

УДК 550.42

СЕРЫЕ ИЛЫ ВОЛЖСКОГО КАСКАДА ВОДОХРАНИЛИЩ: ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОХИМИИ

© 2022 г. А. В. Маслов^а, *, И. А. Немировская^б, **, В. П. Шевченко^б, ***

^аГеологический институт РАН,
Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

^бИнститут океанологии им. П.П. Ширшова РАН,
Нахимовский просп., 36, Москва, 117997 Россия

*e-mail: amas2004@mail.ru

**e-mail: nemir44@mail.ru

***e-mail: vshevch@ocean.ru

Поступила в редакцию 21.09.2020 г.

После доработки 21.09.2020 г.

Принята к публикации 27.10.2021 г.

В статье рассмотрены основные геохимические характеристики серых илов каскада волжских водохранилищ, которые вместе с песчанистыми разновидностями иногда занимают в них более 60% общей площади дна. Образцы серых илов были отобраны в первой половине июня 2016 г. в экспедиции по р. Волге от порта Борок до порта Астрахань на НИС “Академик Топчиев”. Показано, что содержание Ni, Cr, Y, Sg в серых илах возрастает от Рыбинского водохранилища к Куйбышевскому, а ниже по течению постепенно снижается. Содержание Ba и Zn вниз по каскаду водохранилищ, напротив, почти не меняется. Примерно также ведут себя и величины ряда индикаторных отношений (Cr/Th, Th/Sc и др.). В целом содержание редких и рассеянных элементов в исследованных образцах серых илов ниже, чем в среднем постаршейском австралийском глинистом сланце (PAAS). Это указывает на то, что гранулометрический состав серых илов и PAAS различен из-за разбавляющего эффекта неглинистого компонента. Серые илы, отобранные в приустьевой части р. Камы против д. Атабаево (ст. 39), характеризуются заметно более низкой величиной $(La/Yb)_N$, по сравнению с основным массивом исследованных в настоящей работе образцов, что может свидетельствовать о принципиально ином (скорее всего, уральском?) источнике слагающей данный образец тонкой алюмосиликокластики.

Ключевые слова: р. Волга, водохранилища, серые илы, редкие и рассеянные элементы.

DOI: 10.31857/S0024497X22020069

Исследование донных отложений (ДО) водохранилищ имеет важное значение для решения различных проблем [Законнов, 2007; Законнов и др., 2007; Карнаухова, 2007, 2011; Касимов, 2013; Немировская, 2018; Томилина и др., 2018 и др.]. С точки зрения геохимии этих отложений, наибольшее внимание специалистов привлекает проблема загрязнения ДО такими элементами, как Hg, Sb, Cd, Cu, Cr, Zn, Ni, Co, Pb, Fe, Mo и анализ их распределения [Денисова и др., 1987; Бреховских и др., 1999, 2002 и др.; Экологически безопасное ..., 2008; Лычагин и др., 2011; Ткаченко, 2011; Загрязняющие ..., 2017; Томилина и др., 2018]. При этом собственно геохимической характеристике различных типов ДО, в т.ч. серых илов, занимающих иногда (вместе с песчанистыми разновидностями) более 60% общей площади дна некоторых волжских водохранилищ [Буторин

и др., 1975; Законнов и др., 2007], уделяется существенно меньше внимания.

Настоящая работа продолжает наши исследования геохимических и изотопных особенностей поверхностных донных осадков Белого, Баренцева и Каспийского морей, а также впадающих в них крупных речных артерий, направленные на расшифровку процессов их формирования [Маслов и др., 2014а, б, 2017, 2020а, в и др.].

Образцы серых илов были отобраны в первой половине июня 2016 г. во время экспедиции по р. Волга от порта Борок (Рыбинское водохранилище) до порта Астрахань (рис. 1, табл. 1) на НИС “Академик Топчиев”. Одной из задач экспедиции являлось изучение седиментационных и биогеохимических процессов в зоне смещения вод Волги и ее притоков с целью оценки современного состояния качества вод и донных осадков Волжского бассейна [Немировская, 2018; Не-

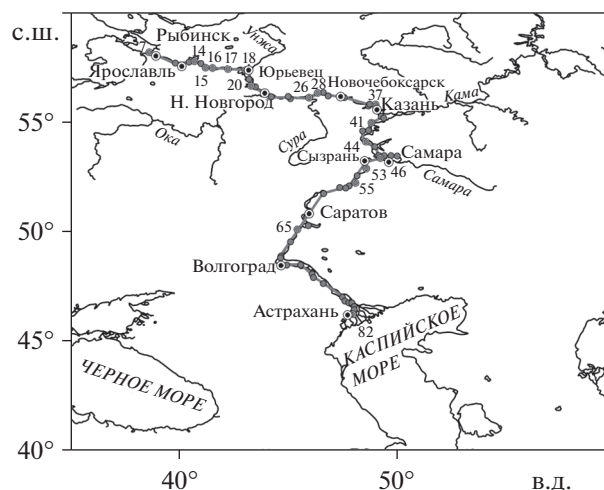


Рис. 1. Положение станций (отмечены номерами), на которых в рейсе НИС “Академик Топчиев” в июне 2016 г. отобраны образцы серых илов.



Рис. 2. Серые илы, поднятые на одной из станций с помощью микробиологической трубки. Фото И.А. Немировой.

мировская, Островская, 2018]. Для решения этой задачи более чем на 80 станциях были отобраны образцы воды и ДО (песок с галькой, песок, илистый песок, серый песчаный ил, бурый и серый ил).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящей публикации мы рассматриваем геохимические особенности (распределение редких и рассеянных элементов, в том числе ряда тяжелых металлов) представительной серии образцов (19 обр.) серого ила (рис. 2), отобранных в Рыбинском, Горьковском, Чебоксарском, Куйбышевском, Саратовском и Волгоградском водохранилищах и незарегулированной части р. Волга (ст. 82, ниже г. Астрахань). Кроме того, исследовано несколько образцов серого ила, отобранных в приустьевых частях рр. Оки (Ока-1, -2) и Камы (ст. 39).

Илистые осадки отбирали лотом с хrapцом и микробиологической трубкой, песчаные — дночерпателем.

Определение содержания редких и рассеянных элементов проводилось методом ICP-MS в ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург) на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN 9000 (Perkin Elmer, США) (аналитики Д.В. Киселева, Н.В. Чередниченко и Л.К. Дерюгина) по методике, близкой к описанной в работе [Маслов и др., 2011]. Перед анализом образцы не подвергались предварительной обработке, за исключением отсеивания фракции размером >1 мм. Пределы обнаружения редких, редкоземельных и высокозарядных элементов составляли от 0.005 до 0.1 г/т при точности анализа 3–7 отн. %.

Содержание органического углерода (C_{org}) в образцах серых илов определено на экспресс-анализаторе АН-7560 (аналитик Л.В. Демина,

Таблица 1. Географическая привязка проб серых илов, отобранных в июне 2016 г. во время экспедиции по р. Волга на НИС “Академик Топчиев”

Номер станции	Географическая привязка	Расстояние по лощи, км	Водоохранилище	Координаты станций, градусы		Глубина, м
				с.ш.	в.д.	
7	пос. Каменники	416	Рыбинское	58.17689	38.62605	16
14	ниже г. Кострома	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. Кинешма	712		57.44711	42.24641	15
18	г. Юрьевец	780		57.29715	43.1179	15
20	ниже г. Чкаловск	836		56.75335	43.26376	18
Ока-1, Ока-2	г. Нижний Новгород	906	Чебоксарское	56.33102	43.97605	4
26	р. Сура	1070		56.128647	45.991637	17
28	р. Ветлуга	1104		56.310832	46.414112	7
37	Казань	1306	Куйбышевское	55.785645	49.026088	11
39	р. Кама	1400		55.208672	49.359903	15
41	против д. Атабаево	1480		54.610915	48.696902	11
44	против р. Бол. Черемшан	1590		53.881393	48.972503	14
46	против устья р. Уса	1645		53.396967	49.249145	19
53	разлив у пос. Приволжье	1890		52.89174	48.59824	17
55	р. Малый Иргиз	1975	Саратовское	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

ИО РАН) путем регистрации CO_2 при сжигании проб ($T \sim 800^\circ\text{C}$) в токе воздуха, очищенного от CO_2 .

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И ЕГО ОБСУЖДЕНИЕ

Геологическое строение водосборного бассейна р. Волга

Приведенная ниже краткая характеристика геологического строения водосборного бассейна р. Волги основана на данных, заимствованных из объяснительных записок к государственным геологическим картам разных лет [Геологическая ..., 1988; Объяснительная ..., 1996; Государственная ..., 1999, 2015 и др.] и ряда других источников. Сведения о содержании и распределении редких и рассеянных элементов в осадочных породах волжского водосборного бассейна, за редким исключением (см., например, [Гаврилов и др., 2008]), в них в основном отсутствуют. Это не позволяет

сопоставить геохимические характеристики различных типов ДО волжских водохранилищ и пород, слагающих волжский водосбор.

Водосборная территория Верхней Волги¹ сложена отложениями верхнего девона (известняки, доломиты, мергели, песчаники, пески, алевролиты и глины) и карбона (известняки, мергели, глины, пески и песчаники и др.). В районе г. Рыбинска на левом берегу р. Волга обнажены также пески и песчаники юры и мела. Они перекрыты преимущественно моренными, флювиогляциальными и озерно-ледниковыми четвертичными

¹ В соответствии с представлениями, изложенными в монографии [Загрязняющие ..., 2017], с учетом административного деления территории бассейна р. Волги, к Верхней Волге относится район от ее истоков до Горьковского водохранилища и бассейн р. Оки. Средняя Волга объединяет водосборную часть 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.

отложениями (глины и суглинки, пески и супеси с гравием, гальками и валунами кристаллических пород и др.) [Геология ..., 1967; Волга ..., 2012 и др.]. К северо-востоку от г. Рыбинска в пределах Даниловской возвышенности, а также к югу от г. Кинешма распространены породы триаса. Известняки карбона играют заметную роль в сложении береговых обрывов и на Средней Волге, но существенно шире распространены здесь красноцветные пермские терригенные породы, начинающиеся примерно от окрестностей г. Нижний Новгород и тянущиеся почти до г. Ульяновск, часто с гипсами, а также юрские и меловые глины, горючие сланцы, толщи мела и опок.

В бассейне Нижней Волги развиты юрские и меловые осадочные породы, а также кайнозойские отложения (пески и песчаники, глины и супеси).

Таким образом, источниками материала, слагающего ДО волжского каскада водохранилищ, выступают преимущественно осадочные породы фанерозоя, что, несомненно, должно, так или иначе, сказаться на их геохимических особенностях.

