водохранилище, р. Глубокая, р. Кадамовка, р. Темерник, а также на озера Чембурское и Соленое (Нижнепетровское).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Несмотря на различный генезис, период формирования, гидрологический и гидрохимический режим исследуемых водных объектов, в числе которых реки, озера, ручьи, залив, пруд-отстойник и пруд-аэратор шахт и др. общей особенностью литологического состава донных отложений является присутствие ила черного цвета различной мощности и размерности.

2. Для донных отложений характерны следующие кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия среды: значения рН изменялись от слабокислых до слабощелочных и щелочных с преобладанием слабощелочных, а в донных отложениях подавляющего большинства водных объектов преобладала восстановительная обстановка. Отмечен тренд повышения значений рН в донных отложениях с увеличением процентного содержания песчаного и мелкого ракушечного материала. Обнаружена тенденция снижения значений Eh в ряду: илистый песок → смешанные песчано-иловые отложения → темно-серые и черные илы. В исследованных донных отложениях наблюдается асинхронное изменение значений водородного показателя и окислительно-восстановительного потенциала с глубиной.

3. Установлено, что самые высокие средние значения содержания метана и сероводорода приурочены к донным отложениям малых рек и искусственных водоемов Ростовской области (станции № 1–10, 25, 35). При этом содержание восстановленных газов по направлению к более глубоким слоям донных отложений может как увеличиваться, так и уменьшаться.

4. Обнаружена тенденция увеличения численности СРК в донных отложениях, в том числе пелоидов, в ряду следующих групп водных объектов: Кизилташские лиманы и соленые озера → малые реки и искусственные водоемы Ростовской области → прибрежная зона юго-восточной части Таганрогского залива. Особенности распределения СРК в толще донных отложений можно охарактеризовать следующим образом: максимальная численность СРК более чем на 85% станций отбора проб приурочена к слою 0–10 см донных отложений, в то время как минимальные значения численности СРК характерны для более

глубоких слоев донных отложений, что позволяет говорить о тренде уменьшения численности СРК по направлению к более глубоким слоям донных отложений.

5. Установлены связи между ростом численности СРК и увеличением содержания суммарного сероводорода и метана в донных отложениях водных объектов Юга России, что является косвенным свидетельством участия СРК в образовании метана и сероводорода в донных отложениях водных объектов. В ходе лабораторного эксперимента доказано, что СРК, наряду с бактериями-метаногенами и сульфатредукторами, могут принимать непосредственное участие в образовании метана и сероводорода в донных отложениях водных объектов, находящихся под мощным антропогенным воздействием.

6. Разработанная на основе оригинальных данных шкала оценки экологической обстановки в донных отложениях по содержанию в них (слой 0–5 см) сероводорода может быть применена для донных отложений водных объектов Юга России, не имеющих бальнеологического назначения. Метан и сероводород являются взаимодополняющими показателями, совместное применение которых позволяет получить более полную и объективную информацию об экологической обстановке в донных отложениях.

7. Фекальное загрязнение по титру клостридий зарегистрировано в донных отложениях 31 из 35 исследованных водных объектов. Исследованные пелоиды, за исключением озера Соленое (Медвеженское), не могут быть рекомендованы для использования в лечебных целях без предварительной очистки.

8. Результаты оценки экологического состояния донных отложений, в том числе пелоидов, указывают на антропогенное воздействие хозяйственно-бытовых и сточных вод на большинство исследованных водных объектов Юга России.

9. Совместное применение химико-биологических показателей: СРК, метан и сероводород представляется научно обоснованным и позволяет оценить экологическое состояние донных отложений, которые не представлены пелоидами. Для оценки экологического состояния пелоидов следует ограничиться применением двух показателей – СРК и метан.

10. Разработанные карта-схемы экологического состояния донных отложений и пелоидов водных объектов Юга России с использованием сведений по содержанию восстановленных газов и численности сульфитредуцирующих клостридий демонстрируют масштаб антропогенного воздействия на водные объекты Юга России.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

CH₄ – метан

C_{орг} – органический углерод

H₂S – сероводород

АзНИИРХ – Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства

ДО – донные отложения

ЗВ – загрязняющие вещества

ИВП РАН – Институт водных проблем Российской академии наук

ИМГРЭ – Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов

КОЕ – колониеобразующие единицы

оз. – озеро

п. – поселок

ПДК – предельно-допустимая концентрация загрязняющих веществ

р. – река

Росгидромет – Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

РФ – Российская Федерация

с. – село

СРК – сульфитредуцирующие клостридии

ТМ – тяжелые металлы

х. – хутор

ЮФУ – Южный федеральный университет

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аксенова М. В., Рыбина Г. Е. Оценка токсичности донных отложений озер, расположенных на территории ХМАО-Югра // Актуальные вопросы науки и хозяйства: новые вызовы и решения. – Сборник материалов LI Международной студенческой научно-практической конференции. – 2017. – С. 179-182.

Андреев Ю. А., Тамбиева Н. С. Химический состав лечебной грязи озера Пелёнкино "вчера" и сегодня (из истории гидрохимического института) // Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод : Материалы научной конференции с международным участием. – Ростов-на-Дону: Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды ФГБУ «Гидрохимический институт», 2015. – С. 1-5.

Бакаева Е. Н., Никаноров А. М., Игнатова Н. А. Место биотестовых исследований донных отложений в мониторинге водных объектов // Вестник Южного научного центра РАН. – 2009. – Т. 5. – № 2. – С. 84-93.

Бакаева Е. Н., Тарадайко М. Н. Токсичность донных отложений малых рек бассейна реки Тузлов по набору биотестов // Успехи современного естествознания. – 2019. – № 4. – С. 31-36.

Бакаева Е. Н., Тарадайко М. Н., Игнатова Н. А., Запорожцева А. Ю. Динамика качества воды реки Темерник с учетом степеней токсичности по набору биотестов // Водные биоресурсы и среда обитания. – 2020. – Т. 3. – № 3. – С. 25–35.

