

Геохимия отложений двух малых озер на севере Карелии (АЗРФ): природные и антропогенные аномалии редких элементов

Слуковский З. И.^{1,2}, Шелехова Т. С.², Даувальтер В. А.¹

¹ *Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Апатиты, z.slukovskiy@ksc.ru*

² *Институт геологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск, shelekh@krc.karelia.ru*

Аннотация. Современные отложения озер служат маркерами различных процессов, как природного, так и техногенного характера. В работе представлены исследования отложений двух небольших водоемов, расположенных на Севере Карелии. Современными методами проведена оценка гранулометрического состава, содержания органического вещества, главных и редких элементов в отложениях озер Апрельское и Перманто (Лоухский район). Установлено, что осадки можно отнести к сапропелевым илам с содержанием органического вещества 50.8 % (оз. Апрельское) и 51.7 % (оз. Перманто). В изученных отложениях выявлены аномально высокие концентрации редкоземельных элементов, Th, V, U и других элементов. Установлено, что это связано с геологическими особенностями района. Кроме этого, в самых верхних слоях отложений отмечено техногенное влияние на озера. Это выражено в повышенных концентрациях Pb, Sb, Cd, Ni и других тяжелых металлов.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, геохимические аномалии, малое озеро, донные отложения, Арктика.

Geochemistry of sediments of small lake in the North of Karelia (Arctic): natural and anthropogenic anomalies of trace elements

Slukovskii Z. I.^{1,2}, Shelekhova T. S.², Dauvalter V. A.¹

¹ *Institute of the North Industrial Ecology Problems of Kola Science Center of RAS, Apatity, z.slukovskiy@ksc.ru*

² *Institute of Geology of Karelian Research Centre of RAS, Petrozavodsk, shelekh@krc.karelia.ru*

Abstract. Lake sediments serve as indicators of various processes, both natural and technogenic. The paper presents studies of sediments of two small lakes located in the North of Karelia. Modern methods were used to assess the granulometric composition, content of organic matter, major and trace elements in the sediments of lakes Aprelskoe and Permanto (Loukhsky district). It has been established that the sediments can be classified as sapropel silts with an organic matter content of 50.8% (Lake Aprelskoye) and 51.7% (Lake Permanto). The studied sediments revealed abnormally high concentrations of rare earth elements, Th, V, U and other elements. It has been established that this is due to the geological features of the area. Besides, in the uppermost layers of sediments, a technogenic influence on the lakes was noted. This is expressed in increased concentrations of Pb, Sb, Cd, Ni and other heavy metals.

Keywords: trace elements, geochemical indicators, small lake, modern sediments, Arctic.

Введение

Озерные отложения могут служить индикаторами различных процессов внутри водоемов и вокруг них. К числу таких процессов относят антропогенное влияние. Известно, например, влияние транспорта на повышенные концентрации Pb в отложениях городских озер и водоемов, расположенных вблизи населенных пунктов (Escobar et al., 2013). Однако на повышенные концентрации химических элементов в озерных отложениях могут влиять и природные факторы, которые прежде всего связаны с геологией района исследования. Геохимические аномалии в современных осадочных образованиях, к которым относятся донные отложения водных объектов, чаще всего возникают вблизи месторождений или рудопроявлений тех или иных элементов.

В последнее время возрос интерес к геохимии редкоземельных элементов (РЗЭ) в отложениях озер, включая исследования антропогенного влияния на водоемы (Strakhovenko et al., 2018; Wang et al., 2019; Sojka et al., 2019; Wang et al., 2024). Отмечается, что РЗЭ могут быть индикаторами негативного влияния на городские водоемы, что подтверждается палеолимнологическими реконструк-

циями, показывающими рост концентраций РЗЭ в отложениях озер, сформированных в индустриальное время развития водных объектов (Slukovskii et al., 2022). Также изучение РЗЭ в современных отложениях имеет значения для поиска новых перспективных месторождений, так как это может привести к экономическому эффекту, что важно, как для отдельно взятой страны, так и для всего мира.

Цель этой работы – анализ геохимических особенностей донных отложений двух малых озер (Апрельское и Перманто), расположенных в северной части Республики Карелии (Лоухский район), включая оценку уровня накопления РЗЭ, тория, ванадия и тяжелых металлов.

Материалы и методы

Озера Апрельское (ранее это безымянное озеро упоминалось в (Slukovskii et al., 2021) как «оз. № 2») и Перманто – небольшие водоемы, расположенные среди северной тайги (рис. 1). Берега водоемов заболочены. Нет выраженной литорали. Максимальная глубина оз. № 2 равна 11.2 м (средняя 6.7). Максимальная глубина оз. Перманто составляет 12.5 м (средняя 4.9). Рядом с водоемами нет городов и промышленных предприятий. Ближайший населенный пункт – деревня Тунгозеро, расположенная в нескольких километрах от обоих озер.

