

# ВЛАЖНОСТЬ И СОДЕРЖАНИЕ СВИНЦА В ДОННЫХ ОСАДКАХ ГДАНЬСКОЙ ВПАДИНЫ (ЮВ БАЛТИКА) ПО ДАННЫМ ПОРТАТИВНОГО РЕНТГЕНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗАТОРА OLYMPUS VANTA C

Д. Н. Ласкина<sup>\*,1,2</sup> , Е. В. Дорохова<sup>1,2</sup> , и Ю. В. Королева<sup>2</sup> 

<sup>1</sup>Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

\* **Контакт:** Дарья Николаевна Ласкина, [drlaskina@gmail.com](mailto:drlaskina@gmail.com)

В данной работе на примере донных осадков из Гданьской впадины Балтийского моря описан метод определения влажности донных отложений, который основан на анализе спектральных данных, полученных с помощью портативного рентгенофлуоресцентного анализатора (РФА) Olympus Vanta C. Значения влажности, рассчитанные по данным портативного РФА и измеренные классическим методом высушивания до постоянной массы, показали высокую корреляцию ( $r = 0.95$ ). На этом основании результаты анализа элементного состава осадка натуральной влажности с помощью Olympus Vanta C были пересчитаны на сухой осадок. Сравнение пересчитанных данных с портативного анализатора и данных элементного анализа сухих гомогенизированных проб на волнодисперсионном РФА Спектроскан-Макс-G, а также атомно-абсорбционном спектрофотометре Varian AA240FS показало высокие коэффициенты корреляции содержаний Mn, Ca, K, Zn, Pb, As и низкие коэффициенты – для Fe, Co, Ti, Ni, Cu и Sr. Результаты анализа портативным рентгенофлуоресцентным спектрометром, пересчитанные на сухой вес осадка, были использованы для изучения распределения концентраций свинца в донных отложениях Гданьской впадины. В верхних горизонтах осадочной толщи выявлен рост содержания свинца до 60 ppm. Такое увеличение, вероятно, связано с интенсификацией антропогенной деятельности в 1 и 1200 г. н. э. Максимальные значения концентраций свинца до 124 ppm приходятся на приповерхностные осадки, относящиеся, вероятно, к периоду индустриализации 1970-х гг.

**Ключевые слова:** колонки донных осадков, Спектроскан-Макс-G, рэлеевское и комптоновское рассеяние, антропогенный источник поступления свинца.

**Цитирование:** Ласкина, Д. Н., Е. В. Дорохова и Ю. В. Королева Влажность и содержание свинца в донных осадках Гданьской впадины (ЮВ Балтика) по данным портативного рентгено-флуоресцентного анализатора Olympus Vanta C // Russian Journal of Earth Sciences. — 2024. — Т. 24. — ES3003. — DOI: 10.2205/2024es000879 — EDN: XVPFOK

## Введение

В геохимических исследованиях, в том числе при изучении морских донных осадков, широко применяются такие методы определения элементного состава как рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) и атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) [например, *Яковлев и др., 2019*]. Однако при определении элементного состава проб донных осадков классическими методами необходимы высушивание и гомогенизация образца, что требует длительной подготовки проб и нарушает целостность образца. Также традиционно применяемые волнодисперсионные РФА являются стационарными и их использование в полевых исследованиях не распространено.

В последние три десятилетия всё большую популярность приобретают энерго-дисперсионные РФА, позволяющие проводить измерения в неизменном осадке без

<https://elibrary.ru/xvpfok>

Получено: 10 июня 2023 г.

Принято: 10 ноября 2023 г.

Опубликовано: 12 июля 2024 г.



© 2024. Коллектив авторов.

предварительного высушивания и гомогенизации *Croudace, Rothwell [2015]*. Внедрение РФА в установку сканирования колонок донных осадков (РФА-сканеры) позволяет получать геохимические данные без нарушения целостности образца с шагом менее миллиметра [*Croudace and Rothwell, 2015*]. Основным преимуществом портативных энергодисперсионных РФА является возможность выполнять анализ с шагом по длине колонки до 1 см непосредственно в экспедиционных условиях или в лаборатории сразу после отбора образца.

В геохимических исследованиях морских осадков портативные РФА Olympus серий Delta и Vanta широко используются для получения данных необходимых для палеогеографических реконструкций и фацеального анализа [например, *Glazkova et al., 2022; Hahn et al., 2019; Ivanova et al., 2020; Ponomarenko, 2023*]. Однако, в то время как при использовании традиционных методов (ААС и волнодисперсионный РФА) геохимические данные получают из сухих гомогенизированных образцов, портативными РФА и РФА-сканерами обычно измеряют образцы натуральной влажности, что может приводить к значительной разнице в получаемых результатах [например, *Boyle et al., 2015; MacLachlan et al., 2015*]. Изменения содержания воды и размера частиц, неровности поверхности (в случае РФА-сканеров), присутствие органики и скопление воды на поверхности образца – все это влияет на качество получаемых данных [*Croudace and Rothwell, 2015*]. Измерения на портативных энергодисперсионных РФА также можно проводить для высушенных гомогенизированных проб, однако это не позволит воспользоваться основными преимуществами этих приборов, такими как высокая скорость анализа, маленький шаг измерений, ненарушенная целостность образца, проведение измерений в полевых условиях и т.д. Интерпретация результатов элементного анализа, полученных для осадка натуральной влажности портативными РФА, это нетривиальная задача. Для её решения необходима нормализация данных или калибровка первичных результатов для количественной оценки химического состава, требуемой для большинства геолого-геохимических и экологических исследований [например, *Weltje et al., 2015*].

Одной из актуальных задач, для которой важны количественные значения содержания отдельных элементов, является изучение тяжелых металлов в осадках Балтийского моря. Вследствие своей замкнутости и густонаселенности побережий, Балтийское море испытывает высокую антропогенную нагрузку и считается одним из самых загрязненных морей в мире [*HELCOM, 2010*]. Верхние горизонты илов во впадинах моря содержат токсичные тяжелые металлы (Pb, Cd, Zn), которые могут попадать в пищевую цепь [*Shahabi-Ghahfarokhi et al., 2020*]. Кроме того, изучения вариаций содержания свинца по разрезам колонок применяются для оценки возраста донных отложений Балтийского моря, в которых зачастую отсутствуют карбонатные микрофоссилии, использующиеся для радиоуглеродного датирования [*Virtasalo et al., 2014; Zillén et al., 2012*]. В литориновых и пост-литориновых осадках Готландской впадины были выявлены изохроны загрязнения свинцом, которые ранее были зафиксированы в озерных и торфяных отложениях в Северной Европе [*Zillén et al., 2012*]. Первый пик концентраций свинца датируется 1-м годом н.э. и связан с осаждением свинца из атмосферы при производстве серебра в Европе. Самый поздний пик концентраций свинца обусловлен современным увеличением промышленных выбросов, которые достигли своего максимума в 1970-х годах. Выявленные интервалы загрязнения свинцом позволяют коррелировать геологические данные Балтийского моря в пределах бассейна и по всему европейскому региону [*Zillén et al., 2012*].