Бахман В. И. Методика анализа лечебных грязей (пелоидов) / К. А. Овсянникова, А. Д. Вадковская ; Под ред. Г. А. Невраева ; Центр. ин-т курортологии и физиотерапии. – Москва. – 1965. – 142 с.

Бондарева Г. Л., Деркачева М. Г. Условия формирования, современное состояние и мероприятия по сохранению месторождения лечебной грязи озера Большой тамбукан // Разведка и охрана недр. – 2017. – № 1. – С. 51-56.

Борисов Л.Б. Медицинская микробиология, вирусология, иммунология: Учебник. – 4-е изд. – Москва: Медицинское информационное агентство, 2005. – 736 с.

Брюханов Л. А., Тауэр Р. К., Нетрусов А. И. Каталалаза и супероксиддисмутаза в клетках строго анаэробных микроорганизмов // Микробиология, 2002. – Т.71. – №3. – С.330-335.

Буфетова М. В. Анализ изменения коэффициента донной аккумуляции тяжелых металлов от их концентрации в воде Азовского моря // Учёные записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. География. Геология. – 2020. – Т.6 (72). – № 2. – С. 191–204.

Васильков Г. В. Болезни рыб. Справочник / [Г. В. Васильков, Л. И. Грищенко, В. Г. Енгашев и др.] ; Под ред. В. С. Осетрова. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Агропромиздат, 1989. – 288 с.

Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 555-571.

Водно–болотные угодья России. Том 3. Водно–болотные угодья, внесенные в Перспективный список Рамсарской конвенции ; Под ред. В. Г. Кривенко, А. Л. Мищенко, В. Ю. Ильяшенко, И. Е. Каменнова, В. А. Орлов, В. Е. Флинт, Л. Б. Холопова, В. Б. Петрунин, В. М. Монетов, И. Е. Каменнова, М. М. Колышев. – Москва : Wetlands International Global Series No. 3, 2000. – 490 с.

Гарькуша Д. Н., Трубник Р. Г., Дмитрик Л. Ю. Влияние почв на формирование концентраций метана в водных экосистемах (на примере европейской части России) // Материалы Междунар. научно-практ. конф., посвященной 85-летию со дня рождения В. С. Ревякина «Географические исследования Сибири и Алтае-Саянского трансграничного региона» (26 марта 2021 г., Институт географии АлтГУ, г. Барнаул). – Барнаул : Алт. ун-т, 2021. – С. 169-180.

Гарькуша Д. Н., Фёдоров Ю. А. Влияние подводных выбросов грязевых вулканов Керченско-таманского региона на концентрации и потоки метана в Азовском море / Устойчивое развитие горных территорий Кавказа. Коллективная монография. Том I ; Под. ред. И. А. Керимов, В. А. Снытко, В. А. Широкова. – Москва : ИИЕТ РАН, 2018. – 6-11 с.

Гарькуша Д. Н., Федоров Ю. А. Метан в устьевой области реки Дон. Ростов н/Д. – Москва : Ростиздат, 2010. – 181 с.

Гарькуша Д. Н., Федоров Ю. А. Факторы формирования концентраций метана в водных экосистемах. Монография ; Южный федеральный университет. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Южный федеральный университет. – 2021. 366 с.

Гарькуша Д. Н., Фёдоров Ю. А. Формирование уровня содержания метана в условиях мощного загрязнения водных экосистем кадмием (на примере модельных экспериментов) // Гидробиологический журнал. – 2014. – Т.50. – №3 (297). – С. 108–120.

Гарькуша Д. Н., Фёдоров Ю. А. Метан и сероводород в донных отложениях водохранилищ и прудов бассейна Азовского моря // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2022. – № 3. – С. 45-61.

Гарькуша Д. Н., Фёдоров Ю. А., Крамаренко В. А. Оценка уровня антропогенной нагрузки на грязевые озера юга Европейской территории России // География: развитие науки и образования. Коллективная монография по материалам ежегодной международной научно-практической конференции. – 2020а. – С. 31-36.

Гарькуша Д. Н., Фёдоров Ю. А., Крамаренко В. А. Морфометрия и морфология грязевых озёр Краснодарского и Ставропольского краёв России антропогенная нагрузка на них // Астраханский вестник экологического образования. – 2020б. – №2 (56). – С. 116-128.

Гарькуша Д. Н., Федоров Ю. А., Талпа Б. В., Трубник Р. Г. Эколого-гидрохимическая характеристика высокоминерализованных озёр Астраханской и Волгоградской областей по результатам экспедиционных исследований 2019 г // Современные проблемы географии. Межвузовский сборник научных трудов. – Астрахань. – 2019. – С. 6-31.

Гарькуша Д. Н., Фёдоров Ю. А., Тамбиева Н. С. Метан как индикатор условий раннего диагенеза и экологического состояния водных экосистем //

Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. – 2013. – № 6 (178). – С. 78-82.

Гарькуша Д. Н., Федоров Ю. А., Трубник Р. Г., Доценко Н. В. Метан и сероводород в донных отложениях лиманов Азово-Черноморского бассейна // Антропогенная трансформация природной среды. – 2022. – Т. 8. – № 1. – С. 6-20.

Гордели Т.Н., Меркулов Е.А. Критическое состояние малых рек Ростовской области на примере реки Глубокая // Мелиорация и водное хозяйство: Материалы Всероссийской научно-практической конференции (Шумаковские чтения), посвящённой 95-летию со дня рождения профессора В.С. Лапшенкова. – 2020. – С. 220-224.

ГОСТ 10444.9-88 Продукты пищевые. Метод определения *Clostridium perfringens* = Food products. Method of determination of *Clostridium perfringens* : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 25 августа 1988 г. № 3020 : дата введения 1990-01-01 / разработан издательством стандартов. – Москва : Стандартиформ, 1988. – 7 с.