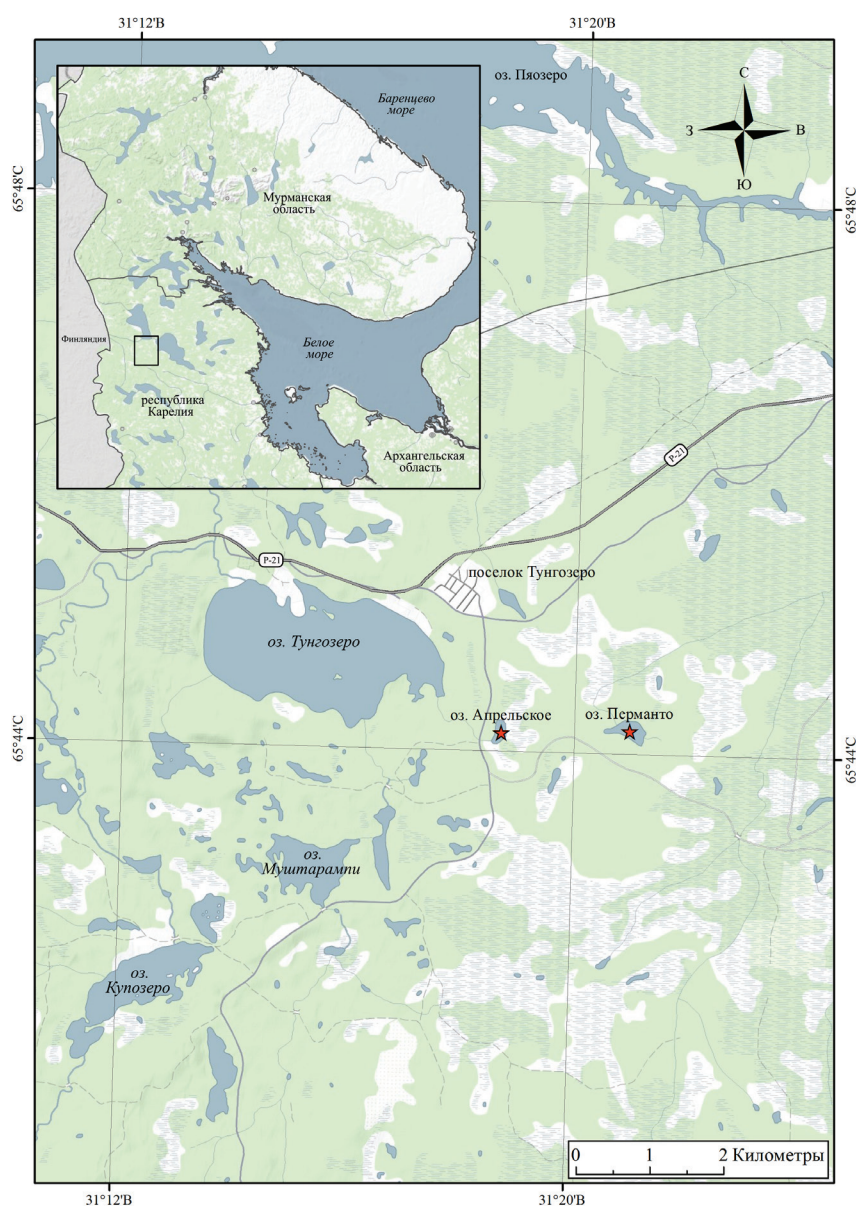


Рис. 1. Карта района исследования с обозначением изученных озер.

Fig. 1. The map of study area with location of the researched lakes.

Вода обоих озер относится к гидрокарбонатному типу вод, что характерно для водоемов Северо-Запада России. Значение pH близко к нейтральному (6.5 – для оз. № 2 и 6.7 – для оз. Перманто). Уровень минерализации низок и колеблется от 11 мг/л для оз. № 2 до 15 мг/л для оз. Перманто (Slukovskii et al., 2021).

Отбор проб донных отложений озер производился летом 2019 г. Отложения представлены темно-бурыми илами желеобразной консистенции. При помощи отборника гравитационного типа Limnos были отобраны колонки осадков из центральных частей водоемов. Длина керна оз. № 2 составила 42 см, а длина керна оз. Перманто – 36 см. Обе колонки были разделены на слои по 1 см сразу после отбора. Также были отобраны пробы еще по две колонки из каждого водоема длиной по 30 см для более грубого разделения на слои по 5 см. Затем каждая проба помещалась в отдельный маркированный полиэтиленовый пакет и далее помещалась в сумку-холодильник для хранения при транспортировке.

