

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СЕРЫХ ИЛАХ ВОЛЖСКОГО КАСКАДА ВОДОХРАНИЛИЩ¹

© 2021 г. А. В. Маслов^а, *, И. А. Немировская^б, В. П. Шевченко^б

^аГеологический институт РАН, Москва, 119017 Россия

^бИнститут океанологии им. П.П. Ширшова РАН,
Москва, 117997 Россия

*e-mail: amas2004@mail.ru

Поступила в редакцию 02.10.2020 г.

После доработки 12.04.2021 г.

Принята к публикации 24.05.2021 г.

Выполнен анализ содержания тяжелых металлов в серых илах волжского каскада водохранилищ (июнь 2016 г., НИС “Академик Топчиев”, пос. Борок – г. Астрахань). Установлено, что средние концентрации тяжелых металлов (Cd, Cu, As, Ni, Pb и Zn) в серых илах р. Волги ниже ориентировочно допустимых концентраций в почвах. Показано, что максимумы и минимумы содержания различных тяжелых металлов вдоль р. Волги имеют различное положение. При этом в илах Верхней и Средней Волги (на протяжении первых ~1200 км маршрута экспедиции) вариации концентраций большинства тяжелых металлов в серых илах довольно заметны; ниже устья р. Усы происходит определенное их сглаживание. Более высокие, чем фон для серых илов Верхней Волги, концентрации V, Cr, Co, Ni, Cu и Zn характерны в основном для Куйбышевского водохранилища. Содержание большинства тяжелых металлов в исследованной выборке проб ниже или несколько выше, чем их содержание в среднем постаршейском австралийском глинистом сланце (PAAS). Это дает основание предполагать, что их концентрации в серых илах в основном контролируются содержанием тяжелых металлов в естественных источниках и эффектом разбавления тонкой/пелитовой алюмосиликокластики неглинистым материалом. Не обнаружена корреляция между содержанием органического углерода и большинства тяжелых металлов.

Ключевые слова: волжский каскад водохранилищ, серые илы, тяжелые металлы, органический углерод.

DOI: 10.31857/S0321059621060110

ВВЕДЕНИЕ

Исследование донных отложений (ДО) водохранилищ имеет существенное научное и практическое значение для решения широкого комплекса проблем – от лимнологических и гидробиологических до экологических и социальных [8, 11, 13, 16–19, 26, 32]. Среди работ геохимической направленности наибольшее внимание специалистов привлекает анализ распределения в ДО тяжелых металлов (ТМ): Hg, Sb, Cd, Cu, Cr, Zn, Ni, Co, Pb, Mo и др. [2, 3, 8, 10, 20, 28–31, 36].

В настоящей публикации, подготовленной в продолжение исследований авторами геохимических особенностей поверхностных ДО Белого, Баренцева и Каспийского морей [22, 23, 25], рассмотрено распределение ряда ТМ в серых илах волжских водохранилищ. В некоторых из них

вместе с песчанистыми разновидностями серые илы занимают >60% общей площади дна [4, 13].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Пробы серых илов отобраны в первой половине июня 2016 г. во время экспедиции на НИС “Академик Топчиев” от пос. Борок (Рыбинское водохранилище) до г. Астрахани (рис. 1; табл. 1). Одной из задач экспедиции было изучение седиментационных и биогеохимических процессов в зоне смешения вод р. Волги и ее притоков для оценки современного качества вод и ДО Волжского бассейна [26, 27]. За период экспедиции более чем на 80 станциях были отобраны пробы воды и ДО (песок с галькой, песок, лиственный песок, серый песчаный ил, бурый и серый илы). Среди них почти на 20 станциях подняты и серые илы (рис. 2). ДО отбирали различными пробоотборниками: илстые осадки – лотом с хрощом, пробоотборником, созданным в Институте биологии внутренних вод РАН, и микробиологической

¹ Отбор проб и их предварительная обработка выполнены при финансовой поддержке РНФ (проект 14-27-00114), интерпретация результатов проведена в рамках госзадания ИО РАН (тема 0128-2021-0016) и ГИН РАН.

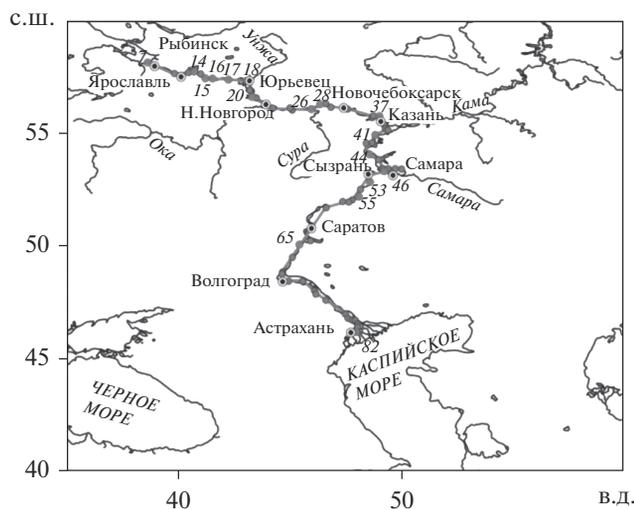


Рис. 1. Положение станций (отмечены номерами), на которых в рейсе НИС “Академик Топчиев” отобраны пробы серых илов в июне 2016 г.

трубкой. Максимальная длина колонки осадка ≤ 60 см. Пробы из самой верхней (1–2 см), относительно ненарушенной части таких колонок замораживали и отправляли в лабораторию. Перед анализом пробы размораживали, сушили при 50°C , просеивали через пластиковую сетку с раз-

мером ячеек 1 мм, чтобы убрать раковины моллюсков, детрит, фрагменты растений и гравий. Фракцию < 1 мм растирали в агатовой ступке растирочной машины “FRITSCH” (Германия). Выделение поровой воды, а также измерение pH и Eh в колонках ДО не проводили.

Определение содержания ТМ (табл. 2) выполнено в Институте геологии и геохимии Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург, аналитики Д.В. Киселева, Н.В. Чередниченко и Л.К. Дерюгина) с помощью ICP-MS-анализа на квадрупольном масс-спектрометре “NexION 300S” (“Perkin Elmer”, США) [35]. Микроволновое разложение проб осуществлено смесью кислот $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HF}$ с использованием системы “Verghof Speedwave MWS 3+”. Точность определения элементов контролировалась с помощью сертифицированных образцов базальта BCR-2 и андезита AGV-2 (USGS). Полученные концентрации элементов удовлетворительно согласуются с аттестованными величинами и допустимым отклонением в пределах 15%. Погрешности определения элементов составили, отн. %: 24 (Cr, Ni, Co, Cu, Zn, Pb) и 50 (As, Mo, Cd, Sb). Перед анализом пробы не подвергались никакой предварительной обработке.

Содержание органического углерода $\text{C}_{\text{орг}}$ определено на экспресс-анализаторе “АН-7560” (аналитик Л.В. Демина, ИО РАН) путем регистрации

Таблица 1. Положение станций, на которых отобраны пробы серых илов в июне 2016 г. во время экспедиции по р. Волге на НИС “Академик Топчиев”

Номер станции	Географическая привязка	Расстояние по лонии, км	Водохранилище	Координаты, град.		Глубина, м
				с.ш.	в.д.	
7	пос. Каменники	416	Рыбинское	58.17689	38.62605	16
14	Ниже г. Костромы	612	Горьковское	57.68793	40.99415	6
15	г. Волгореченск	639		57.47706	41.21251	14
16	Ниже пос. Плес	661		57.45543	41.55362	13
17	Ниже г. Кинешмы	712		57.44711	42.24641	15
18	г. Юрьеvec	780		57.29715	43.1179	15
20	Ниже г. Чкаловска	836		56.75335	43.26376	18
26	Против устья р. Суры	1070	Чебоксарское	56.128647	45.991637	17
28	Против устья р. Ветлуги	1104	Куйбышевское	56.310832	46.414112	7
37	г. Казань	1306		55.785645	49.026088	11
41	Против с. Кременки	1480		54.610915	48.696902	11
44	Против р. Большой Черемшан	1590		53.881393	48.972503	14
46	Против устья р. Усы	1645	Саратовское	53.396967	49.249145	19
53	Против п. Приволжье	1890		52.89174	48.59824	17
55	Против устья р. Малый Иргиз	1975		52.19722	47.94357	15
65	г. Камышин	2375	Волгоградское	50.10077	45.45451	20
82	Ниже г. Астрахани	3049	Незарегулированная р. Волга	46.30509	47.97531	7



Рис. 2. Серые илы, поднятые на станции 17 рейса НИС “Академик Топчиев” в первой половине июня 2016 г. с помощью микробиологической трубки. Фото И.А. Немировской.