ГОСТ 29185-2014 (ISO 15213:2003) Микробиология пищевых продуктов и кормов для животных. Методы выявления и подсчета сульфитредуцирующих бактерий, растущих в анаэробных условиях = Microbiology of food and animal feeding stuffs. Methods for detection and enumeration of sulfite-reducing bacteria growing under anaerobic conditions : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 23 сентября 2014 г. № 1174-ст : дата введения 2016-01-01 / разработан Государственным научным учреждением «Всероссийский научно-исследовательский институт консервной и овощесушильной промышленности» Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИИКОП Россельхозакадемии). – Москва : Стандартиформ, 2016. – 12 с.

Даувальтер В. А. Геоэкология донных отложений озер / В. А. Даувальтер ; Федеральное агентство по рыболовству, Федеральное гос. бюджетное

образовательное учреждение высш. проф. образования «Мурманский гос. технический ун-т». – Мурманск : МГТУ, 2012. – 242 с. ; 21 см.

Даувальтер В. А. Исследование физического и химического состава донных отложений при оценке экологического состояния водоемов: учеб. пособие по дисциплине «Геохимия окружающей среды» / В. А. Даувальтер ; Федеральное агентство по рыболовству, Федеральное гос. бюджетное образовательное учреждение высш. проф. образования «Мурманский гос. технический ун-т». – Мурманск : МГТУ, 2003. – 84 с. ; 21 см.

Дмитрик Л. Ю., Трубник Р. Г., Афанасьев К. А., Гарькуша Д. Н., Федоров Ю. А. Экспедиционные исследования малых рек и водоемов Восточного Донбасса в 2014-2015 годах // Сборник трудов VII Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы. Взгляд в будущее» ; Южный федеральный университет. – Ростов-на-Дону. – 2015. – С. 137-139.

Дмитрик Л. Ю., Трубник Р. Г., Ярославцев В. М., Стародубцев А. Ф. Экспедиционные исследования донных отложений и воды озера Пилёнкино и ближайших водоемов // Сборник трудов VIII Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы. Взгляд в будущее» (БП и СОТ «Витязь» - БП и СОТ «Лиманчик», 8-11 сентября 2017 г.) ; Южный федеральный университет ; под ред. Ю. А. Федорова. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Южный федеральный университет. – 2017. – С. 149-153. – ISBN 978-5-9275-2470-9.

Доценко И. В. Оценка осаждения тяжелых металлов черноморской мидией (*Mytilus galloprovincialis lam.*) в морских акваториях // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата географических наук / Ростовский государственный университет. – Ростов-на-Дону. – 2005.

Доценко И. В., Федоров Ю. А. Оценка осаждения тяжелых металлов мидией (*Mytilus galloprovincialis Lam.*) в морских экосистемах (на примере Азовского и Черного морей). – Ростов-на-Дону-Москва: Бюро пропаганды Ростовской писательской организации. – 2012. – С. 221.

Доценко И. В., Федоров Ю. А., Михайленко А. В. О связи содержания ртути и органического вещества в донных отложениях по профилю «река Дон – Азовское море» // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2015. – №3. – С. 96–102.

Дробашева Т. И., Кленкин А. А., Пелипенко Л. В., Редрикова О. Д., Каструбина Г. И. Мониторинг загрязнений рек Темерник и Дон в пределах Ростова-на-Дону // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. – 2003. – № 1 (121). – С. 85-87.

Дрововозова Т. И., Паненко Н. Н. Экологическое состояние малых рек Ростовской области // Экология и водное хозяйство. – 2019. – №1. – С. 1–17.

Зинурова Е. Е. Синтез внеклеточных углеводов бактериями рода *Clostridium* и рода *Desulfovibrio*: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Казань. – 2003. – С. 25.

Инешина Е. Г., Гомбоева С. В. Методические указания к лабораторному практикуму по курсам «Санитарная микробиология», «Санитарно-микробиологический контроль на производстве», КПВ «Микробиология» для студентов специальностей 240901, 280201, 260100, 260301, 260303, 260201, 260202, 260504, 260501, 080401, 200503. – Улан-Удэ : ВСГТУ, 2006. – С. 90.

Кашинский П., Лисицын К. Пилёнкино озеро и его обслуживающие Азовскую грязелечебницу материалы // Гидрохимические материалы. – 1928. – Т. IV. – Вып. 1. – С. 10-32.

Клёнкин А. А., Кораблина И. В., Корпакова И. Г. Характеристика современного уровня загрязнения воды и донных отложений Азовского моря тяжелыми металлами // Экология и промышленность России. – 2007а. – № 5. – С. 30-33.

Клёнкин А. А., Корпакова И. Г., Павленко И. Ф., Темердашев З. А. Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение // Краснодар: Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства. – 2007б. – С. 324.

Клёнова М. В. Геология моря : Учебное пособие для георг. фак. ун-тов и пед. ин-тов. – Москва : Учпедгиз, 1948. – 495 с. ; 27 см.

Коробов В. Б., Тутьгин А. Г. Классификационные методы решения эколого-экономических задач : монография. – Архангельск: Поморский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 2010. – 310 с.

Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия. – Москва : Минприроды РФ, 1992. – 58 с.

Лакин Г. Ф. Биометрия. Учебное пособие для биол. спец. вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва : Высшая школа, 1990. – 352 с.

Леин А. Ю., Иванов М. В. Биогеохимический цикл метана в океане ; Под ред. А. П. Лисицын. – Москва : Наука, 2009. – 576 с.

Литовский В. В. Гравиогеография соленых озер Урала и сопредельных территорий: III. Особенности геохимии и генезиса // Географический вестник. – 2018. – 4(47). – С. 11-20.

Мальчуковский Л. Б., Старокошко Л. Е., Гайдамака И. И., Чипизубов А. И. Сравнительная характеристика иловой сульфидной грязи озёр Большой Тамбукан и «Солёное» Лушниковского месторождения // Курортная медицина. – 2012. – № 1. – С. 14-21.

Медянкина М. В., Самойлова Т. А., Дмитриева Е. С., Сергеева О. В., Храмцова А. М., Кузьмина К. А., Каширин А. В., Рудакова Н. А. Комплексная оценка экологического состояния Кизилташских лиманов в 2011 году // Вопросы рыболовства, 2016. – Т.17. – №2. – С. 165–181.