В лаборатории пробы из более длинных колонок были отправлены для подготовки к валовому анализу концентраций редких элементов. Пробы из слоев по 5 см были отравлены для оценки гранулометрического анализа (без разрушения), а затем для оценки содержания главных (породообразующих) элементов и органического вещества.

Гранулометрический анализ проводился с использованием анализатора частиц серии LS13 320. Анализ содержания органического вещества определялся по потерям при прокаливании (ППП или LOI (loss on ignition)), которые рассчитывались весовым способом после прокаливании образцов при температуре 500 °C в муфельной печи. Для оценки химического состава отложений пробы высушивались при температуре 100–105 °C до постоянного веса изучаемых образцов. Далее пробы истерались до порошкообразного состояния на лабораторном истирателе. Содержание окислов главных элементов измерялось при помощи рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL ADVANT'X. Содержание редких и рассеянных элементов в пробах определялись масс-спектральным методом на приборе XSeries-2 ICP-MS. Подробная методика подготовки проб ко всем указанным видам анализа и описание всех методов лабораторных исследований приводится в работе (Шелехова и др., 2020).

При интерпретации геохимических данных были использованы среднее значение элементов в верхней части земной коры (Wedepohl, 1995) и фоновые уровни редких элементов в отложениях озер южной части Республики Карелии (Slukovskii, 2020). Для графического представления данных были использованы программы MS Excel 2016 и Inkscape 0.91.

Результаты и обсуждение

Гранулометрический анализ изученных отложений озер показал, что в отложениях обоих озер преобладает фракция с размером частиц от 0.05 до 0.005 мм. Медианное содержание этой фракции по всей длине колонки отложений оз. Апрельского составляет 72.6 %, а в оз. Перманто – 62.9 %. Частицы размером от 0.05 до 2 мм составляют в изученных осадках от 26.6 % (оз. № 2) до 36.5 % (оз. Перманто). В вертикальном срезе накопление фракций в целом равномерное. Исключение составляет лишь слой 10–15 см для обоих водоемов. В оз. Апрельском в этом слое отмечен пик роста фракции < 0.05 мм и снижение содержания частиц размером от 0.05 до 2 мм. В оз. Перманто, наоборот, в этом слое колонки отложений увеличивается содержание крупных частиц и снижается – более мелких (< 0.05 мм).

Содержание органического вещества в исследованных озерах находится примерно на одном уровне: 50.8 % – в отложениях оз. Апрельского и 51.7 % – в оз. Перманто. Однако в оз. Апрельском отмечается существенная вариация значений этого показателя от 25.6 до 61.1 % по длине колонке 30 см. Медианное содержание оксида Si выше в отложениях оз. Перманто (41.5 %) по сравнению с осадками оз. № 2 (35.4). С другой стороны, в отложениях оз. Апрельского выше концентрация общего Fe: 6.8 % против 3.5 % в отложениях оз. Перманто. В осадках обоих озер установлено невысокое содержание оксида Ca (< 1 %). Согласно классификации отложений, наиболее часто встречающихся в озерах Карелии, донные отложения оз. Апрельского относятся к органо-железистому типу осадков, а отложения оз. Перманто – к органо-силикатному типу (Минерально-сырьевая..., 2006).