Концентрации свинца изучены в осадках впадин в Северной, Центральной и Юго-Западной Балтике [*Shahabi-Ghahfarokhi et al., 2020; Uscinowicz, 2011; Zillén et al., 2012*]. Однако исследования в Гданьской впадине ограничиваются изучением поверхностных осадков на южном склоне впадины [*Емельянов и др., 2012*] и в районе устья р. Висла [*Belzunce Segarra et al., 2007; Glasby and Szefer, 1998*]. В восточной и юго-восточной части впадины изучено несколько колонок с вертикальными определениями концентраций свинца с шагом 5–10 см по длине колонки [*Glasby et al., 2004; Szefer and Skwarzec, 1988*]

недостаточным для изучения вариаций содержания элемента с целью датирования осадка.

Использование портативного РФА для изучения химического состава осадков Гданьской впадины позволит получить новые экологически и стратиграфически значимые данные. Однако для их сравнения с ранее полученными результатами, требуется провести сравнение между значениями, полученными портативным РФА и традиционными методами. Подобные сравнения проводились и ранее, например, для озерных осадков [Borges et al., 2020; Boyle et al., 2015], болотных отложений и почв [Borges et al., 2020]. Однако по нашим данным, для осадков Гданьской впадины Балтийского моря такой работы не проводилось.

Данная работа направлена на решение следующих задач: 1) адаптация методики определения влажности осадка на основе спектральных данных портативного РФА, предложенной [Boyle et al., 2015] для осадков Балтийского моря; 2) сравнительный анализ элементного состава донных осадков Гданьской впадины, изученного классическими методами и при помощи портативного РФА Olympus Vanta C; 3) определение коэффициентов пересчета значений содержания свинца, полученных в осадках натуральной влажности портативным РФА для сопоставления с результатами анализа классическим методом в сухих образцах и 4) изучение распределения свинца в колонках донных осадков из Гданьской впадины Балтийского моря.

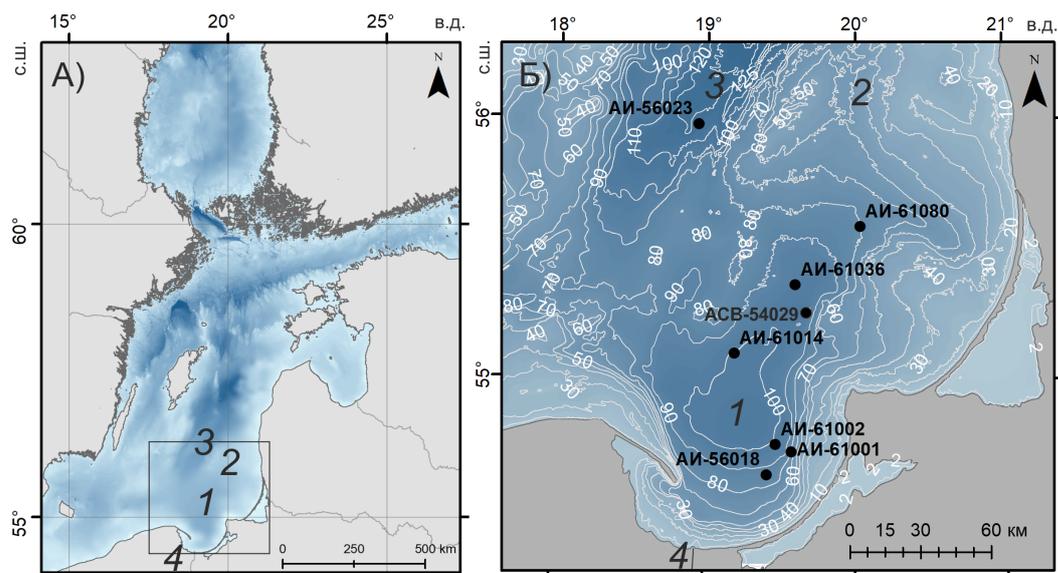
### Район исследования

Гданьская впадина – крупная отрицательная форма рельефа дна, выраженная субгоризонтальной равниной (рис. 1). С севера и северо-запада к ней примыкает пологий склон Лиепайско-Клайпедской возвышенности, отделяющий Гданьскую впадину от Восточно-Готландской впадины. С юга и востока впадина окаймляется прибрежным мелководьем (до глубин 30–35 м). Основным источником осадочного материала является твердый сток р. Висла [Emelyanov, 2002]. Четвертичные отложения представлены мореной, которая перекрыта отложениями озерных и морских стадий Балтийского моря, сформированными после освобождения бассейна от Скандинавского ледникового щита [Emelyanov, 2002]. Последняя, морская (литориновая и пост-литориновая) стадия моря началась около 8000 лет назад в связи с установившейся связью бассейна моря с Атлантическим океаном через Датские проливы. Осадки этой стадии представлены илами с высоким содержанием органического вещества (до 10–15 %, [Блажчишин, 1998]). Мощности морских голоценовых отложений в Гданьской впадине и южной части Восточно-Готландской впадины составляют 2–5 м, тогда как мощности осадков озерных стадий могут достигать до 10 м в отдельных районах [Emelyanov, 2002].

### Материалы и методы

В ходе исследования изучены колонки донных осадков, отобранные в южной части Восточно-Готландской впадины и в Гданьской впадине (табл. 1). Положение колонок представлено на рис. 1б. Колонки отбирались большими ударными грунтовыми трубками (БГТ) длиной 6 м, а также малыми герметичными ударными грунтовыми трубками (МГТ) длиной 1 м, позволяющими отбирать ненарушенный верхний слой осадка. В Гданьской впадине две колонки БГТ продублированы колонками МГТ (табл. 1). Согласно литологическому описанию, колонки отобранные БГТ, сложены осадками морской (мощностью от 46 до 322 см) и озерных стадий, тогда как короткие колонки МГТ представлены исключительно морскими илами.

Осадки колонок АИ-56023 и АИ-56018 (рис. 1, табл. 1) использованы для расчета поправок на влажность и получения значений содержаний элементов при пересчете на сухое вещество. Для изучения вертикального распределения свинца в донных осадках Гданьской впадины использовались осадки колонок АИ-56018, АИ-61001, АИ-61002, АИ-61014, АИ-61036, АИ-61080 и АСВ-54029 (рис. 1, табл. 1).