Методические указания по санитарно-микробиологическому исследованию почвы : [утверждены Минздравом СССР 04.08.1976 № 1446-76 ; с изм. от 07.02.1999]. – Москва : Типография Министерства здравоохранения СССР, 1981. – 15 с.

Михайленко А. В. Тяжелые металлы в компонентах ландшафта Азовского моря / А. В. Михайленко, Ю. А. Федоров, И. В. Доценко ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Южный федеральный университет. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Южный федеральный университет, 2018. – 214 с.

Мишечкин Г. В., Голубничая С. Н. Санаторно-курортная деятельность в Северо-Восточном Приазовье // Современные проблемы сервиса и туризма. – 2018. – №2. – С.129-139.

Морозова М. А., Федоров Ю. А. Роль сульфитредуцирующих клостридий в патологии у рыб // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. – 2015. – № 1 (185). – С. 60-66.

МУК 143-9/316-17 Методические указания по санитарно-микробиологическому анализу лечебных грязей : [утверждены Главным государственным санитарным врачом СССР 11.09.1989 № 143-9/316-17]. – Москва : Типография Министерства здравоохранения СССР, 1981.

Мязина Н. Г. Ресурсы озер Прикаспийской впадины и ее обрамления // Вестник ОГУ. – 2013. – № 9 (158). – С. 115–118.

Нетрусов А. И., Котова И. Б. Общая микробиология: уч. для студ. ВУЗов. – Москва : Академия, 2007. – 288 с.

Никаноров А. М. Гидрохимия : Учебник. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб : Гидрометеиздат, 2001. – 444 с

Никаноров А. М., Страдомская А. Г. Хроническое загрязнение пресноводных объектов по данным о накоплении пестицидов, нефтепродуктов и других токсичных веществ в донных отложениях // Водные ресурсы. – 2007. – Т.34. – № 3. – С. 337-344.

Полева А. О., Шкундина Ф. Б. Использование показателей микрофитобентоса для оценки экологического состояния донных отложений Павловского водохранилища // Вода: химия и экология. – 2011. – № 8. – С. 42-47.

Постановление правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры от 10 ноября 2004 года № 441-п. «Об утверждении регионального норматива "Предельно допустимый уровень содержания нефти и нефтепродуктов в донных отложениях поверхностных водных объектов на территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры"» : [утвержден Правительством Ханты-Мансийского автономного округа – Югры]. – Ханты-Мансийский автономный округ – Югра. – 2004.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы : ГН 2.1.5.1315-03 : официальное издание : утверждены Главным государственным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации : введены в действие 27.04.03. – Москва : Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2003. – 154 с.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы : ГН 2.1.7.2041-06 : официальное издание : утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко : введены в действие 19.01.06. – Москва : Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. – 15 с.

Приказ министерства природных ресурсов и экологии РФ от 8 октября 2014 года № 432 «Об утверждении Методических указаний по осуществлению государственного мониторинга водных объектов в части наблюдений за состоянием дна, берегов, состоянием и режимом использования водоохраных зон и изменениями морфометрических особенностей водных объектов или их частей» : [утвержден Министерством природных ресурсов и экологии Российской Федерации]. – Москва. – 2014. – 16 с.

РД 52.24.620-2000. Методические указания. Охрана природы. Гидросфера. Организация и функционирование подсистемы мониторинга антропогенного эвтрофирования пресноводных экосистем : утвержден и введен в действие 22 ноября 2000 г. / разработан Гидрохимическим институтом Федеральной службы России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. – Санкт-Петербург : Гидрометеоиздат, 2000. – 40 с.

РД 52.24.525-2011. Массовая доля сульфидной серы в донных отложениях. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с N,N-диметил-п-фенилендиамином. – Росгидромет. ГУ «Гидрохимический институт» : утвержден и

введен в действие Заместителем Руководителя Росгидромета : введен впервые : дата введения 2011-04-09 / разработан Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ). – Ростов-на-Дону. – 2011. – С. 26.

РД 52.24.450-2010. Массовая концентрация сероводорода и сульфидов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с N,N-диметил-п-фенилендиамином : утвержден и введен в действие Заместителем Руководителя Росгидромета : введен впервые : дата введения 2010-18-01 / разработан Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ). – Ростов-на-Дону. – 2010. – С. 41.

РД 52.24.511-2013. Массовая доля метана в донных отложениях. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара : утвержден и введен в действие Заместителем Руководителя Росгидромета : введен впервые : дата введения 2013-05-07 / разработан федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»). – Ростов-на-Дону. – 2013. – С. 19.

РД 52.24.609-2013. Организация и проведение наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях водных объектов / Мин-во природных ресурсов и экологии РФ. – Росгидромет. – Ростов-на-Дону. – 2013.

Руководство по медицинской микробиологии. Общая и санитарная микробиология ; Под ред. А. С Лабинской., Е. Г Волиной. – Москва. – 2008. – С. 1080.

Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов. – Москва : РЭФИА, НИА–Природа, 2002. – 118 с.

Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1. – Ростов-на-Дону. – 2009. – С. 1045.

Рыжаков А. Н., Мартынов Д. В. Оценка степени загрязнения донных отложений малых рек Ростовской области // Экология и водное хозяйство. – 2021. – Т.3. – № 2. – С. 29–39.

Саенко Г. Н. Металлы и галогены в морских организмах. – Москва : Наука, 1992. – 200 с.

Сает Ю. Е. Антропогенные геохимические аномалии (особенности, методика изучения и экологическое значение): Автореф. дис.... д-ра геол.-мин. наук. – Москва : ИМГРЭ, 1982. – 53 с.

Сазыкина М. А., Сазыкин И. С., Костина Н. В., Хмелевцова Л. Е., Трубник Р. Г., Сазыкина М. И. Исследование экотоксикологических параметров сточных вод г. Ростова-на-Дону и г. Мюнхена // Вода: химия и экология. – 2014. – № 1. – С. 3-10.