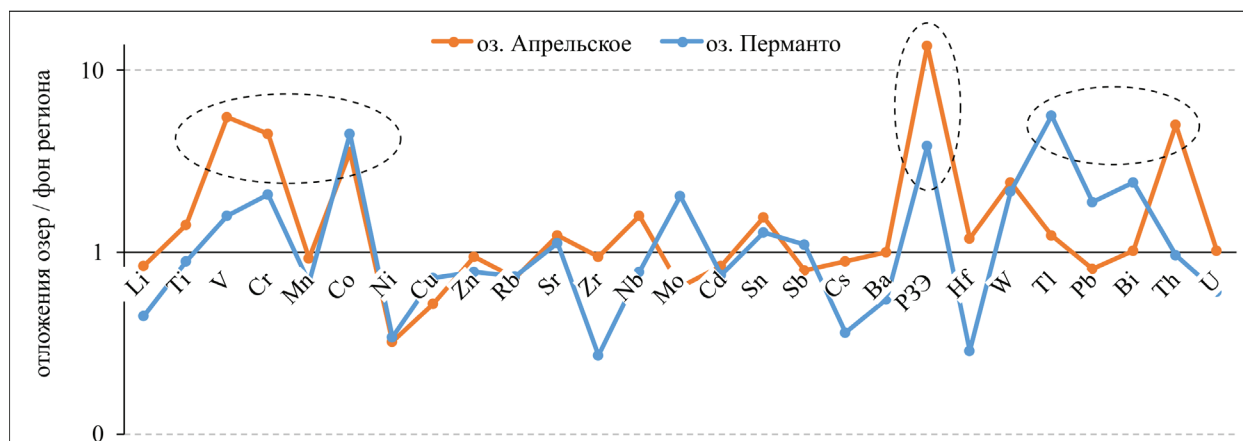


Рис. 2. Нормализация концентраций элементов в изученных отложениях по геохимическому фону для Карелии. Все значения представлены в логарифмической шкале.

Fig. 2. Normalization of element concentrations in the studied sediments according to the geochemical background for Karelia. All values are presented on a logarithmic scale.

Сопоставление медианных концентраций редких элементов в отложениях изученных озер с фоном, рассчитанным для южной части региона, показало обогащение отложений оз. Апрельского Ti, V, Cr, Co, Sr, Nb, Sn, Hf, W, Tl, Th и P3Э и обогащение отложений оз. Перманто V, Cr, Co, Sr, Mo, Sn, Sb, W, Tl, Pb, Bi и P3Э (рис. 2). Наибольшие коэффициент концентрации, рассчитанный как соотношение содержания элемента в отложении озера и фона, получен для P3Э в отложениях оз. Апрельского (13.7). Аналогичный показатель для оз. Перманто ниже и составляет 3.8. Наряду с этим, аномальными (> 3) также можно считать коэффициенты концентрации по V (5.5), Th (5.0), Cr (4.5) и Co (3.6) в отложениях оз. Апрельского. Также аномальные концентрации Tl и Co превышают 3. Ранее авторами отмечались повышенные относительно кларка, взятого как среднее содержание элементов в верхней части земной коры, содержания P, V, Co, Cd, Th и P3Э в отложениях оз. Апрельского и P, Co, Mo, Cd и P3Э в отложениях оз. Перманто (Slukovskii et al., 2021). В этой же работе отмечается повышенная концентрация (2.64 мг/л) P3Э в воде оз. Апрельского по сравнению с фоновым содержанием P3Э в водах Северо-запада России, в частности Мурманской области.

Нормированные диаграммы распределения P3Э (только лантаноиды) в донных отложениях изученных озер демонстрируют схожие тренды их накопления в сравнении с верхней континентальной земной корой, австралийский постархейским сланцем и отложениями озер юга Карелии и фоновое озеро на Севере Мурманской области (рис. 3). Отложения оз. Апрельского выделяют существенно большим уровнем накопления P3Э (особенно легких P3Э) по сравнению с остальными водными объектами. Почти во всех отмеченных на рисунке озерах графики распределения P3Э имеют характерную для осадочных образований «отрицательную» аномалию Eu. Отложения

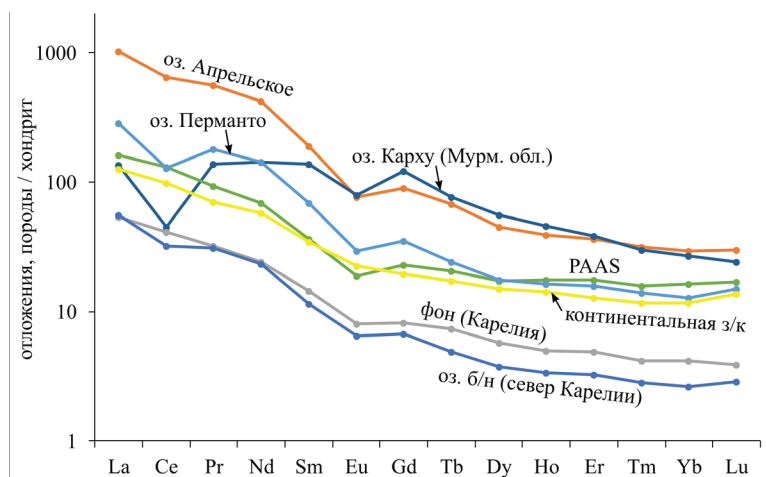


Рис. 3. Тренды нормированных по хондриту (Sun, McDonough, 1989) концентраций P3Э в изученных отложениях озер и других водоемов Карелии и Мурманской области (Slukovskii, 2020; Slukovskii et al., 2022). Все значения представлены в логарифмированном виде.