СО₂ при сжигании проб ($T \sim 800^\circ\text{C}$) в токе воздуха, очищенного от СО₂.

ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СЕРЫХ ИЛАХ ВОЛЖСКОГО КАСКАДА ВОДОХРАНИЛИЩ

В соответствии с представлениями, изложенными в [10], с учетом административного деления территории бассейна р. Волги к Верхней Волге относится район от ее истока до Горьковского водохранилища и бассейн р. Оки. Средняя Волга объединяет водосборную часть реки ниже Горьковского водохранилища до створа Куйбышевской ГЭС (в том числе Чебоксарское водохранилище и бассейн р. Камы). К Нижней Волге принадлежат Саратовское и Волгоградское водохранилища, Волго-Ахтубинская пойма и Волжская дельта.

Водосборная территория Верхней Волги сложена породами верхнего девона (известняки, доломиты, мергели, песчаники, пески, алевролиты и глины) и карбона (известняки, мергели, глины, пески и песчаники и др.). Они перекрыты преимущественно моренными, флювиогляциальными и озерно-ледниковыми четвертичными отложениями (глины и суглинки, пески и супеси с гравием, гальками и валунами кристаллических пород и др.) [5, 6]. К СВ от г. Рыбинска в пределах Даниловской возвышенности, а также к Ю от г. Кинешмы распространены осадочные породы триаса. Известняки карбона слагают береговые обрывы и на Средней Волге, но существенно шире распространены здесь красноцветные терригенные породы перми, начинающиеся примерно от окрестностей г. Нижнего Новгорода и тянущи-

еся почти до г. Ульяновска часто с гипсами, а также юрские и меловые горючие сланцы, толщи мела и опок. В бассейне Нижней Волги развиты преимущественно юрские и меловые осадочные породы, а также терригенные кайнозойские отложения.

Серые илы в волжских водохранилищах относятся к аллювиальным и местным [4]. Первые образуются из поступающих в водохранилища аллювиальных наносов и накапливаются в зонах выклинивания подпора в верховьях речных плесов или на их участках с ослабленной проточностью. Местные серые илы формируются в основном из продуктов размыва берегов и ложа водохранилищ. Главные источники осадкообразующего материала для водохранилищ — продукты абразии их берегов, размыва ложа и торфяных сплавин (51–87%), речные взвеси и наносы (10–48%) [4, 7, 11, 14]. Сброс воды в нижние бьефы водохранилищ способствует размыву дна и берегов, а также выносу терригенной взвеси в основную акваторию. В ряде случаев количество автохтонного взвешенного вещества, образующегося в результате размыва дна мелководных участков, может быть сопоставимо с количеством вещества, поступающего в водохранилище при абразии берега, а иногда и превосходить его [4]. Меньшее (<7%) значение имеют сточные воды, атмосферные осадки и продукция гидробионтов. В подавляющем большинстве водохранилищ волжского каскада серые илы тяготеют к глубоководной (>14 м) зоне [11].

Доля частиц размером 0.005–0.01 мм в составе серого ила Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища достигает 57, а на Главном его плесе — ~46% [4]. Средний диаметр частиц в серых илах

Таблица 2. Содержание ряда редких и рассеянных элементов (мкг/г), $C_{орг}$ (мас. %) и значение индикаторных отношений в пробах серых илов, отобранных в июне 2016 г. во время экспедиции по р. Волге на НИС “Академик Топчиев” (прочерк – нет данных)

Компоненты, отношения	Станция								
	7	14	15	16	17	18	20	26	28
$C_{орг}$	6.32	1.96	1.38	3.35	–	0.78	2.39	3.38	2.75
Cr	37.73	10.33	53.21	12.40	107.8	24.29	69.52	75.92	56.17
Co	7.87	3.40	8.45	3.16	16.73	5.91	15.09	15.38	11.81
Ni	20.69	5.41	25.30	5.88	48.60	13.65	46.18	42.14	30.26
Cu	17.02	2.93	17.21	3.60	55.98	9.87	28.06	22.25	17.23
Zn	74.64	36.71	71.41	30.39	163.8	58.42	97.50	82.66	74.34
As	4.34	4.59	4.01	3.89	11.09	6.99	5.70	12.92	7.69
Mo	0.55	0.19	0.53	0.22	1.15	0.97	0.73	1.02	0.61
Cd	0.22	0.07	0.40	0.08	1.22	0.19	0.38	0.36	0.39
Sb	0.30	0.07	0.31	0.09	0.59	0.15	0.40	0.41	0.34
Pb	12.90	6.72	16.19	7.63	44.28	10.84	22.37	17.84	15.18
Sc	8.03	2.13	5.52	2.24	15.26	3.88	12.59	12.72	9.67
Mn	403	300	605	416	1139	353	856	3145	1480
La	18.61	7.01	10.78	7.83	30.20	10.19	22.91	26.53	22.45
Th	5.63	1.29	3.63	2.01	9.99	2.77	7.67	8.90	6.95
U	1.67	0.55	0.93	0.64	2.50	0.83	1.75	1.83	1.65
La/Sc	2.32	3.29	1.96	3.49	1.98	2.62	1.82	2.09	2.32
Th/Sc	0.70	0.61	0.66	0.89	0.65	0.71	0.61	0.70	0.72
Mo/Mn	0.0014	0.0006	0.0007	0.0005	0.001	0.0027	0.0009	0.0003	0.0004
Th/U	3.36	2.33	3.91	3.15	3.99	3.34	4.38	4.87	4.22
	37	41	44	46	47	53	55	65	82
$C_{орг}$	0.98	–	2.54	2.10	2.04	1.26	2.13	1.59	0.38
Cr	23.14	108	97.54	130.2	126.3	65.09	67.15	74.79	48.03
Co	3.89	28.51	19.40	19.88	20.31	11.04	11.95	12.92	8.15
Ni	11.65	76.31	64.88	72.84	68.84	39.86	43.87	44.53	28.39
Cu	5.88	32.15	32.38	44.13	41.40	18.14	20.20	22.02	12.52
Zn	22.68	106.6	83.16	95.42	101.3	53.25	59.47	71.53	35.58
As	2.35	8.35	10.40	8.27	7.08	4.06	4.53	5.04	3.26
Mo	0.21	1.79	1.63	1.33	1.26	0.52	0.61	0.94	0.30
Cd	0.11	0.28	0.33	0.53	0.51	0.34	0.26	0.43	0.13
Sb	0.15	0.51	0.56	0.73	0.61	0.39	0.40	0.40	0.30
Pb	5.43	19.41	16.94	24.78	24.90	12.07	13.77	18.66	9.01
Sc	3.18	19.63	17.05	18.24	19.54	9.25	11.62	10.84	7.27
Mn	222	1003	1183	824	890	1101	1574	1814	311
La	8.47	35.41	30.52	30.97	34.88	18.24	22.07	23.77	15.56
Th	2.29	12.49	8.98	10.70	11.74	5.47	6.94	6.98	4.40
U	0.78	3.59	2.20	3.23	3.17	1.43	1.56	1.59	1.10
La/Sc	2.66	1.80	1.79	1.70	1.79	1.97	1.90	2.19	2.14
Th/Sc	0.72	0.64	0.53	0.59	0.60	0.59	0.60	0.64	0.60
Mo/Mn	0.001	0.0018	0.0015	0.0016	0.0014	0.0005	0.0004	0.0005	0.001
Th/U	2.95	3.47	4.08	3.31	3.70	3.82	4.45	4.40	4.01

Верхней и Средней Волги равен 0.05 мм (пределы изменения – 0.01–0.12 мм); для Нижней Волги этот параметр чуть выше – 0.06 мм (0.02–0.11 мм) [14]. В соответствии с классификацией в [1], это преимущественно мелкоалевритовые и алеврито-глинистые илы. Авторы работы [13] определяют их как глинисто-песчаные илы.

Высокое содержание в пелитовой фракции волжской взвеси иллита, хлорита, смектита и каолинита дает основание предполагать, что источники глинистых минералов расположены весьма близко к водохранилищам; часто таковыми выступают глинистые и суглинистые почвы прилегающих к ним районов [12, 14].

Исследованию содержания и особенностей распределения ТМ в ДО волжских водохранилищ посвящено достаточно много работ. Так, в статье [9] приведены данные о содержании в глинистых, крупно- и мелкоалевритовых илах Куйбышевского водохранилища ряда ТМ, полученные методом атомно-эмиссионного спектрального анализа. Сделан вывод, что они “незначительны и не превышают фоновых” [9].

