

УДК 620.193

Д.А. Мовенко<sup>1</sup>, А.Б. Лаптев<sup>1</sup>, А.В. Голубев<sup>2</sup>, Д.М. Киреев<sup>2</sup>

## АНАЛИЗ БИОДЕСТРУКЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ВОДЫ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-112-124

*Представлены результаты исследования воздействия оборотной охлаждающей воды нефтехимического предприятия на стальные образцы в течение различных промежутков времени. Показано, что помимо электрохимического механизма коррозии, обусловленного наличием на поверхности металла гальванических пар, образцы подвержены влиянию биологического фактора, а именно – скоплению на их поверхности простейших водорослей, содержащихся в оборотной воде и вырабатывающих в присутствии солнечного света кислород. Предложены мероприятия для снижения интенсивности коррозионного разрушения стали в условиях нефтехимического предприятия.*

**Ключевые слова:** коррозия металла, биокоррозия, биоповреждения, биологический фактор, микроорганизмы, диатомеи.

D.A. Movenko<sup>1</sup>, A.B. Laptev<sup>1</sup>, A.V. Golubev<sup>2</sup>, D.M. Kireev<sup>2</sup>

## THE ANALYSIS OF THE MATERIAL SURFACE BIODEGRADATION IN THE PETROCHEMICAL PLANT COOLING WATER SYSTEM

*The paper presents the results of a study of the impact of circulating cooling water of a petrochemical plant on steel samples for various periods of time. In addition to the electrochemical mechanism of corrosion caused by the presence of galvanic couples on the metal surface, the samples are affected by the biological factor, namely, the accumulation of simple algae contained in the circulating water and producing oxygen in the presence of sunlight. Measures to reduce the intensity of corrosion damage to steel in a petrochemical plant were proposed.*

**Keywords:** metal corrosion, bio-corrosion, bio-damage, biological factor, microorganisms, diatoms.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» [State budgetary educational institution of higher education «Ufa State Petroleum Technological University»]; e-mail: info@rusoil.ru

### Введение

Коррозия, старение и биоповреждение материалов, изделий и производственных объектов наносит существенный ущерб мировой экономике – до 3% годового валового внутреннего продукта [1–3]. Последняя оценка коррозионных потерь в нашей стране относится к 1969 г.: 6,7 млрд долларов или 2% ВВП. При этом одной четверти потерь можно было бы избежать в случае использования научно обоснованных методов защиты материалов от агрессивного воздействия коррозионных сред [4, 5]. Интерес представляет тот факт, что микроорганизмы и вызываемая ими биокоррозия, по данным разных авторов, вызывают от 50 до 80% коррозионных повреждений материалов [6, 7].

Проблемы стойкости материалов в естественных природных средах невозможно решить без учета влияния биологических факторов [8–10]. Биодеструкция – это процесс разрушения материала под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов или изменения состава окружающей среды при их метаболизме.

Вопросам биокоррозии и биоповреждения материалов уделяется достаточно много внимания, разработаны основные подходы к борьбе с биоповреждениями. В работах [11–13] отражены основные подходы к влиянию поверхностного потенциала, ингибиторов коррозии, лакокрасочных и гальванических покрытий на развитие локальных видов коррозии, что дает понимание механизмов биокоррозии металлов [14–18]. Рост численности микроорганизмов и растений вызывает усиление коррозии и приводит к остановкам работающего оборудования. На рис. 1 приведены примеры обрастаний бактериями и водорослями оборудования водоохлаждающей системы нефтеперерабатывающего завода. На рис. 1, *а* приведена начальная стадия образования адгезированных на поверхности колоний бактерий. На рис. 1, *б* показано образование ила, состоящего из аэробных бактерий в верхней части и анаэробной микрофлоры внизу. На рис. 1, *в* приведен пример начала обрастания подготовленных илообразующими бактериями поверхностей высшими растениями – водорослями. На рис. 1, *г* видно полное зарастание градирни водорослями, отрыв которых и попадание в оборудование приводит к остановке насосов, перекрыванию сечения теплообменного оборудования и остановке работы технологических установок.

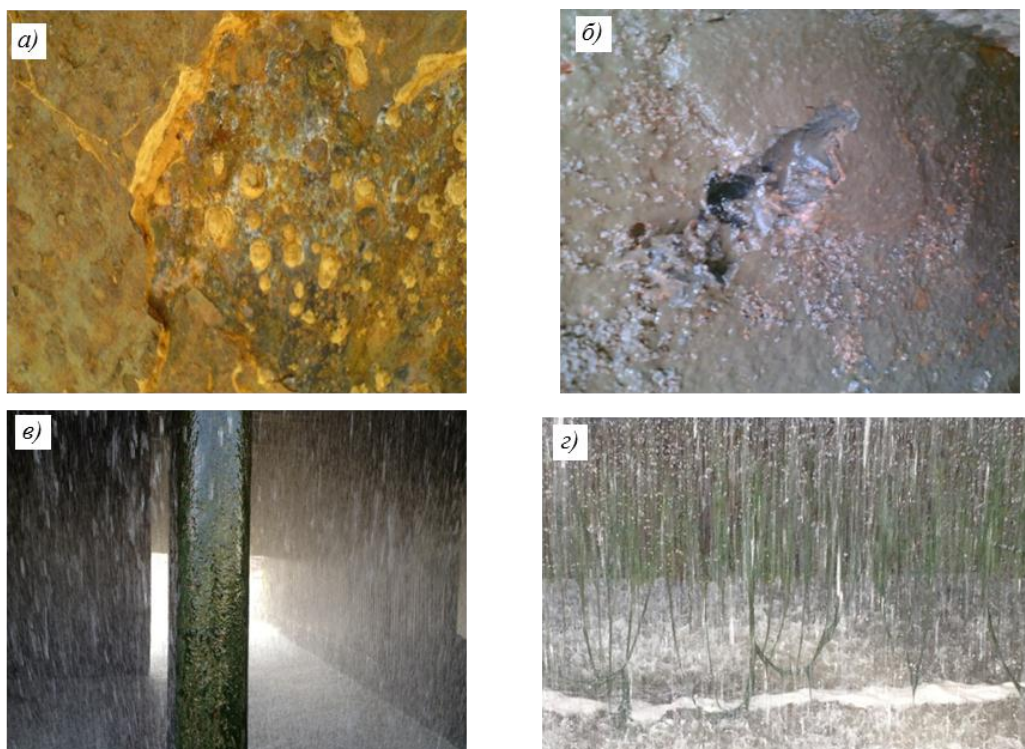


Рис. 1. Внешний вид биологического обрастания металлического оборудования промышленных производств [19]:

*а* – начальная стадия образования колоний бактерий на внутренней поверхности теплообменника; *б* – образование ила, состоящего из аэробных бактерий и анаэробной микрофлоры; *в* – начальная стадия обрастания внутреннего оборудования градирни водорослями; *г* – недопустимое обрастание внутреннего оборудования водорослями

Известно, что металлы наиболее подвержены деструкции в водных средах по причине интенсивной электрохимической коррозии, которая дополнительно усиливается микроорганизмами. В связи с этим анализ биодеструкции поверхности металлических образцов, экспонированных в системе охлаждающей воды нефтехимического предприятия, представляется актуальным.