Fig. 3. Trends of REE concentrations normalized to chondrite (Sun, McDonough, 1989) in the studied lake sediments and other lakes of Karelia and Murmansk region (Slukovskii, 2020; Slukovskii et al., 2022). All values are presented on a logarithmic scale.

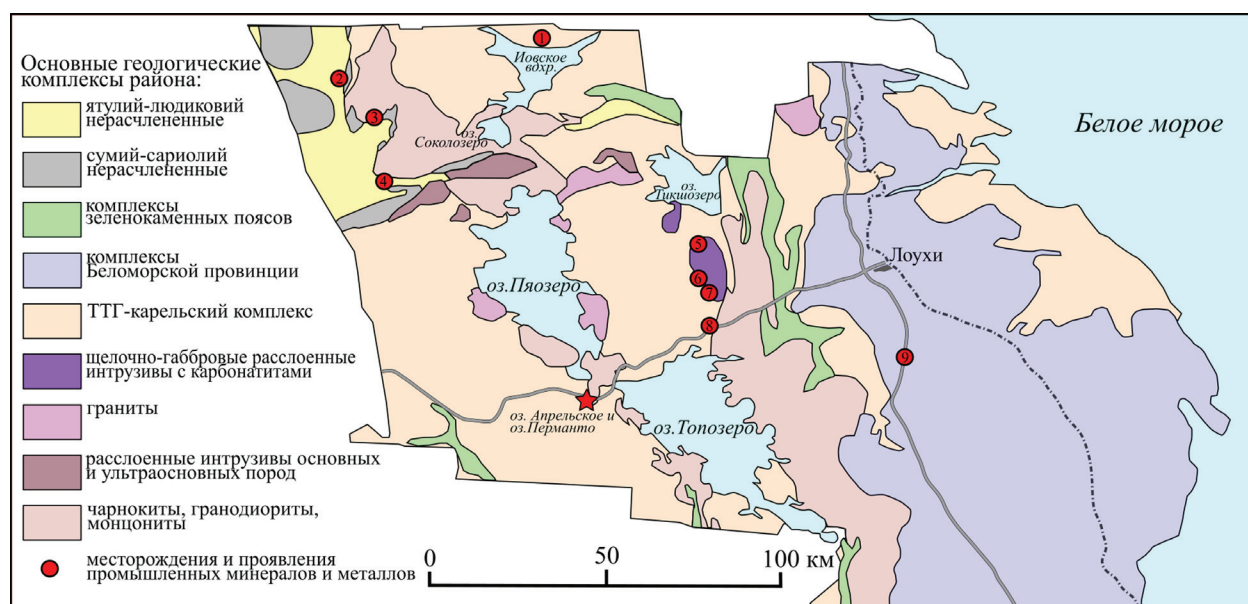


Рис. 4. Геологическая карта района исследования, где отмечены основные породы, месторождения и рудопроявления редких элементов и озера – Апрельское и Перманто. Составлена на основе карты из публикации (Щипцов, Иващенко, 2018).

Fig. 4. Geological map of the study area, where the main rocks, deposits and ore occurrences of rare elements and lakes Aprelskoe and Permanto are marked. Compiled based on a map from the publication (Shchiptsov, Ivashchenko, 2018).

оз. Перманто также имеют «отрицательную» аномалию Се, что также установлено для безымянного озера на севере Карелии, расположенного в нескольких десятках километров от Перманто и оз. Апрельского.

Интересно, отметить, что несмотря на отсутствие прямых источников загрязнения вблизи изученных озер (Апрельское и Перманто), суммарное содержание РЗЭ в их отложениях находится на уровне и даже выше концентраций РЗЭ в отложениях загрязненных озер России и мира. Так, содержание лантаноидов в осадках оз. Апрельского близко к аналогичным данным по оз. Большой Вудъявр в Мурманской области, в который поступают стоки от местного горнодобывающего завода (Dauvalter et al., 2023). Также содержание лантаноидов в отложениях оз. Апрельского выше, чем в осадках оз. Поянху (Китай), которое загрязняется выбросами горнодобывающих и металлургических предприятий (Wang et al., 2019), чем в осадках оз. Аха (Китай), где на высокие содержания РЗЭ повлияла добыча угля (Wang et al., 2024), чем в отложениях озер Уфимское и Комсомольское (Масленникова и др., 2014), которых находится в зоне влияния металлургических предприятий и чем в отложениях городских озер Мурманска (Slukovskii et al., 2022).