Процессы накопления донных отложений в волжских водохранилищах

Как отмечено в работе [Законнов и др., 2010], до появления водохранилищ русло р. Волга в верхневолжском регионе характеризовалось каменистым и крупнопесчаным дном. Ниже г. Ярославля оно приобрело характер песчаного с накоплением в глубоких местах илистых отложений. Возведение плотин привело к превращению реки из транзитной для взвесей магистрали в область преимущественного накопления наносов.

Грунты волжских водохранилищ принадлежат трем группам [Законнов, 2007 и др.]: 1) первичные (реликтовые или остаточные) — это грунты, которые сохранили после затопления свои свойства (разнообразные скальные, каменистые, галечно-гравийные и песчаные грунты, глины и торф); 2) трансформированные — объединяют грунты, оставшиеся на месте после затопления, а также подстилающие их разбухшие (обводненные) породы и болотно-луговые почвы; 3) вторичные — представляют собственно ДО — разнообразные по крупности минерально-органические наносы и отложения: пески, илистые пески, песчаные илы и илы, т.е. те отложения, образование которых в водохранилище предшествует предварительная сортировка по крупности слагающих их частиц.

Главными источниками осадкообразующего материала для волжских водохранилищ являются продукты абразии их берегов (в пределах Куйбышевского водохранилища роль абразионных процессов в формировании ДО до сих пор растет [За-

коннов и др., 2007]), размыва ложа² и торфяных сплавин (51–87%); речные взвеси и наносы (10–48%). Подчиненную роль играют сточные воды, атмосферные осадки и продукция гидробионтов (1–7%) [Буторин и др., 1975; Законнов, 2007; Законнов и др., 2010].

Распределение ДО в водохранилищах контролируется преимущественно гидродинамической активностью водных масс. Так, на русловых участках широко распространены песчаные отложения, образование которых обусловлено стоковыми течениями с большими скоростями, возникающими во время половодий или попусков ГЭС. К плотинам скорости таких течений в русловых и долинных водохранилищах (Горьковское, Чебоксарское, Куйбышевское, Саратовское и Волгоградское) снижаются, и в приплотинных зонах накапливаются наиболее тонкозернистые вторичные ДО [Буторин и др., 1975].

По данным [Буторин и др., 1975], серые илы в волжских водохранилищах подразделяются на аллювиальные и местные. Первые образуются из поступающих в водохранилище аллювиальных наносов и накапливаются в зонах выклинивания подпора в верховьях речных плёсов или их участках с ослабленной проточностью. Местные серые илы формируются в основном из продуктов размыва берегов и ложа водохранилищ.

В подавляющем большинстве водохранилищ, за исключением Рыбинского, серые илы тяготеют к глубоководной (более 14 м) зоне (русловой ложбине) [Законнов, 2007]. Выше, на отметках дна 6–14 м, распространены илистые пески и песчаные илы, сменяющиеся в прибрежной зоне (на глубинах от 0 до 3–6 м) песками и трансформированными грунтами. По данным [Буторин и др., 1975], в составе серого ила Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища количество частиц размером 0.005–0.01 мм достигает 57%, а на Главном плесе составляет около 46%. Отмечено [Законнов и др., 2010], что средний диаметр частиц серых илов в водохранилищах Верхней и Средней Волги составляет 0.05 мм (пределы изменения — 0.01–0.12 мм), а Нижней Волги — 0.06 мм (0.02–0.11 мм), т.е., в соответствии с классификацией [Безруков, Лисицын, 1960], это мелкоалевритовые и алевритово-глинистые илы³.

² Сброс воды в нижние бьефы водохранилищ приводит к существенному изменению скоростного и уровняго режима потоков и 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 [Буторин и др., 1975].

³ Авторы работы [Законнов и др., 2007] определяют их как преимущественно глинисто-песчаные илы.

По данным [Гордеев, 1983], в составе пелитовой фракции взвеси р. Волги присутствует до 87% глинистых минералов, таких как: иллит, хлорит, смектит и каолинит. Высокое их содержание во взвеси дает основание предполагать, что источники глинистых минералов расположены весьма близко. Часто в роли таких источников выступают глинистые и суглинистые почвы прилежащих к водохранилищам водосборов [Законнов и др., 2010; Законнов, 2016 и др.]. Вместе с тем, как показано на примере Куйбышевского водохранилища [Законнов и др., 2007], источники тонкодисперсного материала к настоящему времени, по всей видимости, иссякают.

Общие геохимические особенности серых илов

Справочные данные о содержании широкого спектра редких и рассеянных элементов, за исключением редкоземельных [Мигдисов и др., 1994] в глинистых породах фанерозоя Русской плиты, к сожалению, отсутствуют. Поэтому далее рассматривается распределение этих элементов (табл. 2) относительно такого референтного геохимического объекта, как средний постархейский австралийский глинистый сланец (PAAS [Taylor, McLennan, 1985]).

Крупноионные литофильные элементы (Rb, Sr, Cs, Ba). Нормирование к PAAS величин содержания элементов этой группы в серых илах показывает, что в подавляющем большинстве случаев они заметно ниже, чем в постархейском австралийском глинистом сланце (рис. 3а). Так, в серых илах Горьковского водохранилища содержание Rb варьирует от 0.15 (ст. 14, р. Волга ниже г. Кострома) до 0.46 (ст. 17, р. Волга ниже г. Кинешма) PAAS, а содержание Ba находится в пределах 0.35...0.68 PAAS. Примерно также распределены крупноионные литофильные элементы в серых илах Саратовского и других водохранилищ. Исключением является Куйбышевское водохранилище. В нем содержание Sr в образцах серых илов, отобранных на станциях 41 (р. Волга против с. Кременки) и 46 (р. Волга против р. Усы) составляет соответственно 1.49 и 1.01 PAAS. Содержание Ba в илах на ст. 41 равно 1.41 PAAS, тогда как серые илы, отобранные в Куйбышевском водохранилище на других станциях, содержат бария 0.26...0.71 PAAS. Заметно меньше содержание элементов данной группы и в серых илах незарегулированной части р. Волги ниже г. Астрахань.

Распределение крупноионных литофильных элементов в образцах Ока-1 и Ока-2, а также в образце, отобранном на ст. 39 (р. Кама против д. Атабаево), имеет сходный характер.

Наиболее низкие концентрации Sr (~50...100 г/т) в серых илах волжского каскада характерны, по нашим данным, для Рыбинского и Горь-

ковского водохранилищ. Ниже по течению они несколько выше (~150...300 г/т); исключение составляет образец, отобранный на ст. 37 в окрестностях г. Казань (рис. 4а). Распределение Ba снизу вверх по каскаду водохранилищ более равномерное — в большинстве образцов его содержание варьирует в пределах ~230...460 г/т; исключения представляют образцы, отобранные на станциях 37 и 41 (р. Волга против с. Кременки) (см. рис. 4б). В первом содержание бария составляет около 170 г/т, во втором ~930 г/т. В то же время в работе [Ottenstein, 2005] для ДО всей Волги приведено среднее содержание Sr — 81 г/т (0.51 PAAS) и Ba — 238 г/т (0.37 PAAS).

Высокозарядные элементы (Sc, Y, Zr, Nb, Hf, Ta, Pb, Th, U). Содержание всех элементов этой группы в серых илах, образец которых отобран в Рыбинском водохранилище на ст. 7, заметно меньше, чем в PAAS (см. рис. 3б). Это же свойственно серым илам Горьковского водохранилища. Здесь содержание Sc меняется от 0.12 до 0.82 PAAS; Y — от 0.18 до 0.69 PAAS; Th — 0.09...0.62 PAAS; U — 0.18...0.67 PAAS. Только на станциях 17 (р. Волга ниже г. Кинешма) и 20 (р. Волга ниже г. Чкаловска) содержание Pb в илах соответственно 2.21 и 1.12 PAAS. Распределение высокозарядных элементов в серых илах Чебоксарского, Саратовского и Волгоградского водохранилищ такое же, как в Рыбинском; это же свойственно и серым илам незарегулированной части Волги ниже г. Астрахань. Иная ситуация характерна для серых илов Куйбышевского водохранилища. Здесь в большинстве образцов в сопоставимых или близких к PAAS концентрациях присутствуют Sc, Pb и U, тогда как содержание Y, Zr, Nb и Th в подавляющем числе случаев меньше 0.90 PAAS. В образце, отобранном на ст. 39, содержание Hf и Pb сопоставимо с PAAS, а содержание Sc несколько выше (1.19 PAAS).

Сравнение наших данных с приведенным в работе [Тихомиров, Марков, 2009] фоновым содержанием Pb (16 г/т) в серых илах Верхней Волги (табл. 3) показывает, что средняя концентрация Pb во всех 18 образцах составляет 1.02 ± 0.55 от фонового, при минимальном и максимальном значениях соответственно 0.34 (ст. 37, р. Волга в районе г. Казань) и $2.77 \times$ фон (ст. 17, р. Волга ниже г. Кинешма).

По данным [Ottenstein, 2005], среднее содержание Pb в ДО Волги составляет 24 г/т, Sc — 7.7 г/т, а Y — 16 г/т.

Относительно пониженное содержание Y (4.70...11.50 г/т) в серых илах волжских водохранилищ наблюдается в нескольких образцах, отобранных в Горьковском водохранилище, у г. Казань и в незарегулированной части р. Волга ниже г. Астрахань (ст. 82). Содержание Y в большинстве других образцов составляет от ~12.9 до ~24.6 г/т;

Таблица 2. Содержание $C_{орг}$ и редких и рассеянных элементов в пробах серых илов, отобранных во время экспедиции по р. Волга на НИС “Академик Топчиев”