### Материалы и методы

Для оценки влияния воздействия микроорганизмов на металл проведена экспозиция четырех образцов – УМ1, УМ2, УМ3, УМ4 – из стали 20 размером 20×2×80 мм в условиях воздействия оборотной охлаждающей воды нефтехимического предприятия. Продолжительность экспозиции образцов составляет: 10 (УМ1), 20 (УМ2), 40 (УМ3) и 60 сут (УМ4). Особенностью охлаждающей воды является постоянная температура и периодическое насыщение ее солями, загрязненными взвешенными неорганическими и органическими частицами, которые являются благоприятной средой для развития микроорганизмов. Свойства и состав охлаждающей воды приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

#### Свойства охлаждающей воды

Свойства	Значения свойств	
	по нормативной документации (не более)	фактические
Химическое потребление кислорода, мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	50	120
Жесткость среды, мг-экв/дм <sup>3</sup> :	общая	20,00
	кальциевая	Нет данных
Водородный показатель – рН среды	7,0–8,5	8,29
Общее солесодержание, мг/дм <sup>3</sup>	2000	1248
Щелочность, мг-экв/дм <sup>3</sup>	10	5,92

Таблица 2

#### Ионный состав охлаждающей воды

Металлы и соединения	Содержание металлов и соединений, мг/дм <sup>3</sup>	
	по нормативной документации (не более)	фактическое
Железо	4,00	0,84
Алюминий	Нет данных	0,07
Хлориды	300	183
Взвешенные вещества	40	39
Сульфаты	500	424
Фосфонаты	8,0	2,19
Фосфаты природные (неорганические)	3,5	0,38

Планарная съемка поверхности стальных образцов выполнена на конфокальном сканирующем лазерном микроскопе Olympus Lext OLS3100 при увеличении ×50 (площадь поля зрения 1920×2560 мкм). Съемка изображений проведена в режиме конфокального лазерного сканирования с переменным фокусом. Восстановление моделей поверхности и компьютерная обработка с целью удаления шумов проведена с применением программы LEXT-OLS3000. На рис. 2 приведены изображения поверхности образцов в реальных цветах (слева) и модели поверхности, представленные в топографической цветовой кодировке (справа). Значения суммы высоты максимального пика и глубины наибольшей впадины моделей поверхности ( $S_{max}$ ) экспонированных образцов из стали 20 в пределах полей зрения приведены в подписях к рисункам.

Исследование микроструктуры поверхности, а также качественный элементный анализ продуктов на поверхности стальных образцов выполнены на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10, оснащенный энергодисперсионным спектрометром X-Max, при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе пучка 1,5 нА. Получены изображения микроструктуры образцов в режиме отраженных электронов (рис. 3–6). Анализ и обработка данных выполнены с применением программного обеспечения AZtec 2.3.