Анализ геологии района исследований (рис. 4) показал, что озера Апрельское и Перманто находятся в зоне распространения архейской тоналит-гранодиорит-гранодиоритовая (ТТГ) ассоциации, породы которой имеют возраст от 2.650 до 3.240 млрд лет (Чекулаев и др., 2021). Известно, что породы ТТГ-ассоциации на севере Карелии могут быть обогащены различными элементами, включая Cr, Ni, Rb, РЗЭ и другие (Чекулаев и др., 2022). Также к северо-западу от изученных озер выявлены несколько рудопроявлений U и Au. К северо-востоку от озера отмечаются выходы щелочно-габбровых расслоенных интрузивов с карбонатами возрастом от 2 до 2.07 млрд лет. Этот район известен как Елетьозерский массив или массив Елеть-Озеро (Рябчиков, Когарко, 2015). С этими породами этого массива тесно связаны месторождения и рудопроявления Се, Zr, Nb, Ta, La, Ce, Y, Zr, Hf и Be (Щипцов, Иващенко, 2018). Например, в щелочных пегматитах и метасоматитах Елетьозерского массива содержание Y достигает 5000 мг/кг, La – 1000 мг/кг, а Се – 3000 мг/кг. Максимальные значения этих элементов в отложениях оз. Апрельского составляют, соответственно: 118.4 мг/кг, 457.5 мг/кг и 699.3 мг/кг.

Хотя сложно однозначно судить о том, из каких пород в воду и отложения озер Апрельское и Перманто поступают РЗЭ и другие, коррелирующие с ними, элементы (P, V, Cr, Mn, Ba, Th и U), природный фактор, вероятно, играет ключевую роль в появлении обнаруженных геохимических аномалий РЗЭ, Th, V, Cr в исследованных осадках водных объектов. Против техногенного фактора накопления РЗЭ в отложениях озер говорит также характер вертикального распределения концентраций РЗЭ в колонках отложений водоемов. Установлено, что концентрации РЗЭ в колонке отложений оз. Апрельского имеют максимум (1916 мг/кг) в центральной части осадочного разреза (слой 14–15 см). Схожее поведение РЗЭ наблюдается и в колонке отложений оз. Перманто. Ранее в работе, посвященной накоплению РЗЭ в современных отложениях городских озер, было установлено, что при антропогенном воздействии на окружающую среду содержание РЗЭ увеличивается от нижних слоев осадков к верхним, достигая максимума именно в слоях, граничащих с водной толщей (Slukovskii et., 2022). Кроме того, концентрации РЗЭ в отложениях городских озер коррелируют с некоторыми загрязнителями (например, Pb). На фоновых территориях такого явления не наблюдается.

Однако техногенное влияние все равно сказалось на геохимии отложений исследованных озер. На это указывает характер распределения некоторых элементов, относимых к группе тяжелых металлов. Например, на рисунке 5 показано увеличение концентраций Pb, Sb и Ni в верхних слоях колонки осадков оз. Апрельского. То же самое наблюдается и в отложениях оз. Перманто. Установлено, что максимальное содержание Pb в отложениях оз. № 2 составляет 67.3 мг/кг, а в отложениях оз. Перманто – 47.9 мг/кг, что в 10–15 превышает фон этого металла для Карелии (4.59 мг/кг). Загрязнение озерных отложений этим тяжелым металлом, связанное со сжиганием угля на промышленных предприятиях, распространено по всему миру (Bindler, 2000; Hosono, 2016). Схожее поведение Sb также связано со сжиганием угля и разносом выбросов на большие расстояния (Krachler et al., 2005). Однако не только сжигание угля влияет на накопление тяжелых металлов в отложениях фоновых озер. Например, обогащение Ni и Cu верхних слоев отложений озер Апрельском и Перманто связано с деятельностью металлургических предприятий Мурманской области, расположенных в нескольких сотнях километров от водоемов. Ранее уже было продемонстрировано (в том числе на примере озер из Лоухского района), что выбросы от указанных заводов могут влиять на хи-