Концентрации ТМ в ДО Верхней и Нижней Волги характеризуются значительными пространственными вариациями [2]. В Ивановском водохранилище (Верхняя Волга) это свойственно для Pb, Ni, Co и Cu (собственных проб по этому объекту у авторов нет, поэтому приводимые здесь данные рассмотрены как справочные), а на Нижней Волге – для Mn, Zn, Co и Pb. ДО Ивановского водохранилища существенно загрязнены Cu и Zn, а Нижней Волги – Ni. Средние концентрации Zn, Cu, Pb и Co в ДО Ивановского водохранилища выше, чем в ДО Нижней Волги; для Ni, Mn и Cr ситуация обратная. Для ДО Ивановского водохранилища наблюдается выраженная положительная корреляция между концентрацией Fe, Mn, Cr, Ni и Pb и содержанием в них частиц размером <0.01 мм. В ДО Нижней Волги концентрации Ni, Pb, Zn и Cu взаимосвязаны с содержанием частиц размером 1–0.5 и 0.05–0.01 мм, а содержание Fe и Mn положительно коррелирует с содержанием частиц размером 1–0.5 мм. Роль органических веществ (ОВ) в накоплении ТМ в ДО Верхней и Нижней Волги невелика.

По данным [36], содержание Pb в ДО волжского каскада варьирует от 14 (окрестности г. Астрахани) до 54 мкг/г (район г. Камышина). Для Zn и Cu максимальное содержание (174 и 54 мкг/г) наблюдается в ДО в районе г. Камышина, тогда как минимальная концентрация Zn характерна для окрестностей г. Астрахани, а Cu – для окрестностей г. Камышина. Здесь же фиксируется минимальное содержание в ДО Ni (36 мкг/г), а максимальная концентрация этого металла установлена в ДО Куйбышевского водохранилища. Наиболь-

шее содержание (86 мкг/г) Cr, наоборот, наблюдается в ДО в районе г. Камышина, а минимальное фиксируется в ДО Рыбинского водохранилища. Минимальная концентрация As (6 мкг/г) наблюдается в ДО в районе г. Астрахани, тогда как в ДО Чебоксарского водохранилища содержание названного элемента в ~3 раза выше.

Наблюдения М.Ю. Лычагина с соавторами [20, 39], выполненные в дельте Волги, показали, что такие металлы, как Cu, Ni и Co, коррелируют с содержанием ОВ – $0.6 < r < 0.7$. Для Pb и Zn величины r несколько меньше (0.4...0.5). Среднее содержание Zn, Cu, Ni, Co, Cr и Pb в ДО устьевой части р. Волги, по состоянию на 2005 г., оценивалось в 50, 32, 39, 12, 132 и 13 мкг/г соответственно. По данным А.Н. Ткаченко [30], региональный геохимический фон для ДО устьевой области р. Волги составил для Pb 13 мкг/г, Zn – 50, Cu – 32, Ni – 39, Cr и Co – соответственно 132 и 12 мкг/г.

Содержание ТМ в ДО, отражающее долговременные процессы накопления и преобразования различных компонентов в водоемах, считается достаточно объективным и надежным показателем состояния их загрязнения [10]. Так, при отборе проб ДО от г. Волгограда до г. Астрахани в 14 створах установлено неравномерное распределение отдельных ТМ по сечению р. Волги. Показано также, что в ДО Нижней Волги в наибольшей степени накапливаются Mn, Cr, Ni и Fe. Значимая положительная корреляция наблюдалась между концентрациями Zn, Cu, Ni и Pb и частицами <0.1 мм [10].

По оценке И.И. Томилиной с соавторами [32], средние концентрации общих форм Ni в ДО от Саратовского до Куйбышевского водохранилища менялась от 7.7 до 35.7 мкг/г сухой массы. Для названного участка р. Волги эти параметры изменялись для Cu от 5.8 до 15.4, а для Zn – от 16.8 до 48.0 мкг/г (Горьковское водохранилище). Примерно так же, как Cu, в ДО волжского каскада распределены Pb, Cr и Co. Для ДО Рыбинского и Саратовского водохранилищ среднее содержание Cd составило 0.1 мкг/г. Максимальное для всего каскада содержание Cd (0.3 мкг/г) присуще ДО Горьковского водохранилища.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СЕРЫХ ИЛАХ ВОЛЖСКОГО КАСКАДА ПО ДАННЫМ ЭКСПЕДИЦИИ 2016 г.

Анализ приведенных выше данных показывает, что оценки содержания ТМ в ДО р. Волги у разных авторов заметно различаются (рис. 3; табл. 3). В связи со сказанным, кроме сравнения данных настоящего исследования с данными предшественников (как для собственно серых илов, так и для ДО в целом), авторы провели со-

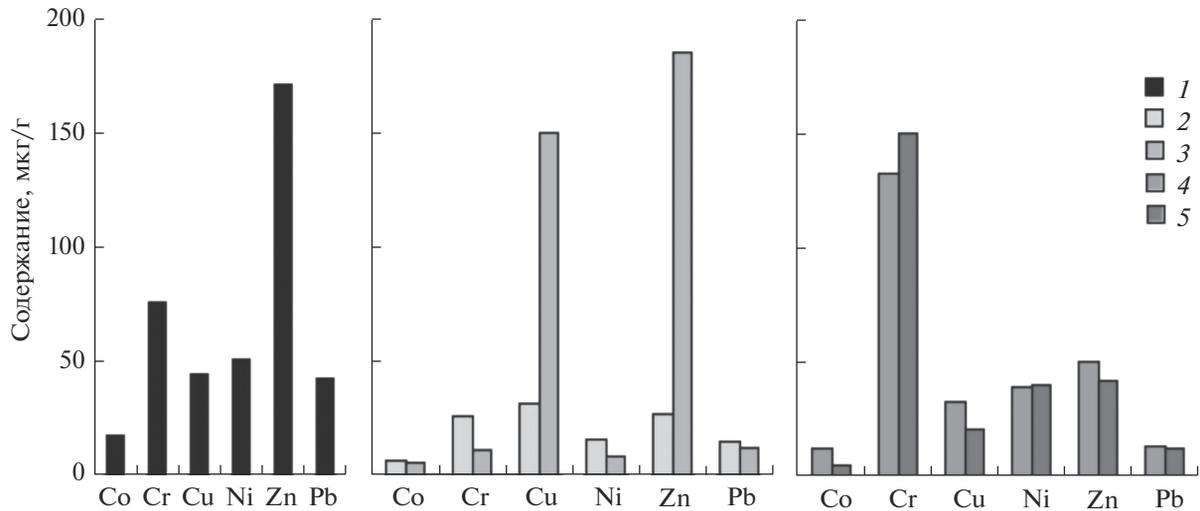


Рис. 3. Оценки среднего содержания ТМ в ДО каскада волжских водохранилищ по данным разных авторов. 1 – р. Волга в целом [42]; Верхняя Волга: 2 – [32], 3 – [2]; Нижняя Волга: 4 – [30, 39]; 5 – [2].

поставление концентраций ТМ в пробах серых илов с их ориентировочно допустимыми концентрациями (ОДК) в глинистых почвах [28], фоновыми концентрациями ТМ в серых илах Верхней Волги [29] и концентрациями их в таком референтном геохимическом объекте, как средний постаршейский австралийский глинистый сланец (РААС) [44].