Селифонова Ж. П., Часовников В. К. Зообентос портовых акваторий северо-восточного шельфа Черного моря и его связь с загрязнением донных осадков // Вода: химия и экология. – 2013. – № 1. – С. 79–86.

Семенова И. Н., Кужина Г. Ш., Серегина Ю. Ю., Ягафарова Г. А., Зулкарнаев А. Б., Мусин Х. Г. Использование растительных тест-систем для оценки токсичности донных отложений // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2015. – № 10 (185). – С. 232-235.

Соколов М. С., Соколов Д. М. Санитарно-бактериологическая оценка почвы и органических удобрений // Агрехимия. – 2014. – № 5. – С.3-19.

Сорокин Ю. И., Закусина О. Ю. Кислотно-растворимые сульфиды в верхнем слое донных осадков северо-восточного шельфа Черного моря: связь с загрязнением и экологические последствия // Океанология. – 2008. – Т.48. – №2. – С 224-231.

Старокошко Л. Е., Школьный В. Н. Сравнительная характеристика физико-химического состава и санитарно-микробиологического состояния иловых сульфидных грязей материкового и морского происхождения // Курортная медицина. – 2016. – № 1. – С. 22-26.

Стойнов Т. Ф. Анапа – уникальный курорт России // Курорт Анапа – актуальные проблемы развития: Материалы научно-курортного совета за 1993–1994 гг. – Анапа. – 1995. – В. 2. – С. 11–18.

Сухоруков В. В., Трубник Р. Г., Федоров Ю. А. Аналитический обзор: эмиссия и поглощение метана почвами // Экологические проблемы. Взгляд в будущее [Электронный ресурс]: сб. трудов IX Международной научно-практической конференции (БП и СОТ «Витязь» – БП и СОТ «Лиманчик», 22–23 октября 2020 г.) ; Южный федеральный университет ; под ред. Ю. А. Федорова. – Ростов-на-Дону ; Таганрог: Южный федеральный университет, 2020. – С. 637-640.

Толкачёв Г. Ю. Оценка уровня загрязнения донных отложений верхней Волги тяжёлыми металлами в 1983-2000 гг // Вода: химия и экология. – 2009. – № 1. – С. 4-8.

Трофимчук М.М. О возможности оценки экологического состояния водных объектов на основе энтропии // Метеорология и гидрология. – 2018. – № 7. – С. 80 – 86.

Трофимчук М.М. Энтропийный индекс: практическая реализация термодинамического подхода в оценке состояния водных экосистем // Водные ресурсы в условиях глобальных вызовов: экологические проблемы, управление, мониторинг: сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием в 2 томах.: Южный федеральный университет. – Новочеркасск: Лик, 2023. – Т. 1. – С. 22-29.

Трубник Р.Г. Восстановленные газы и сульфитредуцирующие клостридии как показатели экологического состояния донных отложений // Водные ресурсы в условиях глобальных вызовов: экологические проблемы, управление, мониторинг: сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием в 2 томах : Южный федеральный университет. – Новочеркасск: Лик, 2023. – Т. 2. – С. 154-159.

Трубник Р. Г. Использование бактерий из рода *Clostridium* для оценки антропогенного воздействия на донные отложения водных объектов Восточного Донбасса // Материалы Международного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017» ; Под ред. И. А. Алешковский, А. В Андриянов, Е. А. Антипов. [Электронный ресурс] – Москва : МАКС Пресс, 2017а.

Трубник Р. Г. Применение сульфитредуцирующих клостридий в оценке антропогенного воздействия на прибрежную зону юго-восточной части Таганрогского залива. В книге: Понт Эвксинский - 2019 материалы XI Всероссийской научно-практической конференции молодых учёных по проблемам водных экосистем, посвященной памяти д.б.н., проф. С. Б. Гулина. – Севастополь. – 2019. – С. 68-69.

Трубник Р. Г., Федоров Ю. А. Закономерности распределения сульфитредуцирующих клостридий в лечебных грязях Таманского полуострова // Сборник трудов VIII Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы. Взгляд в будущее» (БП и СОТ «Витязь» - БП и СОТ «Лиманчик», 8-11 сентября 2017 г.) ; Южный федеральный университет ; под ред. Ю. А. Федорова. – Ростов-на-Дону; Таганрог : Южный федеральный университет, 2017. – С. 432-436.

Трубник Р. Г., Федоров Ю. А. Клостридии как индикатор экологического состояния донных отложений (на примере лиманов Таманского полуострова) // Актуальные проблемы наук о Земле: сборник трудов II научной конференции студентов и молодых ученых с международным участием ; Южный федеральный университет. – Ростов-на-Дону : Южный федеральный университет, 2016. – С. 218-221.

Трубник Р. Г., Федоров Ю. А., Швыдка Е. А. Сульфитредуцирующие клостридии в отложениях группы соленых озер Ставропольского края // Экологические проблемы. Взгляд в будущее [Электронный ресурс]: сб. трудов IX Международной научно-практической конференции (БП и СОТ «Витязь» – БП и СОТ «Лиманчик», 22–23 октября 2020 г.) ; Южный федеральный университет ; под ред. Ю. А. Федорова. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Южный федеральный университет, 2020. – С. 637-640.

Федоров Ю. А. Гидролого-гидрохимические исследования сульфидного озера Большой Тамбукан // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. – 2013. – № 2 (174). – С. 81-88.

Федоров Ю. А. К вопросу о классификации лечебных грязей // Сборник трудов VIII Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы. Взгляд в будущее» (БП и СОТ «Витязь» - БП и СОТ «Лиманчик», 8-11 сентября 2017 г.). – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Южный федеральный университет, 2017. – С. 447-456.

Федоров Ю. А. Стабильные изотопы и эволюция гидросферы. – Москва : Центр «Истина» МОРФ, 1999. – 370 с.