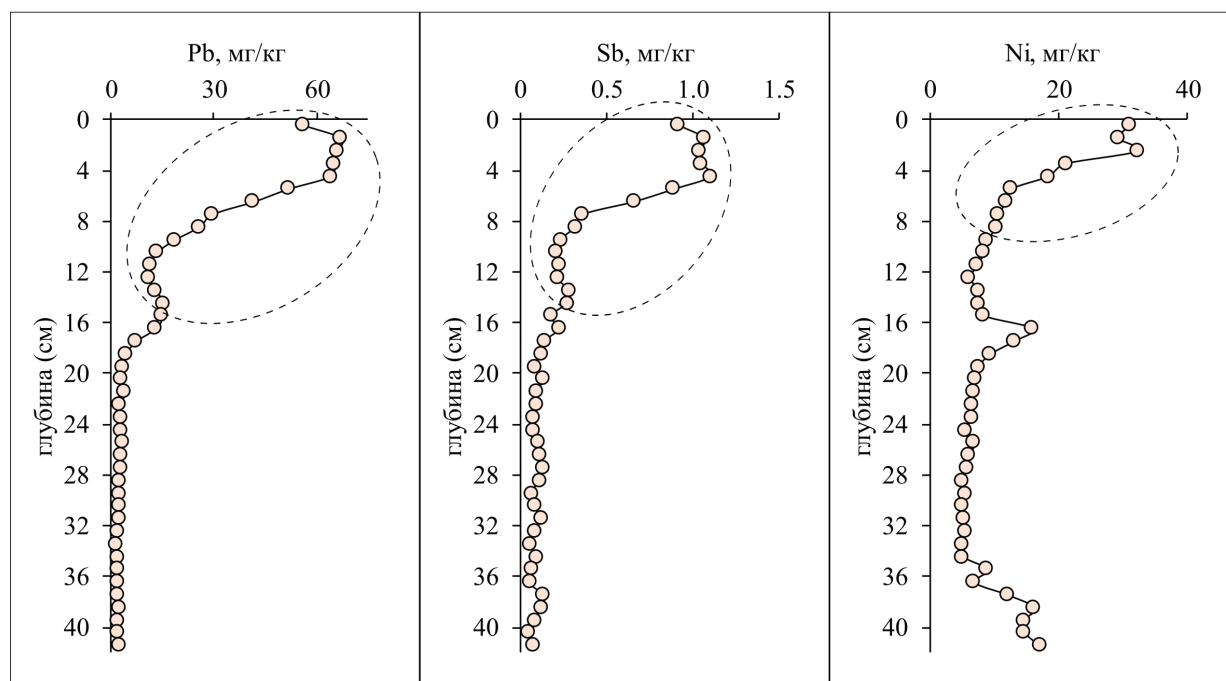


Рис. 5. Вертикальное распределение концентраций тяжелых металлов в колонке отложений оз. Апрельского (Лоухский район Республики Карелии).

Fig. 5. Vertical distribution of heavy metal concentrations in sediment core of Lake Aprelskoe (Loukhsky district of the Republic of Karelia).

мический состав современных осадков озер Карелии (Slukovskii et al., 2021). Единство поступления Pb, Sb, Ni и других элементов в отложения озер от техногенных источников подтверждается их тесной корреляцией между собой. В частности, отмечается высокий уровень корреляции в парах Pb-Sb (0.98), Pb-Sn (0.93), Cd-Sb (0.92), Cd-Pb (0.92), Ni-Pb (0.73) и Ni-Sb (0.72). При этом слабые или незначимые корреляционные связи в отложениях озер Апрельском и Перманто отмечаются между тяжелыми металлами и РЗЭ.

Заключение

Отложения исследованных озера относятся к сапропелям с содержанием органического вещества, определенного по потерям при прокаливании, около 50 %. Изученные осадки относятся к органо-железистому типу (оз. Апрельское) и органо-силикатному типу (оз. Перманто). Установлены аномально высокое (относительно кларка и фона региона) содержание РЗЭ, V, Cr, Co, Th и др. металлов. Предположительно это связано с геологией района работ, где разведаны месторождения и рудопроявления ряда химических элементов. Анализ вертикального распределения тяжелых металлов в колонках отложений изученных озер выявил влияние техногенного фактора на водоем. В частности, показано воздействие выбросов металлургических предприятий Мурманской области, расположенных в сотнях километров от озер Апрельское и Перманто.

Благодарности

Авторы также выражают благодарность Медведеву М. А. и Мицукову А. С. за помощь в полевых работах, Утициной В. Л., Эховой М. В., Парамонову А. С., Бурдюху С. В. за качественные аналитические работы и Шестакову М. А. за создание картографического материала.

Работа выполнена в рамках тем НИР Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН № FMEN-2024-0014 (исследование техногенного влияния на озера) и Института геологии КарНЦ РАН № FMEN-2023-0008 (исследование природного влияния на озера).