Компоненты	Станция						
	7	14	15	16	17	18	20
$C_{орг}$, мас. %	6.32	1.96	1.38	3.35	–	0.78	2.39
Sc, г/т	8.03	2.13	7.49	1.95	13.18	3.88	12.59
V	46.44	14.04	47.76	14.20	80.94	24.09	70.06
Cr	37.73	10.33	53.21	12.40	107.79	24.29	69.52
Co	7.87	3.40	8.45	3.16	16.73	5.91	15.09
Ni	20.69	5.41	25.30	5.88	48.60	13.65	46.18
Cu	17.02	2.93	17.21	3.60	55.98	9.87	28.06
Zn	74.64	36.71	71.41	30.39	163.81	58.42	97.50
As	4.34	4.59	4.01	3.89	11.09	6.99	5.70
Rb	52.42	24.54	50.43	29.54	74.06	29.32	63.02
Sr	84.28	76.22	88.34	68.53	91.02	58.91	72.97
Y	12.86	6.20	11.49	4.75	18.59	7.36	16.18
Zr	87.70	23.67	81.93	33.82	97.52	38.16	62.66
Nb	5.88	1.28	5.71	1.88	9.18	2.43	6.41
Mo	0.55	0.19	0.53	0.22	1.15	0.97	0.73
Cs	2.18	0.38	2.02	0.53	3.78	1.01	3.34
Ba	347.98	240.26	370.06	246.47	443.73	229.11	370.64
La	18.61	7.01	17.66	7.03	27.51	10.19	22.91
Ce	39.57	13.89	38.03	13.99	61.05	23.70	53.53
Pr	4.90	1.76	4.58	1.78	7.79	2.88	6.84
Nd	18.14	6.55	16.64	6.54	28.53	10.66	25.97
Sm	3.56	1.32	3.27	1.32	5.45	2.06	5.03
Eu	0.79	0.39	0.72	0.36	1.14	0.50	1.06
Gd	3.27	1.34	2.96	1.23	4.80	1.86	4.22
Tb	0.44	0.19	0.39	0.17	0.64	0.25	0.56
Dy	2.71	1.21	2.42	1.01	3.92	1.56	3.51
Ho	0.54	0.25	0.48	0.20	0.78	0.31	0.70
Er	1.58	0.72	1.44	0.58	2.30	0.91	2.01
Tm	0.23	0.10	0.21	0.08	0.33	0.13	0.29
Yb	1.50	0.64	1.38	0.53	2.15	0.82	1.83
Lu	0.23	0.10	0.21	0.08	0.32	0.13	0.27
Hf	2.74	0.72	2.54	1.05	3.09	1.21	2.00
Pb	12.90	6.72	16.19	7.63	44.28	10.84	22.37
Th	5.63	1.29	5.12	1.68	9.05	2.77	7.66
U	1.67	0.55	1.25	0.58	2.06	0.83	1.75

Таблица 2. Продолжение

Компоненты	Станция						
	Ока-1	Ока-2	26	28	37	39	41
C _{орг} , мас. %	0.63	1.22	3.38	2.75	0.98	1.42	–
Sc, г/т	4.07	8.02	12.72	9.67	3.18	19.03	19.63
V	24.15	50.43	92.75	62.16	19.62	139.64	140.50
Cr	25.04	52.70	75.92	56.17	23.14	145.31	108.04
Co	4.56	8.92	15.38	11.81	3.89	23.05	28.51
Ni	10.66	23.31	42.14	30.26	11.65	92.97	76.31
Cu	7.18	16.03	22.25	17.23	5.88	44.37	32.15
Zn	30.92	62.23	82.66	74.34	22.68	94.99	106.63
As	3.94	7.44	12.92	7.69	2.35	9.35	8.35
Rb	31.13	57.36	74.45	63.57	19.48	35.46	103.15
Sr	115.18	160.82	211.30	136.81	66.92	166.31	297.89
Y	7.89	14.71	18.02	15.20	5.80	18.16	23.68
Zr	86.23	134.86	88.77	99.93	57.01	144.09	153.12
Nb	4.29	7.70	7.89	7.22	2.83	12.88	15.92
Mo	0.27	0.48	1.02	0.61	0.21	0.94	1.79
Cs	1.11	2.41	4.00	2.73	0.81	3.98	7.10
Ba	251.92	416.17	436.12	429.98	170.32	412.42	929.60
La	10.79	21.44	26.53	22.45	8.47	16.49	35.41
Ce	23.02	45.89	58.63	49.17	18.07	36.24	83.15
Pr	2.89	5.82	7.73	6.21	2.30	5.39	9.54
Nd	10.58	21.54	29.45	23.37	8.52	22.34	35.72
Sm	2.06	4.19	5.72	4.54	1.67	4.98	6.74
Eu	0.48	0.89	1.15	0.95	0.37	1.10	1.46
Gd	1.89	3.75	4.81	3.95	1.50	4.44	5.90
Tb	0.26	0.50	0.64	0.53	0.20	0.64	0.78
Dy	1.60	3.14	3.95	3.30	1.23	4.14	4.92
Ho	0.33	0.64	0.79	0.67	0.25	0.87	1.00
Er	1.00	1.89	2.31	1.95	0.74	2.63	2.97
Tm	0.15	0.28	0.33	0.28	0.11	0.39	0.43
Yb	1.02	1.89	2.13	1.83	0.71	2.60	2.83
Lu	0.16	0.29	0.32	0.28	0.11	0.40	0.43
Hf	2.56	4.19	2.91	3.19	1.81	4.66	4.51
Pb	7.45	13.77	17.84	15.18	5.43	20.78	19.41
Th	3.24	6.60	8.90	6.95	2.29	7.16	12.49
U	0.85	1.61	1.83	1.65	0.78	2.38	3.59

Таблица 2. Окончание

Компоненты	Станция					
	44	46	53	55	65	82
C _{орг} , мас. %	2.54	2.10	1.26	2.13	1.59	0.38
Sc, г/т	16.78	18.24	9.25	11.62	11.75	7.27
V	115.70	138.12	58.49	70.12	78.44	45.77
Cr	97.54	130.15	65.09	67.15	74.79	48.03
Co	19.40	19.88	11.04	11.95	12.92	8.15
Ni	64.88	72.84	39.86	43.87	44.53	28.39
Cu	32.38	44.13	18.14	20.20	22.02	12.52
Zn	83.16	95.42	53.25	59.47	71.53	35.58
As	10.40	8.27	4.06	4.53	5.04	3.26
Rb	85.43	42.18	49.51	59.98	66.94	44.88
Sr	154.30	201.35	167.08	142.43	167.21	154.17
Y	20.30	24.59	13.81	15.67	16.27	11.05
Zr	96.76	154.37	90.39	78.27	72.90	71.97
Nb	8.95	13.36	5.77	6.41	7.20	5.29
Mo	1.63	1.33	—	0.61	0.94	0.30
Cs	4.50	5.23	2.24	3.20	3.66	1.71
Ba	420.16	458.31	363.40	369.33	406.01	338.83
La	29.50	30.97	18.24	22.07	24.47	15.56
Ce	63.23	67.89	37.41	45.82	51.47	32.50
Pr	8.17	9.39	5.10	6.26	7.04	4.42
Nd	31.03	35.99	19.12	23.45	26.25	16.50
Sm	6.10	7.13	3.83	4.58	5.00	3.25
Eu	1.30	1.49	0.89	1.02	1.07	0.77
Gd	5.21	6.12	3.53	4.10	4.37	2.91
Tb	0.70	0.84	0.47	0.54	0.57	0.39
Dy	4.36	5.30	2.91	3.38	3.57	2.41
Ho	0.89	1.08	0.59	0.68	0.72	0.49
Er	2.59	3.21	1.75	1.99	2.07	1.44
Tm	0.37	0.47	0.26	0.29	0.29	0.21
Yb	2.40	3.03	1.70	1.87	1.89	1.37
Lu	0.36	0.47	0.26	0.29	0.29	0.21
Hf	3.08	4.89	2.84	2.50	2.38	2.30
Pb	16.94	24.78	12.07	13.77	18.66	9.01
Th	8.70	10.70	5.47	6.94	7.87	4.40
U	2.27	3.23	1.43	1.56	1.75	1.10

Примечание. Прочерк – нет данных.

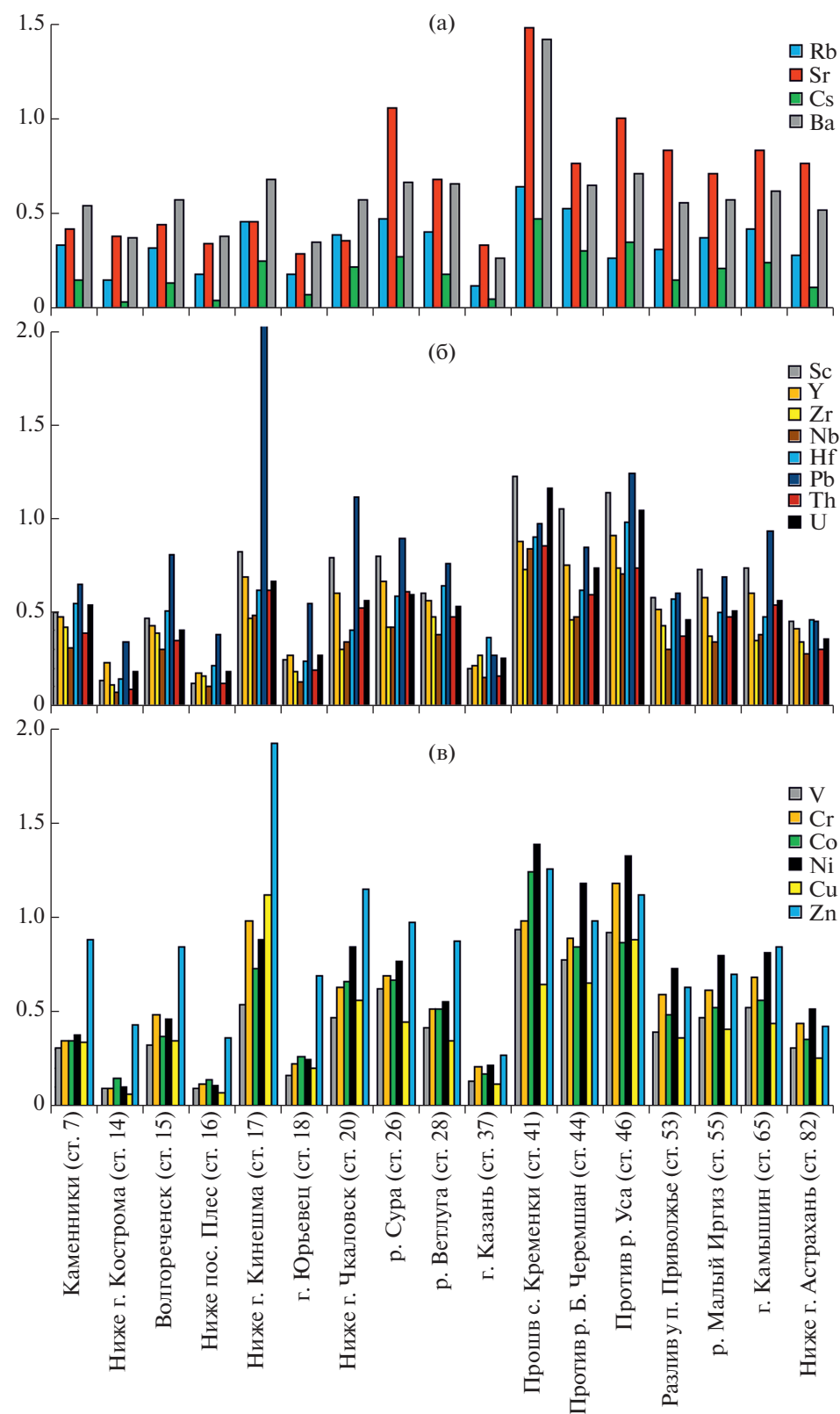


Рис. 3. Распределение величин содержания (г/т) крупноионных литофильных (а) и высокозарядных (б) элементов, а также переходных металлов (в) в образцах серых илов, отобранных на разных станциях в рейсе НИС “Академик Топчиев” в июне 2016 г. по р. Волга.