Сопоставление содержания ТМ в серых илах с ОДК химических веществ в почве

В соответствии с [28], для Cd, Cu, As, Ni, Pb и Zn в близких к нейтральным и в нейтральных сульфидных и глинистых почвах установлены следующие ОДК, мкг/г: 2.0, 132, 10, 80, 130 и 220. В исследованной авторами настоящей статьи выборке проб серых илов среднее содержание пере-

Таблица 3. Содержание ряда ТМ в ДО и серых илах волжского каскада водохранилищ по данным разных авторов (ДО – донные отложения, ТМ – тяжелые металлы, РВ – Рыбинское водохранилище, ГВ – Горьковское водохранилище, ЧВ – Чебоксарское водохранилище, КВ – Куйбышевское водохранилище, СВ – Саратовское водохранилище, ВВ – Волгоградское водохранилище, ВерхВ – Верхняя Волга; прочерк – нет данных)

Компоненты, мкг/г	ДО, среднее [42]	ДО [36]								Серые илы, ВерхВ, фон [29]	ДО, устьевая часть р. Волга [20, 30]	ДО, среднее содержание общих форм ТМ [32]						Данная работа
		РВ	ГВ	ЧВ	КВ	СВ	ВВ	г. Камышин	г. Астрахань			РВ	ГВ	ЧВ	КВ	СВ	ДО, ВВ, фон	
		As	8	13	16	18	9	15	11			9	6	–	–	–	–	
Cd	0.5	0.31	0.61	0.46	0.65	0.41	0.34	0.59	0.34	0.11	–	0.1	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.3
Co	18	–	–	–	–	–	–	–	–	10.3	12	6.1	7.3	5.5	10	4.7	6.4	12.4
Cr	76	60	69	64	85	63	73	86	77	40	132	31.8	39.1	28.8	59.1	21.6	25.5	66.0
Cu	44	47	51	35	51	43	48	54	37	33	32	10.4	11.7	7.4	15.4	5.8	31.5	22.4
Ni	51	42	67	59	72	60	54	36	65	27.9	39	16.1	18.4	13.2	35.7	7.7	15.3	38.3
Pb	24	27	38	25	27	17	17	54	14	16	13	7.6	8.7	5.8	10.3	4.8	15	16.6
Mo	1.9	–	–	–	–	–	–	–	–	3.4	–	–	–	–	–	–	–	0.8
Sb	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.4
Zn	171	136	152	98	141	124	106	174	88	44	50	36.7	48	28.2	41.2	16.8	27	73.3

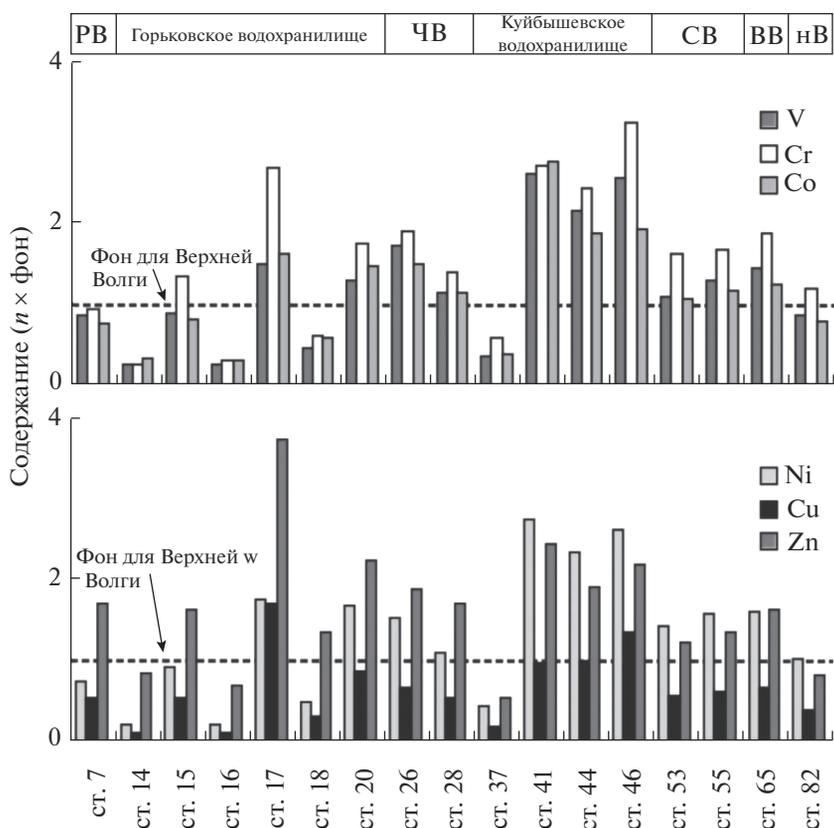


Рис. 4. Содержание ТМ в серых илах волжского каскада ($n \times$ фон) в сравнении с фоновым для серых илов Верхней Волги [29]. Здесь и на рис. 6 RB – Рыбинское водохранилище; ЧВ – Чебоксарское водохранилище; СВ – Саратовское водохранилище; ВВ – Волгоградское водохранилище; нВ – незарегулированная Волга.

численных ТМ составляет соответственно 0,3, 22,4, 6,4, 38,3, 16,6 и 73,3 мкг/г, т.е. средние концентрации всех перечисленных элементов <ОДК. Максимальные концентрации этих же ТМ в пробах составляют 1,2, 56,0, 12,9, 76,3, 44,3 и 163,8 мкг/г, что также (за исключением As) ниже ОДК. Превышающее ОДК содержание As характерно для серых илов на ст. 26 (против устья р. Суры). Близкие к ОДК концентрации As установлены также в серых илах на ст. 17 (ниже г. Кинешмы) и 44 (против устья р. Большой Черемшан).

Сопоставление с фоновыми содержаниями в серых илах Верхней Волги

По сравнению с фоновыми для серых илов Верхней Волги [29] концентрациями V (54 мкг/г), Cr (40), Co (10,3), Ni (28) и Zn (44 мкг/г) среднее содержание названных элементов в исследованных пробах составляют соответственно $1,22 \pm 0,73$, $1,56 \pm 0,87$, $1,16 \pm 0,66$, $1,31 \pm 0,78$ и $1,63 \pm 0,77$. Среднее содержание Cu в имеющейся выборке заметно меньше, чем фоновое ($0,64 \pm 0,43$), а среднее содержание Cd в ~ 3 раза выше фонового ($3,06 \pm 2,39$). Минимальное и максимальное содержания Pb варьируют в серых илах в выборке от

0,34 до $2,77 \times$ фон, а среднее равно фоновому содержанию этого элемента в серых илах Верхней Волги ($1,01 \pm 0,57$).

В серых илах Рыбинского водохранилища близкое к фоновому содержание характерно для Cr (рис. 4). Содержания Zn и Cd заметно выше ($1,7$ и $1,99 \times$ фон), а содержания V, Co, Ni, Cu, Pb и Mo составляют от $0,16$ до $0,86 \times$ фон для серых илов Верхней Волги.

Для серых илов Горьковского водохранилища также характерны значительные вариации содержания ТМ. Так, концентрация Cr в пробе, отобранной на ст. 17, почти в 2,7 раза выше фоновой, а в пробе со ст. 14 она равна только $0,26 \times$ фон. Только в одной из шести проб здесь содержание Cu выше ($1,70$) фонового для Верхней Волги, тогда как в остальных пробах оно варьирует в интервале $0,09 \dots 0,85 \times$ фон. Максимальная концентрация Cd (до $\sim 11,0 \times$ фон) характерна для серых илов ст. 17. Минимальное содержание Cd в серых илах Горьковского водохранилища составляет $0,67 \times$ фон и характерно для пробы, отобранной на ст. 14. В то же время содержание Mo во всех шести пробах составляет всего $0,06 \dots 0,34 \times$ фон.

Серые илы Чебоксарского водохранилища характеризуются более высоким, чем фон Верхней Волги, содержанием Cr (1.40...1.90), Co (1.15...1.49), Ni (1.08...1.51), Zn (1.69...1.88) и Cd (3.26...3.58 × фон). Содержание Pb здесь практически совпадает с фоновым для серых илов Верхней Волги (соответственно 1.11 и 0.95 × фон), а содержание Mo составляет <0.30 × фон.

Концентрации Cr, Co, Ni, Zn и Cd для трех из четырех проб, отобранных в Куйбышевском водохранилище, более высокие, чем фоновые в серых илах Верхней Волги, а концентрация Cu в одной пробе (ст. 46) выше фоновой, в двух (ст. 41 и 44) практически равна фоновой и в одной (ст. 37) — заметно меньше.

Несколько более высокие, чем фоновые для Верхней Волги, содержания Cr, Co, Ni и Zn присущи серым илам Саратовского и Волгоградского водохранилищ; содержание Cu и Mo здесь ниже, а Pb — ниже и выше фонового.

Наконец для серых илов, отобранных на ст. 82 (незарегулированная часть р. Волги), характерны несколько более высокие, чем фоновые для Верхней Волги, концентрации Cr (1.20 × фон) и Cd (1.14 × фон), Ni — сопоставимы с фоновым (1.02 × фон), а Co, Cu, Zn, Pb и Mo — ниже (соответственно 0.79, 0.38, 0.81, 0.56 и 0.09 × фон).