**Рис. 1.** Район исследования и положение изученных колонок донных осадков: А) батиметрическая схема Балтийского моря по данным цифровой модели рельефа дна [HELCOM, 2009]. Прямоугольником показано положение района исследования; Б) детальная батиметрическая схема района исследования с указанием положения станций отбора колонок донных осадков (черные кружки). Батиметрическая основа согласно [Grigelis et al., 1999]. Цифрами обозначены: 1 – Гданьская впадина, 2 – Лиепайско-Клайпедская возвышенность, 3 – Восточно-Готландская впадина, 4 – р. Висла.

**Таблица 1.** Исследованные колонки донных осадков

Колонка	Широта	Долгота	Глубина отбора, м	Длина, см	Пробоотборник	Вид исследования
АИ-56018	54°63' с. ш.	19°42' в. д.	86	203	БГТ, МГТ	Влажность, содержание элементов в сухом осадке
АИ-56023	55°98' с. ш.	18°94' в. д.	121	256	БГТ	Влажность, содержание элементов в сухом осадке
АИ-61001	54°43' с. ш.	19°35' в. д.	83	322	БГТ	Влажность, содержание Pb
АИ-61002	54°45' с. ш.	19°28' в. д.	98	54	МГТ	Влажность, содержание Pb
АИ-61014	55°06' с. ш.	19°12' в. д.	101	516	БГТ	Влажность, содержание Pb
АИ-61036	55°22' с. ш.	19°36' в. д.	106	245	БГТ	Влажность, содержание Pb
АИ-61080	55°35' с. ш.	20°02' в. д.	83	310	БГТ, МГТ	Влажность, содержание Pb
АСВ-54029	55°27' с. ш.	19°69' в. д.	84	354	БГТ	Влажность, содержание Pb

Анализ элементного состава осадка осуществлялся с помощью портативного РФА Olympus Vanta C, стационарного РФА Спектроскан-Макс-G и атомно-абсорбционного анализатора Varian AA240FS.

РФА Olympus Vanta C является энергодисперсионным, оснащён кремниевым дрейфовым детектором и рентгеновской трубкой мощностью 4 Вт с серебряным анодом.

При измерении прибор использует три луча с напряжением на трубке 50, 40 и 15 кВ для режима Soil и 10 и 40 кВ для режима Geochem. С помощью него были определены содержания 31 элемента, однако для сравнения с классическими методами использовались только концентрации Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr. Выбор элементов для пересчета определялся порогом измерения концентраций, установленном в программном обеспечении прибора и указанном в документации, а также возможностью определения концентраций элементов на стационарных приборах. Так, например, содержания ванадия и хрома оказались ниже пороговых значений из-за высокой влажности осадка, поэтому, несмотря на то, что эти элементы определяются Спектроскан-Макс-G, эти данные не были использованы для сопоставления.

Для анализа на Olympus Vanta C секции длинных колонок (БГТ) были зачищены и покрыты лавсановой плёнкой толщиной 5 мкм, прибор фиксировался в вертикальном положении на штативе. Пробы из МГТ были помещены в специальные кюветы, покрытые той же пленкой. Размер пятна при исследовании секций колонок составлял 1,5 см. На анализ одной пробы (1 см колонки) уходило 6 минут. Обсчёт результатов осуществлялся методами Soil (для K) и GeoChem (для остальных элементов). Для обоих методов встроенное программное обеспечение Vanta автоматически вычисляет концентрации химических элементов на основании энергетического спектра. В методе GeoChem используется алгоритм фундаментальных параметров, что позволяет автоматически корректировать межэлементные эффекты. Анализ выполнен в лаборатории геологии Атлантики Атлантического отделения Института океанологии им. П. П. Ширшова (АО ИО РАН).

РФА Спектроскан-Макс-G волнодисперсионный, имеет серебряный анод. Линии спектра выделяются при помощи дифракции на кристалле (фтористый литий LiF (200)). Мощность рентгеновской трубки составляет также 4 Вт. С его помощью были определены концентрации Sr, Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Ti. На анализ одной пробы уходило около 40 минут. Для анализа пробы высушивались в сушильном шкафу и растирались до однородного порошка фракцией < 63 мкм, а затем прессовались в специальные кюветы из борной кислоты. Анализ выполнялся в лаборатории БФУ им. Канта.

ААС проводилась с помощью спектрометра Varian AA240FS на котором определяются 14 элементов, однако в настоящей работе использованы только те, что не были определены с помощью Спектроскан-Макс-G: K и Ca. Для анализа навеска пробы (0,25 г) нагревалась в печи до температуры 500 °С. Далее в образец добавляли 5 мл плавиковой кислоты, 1 мл хлорной кислоты, высушивали, затем добавляли 5 мл соляной кислоты и нагревали до растворения солей. Полученный раствор переносили колбу, и доводили водой до необходимого объёма. Далее определялось содержание элементов в полученных растворах на ААС. Для контроля правильности хода анализа закладывались параллельные образцы исследуемых проб, а также стандартный образец почвы с известным содержанием определяемых элементов. Анализ проводился в лаборатории геологии Атлантики АО ИО РАН.

Для определения влажности проба массой 15 г высушивалась в сушильном шкафу при температуре 100 °С до постоянной массы. Вес проб определялся на лабораторных весах ВСЛ-200/0.1А. Влажность осадка рассчитывалась как процент потерянной массы после высушивания по отношению к влажной пробе. Влажность была определена в 22 пробах; 46 проб использовано при расчете коэффициентов для расчетов значений содержаний свинца.

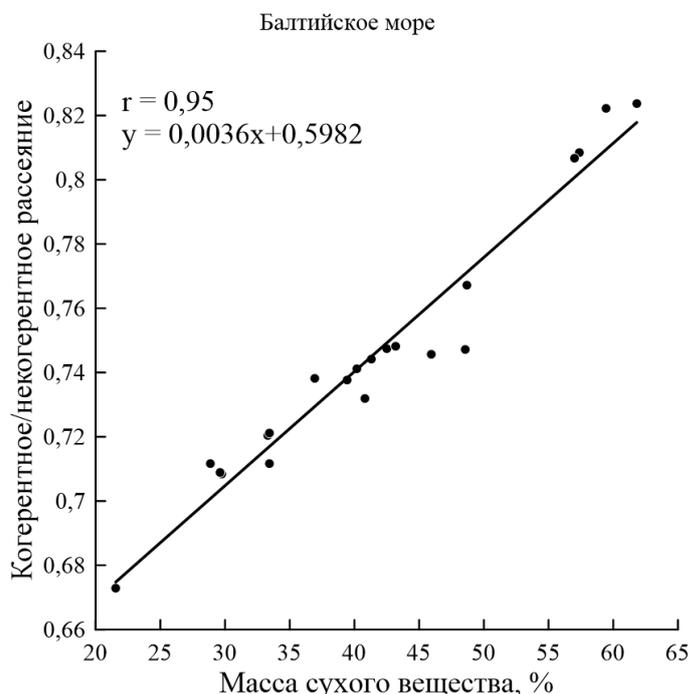
Определение влажности по данным энергетических спектров, полученных с помощью РФА Olympus Vanta C, проводилось по методике Дж. Бойла с соавторами [Boyle et al., 2015]. Авторами показано, что соотношение когерентного и некогерентного рассеяния (рэлеевского к комптоновскому) рентгеновской трубки ( $Ag\ ka$ ) прямо пропорционально влажности образца. Для нахождения интенсивности пиков когерентного и некогерентного рассеяний Ag были использованы данные спектра, выгруженные через программное обеспечение Olympus Vanta C. В программе Microsoft Excel был

построен график спектра, определены комптоновский и рэлеевский пики серебра. При этом больший пик характеризует комптоновское рассеяние, а меньший – рэлеевское [см. рис. 14.1 в *Boyle et al., 2015*]. Для расчета отношений пиков использовались средние значения интенсивности пиков с вычетом спектрального фона, аппроксимированного полиномиальной кривой на нужной длине волны и визуализированного графически в Excel.