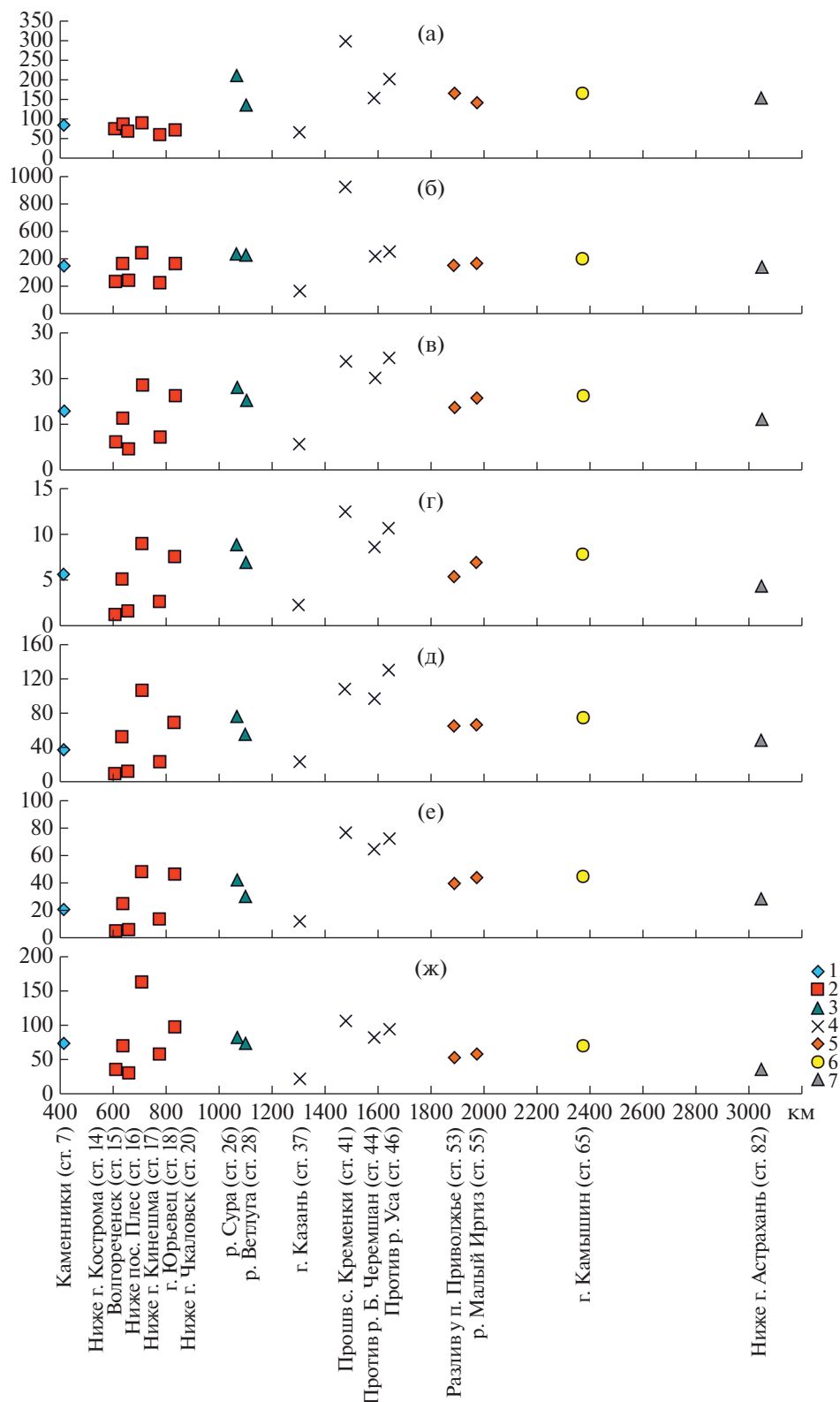


Рис. 4. Вариации содержания (г/т) элементов Sr (а), Ba (б), Y (в), Th (г), Cr (д), Ni (е) и Zn (ж) в образцах серых илов, накопившихся на отрезке от Рыбинского водохранилища (ст. 7) вниз по течению до незарегулированной части р. Волги ниже г. Астрахань (ст. 82).

Водоохранилища: 1 – Рыбинское, 2 – Горьковское, 3 – Чебоксарское, 4 – Куйбышевское, 5 – Саратовское, 6 – Волгоградское, 7 – р. Волга ниже г. Астрахань.

Таблица 3. Содержание ряда редких и рассеянных элементов в донных отложениях и серых илах волжского каскада водохранилищ по данным разных авторов

Компоненты, г/т	ДО, среднее [Ottenstein, 2005]	ДО [Экологически ..., 2008]							Серые илы, ВерхВ, фон [Тихомиров, Марков, 2009]	ДО, устьевая часть р. Волга		ДО, среднее содержание общих форм ТМ [Томилаина и др., 2018]						Эта работа
		РВ	ГВ	ЧВ	КВ	СВ	ВВ	г. Камышин		г. Астрахань	[Лыткин и др., 2011]	РГФ [Ткаченко, 2011]	РВ	ГВ	ЧВ	КВ	СВ	
Ba	238	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	386.5
Co	18	-	-	-	-	-	-	-	10.3	12	12	6.1	7.3	5.5	4.7	6.4	12.0	
Cr	76	60	69	64	85	73	86	77	40	132	132	31.8	39.1	28.8	21.6	25.5	62.4	
Cu	44	47	51	35	51	48	54	37	33	32	32	10.4	11.7	7.4	5.8	31.5	21.3	
Ni	51	42	67	59	72	54	36	65	27.9	39	39	16.1	18.4	13.2	7.7	15.3	36.5	
Pb	24	27	38	25	27	17	54	14	16	13	13	7.6	8.7	5.8	4.8	15	16.1	
Sc	7.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0	
Sr	81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	131.8	
V	66	-	-	-	-	-	-	-	54	-	-	-	-	-	-	-	65.8	
Y	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14.2	
Zn	171	136	152	98	141	106	174	88	44	50	50	36.7	48	28.2	16.8	27	71.6	
PЗЭ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	73.0	64.3	49.6	40.1	-	108.3	

Примечание. ДО – донные отложения, ТМ – тяжелые металлы, РВ – Рыбинское водохранилище, ГВ – Горьковское водохранилище, ЧВ – Чебоксарское водохранилище, КВ – Куйбышевское водохранилище, СВ – Саратовское водохранилище, ВВ – Волгоградское водохранилище, ВВ – Волгоградское водохранилище, ВерхВ – Верхняя Волга, РГФ – региональный геохимический фон. Прочерк – нет данных.

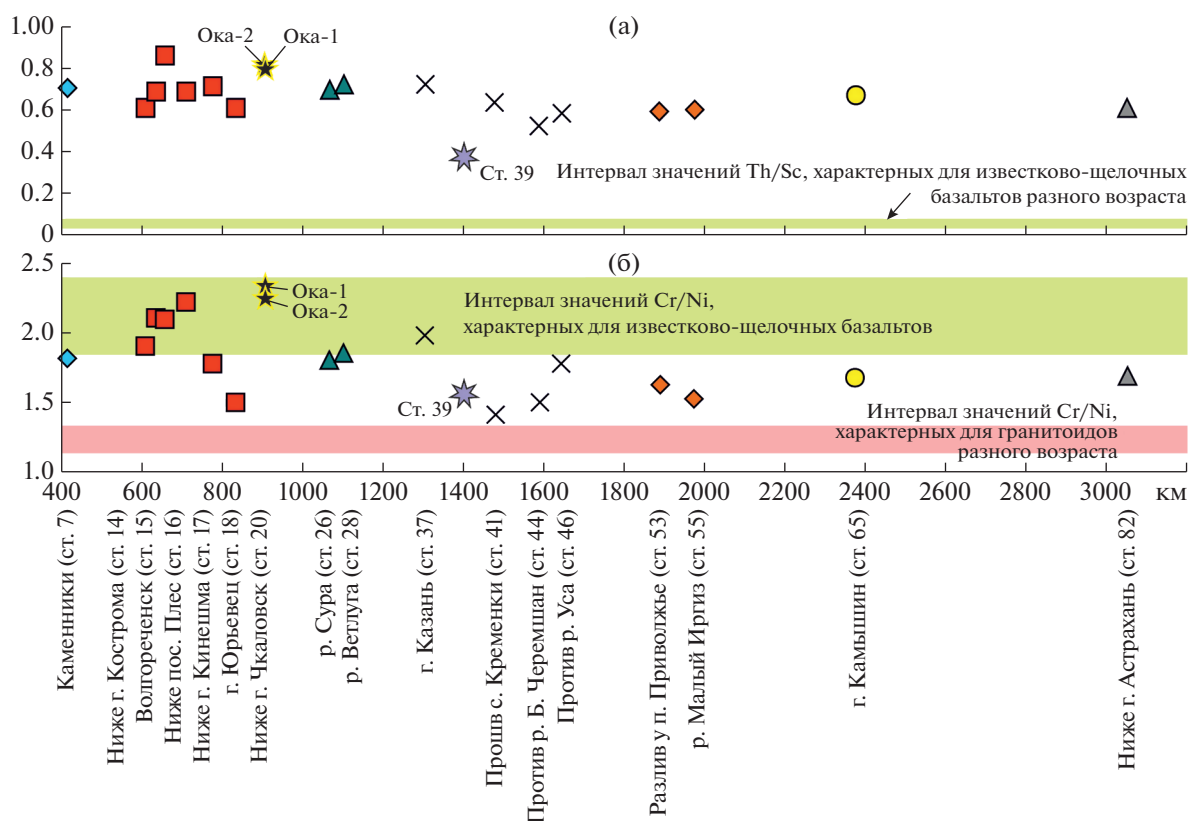


Рис. 5. Вариации значений Th/Sc (а) и Cr/Ni (б) в образцах серых илов, накопившихся на отрезке от Рыбинского водохранилища (ст. 7) вниз по течению до незарегулированной части р. Волги ниже г. Астрахань (ст. 82). Интервалы значений Th/Sc и Cr/Ni для разных типов магматических пород даны по [Condie, 1993]. Условные обозначения см. рис. 4.

при этом максимальные концентрации данного элемента присутствуют в серых илах, отобранных на станциях 41 (р. Волга против с. Кременки), 44 (р. Волга против устья р. Бол. Черемшан) и 46 (р. Волга против устья р. Усы) (см. рис. 4в). Примерно такое же распределение характерно и для Th (см. рис. 4г).