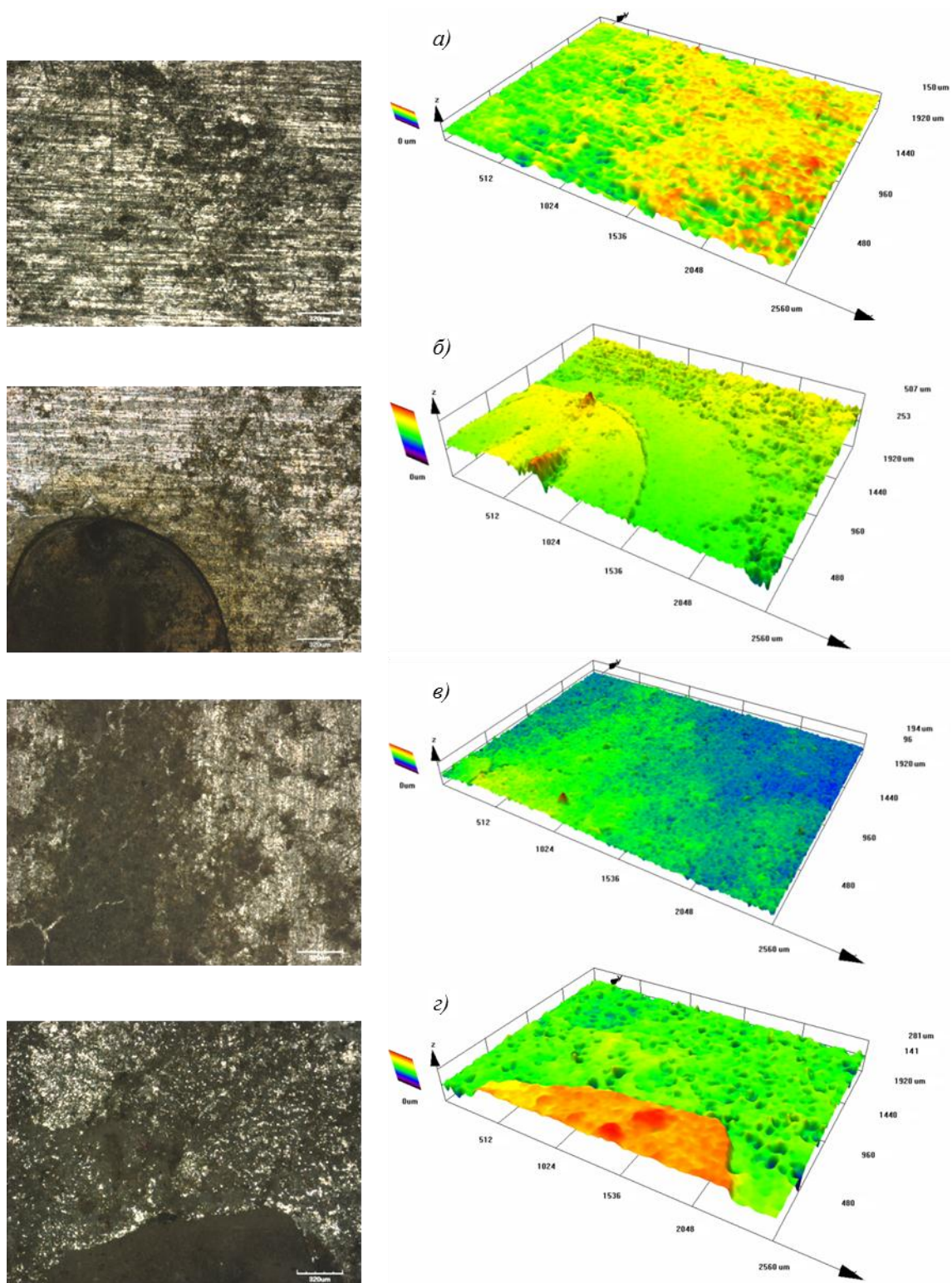


Рис. 2. Изображение поверхности в реальных цветах и модель поверхности в топографическом режиме,  $\times 50$ :

*a* – образец УМ1,  $S_{\max}=150$  мкм; *б* – образец УМ2,  $S_{\max}=507$  мкм; *в* – образец УМ3,  $S_{\max}=194$  мкм; *г* – образец УМ4,  $S_{\max}=281$  мкм

### Результаты и обсуждение

Из результатов исследования методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии видно, что поверхность экспонированных образцов в значительной

степени покрыта продуктами взаимодействия образцов с коррозионно-активной средой. Шероховатость образца УМ1 (рис. 2, *а*) неоднородна по площади, наблюдаются локальные участки с продуктами взаимодействия образца с коррозионно-активной средой площадью 1–1,5 мм<sup>2</sup>, а также скопления таких участков. На поверхности образца видны следы механической обработки – шлифования стального листа. Структура поверхности образца УМ2 (рис. 2, *б*) похожа, однако наблюдаются также участки интенсивного коррозионного повреждения округлой формы площадью 2,4 см<sup>2</sup> с явно выраженной границей. Примечательно, что поверхность образца вокруг таких участков практически гладкая. По-видимому, в центре находился источник коррозионного повреждения. В течение экспонирования и взаимодействия с коррозионно-активной средой область коррозионного поражения вокруг источника возматериалась, создавая растягивающие напряжения в металле. В то же время материал образца, начиная сопротивляться, создавал сжимающие напряжения вокруг коррозионного поражения. Таким образом, на модели поверхности, полученной в топографическом режиме (рис. 2, *б*), видна область образца УМ2 вокруг коррозионного повреждения, шероховатость которой заметно меньше. На поверхности также видны следы механической обработки. На поверхности образца УМ3 (рис. 2, *в*) продукты взаимодействия стали с оборотной водой занимают большую часть площади по сравнению с образцами УМ1 и УМ2 – они более плотные, локально в них наблюдаются трещины. При этом шероховатость поверхности выражена в меньшей степени, а также можно заметить следы механической обработки. Образец УМ4 (рис. 2, *г*) практически полностью покрыт плотным слоем из продуктов взаимодействия с оборотной водой, толщина которого неравномерна по площади поверхности. Следов механической обработки уже не наблюдается. Модель поверхности в топографическом режиме (рис. 2, *г*) свидетельствует об образовании большого количества близко расположенных друг к другу коррозионных питтингов.

Метод конфокальной лазерной сканирующей микроскопии не позволяет идентифицировать продукты взаимодействия с оборотной водой на поверхности образцов УМ1–УМ4. Для этой цели выполнен элементный анализ продуктов на растровом электронном микроскопе. Поверхность образца УМ1 (рис. 3) окислена, о чем свидетельствует пик кислорода на спектре 1. Видно, что продукты взаимодействия с оборотной водой представлены в основном скоплениями частиц кубической и игольчатой формы, в составе которых обнаружены кальций, кислород и сера (спектр 4) – по-видимому, это сульфаты кальция. Локально наблюдаются останки живых организмов длиной не более 25 мкм, в составе которых обнаружены кремний, кислород и фосфор (спектр 6). Поверхность образца УМ2 (рис. 4) также окислена (спектр 11). Помимо продуктов окисления и скопления кальцийсодержащих частиц, на поверхности наблюдаются равномерно распределенные по всей площади частицы округлой формы размером не более 80 мкм на углеродной основе (спектр 12). В составе отложений на поверхности образца УМ2 обнаружены кремний, кислород, кальций, фосфор, калий, а также коррозионно-активные элементы – сера и хлор (спектр 13). Локально наблюдаются вытянутые образования пористой структуры длиной до 200 мкм, содержащие железо, кислород и кальций (спектр 16). Отложения на поверхности образца УМ3 (рис. 5) представлены в основном останками живых организмов и продуктами их жизнедеятельности (спектр 19). Локально наблюдается налет на углеродной основе (спектр 20), но занимаемая им площадь меньше, чем в образце УМ2 по качественной оценке. Продукты взаимодействия образца УМ4 с оборотной водой (рис. 6) представлены сульфатами и фосфатами кальция (спектры 23 и 26), углеродсодержащими округлыми частицами, а также останками живых организмов (спектр 25) и продуктами их жизнедеятельности, а та небольшая доля поверхности, свободная от налета и отложений, окислена (спектр 21).

Скорость электрохимической коррозии в оборотной воде определяется наличием гальванических пар на поверхности металла, которые могут создаваться как за счет

контакта с другими металлами (например, хромированный крепеж для углеродистой стали, сварной шов), так и путем образования отложений на поверхности металла. На поверхности металла образцов УМ2–УМ4 обнаружены углеродсодержащие частицы (спектр 12 – рис. 4). Углерод имеет стандартный водородный потенциал +2,2 В, железо -1,76 В. Таким образом, при их контакте возникает гальваническая пара с теоретической разницей потенциалов почти 4 В. Это вызывает значительное усиление скорости коррозии и локализацию коррозионных процессов. Вместо равномерной общей коррозии, которой сталь подвержена в минерализованной воде, начинается локальная – язвенная коррозия.