## Результаты

*Определение влажности по спектральным данным портативного РФА Olympus Vanta C*

Сравнение влажности осадка, измеренной классическим методом, и влажности по соотношению когерентного и некогерентного рассеяния, показало их высокую корреляцию (рис. 2). Коэффициент корреляции Пирсона ( $r$ ) составил 0,95.



**Рис. 2.** Сравнение соотношения когерентного/некогерентного рассеяния материала анода (Ag) по данным Olympus Vanta C и количества сухого вещества, измеренного методом высушивания до постоянной массы.

Полученные коэффициенты линейной регрессии позволяют пересчитывать соотношения когерентного/некогерентного рассеяния из спектральных данных рассеяния РФА Olympus Vanta C на влажность (содержание влаги,  $W$ ) по формуле (1):

$$W = 100 - \frac{\left(\frac{a}{a1}\right) - 0,598}{0,0036}, \quad (1)$$

где  $a$  – значение когерентного рассеяния;  $a1$  – значение некогерентного рассеяния; 0,0036 и 0,598 – коэффициенты уравнения линейной регрессии.

### *Сравнение результатов геохимического анализа портативным РФА и классическими методами*

Сравнение результатов геохимического анализа проводилось двумя способами. В первом случае сравнивались данные проб натуральной влажности, полученные при измерении портативным РФА Olympus Vanta C, с данными по тем же пробам, но высушенным и измеренным на стационарных приборах (волнодисперсионный РФА и ААС). Во втором случае с данными стационарных приборов сравнивались кон-

центрации химических элементов, измеренные в натуральном осадке портативным РФА Olympus Vanta C и пересчитанные на сухой вес по влажности из энергетических спектров. Пересчет на сухой вес выполнялся по формуле (2):

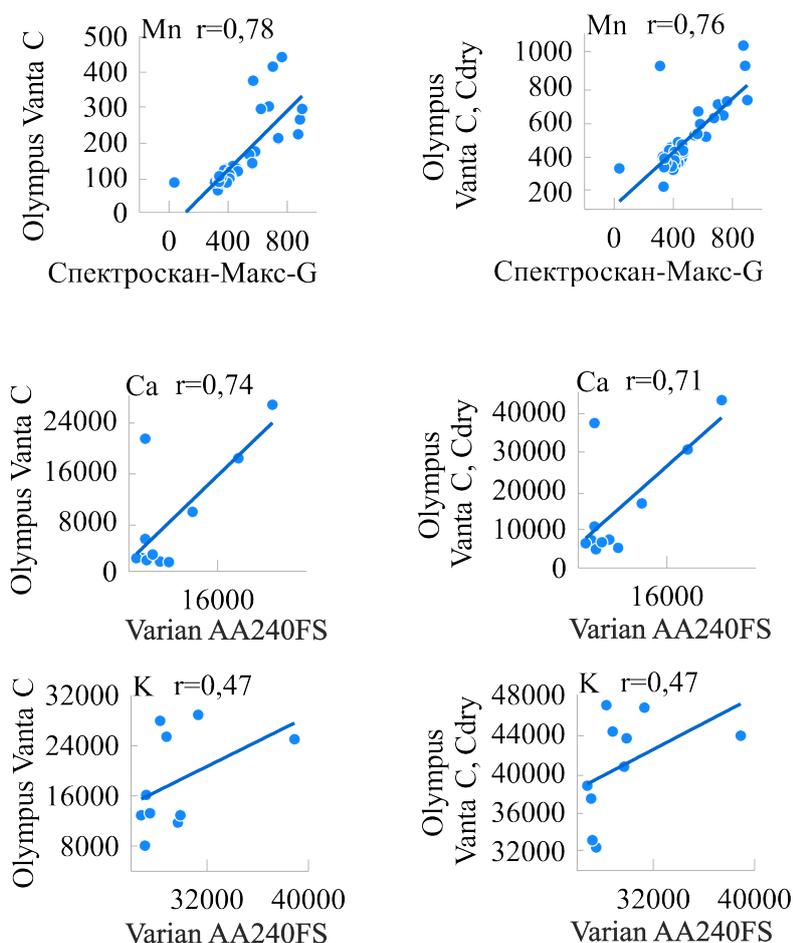
$$C_{dry} = \frac{C_{wet} \cdot 100}{100 - W}, \quad (2)$$

где  $C_{dry}$  – концентрация элемента в сухой массе вещества,  $C_{wet}$  – измеренная концентрация элемента во влажной пробе,  $W$  – содержание влаги.

Для сравнения полученных данных были построены диаграммы рассеяния и рассчитан коэффициент корреляции Пирсона ( $r$ ) по каждому элементу между методами. На основе этих диаграмм все измеренные элементы разделены на три группы:

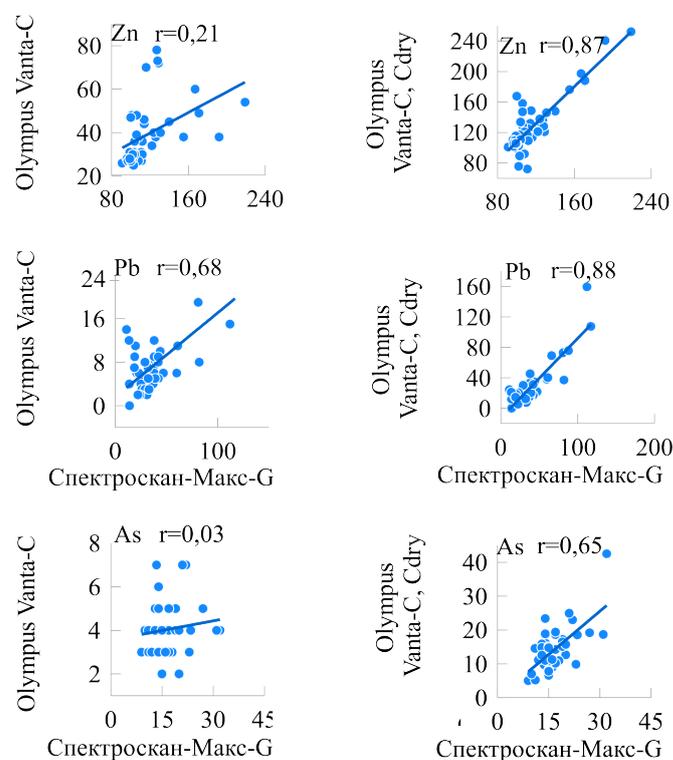
- 1) группа А – концентрации элементов, которые показали хорошую корреляцию до и после пересчёта на влажность: Mn, Ca, K (статистически значимый  $r > 0,29$  при уровне значимости 0,05, количество определений  $n = 49$ );
- 2) группа Б – концентрации элементов, коэффициенты корреляции которых значительно улучшились после пересчета на влажность: Zn, Pb, As;
- 3) группа В – концентрации элементов, которые показали слабую корреляцию даже после пересчёта (статистически незначимые коэффициенты корреляции) или их корреляции ухудшились: Fe, Co, Ti, Ni, Cu, Sr.