Федоров Ю.А., Баранникова Н.Н., Доценко И.В., Лулудов Н.И. Грязевые озёра республики Дагестан: прошлое и настоящее. Ростов-на-Дону: Донской издательский дом, 2019. 107 с.

Федоров Ю. А., Гарькуша Д. Н. Метан как показатель эффективности очистки сточных вод на примере станции аэрации города Ростова-на-Дону // Вода и экология: проблемы и решения. – 2015а. – № 2 (62). – С. 66-72.

Федоров Ю. А., Гарькуша Д. Н., Афанасьев К. А. Метан и сероводород в лечебных сульфидных грязях (на примере озера Большой Тамбукан) // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2014а. – №3. – С. 102-109.

Фёдоров Ю. А., Гарькуша Д. Н., Афанасьев К. А. Сопряженные циклы метана и сероводорода в грязевых озерах юга европейской территории России (ЕТР) // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Метан в морских экосистемах», посвящённой 25-летию обнаружения струйных метановых газовыделений в Чёрном море (Севастополь, 13 - 15 октября 2014 г.). – Севастополь : НПЦ «ЭКОСИ-Гидрофизика», 2014б. – С. 118-122.

Федоров Ю. А., Гарькуша Д. Н., Кузнецов А. Н., Доценко И. В., Овсепян А. Э., Зимовец А. А., Михайленко А. В., Савицкий В. А., Трубник Р. Г., Дмитрик Л. Ю., Баранникова Н. Н., Ярославцев В. М. Использование современных методов и технологий для оценки антропогенного воздействия на донные отложения и изучение хронологии загрязнения водных экосистем // Сборник научных трудов Всероссийской научно-практической конференции «Водные ресурсы: новые вызовы и пути решения» (г. Сочи 02-07 октября 2017 г.). – Новочеркасск : Лик, 2017а. – С.442-448.

Федоров Ю. А., Гарькуша Д. Н., Потапов Е. Г., Трубник Р. Г. Газовый состав пелоидов Таманского полуострова // Курортная медицина. – 2017б. – № 3. – С. 26-33.

Федоров Ю. А., Гарькуша Д. Н., Потапов Е. Г., Трубник Р. Г., Мальчуковский Л. Б., Потапов И. Е. Химический состав рапы группы грязевых озер Ставропольского края // Курортная медицина. – 2018а. – № 4. – С. 17-23.

Фёдоров Ю. А., Гарькуша Д. Н., Трубник Р. Г. Сопряженные циклы метана и сероводорода в лечебных грязях водоемов бассейнов Азовского и Каспийского морей // Международный научно-исследовательский журнал. – 2017в. – № 9-2 (63). – С. 17-21.

Федоров Ю. А., Гарькуша Д. Н., Трубник Р. Г. Сопряженные циклы метана и сероводорода в лечебных сульфидных грязях юга Европейской территории России // Труды III международной конференции «Окружающая среда и устойчивое развитие регионов: экологические вызовы XXI века». – Казань : АН РТ, 2017. – С. 91-93. – (ISBN) 978-5-9690-0381-1.

Федоров Ю. А., Гарькуша Д. Н., Трубник Р. Г., Талпа Б. В. Гидрохимия группы соленых озер Ставропольского края // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. – 2018б. – № 4 (200). – С. 100-106.

Федоров Ю. А., Доценко И. В., Дмитрик Л. Ю. Железо в поверхностных и подземных водах бассейна Азовского моря // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2016а. – № 3(191). – С. 91-99.

Федоров Ю. А., Доценко И. В., Кузнецов А. Н., Белов А. А., Логинов Е. А. Закономерности распределения Сорг в донных отложениях российской части Азовского моря // Океанология. – 2009. – Т.49. – № 2. – С. 229–236.

Фёдоров Ю. А., Кузнецов А. Н., Трофимов М. Е. Скорость осадконакопления в Азовском море по результатам определения удельной активности ^{137}Cs и ^{241}Am // Доклады Академии наук. – 2008. – Т.423. – № 2. – С. 262-263.

Федоров Ю. А., Морозова М. А., Трубник Р. Г. Клостридии: распределение, связь с гидрохимическими показателями, метаном и сероводородом в водных

объектах Восточного Донбасса // Материалы научной конференции с международным участием «Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод» Часть 1. Ростов-на-Дону, 8-10 сентября 2015 г. – Ростов-на-Дону. – 2015а. – С. 270-274.

Федоров Ю. А., Морозова М. А., Трубник Р. Г. О связи физико-химических параметров и содержания восстановленных газов с сульфитредуцирующими кластридиями в донных отложениях малых рек // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. – 2016б. – № 1 (189). – С. 95-100.

Федоров Ю. А., Никаноров А. М., Тамбиева Н. С. Первые данные о распределении содержания биогенного метана в воде и донных отложениях оз. Байкал // ДАН РАН. – 1997б. – Т.353. – № 3. – С.394-397.

Федоров Ю. А., Овсепян А. Э., Коробов В. Б. Особенности распределения, миграции и трансформации ртути в водах вой области р. Северная Двина // Метеорология и гидрология. – 2010. – № 4. – С. 85-92.

Федоров Ю. А., Овсепян А. Э., Савицкий В. А. Распределение ртути в донных отложениях Белого моря // Живые и биокосные системы. – 2013. – № 2. – С. 8.

Федоров Ю. А., Сухоруков В. В., Трубник Р. Г. Аналитический обзор: эмиссия и поглощение парниковых газов почвами. Экологические проблемы // Антропогенная трансформация природной среды. – 2021. – Т.7. – № 1. – С. 6-34.

Федоров Ю. А., Тамбиева Н. С. Использование показателя «метан» при оценке экологического состояния морских и пресноводных экосистем // Межвуз. сб. науч. тр. – Ростов-на-Дону : РГАСХМ, 1997. – С.17-18.

Федоров Ю. А., Тамбиева Н. С., Гарькуша Д. Н. Влияние природных и антропогенных факторов и процессов на распределение концентрации метана в воде и донных отложениях Ладожского озера // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2006. – №5. – С. 412-424.