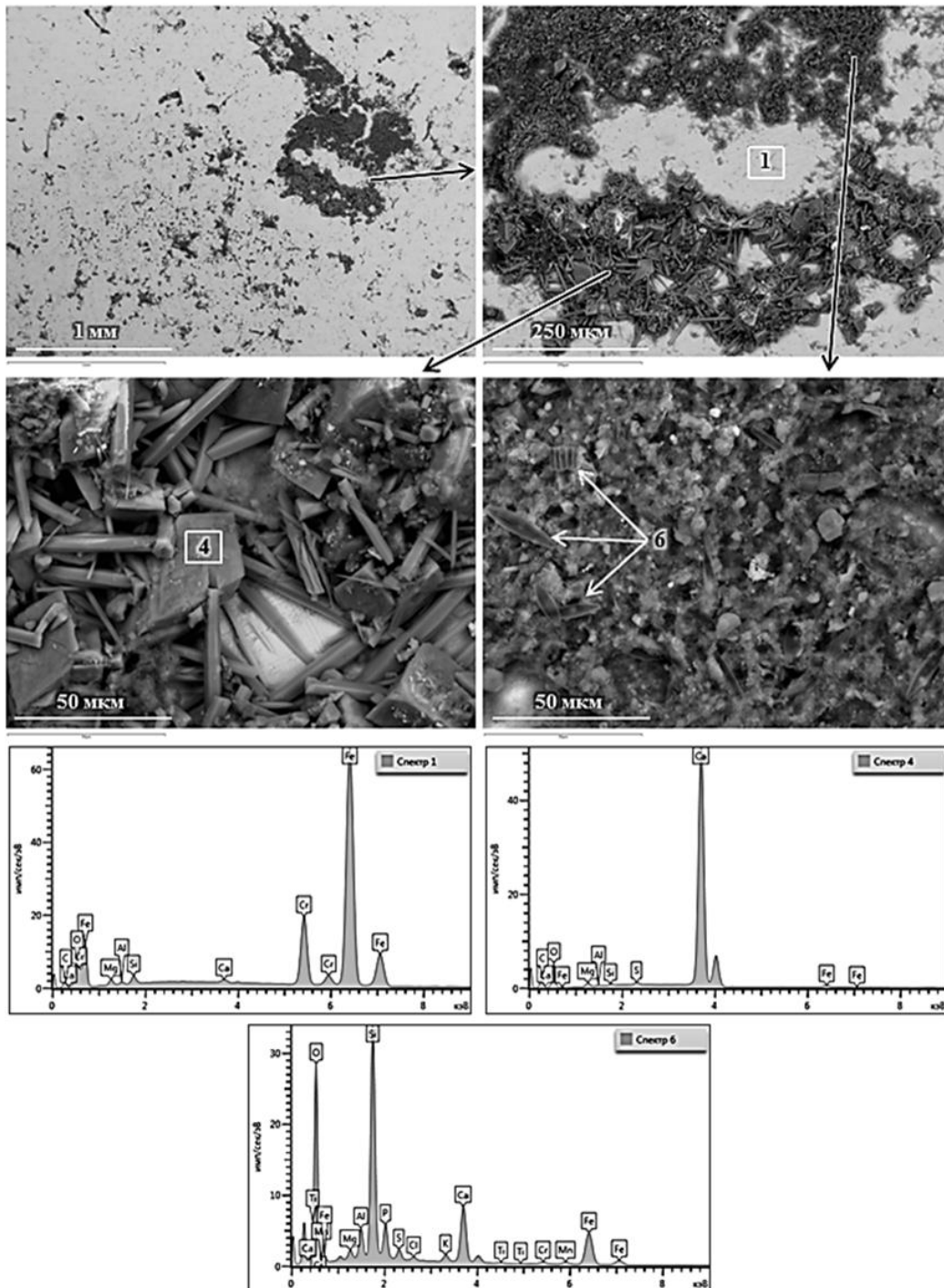


Рис. 3. Микроструктура поверхности образца УМ1 и спектры характеристического рентгеновского излучения, полученные на участках 1, 4, 6