Коэффициенты корреляции содержаний элементов, определённых разными методами, у группы А составляют 0,47–0,78 (рис. 3). Наибольший коэффициент корреляции у марганца, наименьший – у калия.



**Рис. 3.** Коэффициенты корреляции и линейная регрессия для элементов группы А. Содержание элементов приведено в ppm.

В группу Б входят элементы, корреляция концентраций которых улучшилась при пересчёте с поправкой на влажность (рис. 4). Наиболее значительно улучшились коэффициенты корреляции у цинка (с 0,21 до 0,87) и у мышьяка (с 0,03 до 0,65). У свинца коэффициент корреляции между измерениями концентраций традиционным методом и при помощи портативного РФА улучшился после пересчета на сухой вес с 0,68 до 0,88 (рис. 4).

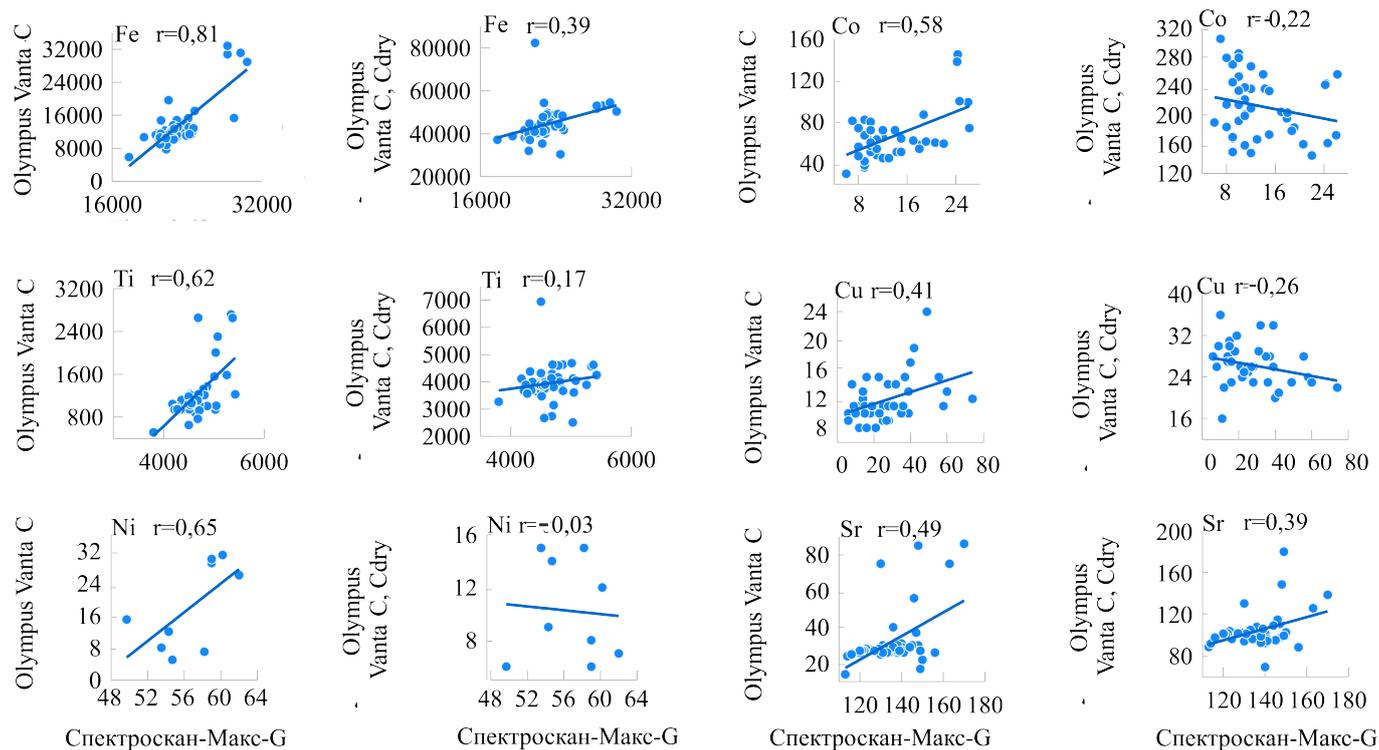


**Рис. 4.** Коэффициенты корреляции и линейная регрессия для элементов группы Б. Содержание элементов приведено в ppm.

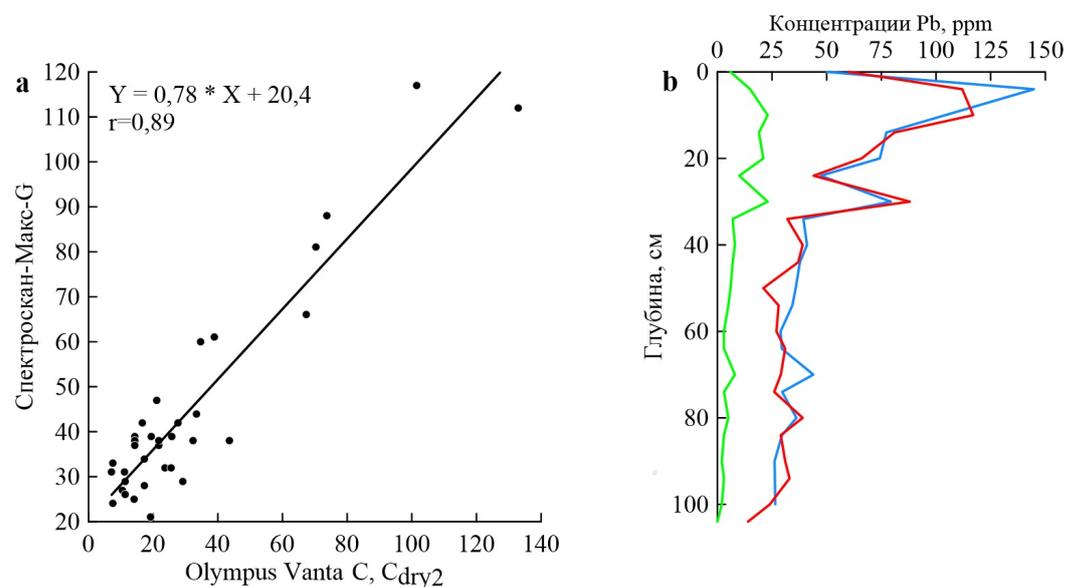
Концентрации элементов группы В показали слабую корреляцию или ее ухудшение после пересчета концентраций элементов на сухой вес (рис. 5). При этом концентрации меди, никеля и кобальта стали демонстрировать обратную связь (отрицательный коэффициент корреляции) между данными, полученными классическим методом и результатами Olympus Vanta C, пересчитанными на сухой вес.