Переходные металлы (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn). В серых илах Рыбинского водохранилища все элементы данной группы имеют концентрации несколько ниже (в частности Zn) или заметно ниже, чем в PAAS. Серые илы Горьковского водохранилища в основном также характеризуются заметно меньшим, чем в PAAS, содержанием переходных металлов (см. рис. 3в). Только на ст. 17 (р. Волга ниже г. Кинешма) содержание Cr⁴ и Cu в них сопоставимо с PAAS (соответственно 0.98 и 1.12), а содержание Zn выше почти в 2 раза. В образце, отобранном на ст. 20, содержание Zn составляет 1.15 PAAS, тогда как концентрации

остальных элементов данной группы в той или иной мере меньше, чем в PAAS. Серые илы Чебоксарского водохранилища также обладают сопоставимым или близким к PAAS содержанием Zn, тогда как содержание других переходных металлов в них заметно ниже. Почти такая же ситуация наблюдается, по нашим данным, в серых илах Саратовского и Волгоградского водохранилищ, а также на ст. 82 (р. Волга ниже Астрахани). В образце, отобранном в Куйбышевском водохранилище на ст. 41 (р. Волга против с. Кременки), содержание почти всех переходных металлов, за исключением Cu, является сопоставимым или более высоким, чем в PAAS. Сходная ситуация характерна для серых илов на ст. 46 (р. Волга против устья р. Усы): здесь содержание V, Co и Cu составляет 0.92, 0.86 и 0.88 PAAS, тогда как концентрации хрома, никеля и цинка в той или иной степени (1.12...1.32) выше, чем в PAAS. В образце серых илов со ст. 39 содержание V, Co, Cu и Zn близко к PAAS, тогда как содержание Cr и Ni составляет соответственно 1.32 и 1.69 PAAS.

В публикации [Ottenstein, 2005] приведены несколько иные оценки среднего содержания в ДО р. Волги следующих элементов: Co – 18 г/т, Cr –

⁴ Следует отметить, что содержание Cr у разных авторов в заметной степени варьирует: так, в работе [Экологически ..., 2008] указано, что в ДО Куйбышевского водохранилища оно составляет ~85 г/т, а в публикации [Томилина и др., 2018] для этого же объекта приводится величина всего 59 г/т.

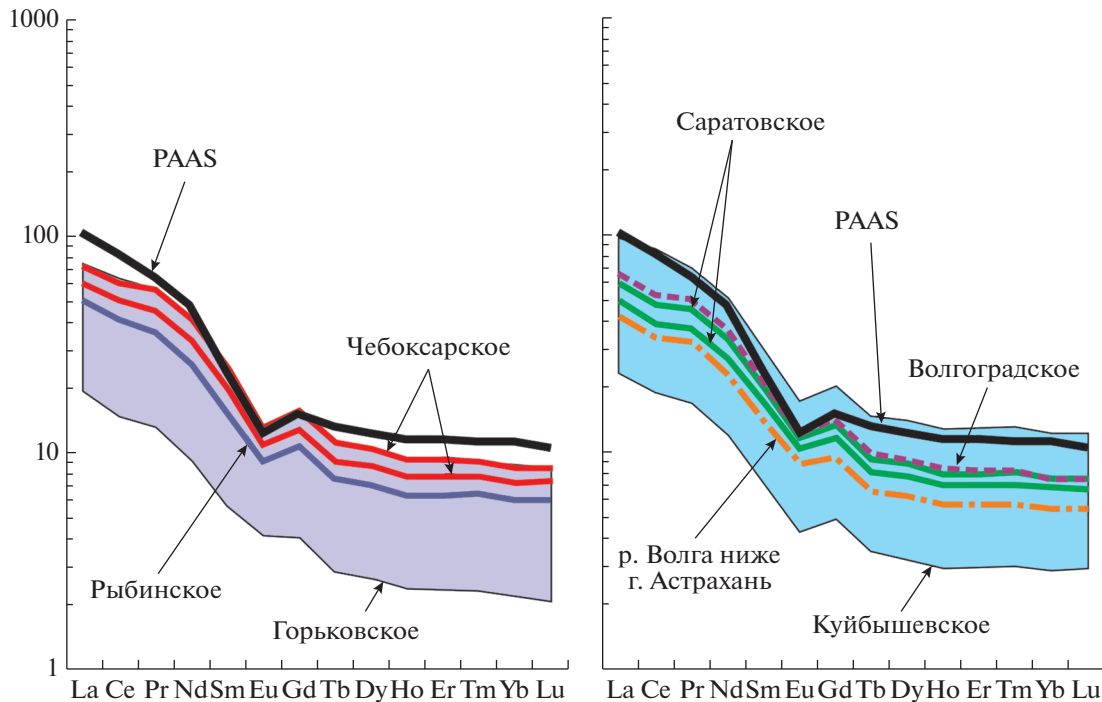


Рис. 6. Нормированные на хондрит спектры распределения редкоземельных элементов в образцах серых илов волжского каскада водохранилищ.

76 г/т, Cu – 44 г/т, Ni – 51 г/т, V – 66 г/т и Zn – 171 г/т.

По сравнению с фоновыми для серых илов Верхней Волги [Тихомиров, Марков, 2009] содержаниями V, Cr, Co, Ni и Zn, средние концентрации этих элементов в исследованных образцах составляют соответственно 1.22 ± 0.73 , 1.56 ± 0.87 , 1.16 ± 0.66 , 1.31 ± 0.78 и 1.63 ± 0.77 . В то же время среднее содержание Cu в нашей выборке заметно меньше (0.64 ± 0.43), чем фоновое, приведенное в работе [Тихомиров, Марков, 2009].

Вниз по течению р. Волги, от Рыбинского водохранилища к Куйбышевскому в серых илах наблюдается постепенный рост концентраций Cr (максимальное ~130 г/т присутствует в илах на ст. 46, расположенной против устья р. Усы), затем его содержание заметно уменьшается и остается примерно постоянным (~48...75 г/т) на протяжении более 1100 км (см. рис. 4д). Сходное распределение характерно и для Ni (см. рис. 4е), в то время как изменения концентраций Zn происходят довольно постепенно (см. рис. 4ж). В большинстве образцов серых илов, отобранных в Рыбинском, Горьковском, Чебоксарском, Куйбышевском, Саратовском и Волгоградском водохранилищах, содержание Zn варьирует от ~50 до ~107 г/т. Более низкие концентрации присущи образцам, отобранным на станциях 14 (р. Волга ниже г. Кострома), 16 (р. Волга ниже пос. Плес), 18 (р. Волга в

районе г. Юрьевец), 37 (р. Волга у г. Казань) и в незарегулированной части р. Волга ниже г. Астрахань (ст. 82). В образце серых илов, отобранном на ст. 17 (р. Волга ниже г. Кинешма), содержание Zn достигает почти 164 г/т.

Отчетливо выраженных изменений величины Th/Sc в образцах серых илов вниз по течению не наблюдаются. Значения Th/Sc варьируют преимущественно в интервале величин 0.52...0.72 и только в пробе, отобранной на ст. 16, возрастают до 0.86 (рис. 5а). Величина Cr/Ni – индикатор присутствия в областях размыва пород ультраосновного состава [Garver et al., 1996]⁵, в большинстве исследованных образцов серых илов находится в интервале значений 1.50...2.00, и только в пробах, отобранных в Горьковском водохранилище (ст. 15, 16 и 17), этот параметр возрастает до 2.10...2.22, а в образце, поднятом на ст. 41 – снижается до 1.42 (см. рис. 5б).

Редкоземельные элементы. Средняя сумма РЗЭ в серых илах нашей выборки составляет 108 ± 47 г/т (минимум – 34.91, максимум – 191.28 г/т). Для PAAS сумма РЗЭ равна 184.70 г/т [Taylor, McLennan, 1985]. Величина $(La/Yb)_N$ варьирует от 6.90 (ст. 46, р. Волга против устья р. Усы) до 8.94 (ст. 16, р. Волга ниже пос. Плес),

⁵ Считается, что значения Cr/Ni > 2.0 указывают на существенную трансформацию тонкой терригенной взвеси ультраосновного состава на путях переноса [Garver et al., 1996].

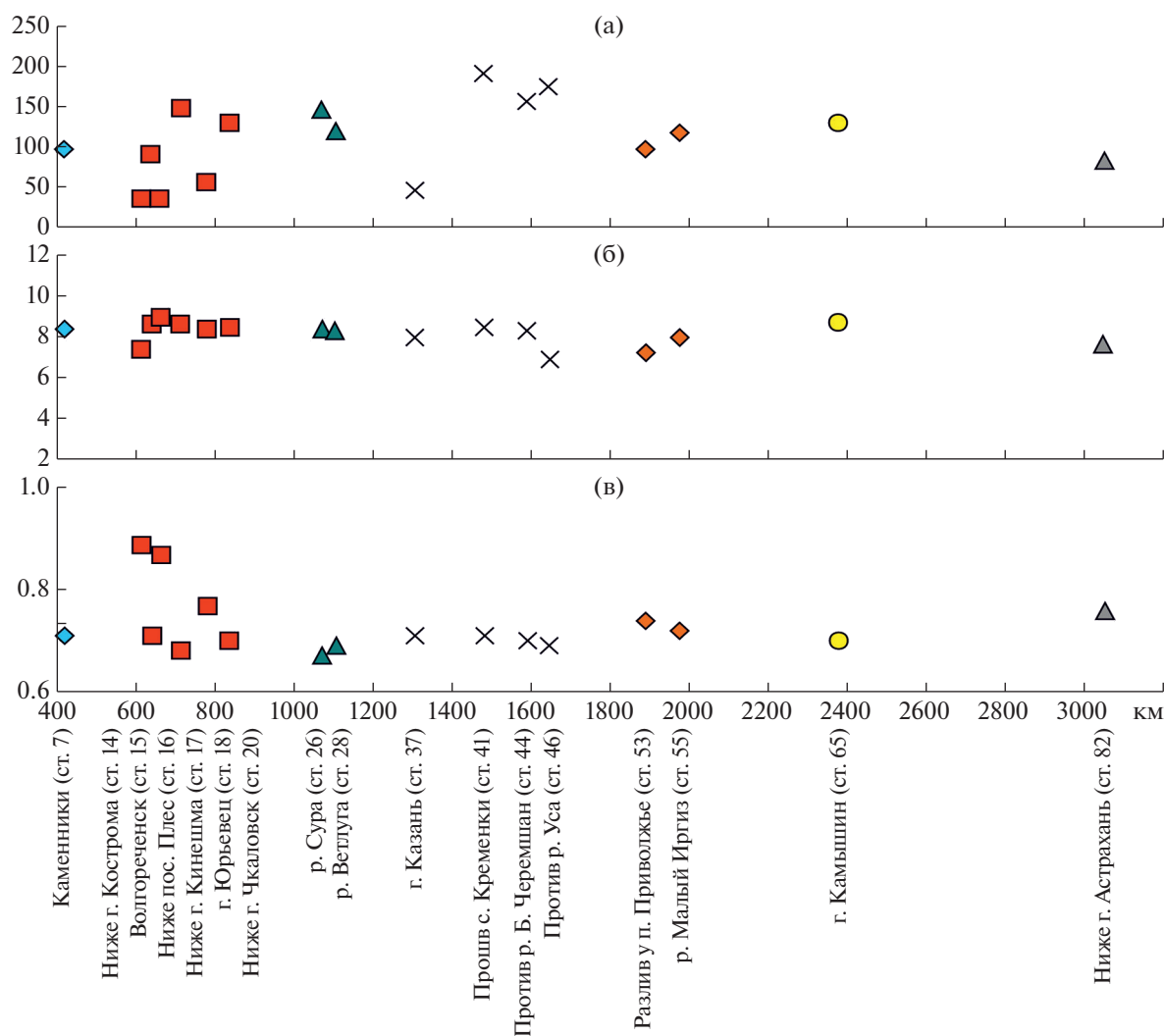


Рис. 7. Вариации величины суммы РЗЭ (г/т) (а) и значений $(La/Yb)_N$ (б) и Eu/Eu^* (в) в образцах серых илов, накопившихся на отрезке от Рыбинского водохранилища (ст. 7) вниз по течению до незарегулированной части р. Волга ниже г. Астрахань (ст. 82).