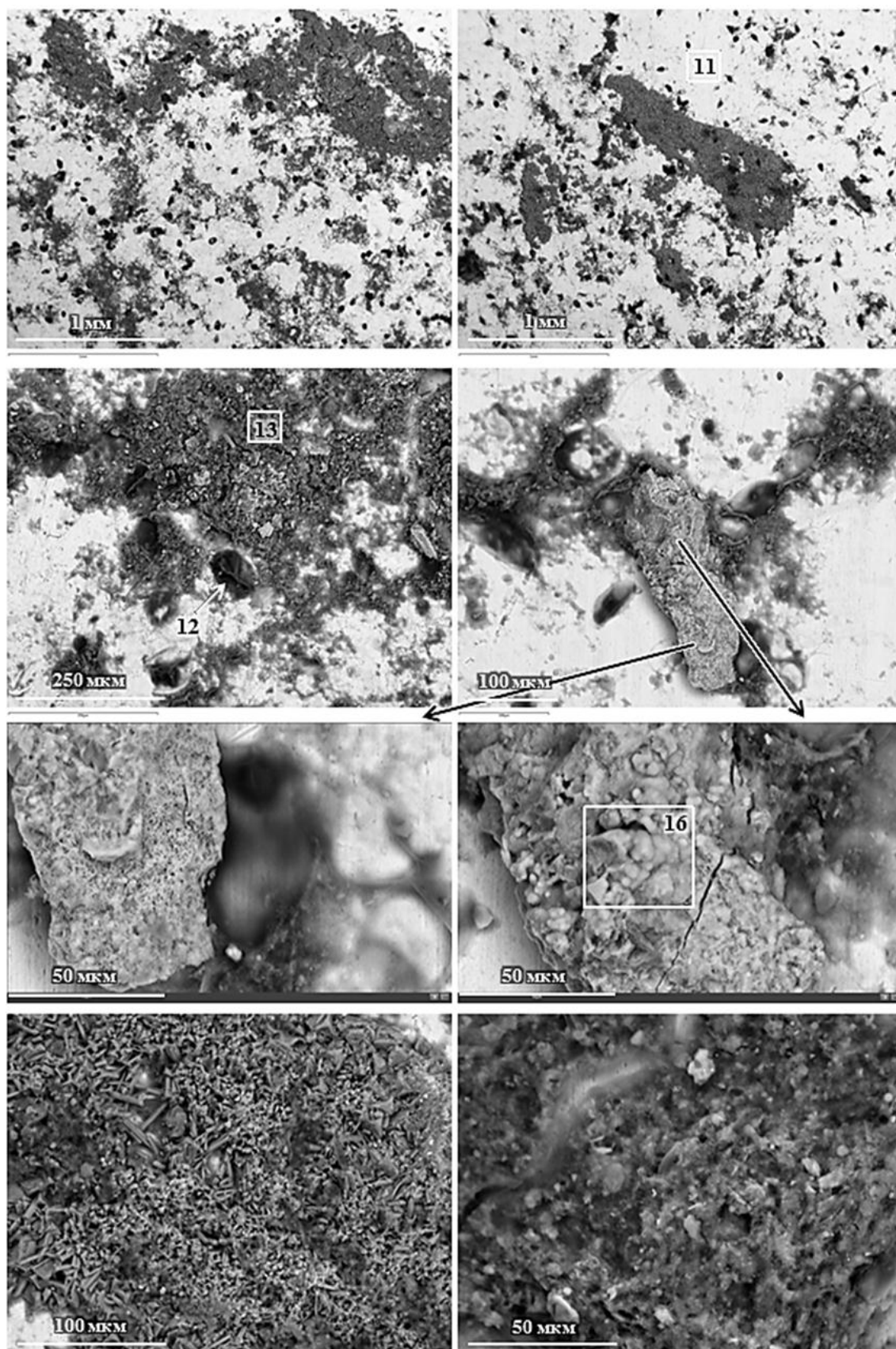


Рис. 4. Микроструктура поверхности образца УМ2, полученная на участках 11–13, 16

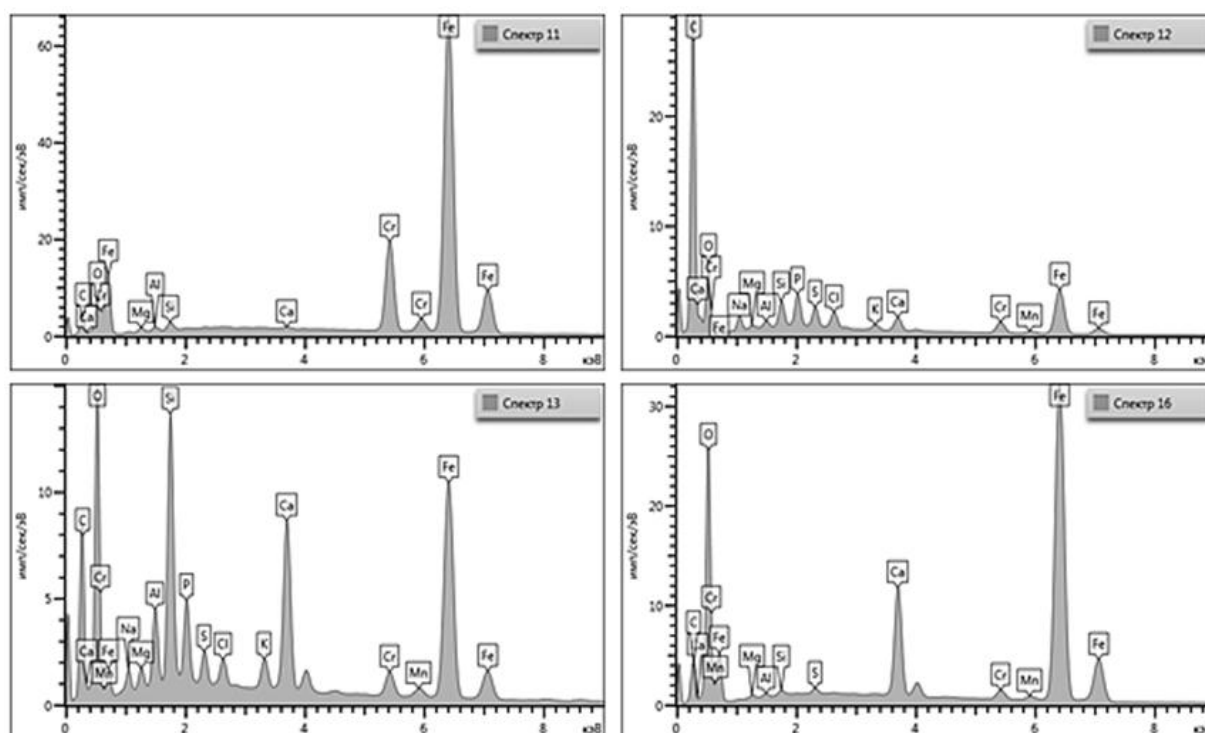


Рис. 4 (продолжение). Спектры характеристического рентгеновского излучения, полученные на участках 11–13, 16

Из проведенных исследований поверхности и анализа спектров характеристического рентгеновского излучения видно, что процесс разрушения материалов начинается с образования на поверхности очагов коррозии и отложений нерастворимых солей кальция. Затем происходит заселение поверхности бактериями и водорослями. Процесс биообрастания и образования отложений неравномерен, и поэтому начинается локализация коррозионных процессов, что заметно по изменению рельефа поверхности на образцах УМ2, УМ3 и УМ4.

Из данных на рис. 3–6 видно, насколько поверхность гетерогенна: на начальном этапе (образец УМ1) поверхность чистая, покрыта тонкодисперсным порошком кокса, по-видимому образованным в процессе паровыжиг пирролизных печей и сброса конденсата пара в оборотную воду. Кокс (углерод) является токопроводящим материалом, имеющим стандартный потенциал относительно водородного электрода, поэтому он в значительной степени интенсифицирует процесс гальванической коррозии поверхности образца металла, являясь катодом по отношению к стали. Поверхность образца УМ2 уже покрыта толстыми отложениями различного химического состава. Наибольший интерес с точки зрения биологической деструкции представляют образцы УМ1 и УМ3, на которых обнаружены так называемые диатомовые водоросли (рис. 7). Водоросли, в отличие от бактерий, имеют автотрофный механизм обеспечения жизнедеятельности, т. е. они в составе клеток имеют хлорофил, который вырабатывает при попадании солнечного света значительное количество кислорода.