#### Содержание свинца в Гданьской впадине

Свинец попадает в группу Б (рис. 4), что позволяет пересчитать данные, полученные Olympus Vanta C в осадке натуральной влажности, на сухой вес. Тем самым возможно избежать искажения результатов, обусловленных в первую очередь повышенной влажностью осадка, а также другими факторами (гранулометрический состав, высокое содержание органического вещества). Для получения количественных значений содержания свинца в осадках Гданьской впадины Балтийского моря, сопоставимых с литературными данными, применена двойная процедура пересчета. В первую очередь выполнен пересчет концентраций, полученных в пробах натуральной влажности, на сухой вес по формуле (2). Далее, для получения сопоставимых значений концентраций, выполнен пересчет содержаний свинца на основе линейной регрессии между измерениями в сухих образцах (Спектроскан-Макс-G) и измерениями в пробах натуральной влажности (Olympus Vanta C), пересчитанными на сухой вес (Cdry<sub>2</sub>, рис. 6А). В результате пересчета значения концентраций свинца, измеренные во влажных пробах портативным РФА, существенно приблизились к значениям, полученным с помощью стационарного РФА в сухих пробах (рис. 6Б).



**Рис. 5.** Коэффициенты корреляции и линейная регрессия для элементов группы В. Содержание элементов приведено в ppm.

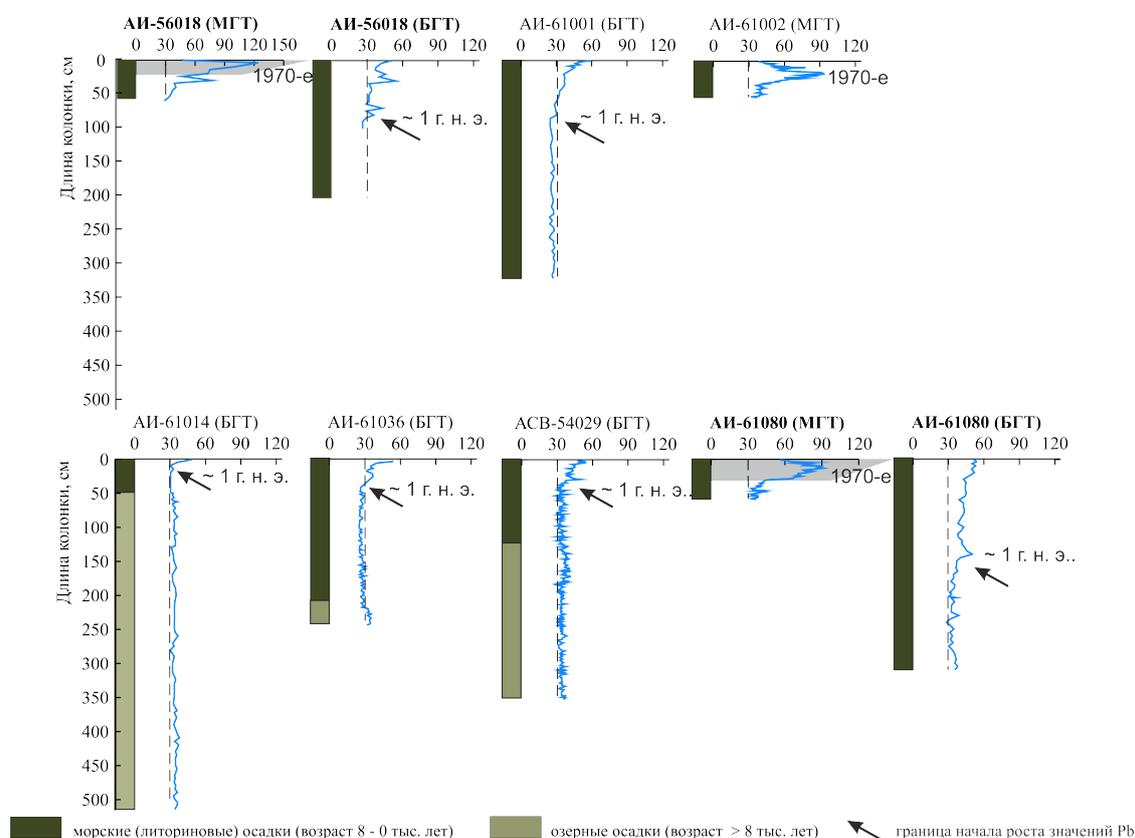


**Рис. 6.** А) диаграмма рассеяния и линейная регрессия между концентрациями свинца в сухих образцах (традиционный метод) и измерениями в пробах натуральной влажности (Olympus Vanta C), пересчитанными на сухой вес; Б) концентрации свинца в осадках колонки АИ-56018: зелёная линия – данные Olympus Vanta C в осадках натуральной влажности; красная линия – данные Olympus Vanta C после пересчёта на сухой вес; голубая линия – данные Спектроскан-Макс-Г.

Согласно данным, полученным с помощью портативного РФА и пересчитанным на сухой вес, во всех пробах осадка из БГТ минимальные содержания свинца ( $\sim 30$  ppm) приурочены к нижним секциям морских (литориновых) осадков (рис. 7). В озерных

глинах наблюдается незначительный рост концентраций, связанный с увеличением плотности отложений. Устойчивый рост концентраций Pb отмечается в верхних горизонтах колонок, отобранных БГТ. Максимальные значения 50–60 ppm в приповерхностных горизонтах. Граница начала роста значений в осадках колонок БГТ варьируется в зависимости от мощности морских отложений (рис. 7, черная стрелка). Наиболее глубоко эта граница расположена в колонках, где литориновые отложения имеют максимальную мощность. Так, в колонках АИ-56018, АИ-61001 и АИ-61080, полностью представленных морскими отложениями, нижняя граница начала роста значений свинца составляет 80, 55 и 140 см, соответственно. В колонках АИ-61014, АИ-61036 и АСВ-54029 мощность морских илов составляет 45, 210 и 123 см, а граница роста значений Pb расположена на 10, 35 и 40 см, соответственно.