Федоров Ю. А., Тамбиева Н. С., Гарькуша Д. Н. Метан как показатель экологического состояния пресноводных водоемов (на примере озер Валдайское и Ужин) // Метеорология и гидрология. – 2004. – № 6. – С. 88-96.

Федоров Ю. А., Тамбиева Н. С., Гарькуша Д. Н., Хорошевская В. О. Метан в водных экосистемах. – Ростов на-Дону-Москва : Ростиздат, 2007. – 329 с.

Федоров Ю. А., Тамбиева Н. С., Гарькуша Д. Н., Хорошевская В. О., Кизицкий Р. М. Теоретические аспекты связи метаногенеза с загрязнением воды и донных отложений веществами неорганической и органической природы // Изв. ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Сер. Естеств. науки. – 2000. – № 4. – С.68-73.

Федоров Ю. А., Трубник Р. Г., Гарькуша Д. Н., Морозова М. А. Экспериментальные и натурные исследования участия сульфитредуцирующих кластридий (*Clostridium perfringens*) в образовании метана и сероводорода в водных объектах различной минерализации // Геология морей и океанов: Материалы XXII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. – Москва : ИО РАН, 2017д. – Т.IV. – С.215-219.

Федоров Ю. А., Трубник Р. Г., Морозова М. А. Кластридии как индикатор экологического состояния донных отложений малых рек Восточного Донбасса // Сборник трудов VII Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы. Взгляд в будущее». ; Южный федеральный университет. – Ростов-на-Дону. – 2015б. – С. 337-340.

Федоров Ю. А., Предеина Л. М., Хансиварова Н. М., Особенности распределения ртути и свинца в донных отложениях Таганрогского залива и юго-восточной части Азовского моря // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2003. Т.5. – № 6. – С. 528-540.

Федоров Ю. А., Хорошевская В. О. Метан, ртуть и сероводород в воде и донных отложениях северо-восточного побережья Черного моря // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2009. – № 5. – С. 132-135.

Хаустов А. П. Нормирование и снижение загрязнения окружающей среды : учебник для вузов / А. П. Хаустов, М. М. Редина. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Юрайт, 2020. –387 с.

Холопов А. П., Шашель В. А., Перов Ю. М., Настенко В. П. Грязелечение - Краснодар: Периодика Кубани. – 2003. – 283 с.

Цветкова Л. И. Алексеев М. И., Кармазинов Ф. В. и др. Экология: Учебник для технических вузов ; Под ред. Л. И. Цветковой. – Москва : АСВ, СПб. Химиздат, 2001. – 552 с.

Щербина В. В. Большая советская энциклопедия : [в 30-ти томах 1969-1978] ; под ред. А. М. Прохоров. – [Т.] 12 : Кварнер – Конгур ; под ред. А. М. Прохоров. – Москва : Советская энциклопедия, 1973. – С. 265-266.

Яцута К. З. Природа Ростовской области. – Ростов-на-Дону : Ростовское областное книгоиздательство, 1940. – 310 с.

Affonso E. G., Rantin F. T. Respiratory responses of the airbreathing fish *Hoplosternum littorale* to hypoxia and hydrogen sulfide // *Comp. Biochem. Physiol., Part C. Toxicol. Pharmacol.* – 2005. – V. 141. – P. 275–280.

Anzecc, 2000. Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council & Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand. – Text : electronic // *Armcanz.* – URL: <https://www.environment.gov.au/system/files/resources/e080174c-b267-455e-a8db-d3f79e3b2142/files/nwqms-guidelines-4-vol3.pdf>. – Australia. – 26, March 2018.

Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality. The guidelines / Australian and New Zealand Environment and Conservation Council (ANZECC), Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand (ARMCANZ). – 2000. – V. 1. – ISBN 09578245 0 5 (set).

Bergey's Manual of Systematic Bacteriology Volume 3: The Firmicutes / Editors: Vos, P., Garrity, G., Jones, D., Krieg, N. R., Ludwig, W., Rainey, F. A., Schleifer, K. H., Whitman, W. (Eds.). – Berlin : Springer, 2009. – P. 1450.

Bonanno G., Raccuia S. A. Seagrass *Halophila stipulacea*: Capacity of accumulation and biomonitoring of trace elements // *Science of the Total Environment* 633. – 2018. –P. 257–263.

Chi Q., Yan M. Handbook of Elemental Abundance for Applied Geochemistry. Geological Publishing House, Beijing. – China. – 2007. – P. 140–142.

Cortés-Sánchez A. D. J. *Clostridium perfringens* in foods and fish // *Regulatory*

Mechanisms in Biosystems. – 2018. – V. 9. – N. 1. – P. 112–117.

Fedorov Yu. A., Gar'kusha D. N., Trubnik R. G. Bacteria of the Clostridium Genus, Methane and Hydrogen Sulfide in Sulfide Mud of the Taman Peninsula Reservoirs // OnLine Journal of Biological Sciences. – 2018a. – V. 18(3). – P. 315-322.

Fedorov Yu. A., Gar'kusha D. N., Trubnik R. G. Methane and hydrogen sulfide in bottom sediments of small rivers and reservoirs of the Eastern Donbass // 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM 2017, Ecology, Economics, Education and Legislation Conference Proceedings. (Albena, Bulgaria, 27.06.2017-06.07.2017) // Volume. Ecology and Environmental Protection. Albena, Bulgaria. – Is. 51. – Vol. 17. – P. 659-666. –DOI: 10.5593/sgem2017/51/S20.129.

Fedorov Yu. A., Gar'kusha D. N., Trubnik R. G., Latushko N. A., Ruban D. A. Coastal peloids as geological heritage: evidence from the Taman Peninsula (Southwestern Russia) // Water. – 2019a. – V. 11. – Is. 6. – P. 1106-1119.

Fedorov Y. A., Gar'kusha D. N., Trubnik R. G., Morozova M. A. Sulfite-Reducing Clostridia and their Participation in Methane and Hydrogen Sulfide Formation in the Bottom Sediments of Water Objects and Streams of the ETR South // Water Resources. – 2019b. – V. 46. – Suppl. 1. – P. 85-93.