Вариации содержания ТМ в серых илах р. Волги

Рассматривая вариации содержания ТМ в серых илах р. Волги вниз по течению от Рыбинского водохранилища до г. Астрахани, можно видеть, что максимальная концентрация Cr в серых илах наблюдается на ст. 46 (против устья р. Усы), тогда как минимальная характерна для ст. 14 (ниже г. Костромы). Максимальное содержание Co и Ni присуще серым илам в окрестностях с. Кременки (ст. 41, Куйбышевское водохранилище); минимальное, как и в случае Cr, свойственно пробе 14. В ней наблюдается и минимальное содержание Cu (рис. 5), а максимальное фиксируется ниже г. Кинешмы (ст. 17, Горьковское водохранилище). Максимальное содержание Cd, Zn и Pb в серых илах также наблюдается на ст. 17, тогда как минимальное содержание двух последних элементов характерно для района г. Казани (ст. 37, Куйбышевское водохранилище), а минимальная концентрация Cd наблюдается в серых илах на ст. 14.

В большинстве проб серых илов, отобранных в Рыбинском, Горьковском, Чебоксарском, Куйбышевском, Саратовском и Волгоградском водохранилищах, содержание Zn варьирует от ~50 до ~107 мкг/г. Более низкие концентрации присущи пробам, отобранным на станциях 14 (ниже г. Костромы), 16 (ниже пос. Плес), 18 (в районе г. Юрьево), 37 (у г. Казани) и в незарегулированной части р. Волги (ст. 82).

Минимальное содержание Mo фиксируется на двух станциях — 14 и 37, максимальное наблюдается на ст. 41 против с. Кременки. Минимальное содержание Sb также наблюдается в серых илах на ст. 14, а максимальное — на ст. 46 против устья р. Усы.

В Верхней и Средней Волге на протяжении первых 1300 км от Рыбинского водохранилища наблюдался заметный разброс содержания Sb в ДО. Примерно также ведет себя и As. Его максимальная концентрация в серых илах наблюдается в пробе 26 (12.92 мкг/г), тогда как минимальная (2.35 мкг/г) — в пробе, отобранной в ~240 км ниже по течению, на ст. 37 против устья р. Суры.

Сопоставление содержания ТМ в серых илах с ПААС

Содержание Cr, Co и Ni в ПААС составляет соответственно 110, 23 и 55 мкг/г [44]. В выборке серых илов среднее содержание перечисленных ТМ несколько меньше: 62.4 ± 34.9 , 12.0 ± 6.8 и 36.5 ± 21.8 мкг/г. Концентрации в ПААС Cu, Zn, Pb и Mo равны 50, 85, 20 и 1 мкг/г. Исследуемые пробы серых илов характеризуются также более низкими средними содержаниями указанных ТМ (соответственно 21.3 ± 14.1 , 71.6 ± 34.0 , 16.1 ± 9.1 и 0.8 ± 0.5 мкг/г) (рис. 6). При этом максимальные концентрации всех перечисленных ТМ в волжских пробах в той или иной степени превышают их содержание в ПААС. Например, максимальное содержание Cr составляет 130.1 мкг/г (ст. 46) против 110 мкг/г в ПААС; максимальное содержание Zn (ст. 17) почти в 2 раза выше, чем в ПААС (163.8 мкг/г против 85 мкг/г).

Корреляция между содержанием ТМ в серых илах и $C_{орг}$

Среднее содержание $C_{орг}$ в исследованных пробах серых илов составляет 2.21 ± 1.39 мас. % (минимум — 0.38 мас. %, ст. 82, ниже г. Астрахани; максимум — 6.32 мас. %, ст. 7, Рыбинское водохранилище). Изучение взаимосвязи содержания $C_{орг}$ в серых илах с содержанием в них различных ТМ показало, что коэффициент корреляции r между $C_{орг}$ и Cr, а также $C_{орг}$ и Ni имеет весьма небольшие отрицательные значения (рис. 7). Между $C_{орг}$ и такими элементами, как V, Co, Cu, Mo, Cd и Sb, значения r варьируют от 0.02 до 0.09. Между $C_{орг}$ и Zn, As, Se и Pb наблюдается слабая положительная взаимосвязь. Максимальная величина r (0.30) установлена для Zn.

Корреляция между содержанием ТМ в серых илах и различными геохимическими индикаторами

Большинство малых элементов переносится из областей сноса в области осадконакопления

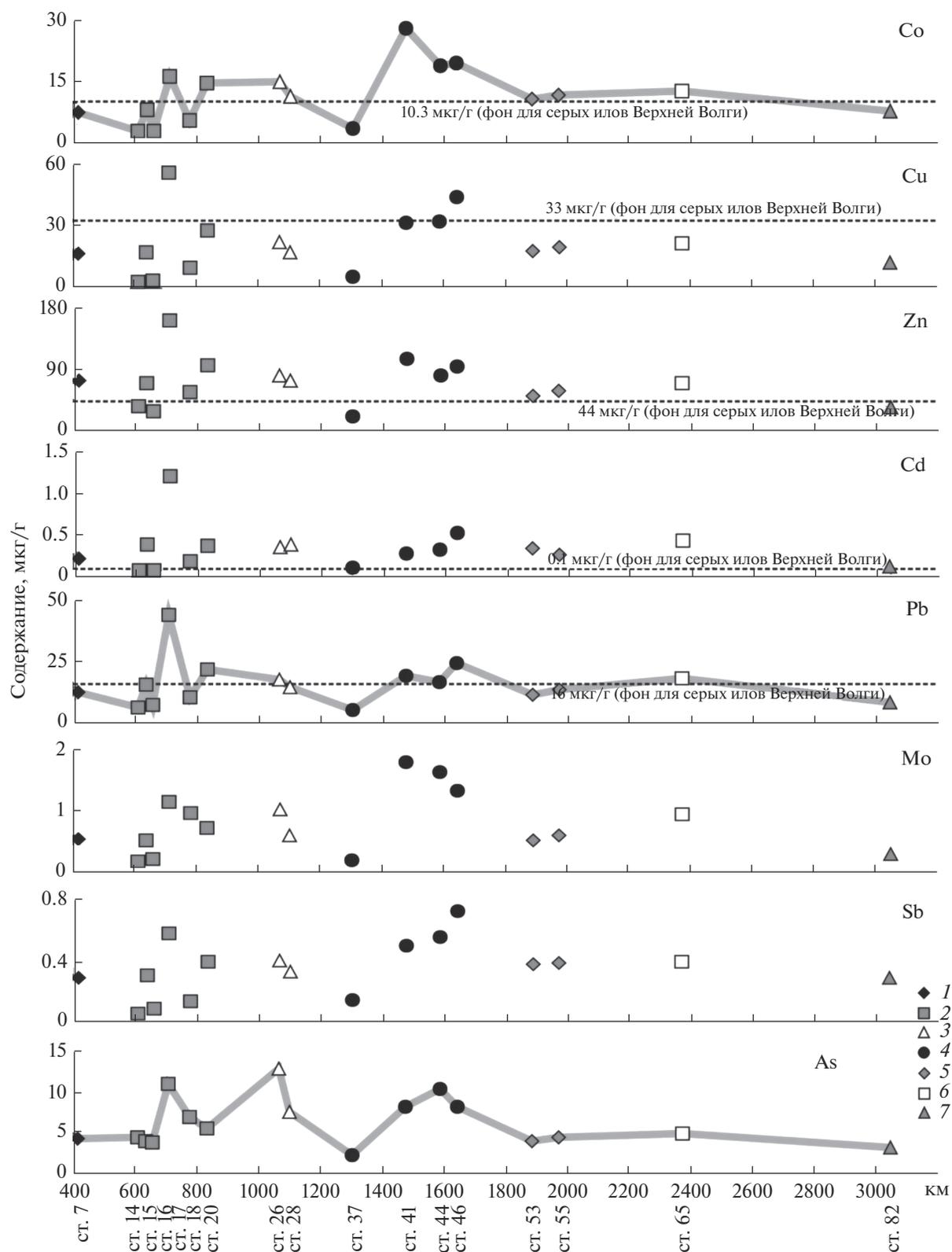


Рис. 5. Вариации содержания ТМ в пробах серых илов сверху вниз по течению р. Волги от Рыбинского водохранилища (ст. 7) до незарегулированной ее части ниже г. Астрахани (ст. 82). Серые линии демонстрируют тренды изменения содержания отдельных ТМ по всей совокупности проб. Водохранилища: 1 – Рыбинское, 2 – Горьковское, 3 – Чебоксарское, 4 – Куйбышевское, 5 – Саратовское, 6 – Волгоградское, 7 – р. Волга ниже г. Астрахани.