В осадках коротких колонок, отобранных МГТ, наблюдается тенденция роста значений содержания свинца в верхних горизонтах с последующим снижением к приповерхностным. Максимальные значения существенно выше, чем в колонках БГТ, и составляют 124, 93 и 90 ppm в колонках МГТ АИ-56018, АИ-61002 и АИ-61080 на горизонтах 5, 18 и 10 см, соответственно.



**Рис. 7.** Концентрации свинца (ppm) в колонках донных осадков, отобранных в Гданьском бассейне. Измерения проведены Olympus Vanta C в осадке натуральной влажности и пересчитаны на сухой вес по двойной процедуре пересчета. Жирным шрифтом выделены колонки МГТ и БГТ, отобранные в одной точке. Пунктиром обозначены фоновые значения концентраций свинца 30 ppm. Серым фоном выделены осадки МГТ с высокими содержания Pb (> 60 ppm), не обнаруженные в дублирующих колонках БГТ.

## Обсуждение

### Пересчет на влажность и сравнение концентраций элементов

Высокие коэффициенты корреляции между значениями влажности осадка, измеренной инструментально классическим методом и рассчитанной из спектральных данных портативного РФА, свидетельствуют о надежности использованного метода.

Полученные коэффициенты (1) могут быть применены для расчетов влажности по данным РФА Olympus Vanta C для донных осадков Балтийского моря.

Сравнение результатов измерений элементного состава различными приборами показало, что значения содержаний элементов, полученных портативным РФА, необходимо использовать с осторожностью. Наиболее слабая сходимость данных портативного РФА (осадок натуральной влажности) и измерений традиционными методами (высушенная и гомогенизированная проба) выявлена для Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Sr. Факторами снижения точности показаний прибора в осадке натуральной влажности являются высокое содержание влаги в илах Балтийского моря [Boyle et al., 2015] и низкая интенсивность флуоресценции этих элементов вследствие их относительно низкой атомной массы. Характеристическое рентгеновское излучение элементов с высокими атомными массами имеет большую энергию и проникающую способность, чем легких элементов. Вследствие этого влияние матрицы пробы оказывает наибольший эффект на значения концентраций элементов с низкими атомными массами [Ревенко, 1994]. Кроме того, высокое содержание органического вещества в осадках Балтийского моря (до 10–15%) [Блажчишин, 1998] также может влиять на результаты измерений РФА [например, Löwemark et al., 2011]. Ухудшение корреляции при пересчете значений данных портативного РФА на сухой вес также может возникать, когда изменчивость значений влажности значительно превышает вариативность концентрации элемента. Такая ситуация наблюдается для Ti и Fe, которые в осадках Балтийского моря распределены относительно равномерно, тогда как значения влажности имеют резко выраженную тенденцию роста в верхних горизонтах осадков.

Проблема зависимости концентраций элементов, измеренных в натуральном осадке, от влажности, гранулометрического состава, содержания органического вещества и т.д. достаточно хорошо изучена [например, Croudace and Rothwell, 2015; Weltje and Tjallingii, 2008]. Согласно рекомендациям этих авторов, данные проблемы достаточно надежно решаются при использовании отношений концентраций элементов или их логарифмов. Кроме того, нормирование числа отсчетов элементов на общее количество отсчетов [например, Cuven et al., 2011] или общее рассеяние [например, Berntsson et al., 2013] также может нивелировать негативное влияние влажности, органического вещества и изменений гранулометрического состава на результаты элементного анализа. Следует отметить, что в настоящее время в программном обеспечении портативного Olympus Vanta C отсутствует автоматический расчет площади пиков энергетических спектров отдельных элементов. Это не позволяет проводить нормализацию геохимических данных на общее количество отсчетов. Таким образом, в геохимических исследованиях предпочтительнее применять натуральные логарифмы отношений концентраций элементов [Weltje and Tjallingii, 2008]. При изучении портативным РФА количественных содержаний элементов с высокими атомными массами их концентрации рекомендуется пересчитывать на сухой вес по поправкам, полученным из спектров рассеяния.

#### Содержание свинца в осадках Гданьской впадины

Концентрации свинца, измеренные портативным РФА в валовом осадке и пересчитанные на сухой вес, показали высокую корреляцию с данными, полученными классическим методом в сухих пробах (рис. 6а). Это позволяет использовать полученные коэффициенты для пересчета результатов на сухой вес, при изучении распределения свинца в осадках и получения дополнительных датировок осадков по свинцу.

Согласно полученным данным, концентрации свинца в нижних секциях БГТ не превышают значений 40 ppm. Данное значение концентрации является фоновыми для осадков Балтийского моря [Shahabi-Ghahfarokhi et al., 2020]. Начало роста значений концентраций Pb (рис. 7) с максимумом в приповерхностном горизонте согласуется с данными концентраций свинца в колонках донных осадков в Готландской впадине и Финском заливе и связано с поступлением тяжелых металлов в атмосферу, датирующимися Римским (около 2000 лет назад) и Средневековым (около 750 лет назад)

периодами [Virtasalo et al., 2014; Zillén et al., 2012]. Взаимосвязь между положением границы начала роста концентраций и мощностью морских отложений объясняется различными скоростями осадконакопления.

В осадках всех МГТ наблюдалась тенденция к увеличению концентраций вверх по разрезам до максимальных значений 90–124 ppm, а затем снижение значений до 47–59 ppm (рис. 7). Пиковые концентрации свинца в коротких колонках сопоставимы с максимальными значениями в верхних горизонтах осадков Восточно-Готландской впадины [Zillén et al., 2012] и Ботнического залива [Shahabi-Ghahfarokhi et al., 2020] и могут быть отнесены к индустриальному периоду 1970-х гг. Снижение концентраций в приповерхностных горизонтах МГТ свидетельствует об уменьшении поступлений тяжелых металлов в Балтийское море в 2000-х гг. [Shahabi-Ghahfarokhi et al., 2020].

Нами наблюдались более низкие концентрации свинца в верхних горизонтах колонок илистых осадков, отобранных БГТ, по сравнению с пиковыми значениями в колонках МГТ. Кроме того, в осадках, отобранных БГТ, отсутствуют тенденции к снижению значений концентраций Pb в приповерхностном слое. В колонках МГТ, дублирующих БГТ (АИ-56018 и АИ-61080), наблюдались максимальные концентрации свинца 90–120 ppm, однако они не были зарегистрированы в колонках БГТ (рис. 7). Вероятно, при отборе БГТ илистых осадков происходит систематическое размывание верхних, слабо консолидированных горизонтов илов. Таким образом, согласно нашим данным, верхние 20–30 см могут быть размывы при отборе БГТ (рис. 7, серый фон).