Условные обозначения см. рис. 4.

в PAAS она составляет 9.15. Деpletирования тяжелых РЗЭ не наблюдается ($1.63 < (Gd/Yb)_N < 1.88$); величина отрицательной европиевой аномалии изменяется от 0.67 до 0.89. В PAAS величина Eu/Eu^* равна 0.65. Нормированные к хондриту [Taylor, McLennan, 1985] спектры распределения РЗЭ во всех образцах серых илов, отобранных в волжском каскаде водохранилищ, достаточно близки к спектру распределения лантаноидов в PAAS (рис. 6). Сумма РЗЭ в образцах Ока-1 и Ока-2 составляет соответственно 56.23 и 112.17 г/т; значения $(La/Yb)_N$ и Eu/Eu^* равны 7.13 и 7.67, 0.74 и 0.69. Таким образом, эти образцы по параметрам нормированных на хондрит спектров распределения РЗЭ принципиально не отличаются от всей исследованной нами выборки серых илов. Сумма РЗЭ в образце, поднятом в приустьевой

части р. Кама (ст. 39), равна 102.64 г/т. Величина отрицательной европиевой аномалии здесь принципиально не отличается от тех ее величин, которые свойственны и другим образцам серых илов волжского каскада, тогда как значение $(La/Yb)_N$ заметно ниже (4.29).

По данным, приведенным в публикации [Томилини и др., 2018], среднее содержание суммы РЗЭ в ДО⁶ Рыбинского водохранилища составляет 73 г/т, Горьковского – 64.3 г/т, Чебоксарского –

⁶ Здесь важно подчеркнуть, что это содержание дается, по всей видимости, для “ДО вообще”, так как в указанной работе написано буквально следующее (с. 108): “Поверхностный слой ДО отбирали в 3-х повторностях. Высота колонки составляла 7–10 см. Затем интегральную пробу тщательно перемешивали, убирали крупную гальку, растительные остатки, живую и мертвую дрейссену ...”.

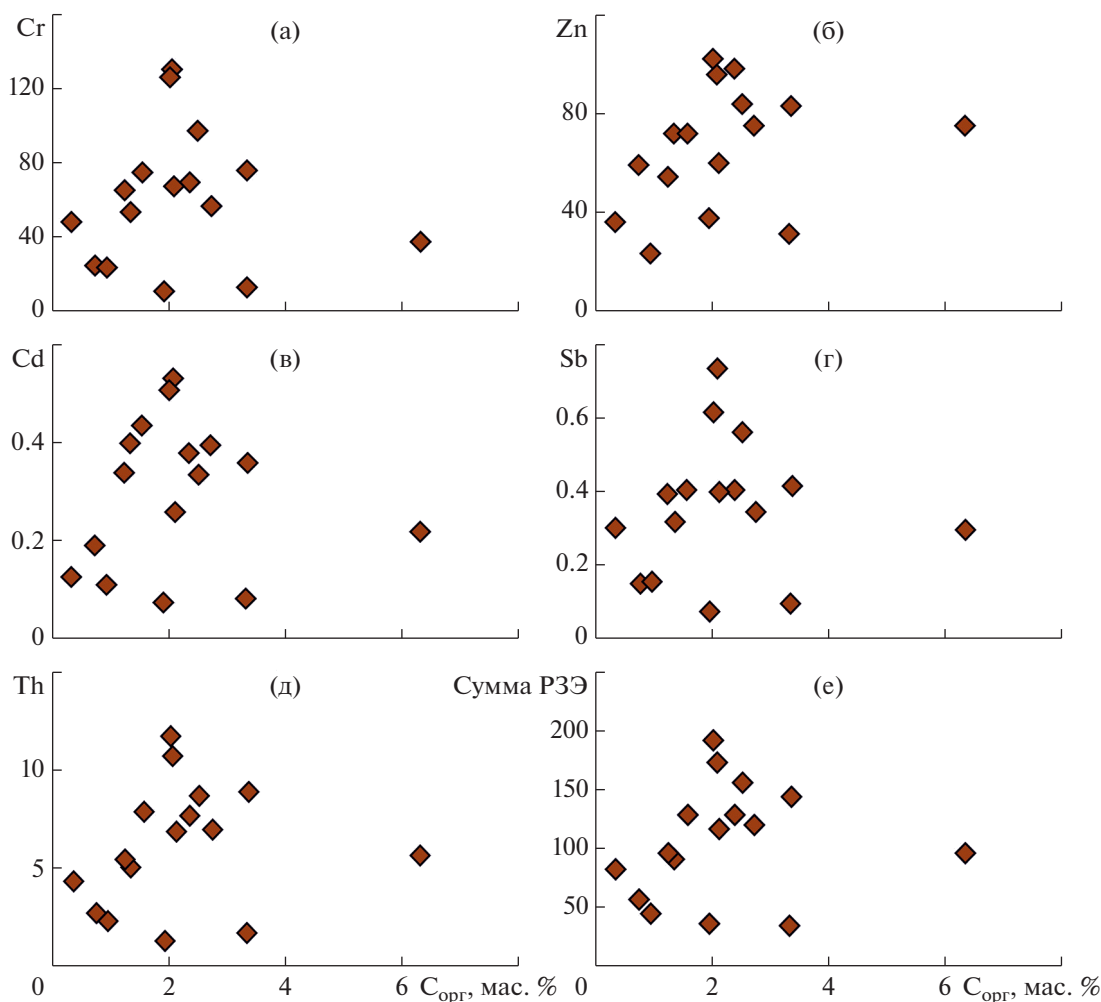


Рис. 8. Соотношение содержания $C_{\text{орг}}$ и концентраций (г/т) элементов Cr (а), Zn (б), Cd (в), Sb (г), Th (д) и суммы РЗЭ (е).

46.9 г/т, Куйбышевского – 94.5 г/т и Саратовского – 40.1 г/т. Наши данные для серых илов Горьковского и Куйбышевского водохранилищ отличаются существенно более высокими значениями. Среднее значение суммы РЗЭ в илах Горьковского водохранилища – 82.03 ± 47.97 г/т (минимум – 34.91, максимум – 146.72 г/т), Куйбышевского – от 44.25 до 191.28 г/т (среднее – 133.55 ± 59.92 г/т).

Согласно [Bayon et al., 2015], сумма РЗЭ в пелитовых осадках устьевой части р. Волга составляет 176 г/т, в алевритовых – около 155 г/т. Для первых, при расчете по хондриту [Taylor, McLennan, 1985], значение $(La/Yb)_N = 8.95$, а для вторых – 6.82.

Вниз по течению р. Волга от ст. 14 до ст. 37 сумма редких земель в образцах серых илов существенно варьирует (от ~35 г/т до ~147 г/т): максимальная величина (~191 г/т) наблюдается на ст. 41, а далее она постепенно снижается (до ~82 г/т) на ст. 82 (рис. 7а). От ст. 7 до ст. 44, т. е. на

протяжении почти 1000 км, значения $(La/Yb)_N$ немногим выше 8.00 почти во всех образцах, за исключением единственной пробы серых илов (ст. 14 ниже г. Кострома). Однако на протяжении следующих 1400 км в серых илах значения $(La/Yb)_N$ несколько ниже 8.00, и вновь возрастают до 8.75 только на ст. 65 (р. Волга в окрестностях г. Камышин) (см. рис. 7б). Распределение величин Eu/Eu в образцах серых илов, накопившихся на отрезке от Рыбинского водохранилища до незарегулированной части р. Волги достаточно однообразное – для подавляющего числа образцов характерны значения 0.67...0.77 (при 0.65 Eu/Eu в PAAS), и только в образцах серых илов, отобранных на станциях 14 и 16, установлены несколько менее выраженные отрицательные европиевые аномалии (соответственно 0.89 и 0.87) (см. рис. 7в).