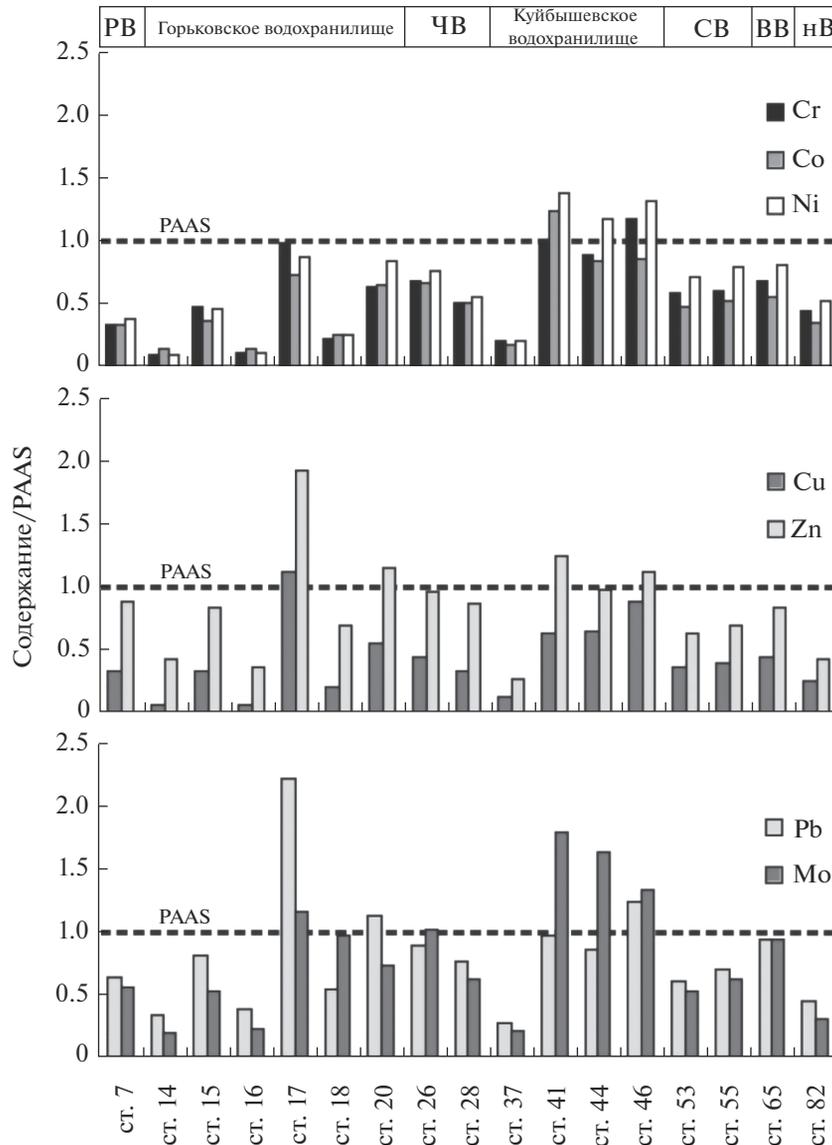


Рис. 6. Нормированное на PAAS распределение ТМ в пробах серых илов волжского каскада водохранилищ.

без существенной дифференциации на путях переноса. При этом их концентрации и соотношения в магматических образованиях разного типа различны [15, 21]. По ряду значений индикаторных геохимических соотношений в осадочных породах можно судить о составе пород областей размыва. Соотношения редких и рассеянных элементов La/Sc и Th/Sc, Mo/Mn и Th/U – индикаторы состава размывающихся на водосборах пород и окислительно-восстановительных обстановок в придонном слое воды [24, 37, 38, 44, 45]. Для кислых магматических образований характерны на 1–2 порядка более высокие, нежели для базитов, значения соотношений Th/Sc, La/Sc, La/Co, Th/Co, Th/Cr и V/Ni. По данным [33, 34], в кислородсодержащих обстановках Mn и Mo накапливаются в осадках симбатно. В условиях серово-

дородного заражения растворимость Mo заметно снижается и он концентрируется в осадках, в таких обстановках величина Mo/Mn (так называемый “коэффициент стагнации”) варьирует от 0.0n до 0.n, в хорошо аэрируемых областях она составляет <0.00n. Значения Th/U для осадков – тоже индикаторы локальных окислительно-восстановительных обстановок. Концентрация Th в осадках не зависит от редокс-параметров среды. U чувствителен к вариациям окислительно-восстановительных характеристик водной колонны или поровых флюидов осадка и в восстановительных обстановках выводится из воды в осадок [40, 41]. Поэтому в окислительных фациях значения Th/U близки к значениям этого параметра в верхней континентальной коре (3.89 [43]), тогда как в восстановительных – заметно ниже.

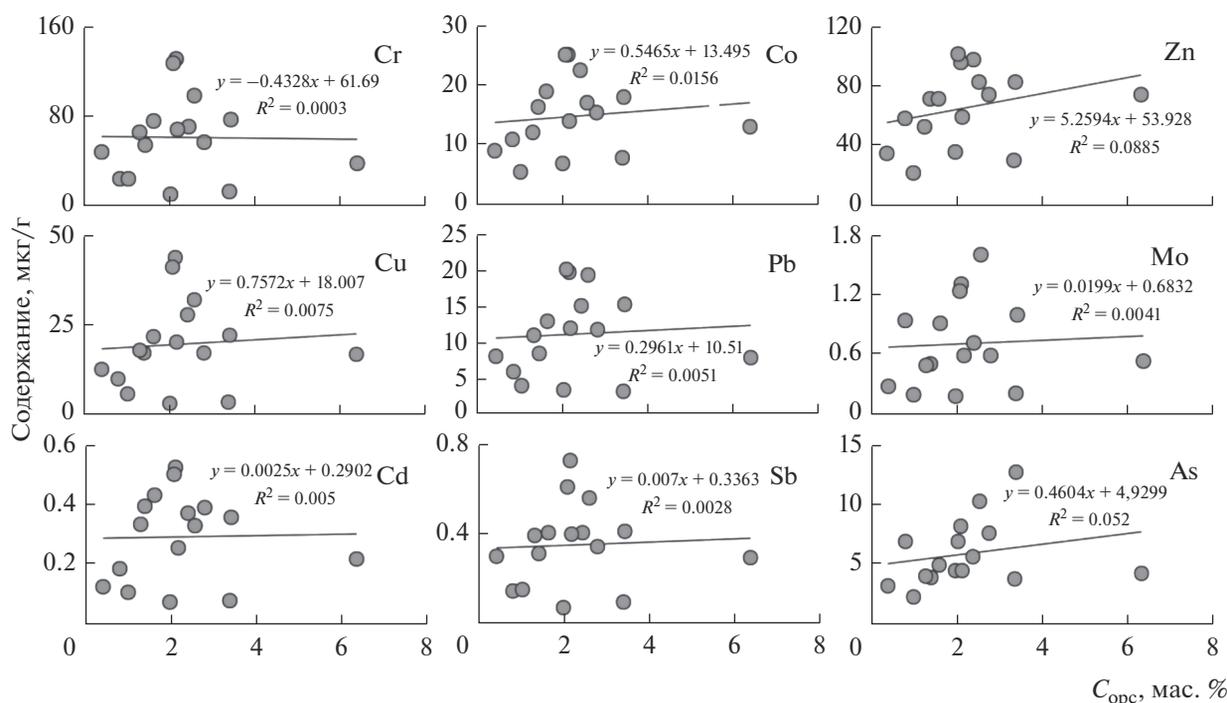


Рис. 7. Соотношение между содержаниями ТМ и $C_{орг}$ в пробах серых илов.

Анализ корреляции между указанным выше рядом индикаторных соотношений и содержанием некоторых ТМ в серых илах волжских водохранилищ (рис. 8) позволил сделать ряд выводов. Так, между содержанием в серых илах Cr, Ni, Pd, Cu и As и величиной соотношения La/Sc фиксируется умеренная или достаточно выраженная отрицательная корреляция (соответственно -0.83 , -0.84 , -0.58 , -0.74 и -0.40). Это же характерно для этих ТМ и величины Th/Sc ($r_{Th/Sc-Cr} = -0.56$, $r_{Th/Sc-Ni} = -0.61$, $r_{Th/Sc-Pb} = -0.28$, $r_{Th/Sc-Cu} = -0.47$ и $r_{Th/Sc-Sc} = -0.18$). Сказанное позволяет считать, что распределение концентраций ТМ в серых илах волжского каскада водохранилищ, очевидно, не контролируется в полной мере составом пород на водосборах, так как отрицательные взаимосвязи с указанными соотношениями имеют и ТМ, типичные для основных и ультраосновных пород (Ni, Cr, Co) [15], и ТМ, характерные для кислых магматических пород (Mo, Pb).