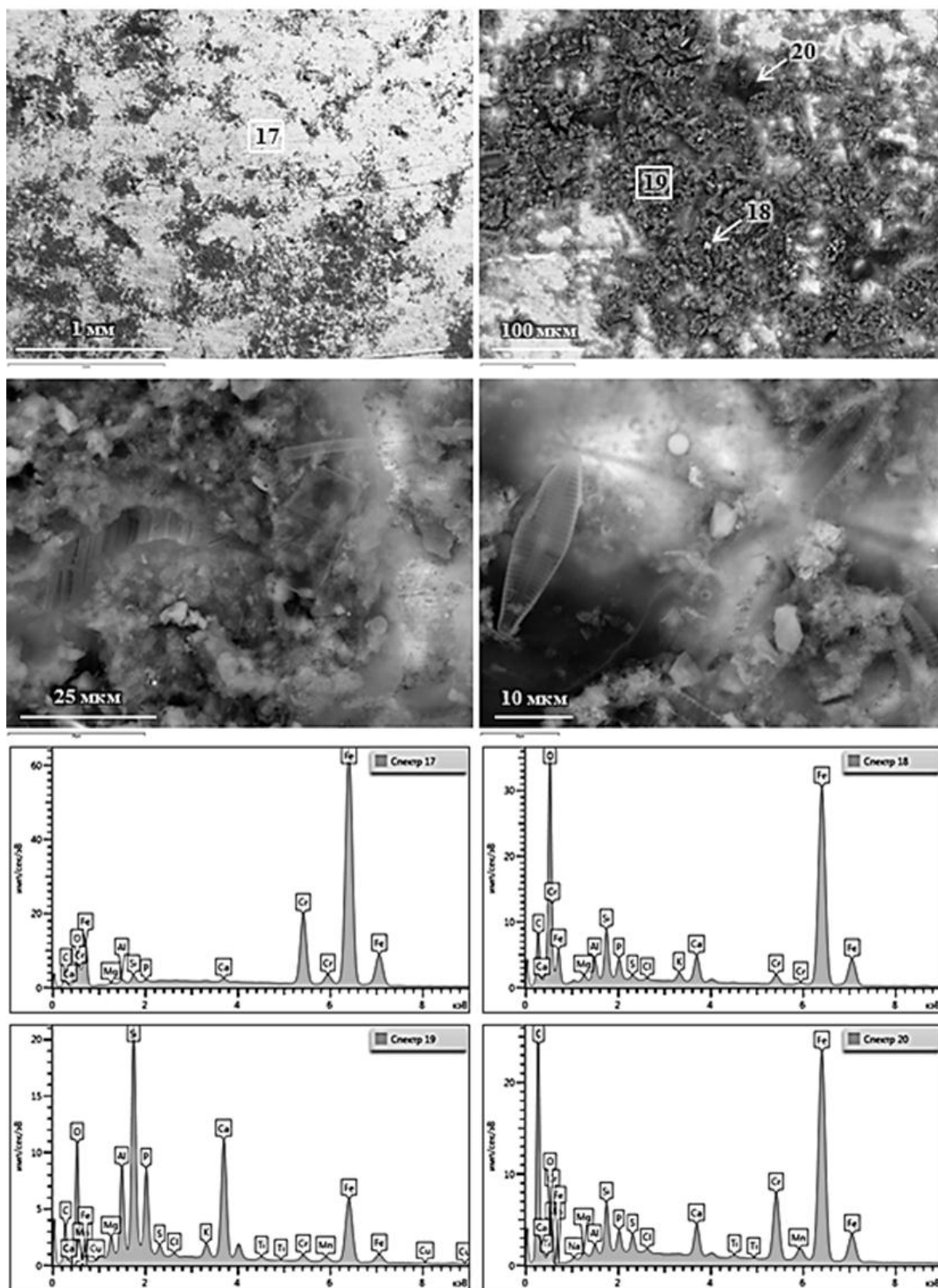


Рис. 5. Микроструктура поверхности образца УМЗ и спектры характеристического рентгеновского излучения, полученные на участках 17–20