Корреляция концентраций редких и рассеянных элементов с содержанием органического углерода в серых илах. Среднее содержание $C_{\text{орг}}$ в исследованных образцах серых илов составляет

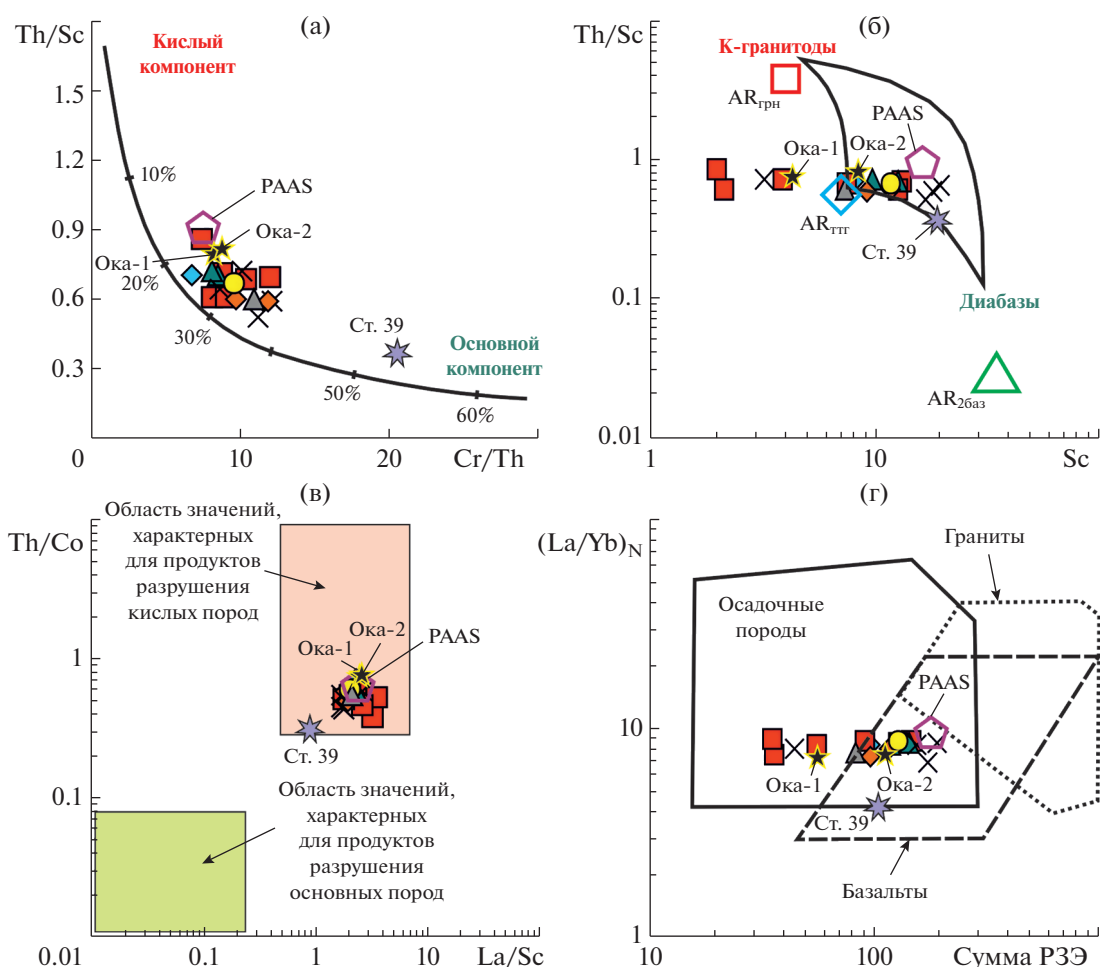


Рис. 9. Положение точек с составами серых илов волжского каскада водохранилищ на диаграммах Cr/Th–Th/Sc (а), Sc–Th/Sc (б), La/Sc–Th/Co (в) и сумма P3Э–(La/Yb)_N (г).

AR_{грн} – архейские гранитоиды; AR_{ттг} – архейские тоналит-трондьемит-гранитные ассоциации; AR_{26аз} – позднеархейские базальты; все – по [Condie, 1993].

Остальные условные обозначения см. рис. 4.

2.21 ± 1.39 мас. % (минимальное – 0.38 мас. %, ст. 82, р. Волга ниже г. Астрахань; максимальное – 6.32 мас. %, ст. 7, Рыбинское водохранилище).

Исследование взаимосвязи содержания $C_{\text{орг}}$ в серых илах с концентрациями в них различных редких и рассеянных элементов показало, что коэффициенты корреляции (r), рассчитанные для $C_{\text{орг}}$ и Cr, а также $C_{\text{орг}}$ и Ni, имеют весьма небольшие отрицательные значения (рис. 8). Для $C_{\text{орг}}$ и таких элементов, как V, Co, Cu, Mo, Cd и Sb, значения r варьируют от 0.02 до 0.09. Слабая положительная взаимосвязь наблюдается между $C_{\text{орг}}$ и Sc, Zn, As, Se, Ba, Hf, W, Pb, Th, U, а также $C_{\text{орг}}$ и суммой P3Э; максимальное значение коэффициента корреляции ($r = 0.3$) устанавливается для Zn.

Наблюдения М.Ю. Лычагина с соавторами [2011], выполненные в дельте Волги, показали,

что металлы Cu, Ni и Co характеризуются положительной корреляцией (r варьирует от 0.6 до 0.7) с содержанием органического вещества (ОВ). Для Pb и Zn величины r несколько меньше (0.4...0.5). На значимую корреляцию содержания Zn, Cu, Ni и Pb с granulometric composition составом ДО (прежде всего с концентрацией частиц размером < 0.1 мм) и концентрацией в них $C_{\text{орг}}$ указывают авторы монографии [Загрязняющие вещества ..., 2017]. Содержание ряда тяжелых металлов в ДО дельты Волги показало сильную положительную корреляцию с концентрацией железа в донных осадках.

Состав пород-источников осадочного материала для серых илов

Обратимся теперь к рассмотрению положения фигуративных точек серых илов на диаграмм-

мах, которые традиционно используются для реконструкции состава пород на водосборах [Маслов и др., 2020б и ссылки в этой работе].

На диаграмме Cr/Th–Th/Sc [Condie, Wronkiewicz, 1990; Bracciali et al., 2007] точки исследованных образцов серых илов сконцентрированы вблизи референтной точки PAAS, и количество тонкой алюмосиликокластики основного состава в них можно оценить примерно в 20–40% (рис. 9а). В образце, поднятом на ст. 39, продуктов размыва основных магматических пород примерно в 2 раза больше, чем в остальных образцах нашей выборки.

На диаграмме Sc–Th/Sc [Taylor, McLennan, 1985] большинство точек состава серых илов волжского каскада также сосредоточено вблизи PAAS, однако часть образцов, отобранных в Горьковском и Куйбышевском водохранилищах, вследствие низкого содержания в них Sc, расположены вне общей группы (см. рис. 9б).

Распределение фигуративных точек серых илов на диаграмме La/Sc–Th/Co [Cullers, 2002] также демонстрирует близость к PAAS и позволяет предполагать, что основная роль при формировании донных осадков рассматриваемого типа принадлежала продуктам размыва магматических и метаморфических пород кислого состава (см. рис. 9в). Исключением вновь является образец серых илов со ст. 39.

Наконец, на диаграмме Сумма P3Э–(La/Yb)_N [Yan et al., 2012] точки серых илов сосредоточены в области составов осадочных пород (именно здесь локализованы образцы с наиболее низким содержанием Sc) или в зоне перекрытия областей с составами осадочных пород и базальтов (см. рис. 9г), в эту зону попадает и точка PAAS.

Таким образом, распределение фигуративных точек серых илов водохранилищ волжского каскада на различных дискриминантных диаграммах, позволяющих судить о размывавшихся на водосборах комплексах пород, показывает, что источниками тонкой алюмосиликокластики выступали преимущественно осадочные породы, в которых преобладали продукты разрушения кислых магматических и метаморфических образований.

Распределение точек образцов Ока-1 и Ока-2 на рассмотренных диаграммах примерно такое же, как и других проб серых илов исследованной выборки. Фигуративная точка серых илов, отобранных на ст. 39 (р. Кама против д. Атабаево), располагается несколько иначе. Выше было отмечено, что в этом образце величина (La/Yb)_N составляет немногим более 4, что позволяет предполагать в нем довольно значительное количество продуктов размыва основных магматических пород. Это подтверждается и локализацией фигу-

ративной точки серых илов ст. 39 на различных диаграммах.

Так, на диаграмме Cr/Th–Th/Sc ее положение относительно кривой смещения указывает на присутствие в образце около 50–55% продуктов размыва основных магматических пород, тогда как в других исследованных образцах содержание этого компонента не превышает 20–30%. На диаграмме Sc–Th/Sc точка серых илов ст. 39 (с Th/Sc = 0.38) сдвинута к полю основных пород, тогда как в большинстве исследованных нами образцов параметр Th/Sc не опускается ниже 0.60–0.70. На диаграмме сумма P3Э–(La/Yb)_N, точка серых илов ст. 39 попадает на границу областей составов осадочных пород и базальтов и является заметно обособленной от остальных точек нашей выборки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Распределение редких и рассеянных элементов в серых илах каскада волжских водохранилищ, от Рыбинского водохранилища и далее вниз по течению р. Волги к ее незарегулированной части, различно. Содержание Ni, Cr, Y, Sr в серых илах возрастает к Куйбышевскому водохранилищу, а ниже по течению постепенно снижается. Содержание Ba и Zr в серых илах на этом отрезке р. Волги (вниз по каскаду водохранилищ) почти не меняется. Также ведут себя некоторые индикаторные отношения элементов (например, Cr/Th и Th/Sc). Последнее дает основание предполагать, что геохимические характеристики размывающихся по берегам волжских водохранилищ осадочных пород в целом не имеют каких-либо принципиальных различий. Следует отметить также, что наиболее значительный разброс высоких и низких концентраций большинства рассмотренных нами элементов присущ серым илам Горьковского водохранилища.

Содержание подавляющего большинства редких и рассеянных элементов в исследованных образцах серых илов волжского каскада водохранилищ в той или иной степени ниже, чем в PAAS. Вероятно, по гранулометрическому составу серые илы и средний постаршейский австралийский глинистый сланец несколько различны, и в нашем случае проявляется определенный разбавляющий эффект неглинистого компонента. Скорее всего, это обусловлено тем, что источником тонкой алюмосиликокластики, слагающей серые илы, являются преимущественно продукты размыва берегов и ложа водохранилищ.

Полученные нами оценки среднего содержания многих редких и рассеянных элементов в серых илах волжского каскада водохранилищ в той или иной мере отличаются от приведенных в литературе. Так, среднее содержание Ba в донных

осадках р. Волги составляет по данным работы [Ottenstein, 2005] 238 г/т, а по нашим данным – 387 г/т; Со – 18 [Ottenstein, 2005] и 12 г/т; Pb – соответственно 24 и ~16 г/т; Sr – 81 и 132 г/т. Более или менее сопоставимы результаты определения содержания V и Y (соответственно 66 и 65.8, 16 и 14.2 г/т). Но при оценке этих результатов следует помнить, что в публикации [Ottenstein, 2005] величины содержания элементов даны для “донных отложений”, тогда как мы оперируем содержаниями редких и рассеянных элементов в определенном типе ДО.

Большинство проанализированных нами геохимических характеристик серых илов волжского каскада водохранилищ, а также приустьевой части р. Камы в достаточной степени сопоставимы. В то же время серые илы, отобранные в приустьевой части р. Камы против д. Атабаево (ст. 39), характеризуются заметно более низкой величиной $(La/Yb)_N$, в сравнении с основным массивом исследованных в настоящей работе образцов, что может свидетельствовать о принципиально ином (уральском?) составе слагающей эту пробу тонкой алюмосиликокластики. Однако этот вывод требует обоснования более представительным массивом данных.