Напротив, между содержанием ТМ в серых илах и свойственной им величиной отношения Mo/Mn наблюдается слабая положительная корреляция с максимальным значением r (0.24) для Cu и минимальным (0.12) для Pb. Необходимо отметить, что среднее значение Mo/Mn в исследованной выборке проб составляет 0.001, что отвечает пороговому значению “коэффициента стагнации”, разделяющему осадки, формировавшиеся в контакте с окисленными и в той или иной степени восстановленными придонными/

иловыми водами [33]. Минимальное значение Mo/Mn в серых илах составляет 0.0003, максимальное – 0.0027. Еще у одного индикатора локальных окислительно-восстановительных параметров водной среды – отношения Th/U – существует умеренная положительная корреляция с содержанием в серых илах Cr, Ni, Pd, Cu и As. Для Cr и Ni r составляет 0.41, для Pb – 0.37, для Cu – 0.35, а для As, как для Cr и Ni, – 0.41. Это позволяет предположить, что содержание ТМ в серых илах волжского каскада водохранилищ в определенной мере контролируется окислительно-восстановительными характеристиками придонных или иловых вод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Содержание большинства ТМ в исследованной выборке проб серых илов волжского каскада водохранилищ сопоставимо с содержанием этих компонентов в среднем постархейском глинистом сланце и составляет преимущественно $<1.4... 1.5 \times PAAS$. Это предполагает, что их концентрации не связаны с аналитическими погрешностями, а контролируются содержанием ТМ в естественных источниках и эффектом разбавления тонкой/пелитовой алюмосиликокластики алевритовым и тонкопесчаным материалом. Последнее подтверждается различием максимумов и минимумов содержания ТМ в серых илах всего каскада водохранилищ, а также отсутствием кор-

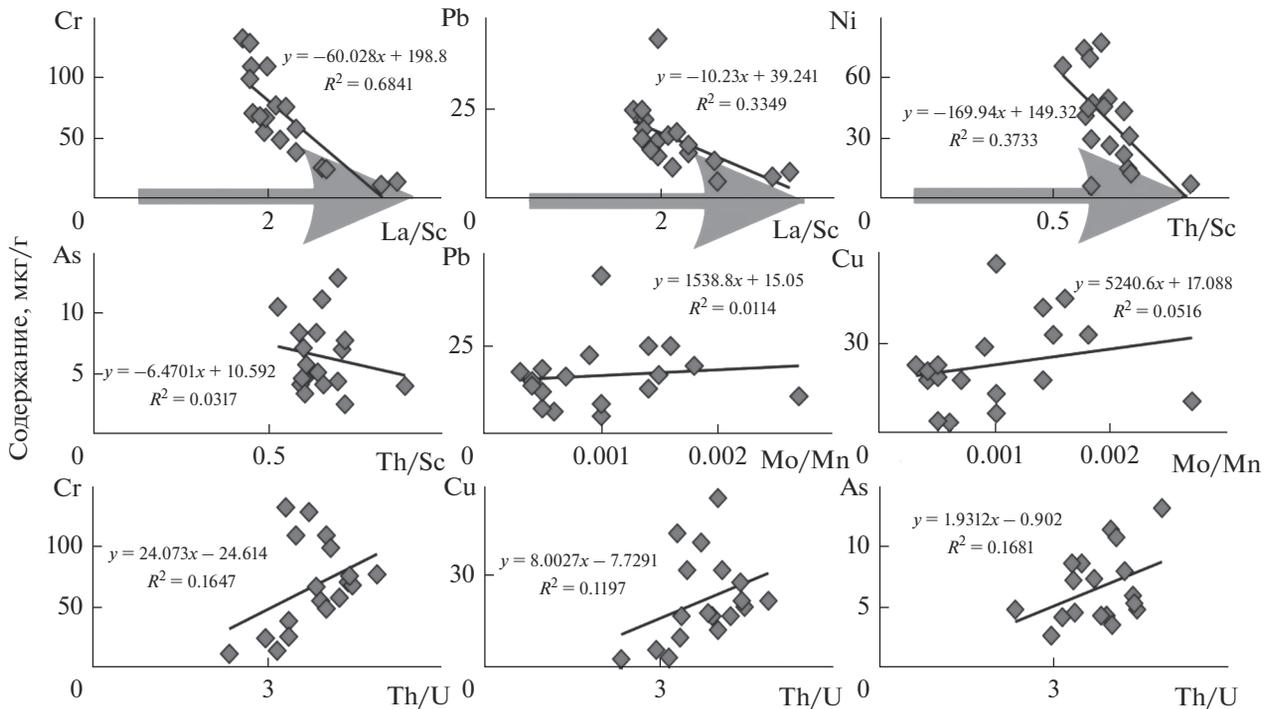


Рис. 8. Корреляция между содержанием в пробах серых илов некоторых ТМ и рядом индикаторных геохимических соотношений. Серой стрелкой показан рост величин индикаторных соотношений от основных магматических пород к кислым.

реляции между распределениями ТМ и $C_{орг}$. Сказанное согласуется с представлениями авторов работы [2] о том, что роль ОВ в накоплении ТМ в ДО и Верхней, и Нижней Волги невелика. При этом на протяжении первых ~1200 км маршрута экспедиции вариации минимальных и максимальных концентраций большинства ТМ в серых илах довольно заметны, ниже ст. 46 (против устья р. Усы) происходит их сглаживание.

Отрицательная взаимосвязь концентраций ТМ ультраосновной и основной, с одной стороны, и кислой специализации магматических пород – с другой, с такими индикаторами состава пород на водосборах, как отношения Th/Sc и La/Sc, дает основание считать, что ТМ в серых илах не контролируются или не в полной мере контролируются составом размывавшихся пород. Слабая и умеренная положительная корреляция между содержанием ТМ и величинами Mo/Mn и Th/U позволяет считать, что содержания ТМ в серых илах в какой-то степени определяются окислительно-восстановительными характеристиками придонных или иловых вод.

Среднее содержание Cd, Cu, As, Ni, Pb и Zn в серых илах меньше, чем ОДК для суглинистых и глинистых почв. То же (за исключением As) характерно и для максимальных концентраций названных ТМ. Более высокие, чем фоновые для Верхней Волги ($>2 \times$ фон), концентрации V, Cr,

Co, Ni, Cu и Zn характерны в основном для серых илов Куйбышевского водохранилища.

Полученные оценки среднего содержания ряда ТМ в серых илах волжского каскада водохранилищ несколько отличаются от приводимых в литературе для ДО р. Волги. По результатам проведенных исследований, содержание As (6.4 мкг/г) в ДО р. Волги практически совпадает с данными [36] (6 мкг/г), но меньше, чем указанные в работе [42] (8 мкг/г). Среднее содержание общих форм Co, по оценкам авторов статьи, составляет 12.4 мкг/г; по данным [32], оно меняется от 4.7 до 10 мкг/г; по данным [29], фоновое содержание Co равно 10.3 мкг/г; по [42], оно достигает 18 мкг/г. Сходная ситуация характерна и для других ТМ, что может свидетельствовать об отсутствии единого мнения среди исследователей по вопросу содержания ТМ и в ДО волжского каскада в целом, и в различных типах ДО. Следовательно, работы в этом направлении должны продолжаться и быть более масштабными, чем прежде.