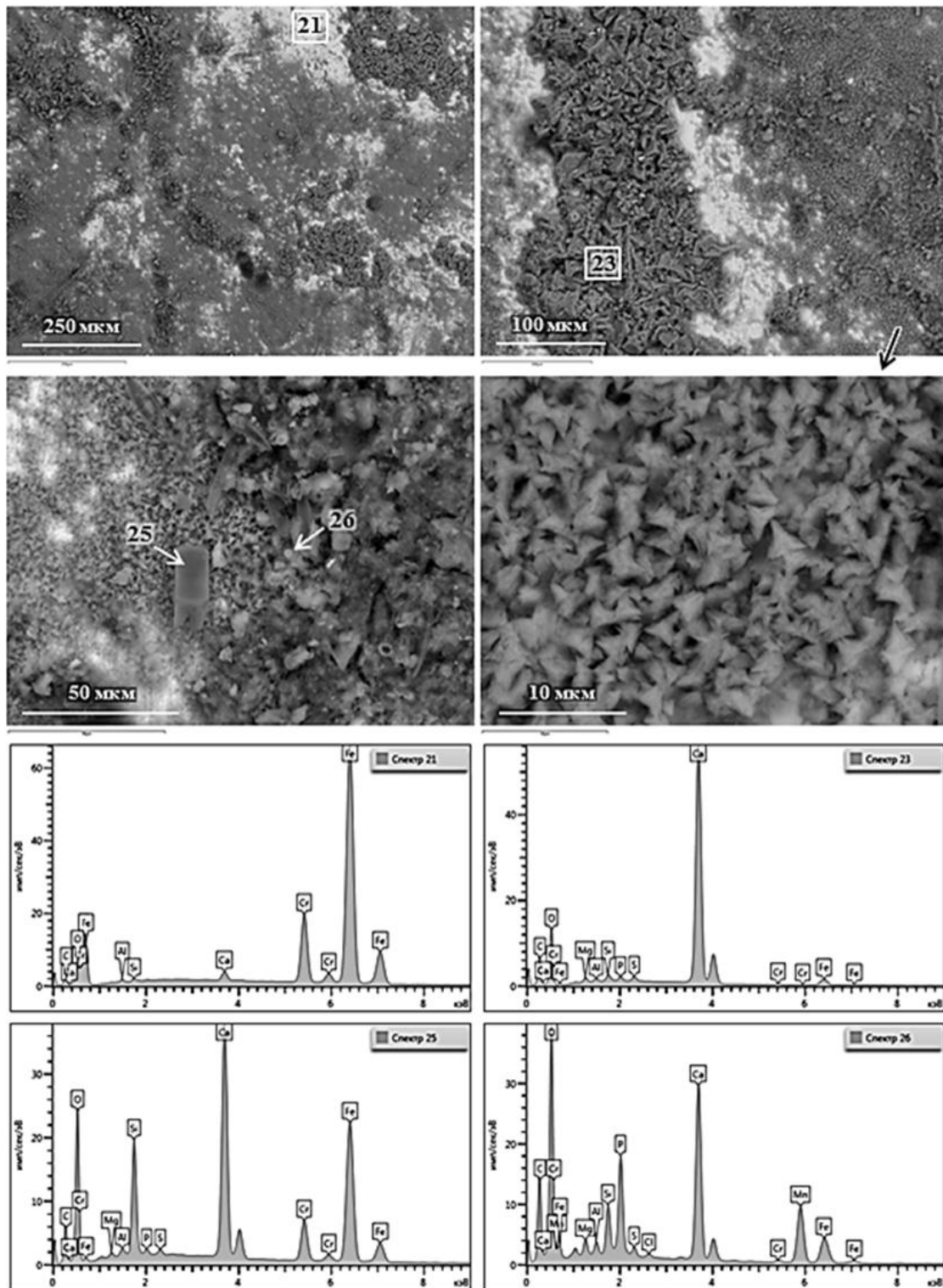


Рис. 6. Микроструктура поверхности образца УМ4 и спектры характеристического рентгеновского излучения, полученные на участках 21, 23, 25, 26

Бентос – совокупность организмов, обитающих на грунте и в грунте дна водоемов – подразделяется на зообентос и фитобентос. Большой частью бентос представлен прикрепленными, медленно передвигающимися или роющими в грунте животными. На мелководье он состоит из организмов, синтезирующих органическое вещество (продуценты), потребляющих (консументы) и разрушающих его (редуценты). На глубинах,

где нет света, фитобентос (продуценты) отсутствует. В морском зообентосе доминируют фораминиферы, губки, кишечно-полостные, черви, плеченогие, моллюски, асцидии, рыбы и др. Более многочисленны бентосные формы на мелководьях. Их общая биомасса здесь может достигать десятков килограмм на 1 м<sup>2</sup>. Фитобентос морей в основном включает водоросли (диатомовые, зеленые, бурые, красные) и бактерии. У побережий встречаются цветковые растения – zostера (*Zostera*), руппия (*Ruppia*), филлосподикс (*Phyllospadix*). Наиболее богаты фитобентосом скалистые и каменистые участки дна. В озерах, как и в морях, различают планктон, нектон и бентос. Однако в озерах и других пресных водоемах зообентоса меньше, чем в морях и океанах, а видовой его состав однообразен. Главным образом это – простейшие, губки, ресничные и малощетинковые черви, пиявки, моллюски, личинки насекомых и др. Фитобентос пресных вод представлен бактериями, диатомовыми и зелеными водорослями. Прибрежные растения располагаются от берега вглубь четко выраженными поясами. Первый пояс – полупогруженные растения (камышы, рогоз, осоки и тростники); второй пояс – погруженные растения с плавающими листьями (водокрас, кубышки, кувшинки, ряски). В третьем поясе преобладают растения – рдесты, элодея и др.

По образу жизни водные растения подразделяют на две основные экологические группы: гидрофиты – растения, погруженные в воду только нижней частью и обычно укореняющиеся в грунте, и гидатофиты – растения, полностью погруженные в воду, а иногда и плавающие на поверхности или имеющие плавающие листья. В жизни водных организмов большую роль играют вертикальное перемещение воды, плотность, температурный, световой, солевой, газовый (содержание кислорода и углекислого газа) режимы, концентрация водородных ионов (рН).

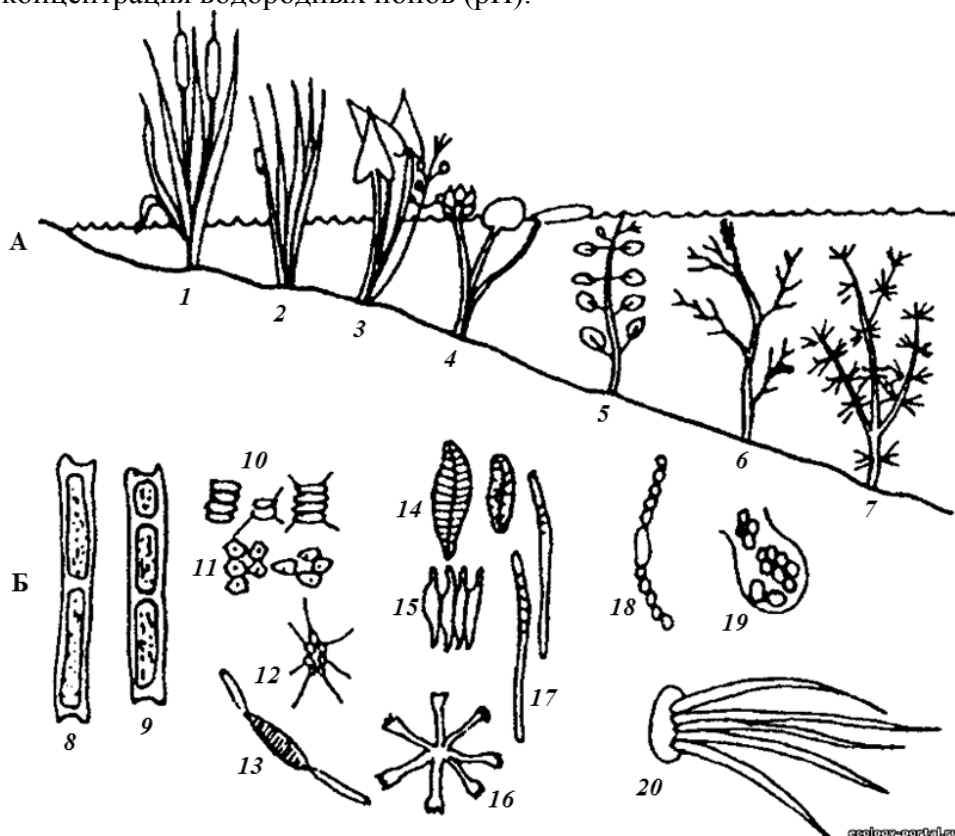


Рис. 7. Растения, укореняющиеся на дне (А): рогоз (1); ситник (2); стрелололист (3); кувшинка (4); рдесты (5, 6); хара (7).