Fedorov Yu. A., Ovsepyan A. E., Savitsky V. A., Lisitzin A. P., Shevchenko V. P., and Novigatsky A. N. Mercury in White Sea Bottom Sediments: Distribution, Sources and Deposition Chronology // Oceanology. – 2019c. – V.59. – № 1. – P. 143-150.

Fedorov Yu. A., Kuznetsov A. N., Dotsenko I. V. Mikhailenko A. V. Contemporary Sediments of Water Ecosystems as Indicators of the Anthropocene Epoch: Theoretical, Methodological and Applied Aspects, International Conference on the Status and Future of the World's Large Rivers. – 3rd–6th of August. – 2021.

Fedorov Yu. A., Morozova M. A., Trubnik R. G. Clostridia in Commercial Fish of the Azov and Black Seas and in Aquaculture Facilities in the Southern Region of Russia // OnLine Journal of Biological Sciences. – 2019d. – V. 19(1). – P. 37-45.

Fedorov Y. A., Mikhailenko A. V., Dotsenko I. V. Sulfide Sulfur in Water Objects with Different Mineralization // Water Resources. – 2019d. – 46. – P. S59-S64.

Gar'kusha D. N., Fedorov Yu. A., Trubnik R. G. Gas composition of sulphide muds of Anapa district // 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM 2017, Ecology, Economics, Education and Legislation Conference Proceedings. (Albena, Bulgaria, 27.06.2017-06.07.2017) // Volume. Ecology and Environmental Protection. Albena, Bulgaria. – 2017. – Is. 51. – V. 17. – P. 513-520. – DOI: 10.5593/sgem2017/51/S20.108.

Gar'kusha D. N., Fedorov Y. A., Khromov M. I. Methane in the water and bottom sediments of the mouth area of the Severnaya Dvina river (White sea) // Oceanology. – 2010. – T. 50. – № 4. – P. 498-512.

Gosselin, M., Bouquegneau, J. M., Lefebuie, F., Gilles, L., Pergent, G., Pergent-Martini, C., Sylvie, G. Trace metal concentrations in *Posidonia oceanica* of North Corsica (northwestern Mediterranean Sea): use as a biological monitor? // BMC Ecol. 6, 12. – 2006.

Hassan S. H. A., Van Ginkel S. W., Hussein M. A. M., Abskharon R., Oh S.-E. Toxicity assessment using different bioassays and microbial biosensors // Environment International. – 2016. – V. 92–93. – P. 106–118.

Ingersoll C. G., Nelson M. K. Testing sediment toxicity with *Hyalella azteca* (Amphipoda) and *Chironomus riparius* (Diptera) // Aquatic Toxicology and Risk Assessment: Thirteenth Volume. – 1990.

La Sala L. F., Redondo L. M., Díaz Carrasco J. M., Pereyra A. M., Farber M., Jost H., Fernández-Miyakawa M. E. Carriage of *Clostridium perfringens* by benthic crabs in a sewage-polluted estuary // Marine Pollution Bulletin. – 2015. – Vol. 97. – P. 365–372.

Lake A., Moog O. A multimetric index based on benthic macroinvertebrates for assessing the ecological status of streams and rivers in central and southeast highlands of Ethiopia. // Hydrobiologia. – 2015. – V. 751. – P. 229–242.

Long E. R., Macdonald D. D., Smith S. L., Calder F. D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments // Environ. Manage. – 1995. – V. 19 (1). – P. 81–97.

Maltby L. Small scale freshwater toxicity investigations: volume 1–toxicity test methods // Freshw. Biol. – 2007. – V. 52. – P. 198-198.

Mueller G. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins – Veraenderungen seit 1971. // Umschau 79. – 1979. – H. 24. – P. 778-783.

Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River // Geo. – 1969. – J. 2. – 108–118.

Rimbault A., Niel P., Virelizier H., Darbord J. C. and Leluan G. L. Methionine, a Precursor of Trace Methane in Some Proteolytic Clostridia // Applied and Environmental Microbiology. – June 1988. – V. 54. – № 6. – P. 1581-1586.

Sazykin I. S., Sazykina M. A., Khammami M. I., Kostina N. V., Khmelevtsova L. E., Trubnik R. G. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of lower reaches of the Don river (Russia) and their ecotoxicologic assessment by bacterial lux-biosensors // Environmental Monitoring and Assessment. – 2015. – T. 187. – № 5.

Su L., Jia W., Hou C., Lei Y. Microbial biosensors: a review. Biosens // Bioelectron. – 2011. – V. 26. – P. 1788–1799.

Trubnik R. G., Fedorov Yu. A., Nedoseka L. A. Recovered gases and bacteria from the Clostridium genus as ecological condition indicators of bottom sediments of the Eastern Donbass small rivers // OnLine Journal of Biological Sciences. – 2017. – V. 17(3). – P. 201-210.

Warmer H., van Dokkum R. Water pollution control in the Netherlands. Policy and practice 2001: RIZA report 2002.009. – Lelystad. – 2002. – P. 77.

Winfrey M. R., Zeikus I. G. Effect of sulphate on carbon and electron flow during microbial methanogenesis in freshwater sediments // Appl. Environ. Microbiol. – 1977. – V. 22. – № 2. – P. 275.

Академик : [сайт]. – URL: https://dic.academic.ru/dic.nsf/city_of_russia/2/ (дата обращения: 29.03.2022). – Текст: электронный.

Наука. Искусство. Величие : Большой медицинский словарь : [сайт]. – URL: <http://med.niv.ru/doc/dictionary/big-medical/fc/slovar-199-1.htm#zag-17631> (дата обращения: 01.01.2000). – Текст: электронный.

Академик ; [сайт]. – URL: https://geography_ru.academic.ru/2292/%D0%B7%D0%B0%D0%B3%D1%80%D1%

[8F%D0%B7%D0%BD%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5](#) (дата обращения:
29.03.2022). – Текст: электронный.