Авторы признательны экипажу НИС “Академик Топчиев” и В.В. Законнову за помощь в отборе проб. Иллюстрации к статье выполнены В.А. Черновым и Н.С. Глушковой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Безруков П.Л., Лисицын А.П.* Классификация осадков современных морских водоемов // Геологические исследования в дальневосточных морях. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 3–14.
2. *Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Катунин Д.Н., Казмирук В.Д., Казмирук Т.Н., Островская Е.В.* Тяжелые металлы в донных отложениях Верхней и Нижней Волги // Вод. ресурсы. 2002. Т. 29. № 5. С. 587–595.
3. *Бреховских В.Ф., Катунин Д.Н., Островская Е.В., Перекальский В.М., Попова О.В.* Процессы переноса и накопления тяжелых металлов на Нижней Волге // Вод. ресурсы. 1999. Т. 26. № 4. С. 451–461.
4. *Буторин Н.В., Зиминова Н.А., Курдин В.П.* Донные отложения верхневолжских водохранилищ. Л.: Наука, 1975. 157 с.
5. Волга – главная улица России. Проект Русского географического общества. М.: РГО-МГО, ИГ РАН, 2012. 125 с.
6. Геология СССР. Т. 11. Поволжье и Прикамье. Ч. 1. Геологическое описание. М.: Недра, 1967. 872 с.
7. *Гордеев В.В.* Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 160 с.
8. *Денисова А.И., Нахишина Е.П., Новиков Б.И., Рябов В.К.* Донные отложения водохранилищ и их влияние на качество воды. Киев: Наук. думка, 1987. 164 с.
9. *Ершова Е.Ю., Веницианов Е.В., Кочарян А.Г., Вульфсон Е.К.* Тяжелые металлы в донных отложениях Куйбышевского водохранилища // Вод. ресурсы. 1996. Т. 23. № 1. С. 59–65.
10. Загрязняющие вещества в водах Волжско-Каспийского бассейна. Астрахань: Издатель Сорокин Роман Васильевич, 2017. 408 с.
11. *Законнов В.В.* Илонакопление в системе водохранилищ волжского каскада // Тр. ИБВВ РАН. 2016. Вып. 75(78). С. 30–40.
12. *Законнов В.В.* Осадкообразование в водохранилищах Волжского каскада. Автореф. дис. ... докт. геогр. наук. М.: ИБВВ РАН, 2007. 40 с.
13. *Законнов В.В., Иванов Д.В., Законнова А.В., Кочеткова М.Ю., Маланин В.П., Хайдаров А.А.* Пространственная и временная трансформация донных отложений водохранилищ Средней Волги // Вод. ресурсы. 2007. Т. 34. № 5. С. 573–581.
14. *Законнов В.В., Поддубный С.А., Законнова А.В., Касьянова В.В.* Осадкообразование в зонах переменного подпора водохранилищ волжского каскада // Вод. ресурсы. 2010. Т. 37. № 4. С. 425–433.
15. Интерпретация геохимических данных / Под ред. *Е.В. Склярова*. М.: Интернет Инжиниринг, 2001. Т. 1. 288 с.
16. *Карнаухова Г.А.* Литолого-геохимическая дифференциация донных отложений водохранилищ Ангарского каскада // Геохимия. 2007. № 4. С. 439–449.
17. *Карнаухова Г.А.* Поясность осадконакопления в водохранилищах Ангарского каскада // Геохимия. 2011. № 6. С. 634–647.
18. *Касимов Н.С.* Экогеохимия ландшафтов. М.: ИП Филимонов М.В., 2013. 208 с.
19. *Липатникова О.А., Гричук Д.В., Григорьева И.Л., Хасанова А.И., Шестакова Т.В., Бычков А.Ю., Ильина С.М., Пухов В.В.* Формы нахождения микроэлементов в донных отложениях Ивановского водохранилища // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2014. № 1. С. 37–48.
20. *Лычагин М.Ю., Касимов Н.С., Курьякова А.Н., Крононберг С.Б.* Геохимические особенности аквальных ландшафтов дельты Волги // Изв. РАН. Сер. геогр. 2011. № 1. С. 100–113.
21. *Маслов А.В.* Осадочные породы: методы изучения и интерпретации полученных данных. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2005. 289 с.
22. *Маслов А.В., Козина Н.В., Шевченко В.П., Кловиткин А.А., Сапожников Ф.В., Завьялов П.О.* Систематика редкоземельных элементов в современных донных осадках Каспийского моря и устьевых зон рек мира: опыт сопоставления // ДАН. 2017. Т. 475. № 2. С. 195–201.
23. *Маслов А.В., Кузнецов А.Б., Политова Н.В., Шевченко В.П., Козина Н.В., Новигатский А.Н., Кравчишина М.Д., Алексеева Т.Н.* Распределение редких и рассеянных элементов и изотопный состав Nd, Pb и Sr в поверхностных донных осадках Баренцева моря // Геохимия. 2020. Т. 65. № 6. С. 566–582.
24. *Маслов А.В., Мельничук О.Ю., Титов Ю.В., Червяковская М.В.* Реконструкция состава пород питающих провинций. Ст. 2. Лито- и изотопно-геохимические подходы и методы // Литосфера. 2020. Т. 20. № 1. С. 40–62.
25. *Маслов А.В., Шевченко В.П., Подковыров В.Н., Ронкин Ю.Л., Лепихина О.П., Новигатский А.Н., Филиппов А.С., Шевченко Н.В.* Особенности распределения элементов-примесей и редкоземельных элементов в современных донных осадках нижнего течения р. Северной Двины и Белого моря // Литология и полез. ископаемые. 2014. № 6. С. 463–492.
26. *Немировская И.А.* Что происходит с Волгой? // Природа. 2018. № 2. С. 45–53.
27. *Немировская И.А., Островская Е.В.* Мониторинг органических соединений в водосборе Волги // ПЭММЭ. 2018. Т. XXIX. № 4. С. 65–85.
28. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2511–09. М.: ФЦГиЭ Роспотребнадзора, 2009. 10 с.
29. *Тихомиров О.А., Марков М.В.* Накопление тяжелых металлов в донных отложениях аквальных комплексов водохранилища сезонного регулирования стока // Уч. зап. Казанского гос. ун-та. 2009. Т. 151. Кн. 3. Естественные науки. С. 143–152.
30. *Ткаченко А.Н.* Геохимия аквальных ландшафтов устьевой области Волги. Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. М.: МГУ, 2011. 24 с.
31. *Толкачев Г.Ю., Корженевский Б.И., Коломийцев Н.В., Ильина Т.А.* Многолетняя и внутрigoдовая миграция тяжелых металлов в придонной зоне верхневолжских водохранилищ // Мелиорация и вод. хоз-во. 2018. № 3. С. 8–14.

32. Томилина И.И., Ганеева М.В., Ложкина Р.А. Оценка качества воды и донных отложений каскада водохранилищ реки Волга по показателям токсичности и химического состава // Тр. ИБВВ РАН. 2018. Вып. 81(84). С. 107–131.
33. Холодов В.Н., Недумов Р.И. О геохимических критериях появления сероводородного заражения в водах древних водоемов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1991. № 12. С. 74–82.
34. Холодов В.Н., Пауль Р.К. Фации и генезис фосфоритов Каратау. Сообщение 1. Вендско-кембрийский палеоводоем и морфометрия фосфатных пеллет // Литология и полез. ископаемые. 1999. № 4. С. 350–367.
35. Чащин В.В., Баянова Т.Б., Савченко Е.Э., Киселева Д.В., Серов П.А. Петрогенезис и возраст пород нижней платиноносной зоны Мончетундровского базитового массива, Кольский полуостров // Петрология. 2020. Т. 28. № 2. С. 150–183.
36. Экологически безопасное, устойчивое развитие бассейна Волги. Аспекты международного научного сотрудничества. Н. Новгород: ННГАСУ, 2008. 178 с.
37. Brennecke G.A., Herrmann A.D., Algeo T.J., Anbar A.D. Rapid expansion of oceanic anoxia immediately before the end-Permian mass extinction // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2011. V. 108. P. 17631–17634.
38. Jones B., Manning D.A. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones // Chem. Geol. 1994. V. 111. P. 111–129.
39. Lychagin M.Yu., Tkachenko A.N., Kasimov N.S., Kronenberg S.B. Heavy metals in the water, plants, and bottom sediments of the Volga River mouth area // J. Coastal Res. 2015. V. 31. P. 859–868.
40. McManus J., Berelson W., Severmann S., Poulson R., Hammond D., Klinkhammer G., Holm C. Molybdenum and uranium geochemistry in continental margin sediments: paleoproxy potential // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 4643–4662.
41. Morford J.L., Emerson S. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. P. 1735–1750.
42. Ottenstein R. Investigation of the Volga River Sediments Composition. Inorganic pollutants of potential concern. Inagural-Dissertation zur Erlangung der doktorwurde. Heidelberg: Ruprecht-Karls-Univ., 2005. 308 p.
43. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the Continental Crust // Treatise Geochem. 2003. V. 3. P. 1–64.
44. Taylor S.R., McLennan S.M. The Continintal Crust: Its composition and evolution. Oxford: Blackwell, 1985. 312 p.
45. Zhang F., Zhu X., Yan B., Kendall B., Peng X., Li J., Algeo T.J., Romaniello S. Oxygenation of a Cryogenian ocean (Nanhua Basin, South China) revealed by pyrite Fe isotope compositions // Earth Planet. Sci. Lett. 2015. V. 429. P. 11–19.