Свободно плавающие водоросли (Б): нитчатые зеленые (8, 9); зеленые (10–13); диатомеи (14–17); сине-зеленые (18–20) [20]

Обнаруженные на металлических образцах простейшие водоросли (спектр 6 – на рис. 3) имеют строение, сходное с позициями 10 (зеленые водоросли) и 14 (диатомеи) на рис. 7. Известно, что диатомеи по характеру питания относятся к фотоавтотрофам. В присутствии солнечного и даже искусственного света данные водоросли осуществляют фотосинтез. Используя энергию от солнечного света, углекислый газ и воду они преобразуют их в органические материалы, которые используют в клеточных функциях биосинтеза и дыхания.

### Заключения

В системах оборотного водоснабжения на постоянной основе проводится обработка воды специальными реагентами – бактерицидами, однако обнаруженные на экспонированных стальных образцах диатомовые водоросли устойчивы к бактерицидам. Диатомовые водоросли имеют кремниевую оболочку, выделяют при наличии дневного света кислород. Оба эти процесса усиливают коррозию. Адсорбированная водоросль в кремниевой оболочке, также как и частицы углерода, создает с металлом трубопровода и оборудования водооборотного цикла гальваническую пару и увеличивает скорость коррозии. Наличие кислорода на поверхности, концентрация которого превышает во много раз концентрацию кислорода в объеме воды, в целом приводит к значительному увеличению скорости коррозии, так как кислород является главным коррозионно-активным элементом в оборотной воде.

Для предупреждения резких скачков скорости коррозии и ее локализации (образования язв) необходимо проведение следующих мероприятий:

– важно определить источник попадания в оборотную воду мелкодисперсного углерода и исключить его;

– для предотвращения роста водорослей и увеличения скорости коррозии за счет гальванической пары железо-кремний и образования аномально высоких концентраций кислорода на поверхности оборудования, необходимо применять либо специализированные реагенты – альгециды, либо исключить попадание солнечного света в оборотную воду, т. е. закрыть окна и щели в градирнях экранами черного цвета.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований – Договор №18-29-05033/18 на выполнение гранта «Физическое и химическое воздействие организмов биодеструкторов на полиэфирные материалы в различных климатических зонах».*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
3. Javaherdashti R., Alasvand K. Biological treatment of microbial corrosion. Elsevier, 2019. 162 p.
4. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
5. Козлова Л.С., Сибилева С.В., Чесноков Д.В., Кутырев А.Е. Ингибиторы коррозии (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 67–75. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-67-75.
6. Pakiet M., Kowalczyk I., Leiva R. et al. Gemini surfactant as multifunctional corrosion and bio-corrosion inhibitors for mild steel // Bioelectrochemistry. 2019. Vol. 128. P. 252–262.

7. Вдовин С.М., Каблов Е.Н., Ерофеев В.Т., Старцев О.В. и др. Экономические потери от биодеструкции // Сб. тр. Междунар. науч.-техн. конф. «Композиционные строительные материалы. Теория и практика». Пенза, 2015. С. 21–29.
8. Telegdi J., Shaban A., Vastag G. Biocorrosion – Steel // Encyclopedia of Interfacial Chemistry. Surface Science and Electrochemistry. 2018. P. 28–42.
9. Chesnokova M.G., Shalaj V.V., Kraus Ju.A., Mironov A.Ju. Assessment of Soil Biocorrosion Severness on the Pipeline Locations // Procedia Engineering. 2015. Vol. 113. P. 57–61.
10. Беллендир Л.Э., Власов Д.Ю., Дурчева В.Н., Царовцева И.М. Роль биофактора в коррозии металлических и железобетонных конструкций гидротехнических сооружений // Авиационные материалы и технологии. 2015. №S1 (38). С. 61–66. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S1-61-66.
11. Арабей Т.И., Белоглазов С.М. Улучшение защитного действия грунта-модификатора ржавчины на сталь, корродирующую в морской воде и под действием *Aspergillus niger* // Практика противокоррозионной защиты. 2010. Вып. 1 (55). С. 17–22.
12. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Ащеулова И.И., Артамонов О.Ю. и др. Локальная коррозия сталей в условиях эквипотенциальности поверхности // Практика противокоррозионной защиты. 2011. Вып. 3 (61). С. 55–63.
13. Каблов Е.Н., Полякова А.В., Васильева А.А., Горяшник Ю.С., Кириллов В.Н. Микробиологические испытания авиационных материалов // Авиационная промышленность. 2011. №1. С. 35–40.
14. Aktas D.F., Sorrell K.R., Duncan K.E. et al. Anaerobic hydrocarbon biodegradation and biocorrosion of carbon steel in marine environments: The impact of different ultra low sulfur diesels and bioaugmentation // International Biodeterioration and Biodegradation. 2017. Vol. 118. P. 45–56.
15. Ахияров Р.Ж., Лаптев А.Б., Ибрагимов И.Г. Повышение промышленной безопасности эксплуатации объектов нефтедобычи при биозаражении и выпадении солей методом комплексной обработки пластовой воды // Нефтепромысловое дело. 2009. №3. С. 44–46.
16. Кривушина А.А., Горяшник Ю.С. Способы защиты материалов и изделий от микробиологического поражения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2017. №2 (47). С. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-80-86.
17. Лаптев А.Б., Навалихин Г.П. Повышение безопасности эксплуатации промысловых нефтепроводов // Нефтепромысловое дело. 2006. №1. С. 48–52.
18. Ахияров Р.Ж., Матвеев Ю.Г., Лаптев А.Б., Бугай Д.Е. Ресурсосберегающие технологии предотвращения биозаражения пластовых вод предприятий нефтедобычи // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн. 2011. №5. С. 232–242. URL: <http://ogbus.ru> (дата обращения: 29.03.2019).
19. Лаптев А.Б., Луценко А.Н., Курс М.Г., Бухарев Г.М. Опыт исследований биокоррозии металлов // Практика противокоррозионной защиты. 2016. №2 (80). С. 36–57.
20. Митясева Н.А., Максимова О.В., Георгиев А.А. Флора макроводорослей северной части российского побережья Черного моря // Экология моря. 2003. Вып. 64. С. 24–28.