В целом, геохимические особенности серых илов р. Волги определяются характеристиками осадочных пород, слагающих волжский водосбор. По целому ряду параметров исследованные серые илы несколько отличаются от аналогичных характеристик такого референтного геохимического объекта, как средний постархейский австралийский глинистый сланец (PAAS), но связано это, по всей видимости, с разбавлением собственно пелитового компонента серых илов алевритовым и тонкопесчаным материалом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны экипажу НИС “Академик Топчиев”, В.В. Законнову за помощь в отборе проб и Н.С. Глушковой за оформление графических материалов статьи.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Отбор проб и их предварительная обработка выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 14-27-00114), интерпретация результатов проведена в рамках госзадания ИО РАН (тема № 0128-2021-0016) и ГИН РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Безруков П.Л., Лисицын А.П. Классификация осадков современных морских водоемов // Геологические исследования в дальневосточных морях / Отв. ред. П.Л. Безруков. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 3–14.

Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Катунин Д.Н. и др. Тяжелые металлы в донных отложениях Верхней и Нижней Волги // Водные ресурсы. 2002. Т. 29. № 5. С. 587–595.

Бреховских В.Ф., Катунин Д.Н., Островская Е.В. и др. Процессы переноса и накопления тяжелых металлов на Нижней Волге // Водные ресурсы. 1999. Т. 26. № 4. С. 451–461.

Буторин Н.В., Зиминова Н.А., Курдин В.П. Донные отложения верхневолжских водохранилищ. Л.: Наука, 1975. 157 с.

Волга – главная улица России. Проект Русского географического общества. М.: РГО-МГО, ИГ РАН, 2012. 125 с.

Гаврилов Ю.О., Шенетова Е.В., Рогов М.А., Щербинина Е.А. Седиментология, геохимия и биота волжских углеродистых отложений северной части Среднерусского моря (Костромская область) // Литология и полез. ископаемые. 2008. № 4. С. 396–424.

Геологическая карта СССР. Масштаб 1 : 1 000 000 (новая серия). Лист М-(38), (39) – Уральск. Объяснительная записка. Л.: МинГео СССР, ВСЕГЕИ, ПГО “Аэрогеология”, 1988. 128 с.

Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 160 с.

Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (новая серия). Лист О-(38), (39) – Киров. Объяснительная записка. СПб.: ВСЕГЕИ, 1999. 331 с.

Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Лист О-37 (Ярославль). Объяснительная записка. СПб.: МПР РФ, ФГУП “ВСЕГЕИ”, 2015. 356 с.

Геология СССР. Т. 11. Поволжье и Прикамье. Ч. 1. Геологическое описание. М.: Недра, 1967. 872 с.

Денисова А.И., Нахшина Е.П., Новиков Б.И., Рябов В.К. Донные отложения водохранилищ и их влияние на качество воды. Киев: Наукова думка, 1987. 164 с.

Загрязняющие вещества в водах Волжско-Каспийского бассейна. Астрахань: Издатель Сорокин Роман Васильевич, 2017. 408 с.

Законнов В.В. Осадкообразование в водохранилищах Волжского каскада / Автореф. дисс. ... докт. геогр. наук. М.: ИБВВ РАН, 2007. 40 с.

Законнов В.В. Илонакопление в системе водохранилищ волжского каскада // Труды ИБВВ РАН. 2016. Вып. 75(78). С. 30–40.

Законнов В.В., Иванов Д.В., Законнова А.В. и др. Пространственная и временная трансформация донных отложений водохранилищ средней Волги // Водные ресурсы. 2007. Т. 34. № 5. С. 573–581.

Законнов В.В., Поддубный С.А., Законнова А.В., Касьянова В.В. Осадкообразование в зонах переменного подпора водохранилищ волжского каскада // Водные ресурсы. 2010. Т. 37. № 4. С. 425–433.

Карнаухова Г.А. Литолого-геохимическая дифференциация донных отложений водохранилищ Ангарского каскада // Геохимия. 2007. № 4. С. 439–449.

- Карнаухова Г.А.* Поясность осадконакопления в водохранилищах Ангарского каскада // *Геохимия*. 2011. № 6. С. 634–647.
- Касимов Н.С.* Экогеохимия ландшафтов. М.: ИП Филимонов М.В., 2013. 208 с.
- Лычагин М.Ю., Касимов Н.С., Курьякова А.Н., Крооненберг С.Б.* Геохимические особенности аквальных ландшафтов дельты Волги // *Изв. РАН. Сер. геогр.* 2011. № 1. С. 100–113.
- Маслов А.В., Козина Н.В., Кловиткин А.А. и др.* Распределение редкоземельных элементов и систематика $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в современных донных осадках Каспийского моря // *Докл. РАН*. 2014а. Т. 459. № 2. С. 203–207.
- Маслов А.В., Козина Н.В., Шевченко В.П. и др.* Систематика редкоземельных элементов в современных донных осадках Каспийского моря и устьевых зон рек мира: опыт сопоставления // *Докл. РАН*. 2017. Т. 475. № 2. С. 195–201.
- Маслов А.В., Крупенин М.Т., Киселева Д.В.* Литогеохимия тонкозернистых алюмосиликокластических пород серебрянской серии венда Среднего Урала // *Геохимия*. 2011. № 10. С. 1032–1062.
- Маслов А.В., Кузнецов А.Б., Политова Н.В. и др.* Распределение редких и рассеянных элементов и изотопный состав Nd, Pb и Sr в поверхностных донных осадках Баренцева моря // *Геохимия*. 2020а. Т. 65. № 6. С. 566–582.
- Маслов А.В., Мельничук О.Ю., Мизенс Г.А. и др.* Реконструкция состава пород питающих провинций. Статья 2. Лито- и изотопно-геохимические подходы и методы // *Литосфера*. 2020б. Т. 20. № 1. С. 40–62.
- Маслов А.В., Политова Н.В., Козина Н.В. и др.* Редкие и рассеянные элементы в современных донных осадках Баренцева моря // *Литология и полез. ископаемые*. 2020в. № 1. С. 3–27.
- Маслов А.В., Шевченко В.П., Подковыров В.Н. и др.* Особенности распределения элементов-примесей и редкоземельных элементов в современных донных осадках нижнего течения р. Северной Двины и Белого моря // *Литология и полез. ископаемые*. 2014б. № 6. С. 463–492.
- Мигдисов А.А., Балашов Ю.А., Шарков И.В. и др.* Распространенность редкоземельных элементов в главных литологических типах пород осадочного чехла Русской платформы // *Геохимия*. 1994. № 6. С. 790–803.
- Немировская И.А.* Что происходит с Волгой? // *Природа*. 2018. № 2. С. 45–53.
- Немировская И.А., Островская Е.В.* Мониторинг органических соединений в водосборе Волги // *ПЭММЭ*. 2018. Т. XXIX. № 4. С. 65–85.
- Объяснительная записка к комплекту геологических карт масштаба 1 : 1000000. Лист L-(38), (39) – Астрахань. СПб.: ВСЕГЕИ, 1996. 168 с.
- Тихомиров О.А., Марков М.В.* Накопление тяжелых металлов в донных отложениях аквальных комплексов водохранилища сезонного регулирования стока // *Ученые записки Казанского государственного университета*. 2009. Т. 151. Кн. 3. Естественные науки. С. 143–152.
- Ткаченко А.Н.* Геохимия аквальных ландшафтов устьевой области Волги / Автореф. дисс. ... канд. геогр. наук. М.: МГУ, 2011. 24 с.
- 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 // *Труды ИБВВ РАН*. 2018. Вып. 81(84). С. 107–131.
- Экологически безопасное, устойчивое развитие бассейна Волги. Аспекты международного научного сотрудничества. Н. Новгород: ННГАСУ, 2008. 178 с.
- Bayon G., Toucanne S., Skonieczny C. et al.* Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2015. V. 170. P. 17–38.
- Bracciali L., Marroni M., Pandolfi L., Rocchi S.* Geochemistry and petrography of Western Tethys Cretaceous sedimentary covers (Corsica and Northern Apennines): from source areas to configuration of margins / *Sedimentary Provenance and Petrogenesis: Perspectives from Petrography and Geochemistry* / Eds J. Arribas, S. Critelli, M.J. Johnsson // *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* 2007. № 420. P. 73–93.
- Condie K.C.* Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales // *Chem. Geol.* 1993. V. 104. P. 1–37.
- Condie K.C., Wronkiewicz D.A.* The Cr/Th ratio in Precambrian pelites from the Kaapvaal Craton as an index of craton evolution // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1990. V. 97. P. 256–267.
- Cullers R.L.* Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA // *Chem. Geol.* 2002. V. 191. P. 305–327.
- Garver J.I., Royce P.R., Smick T.A.* Chromium and nickel in shale of the Taconic foreland: a case study for the provenance of fine-grained sediments with an ultramafic source // *J. Sed. Res.* 1996. V. 66. P. 100–106.
- Ottenstein R.* Investigation of the Volga River Sediments Composition. Inorganic pollutants of potential concern. Inagural-Dissertation zur Erlangung der doktorwurde. Heidelberg: Ruprecht-Karls-Universität, 2005. 308 p.
- Taylor S.R., McLennan S.M.* The Continintal Crust: Its composition and evolution. Oxford: Blackwell, 1985. 312 p.
- Yan B., Yan W., Miao L. et al.* Geochemical characteristics and provenance implication of rare earth elements in surface sediments from bays along Guangdong Coast, South-East China // *Environ. Earth. Sci.* 2012. V. 65. № 7. P. 2195–2205.

Gray Silts of the Volga Cascade of Reservoirs: Main Features of Geochemistry

A. V. Maslov^{1. *}, I. A. Nemirovskaya^{2. **}, V. P. Shevchenko^{2. ***}

¹*Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky lane 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

²*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Nakhimovsky prosp., 36, Moscow, 117997 Russia*

**e-mail: amas2004@mail.ru*

***e-mail: nemir44@mail.ru*

****e-mail: vshevch@ocean.ru*

The main geochemical characteristics of gray silts of the Volga reservoir cascade, which in some of them, together with sandy varieties, occupy more than 60% of the total bottom area, are discussed in the article. Samples of gray silts were taken in the first half of June 2016 during an expedition from the port of Borok to the port of Astrakhan on the R/V *Akademik Topchiev*. It is shown that the content of Ni, Cr, Y, Sr in gray silts increases from the Rybinsk reservoir to the Kuibyshev reservoir, and gradually decreases downstream. On the contrary, the Ba and Zn contents downstream the reservoir cascade remain almost unchanged. The values of a number of indicator ratios (Cr/Th, Th/Sc, etc.) behave approximately the same way. In general, the content of trace elements in the studied samples of gray silts is lower than in the post-Archean Australian average shale (PAAS). This indicates, most likely, that the granulometric composition of gray silts and the PAAS is somewhat different, and in our case there is a certain diluting effect of the non-clay component. Gray silts sampled from the mouth of the Kama river, opposite the village of Atabaevo (station 39), are characterized by a significantly lower $(La/Yb)_N$ value than the other samples studied in this work. Perhaps this indicates a fundamentally different (Uralian?) source of the material composing this sample.

Keywords: Volga River, reservoirs, gray silts, trace elements.