Литература

1. Минерально-сырьевая база Республики Карелия. Кн. 2 / ред. В. П. Михайлова, В. Н. Аминова. Петрозаводск. Изд-во: Карелия, 2006. 278 с.
2. Рябчиков И. Д., Когарко Л. Н. Кислородный потенциал магматической системы Ельтозерской интрузии как критерий потенциальной рудоносности в отношении титаномагнетит-ильменитового сырья // ДАН. 2015. № 463(1). С. 75–78.
3. Чекулаев В. П., Арестова Н. А., Егорова Ю. С. Архейская тоналит-трондьемит-гранодиоритовая (ТТГ) ассоциация Карелии: этапы формирования, геохимия, происхождение // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2021. № 18. С. 409–413.
4. Чекулаев В. П., Арестова Н. А., Егорова Ю. С. Архейская тоналит-трондьемит-гранодиоритовая ассоциация Карельской провинции: геология, геохимия, этапы и условия образования // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2022. № 30(4). С. 3–21.
5. Шелехова Т. С., Слуковский З. И., Лаврова Н. Б. Методы исследования донных отложений озер Карелии. Петрозаводск. Изд-во: Карельский научный центр РАН, 2020. 111 с.
6. Щипцов В. В., Иващенко В. И. Минерально-сырьевой потенциал арктических районов Республики Карелия // Труды Карельского научного центра РАН. 2018. № 2. С. 3–33. <https://doi.org/10.17076/geo775>.
7. Bindler R. Atmospheric Lead Pollution History during Four Millennia (2000 BC to 2000 AD) in Sweden // AMBIO: A Journal of the Human Environment. 2000. V. 29(3). P. 150–156. <https://doi.org/10.1579/0044-7447-29.3.150>.
8. Dauvalter V., Slukovskii Z., Denisov D., Guzeva A. A Paleolimnological Perspective on Arctic Mountain Lake Pollution // Water. 2022. V. 14. P. 4044. <https://doi.org/10.3390/w14244044>.
9. Escobar J., Whitmore T. J., Kamenov G. D., Riedinger-Whitmore M. A. Isotope record of anthropogenic lead pollution in lake sediments of Florida, USA // Journal of Paleolimnology. 2013. V. 49 (2). P. 237–252.
10. Hosono T., Alvarez K., Kuwae M. Lead isotope ratios in six lake sediment cores from Japan Archipelago: Historical record of trans-boundary pollution sources // Science of The Total Environment. 2016. V. 559. P. 24–37.
11. Krachler M., Zheng J., Koerner R., Zdanowicz C., Fisher D., Shotyk W. Increasing atmospheric antimony contamination in the northern hemisphere: snow and ice evidence from Devon Island, Arctic Canada // J Environ Monitor. 2006. 7(12). P. 1169–1176. <https://doi.org/10.1039/b509373b>.

12. Slukovskii Z. I. Background concentrations of heavy metals and other chemical elements in the sediments of small lakes in the south of Karelia, Russia // Вестник МГТУ. 2000. V. 23(1) С. 80–92. <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2020-23-1-80-92>.
13. Slukovskii Z. I., Guzeva A. V., Dauvalter V. A. Rare earth elements in surface lake sediments of Russian arctic: Natural and potential anthropogenic impact to their accumulation // Applied Geochemistry. 2022. V. 142. P. 105325. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105325>.
14. Slukovskii Z., Medvedev M., Mitsukov A., Dauvalter V., Grigoriev V., Kudryavtzeva L., Elizarova I. Recent Sediments of Arctic Small Lakes (Russia): Geochemistry Features and Age // Environment Earth Science. 2021. V. 80(302). <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09609-3>.
15. Sojka M., Siepak M., Pietrewicz K. Concentration of Rare Earth Elements in Surface Water and Bottom Sediments in Lake Wadag, Poland // Journal of Elementology. 2019. V. 24(1). P. 125–140. <https://doi.org/10.5601/jelem.2018.23.2.1648>.
16. Strakhovenko V. D., Subetto D. A., Ovdina E. A. et al. Modern Bottom Sediments of Lake Onega: Structure, Mineralogical Composition, and Systematization of Rare-Earth Elements // Dokl. Earth Sc. 2018. V. 481. P. 988–992. <https://doi.org/10.1134/S1028334X1808010X>.
17. Sun S. S., McDonough W. F. Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes. In: Saunders / Eds. A. D., Norry, M. J. Magmatism in the Ocean Basins, Geological Society, London, Special Publications, 1989. V. 42. P. 313–345.
18. Wang L., Han X., Liang T., Guo Q., Li J., Dai L., Ding S. Discrimination of rare earth element geochemistry and co-occurrence in sediment from Poyang Lake, the largest freshwater lake in China // Chemosphere. 2019. V. 217. P. 851–857. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.060>.
19. Wang S., Wang Z., Gao S., Zhang X., Zeng J., Wu Q. Rare earth elements in lake sediments record historic environmental influences from anthropogenic activities // Ecological Indicators. 2024. V. 159. P. 111680. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2024.111680>.
20. Wedepohl K. H. The composition of the continental crust // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1995. V. 59(7). P. 1217–1232.