### Выводы

Выявлена высокая корреляция между влажностью осадка, определенной традиционным методом по отношению масс до и после высушивания, и влажностью, рассчитанной из отношения пиков когерентного и некогерентного рассеяния серебра, полученных портативным РФА Olympus Vanta C. Получены коэффициенты для расчета влажности илов Балтийского моря из спектров рассеяния.

Выполнен сравнительный анализ значений концентраций элементов, изученных классическими методами в сухих осадках и при помощи портативного РФА Olympus Vanta C в осадках натуральной влажности. Показано, что портативный РФА позволяет получить надежные значения при анализе натуральных образцов, особенно для тяжелых элементов. Применение пересчета концентраций на сухой вес при помощи влажности позволяет улучшить сходимость данных, полученных различными методами. Однако следует проявлять осторожность с некоторыми элементами (например, Ti, Ni, Cu, As) из-за влияния на результаты анализа различных факторов (атомной массы элемента, содержание воды и органики в образцах). Для таких элементов предпочтительнее использовать отношения концентраций.

Изучены распределения свинца в коротких и длинных колонках осадков Гданьской впадины Балтийского моря. Определены коэффициенты пересчета значений свинца на значения, сопоставимые с полученными традиционными методами. Выявлен рост содержания свинца в верхних горизонтах длинных колонок, связанный с индустриализацией в Римский и Средневековые периоды. Максимальные содержания свинца (90–120 ppm) зафиксированы в коротких колонках и соответствуют современному индустриальному периоду 1970-х гг. Последующее снижение концентраций свинца в осадках коротких колонок соответствует улучшению экологической ситуации в 2000-х гг.

Выявлено систематическое размывание верхних 20–30 см осадков при отборе илов ударными грунтовыми трубками в Балтийском море.

**Благодарности.** Авторы благодарят профессора Дж. Ф. Бойла за помощь в определении влажности из спектров рассеяния, Д. Г. Борисова за плодотворное обсуждение результатов и стилистические правки текста, а также Е. П. Жолинскую за выполнение химических анализов на ААС. Мы также благодарим двух анонимных рецензентов, чьи замечания позволили значительно улучшить статью. Изучение влажности и сопоставление значений содержаний элементов выполнено в рамках госзадания ИО РАН (тема

№ FMWE-2024-0025), исследования распределения свинца в колонках донных осадков выполнено в рамках гранта РФФ № 22-17-00170, <https://rscf.ru/project/22-17-00170/>.

### Список литературы

- Блажчишин А. И. Палеогеография и эволюция позднечетвертичного осадконакопления в Балтийском море. — Калининград : Янтарный сказ, 1998. — 160 с.
- Емельянов Е. М., Кравцов В. А., Сивков В. В. *и др.* Токсичные вещества в донных осадках // Нефть и окружающая среда Калининградской области. Т. II: Море / под ред. В. В. Сивкова, Ю. С. Каджояна, О. Е. Пичужкиной *и др.* — Калининград : Терра Балтика, 2012. — С. 304–314.
- Ревенко А. Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. — Новосибирск : Наука, 1994. — 264 с.
- Яковлев Д. А., Радомская Т. А., Воронцов А. А. *и др.* Общая геохимия: учебное пособие (Изд. 2-е). — ИГУ, 2019.
- Belzunce Segarra M. J., Szefer P., Wilson M. J., *et al.* Chemical forms and distribution of heavy metals in core sediments from the Gdańsk Basin, Baltic Sea // Polish Journal of Environmental Studies. — 2007. — Vol. 16, no. 4. — P. 505–515.
- Berntsson A., Rosqvist G. C., Velle G. Late-Holocene temperature and precipitation changes in Vindelfjällen, mid-western Swedish Lapland, inferred from chironomid and geochemical data // The Holocene. — 2013. — Vol. 24, no. 1. — P. 78–92. — DOI: [10.1177/0959683613512167](https://doi.org/10.1177/0959683613512167).
- Borges C. S., Weindorf D. C., Nascimento D. C., *et al.* Comparison of portable X-ray fluorescence spectrometry and laboratory-based methods to assess the soil elemental composition: Applications for wetland soils // Environmental Technology & Innovation. — 2020. — Vol. 19. — P. 100826. — DOI: [10.1016/j.eti.2020.100826](https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100826).
- Boyle J. F., Chiverrell R. C., Schillereff D. Approaches to Water Content Correction and Calibration for  $\mu$ XRF Core Scanning: Comparing X-ray Scattering with Simple Regression of Elemental Concentrations // Micro-XRF Studies of Sediment Cores: Applications of a non-destructive tool for the environmental sciences / ed. by I. W. Croudace, R. G. Rothwell. — Dordrecht : Springer Netherlands, 2015. — P. 373–390. — DOI: [10.1007/978-94-017-9849-5\\_14](https://doi.org/10.1007/978-94-017-9849-5_14).
- Croudace I. W., Rothwell R. G., eds. Micro-XRF Studies of Sediment Cores: Applications of a non-destructive tool for the environmental sciences. — Springer Netherlands, 2015. — DOI: [10.1007/978-94-017-9849-5](https://doi.org/10.1007/978-94-017-9849-5).
- Cuven S., Francus P., Lamoureux S. Mid to Late Holocene hydroclimatic and geochemical records from the varved sediments of East Lake, Cape Bounty, Canadian High Arctic // Quaternary Science Reviews. — 2011. — Vol. 30, no. 19/20. — P. 2651–2665. — DOI: [10.1016/j.quascirev.2011.05.019](https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2011.05.019).
- Emelyanov E. M., ed. Geology of the Gdansk Basin. Baltic Sea. — Kaliningrad : Yantarny skaz, 2002. — 496 p.
- Glasby G. P., Szefer P. Marine pollution in Gdansk Bay, Puck Bay and the Vistula Lagoon, Poland: An overview // The Science of The Total Environment. — 1998. — Vol. 212, no. 1. — P. 49–57. — DOI: [10.1016/S0048-9697\(97\)00333-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00333-1).
- Glasby G. P., Szefer P., Geldon J., *et al.* Heavy-metal pollution of sediments from Szczecin Lagoon and the Gdansk Basin, Poland // Science of The Total Environment. — 2004. — Vol. 330, no. 1–3. — P. 249–269. — DOI: [10.1016/j.scitotenv.2004.04.004](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.004).
- Glazkova T., Hernández-Molina F. J., Dorokhova E., *et al.* Sedimentary processes in the Discovery Gap (Central-NE Atlantic): An example of a deep marine gateway // Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers. — 2022. — Vol. 180. — P. 103681. — DOI: [10.1016/j.dsr.2021.103681](https://doi.org/10.1016/j.dsr.2021.103681).
- Grigelis A., Gelumbauskaitė L. Ž., Cato I., *et al.* Bottom topography and sediment maps of the Central Baltic Sea : scale 1:500 000 : a short description. — Lithuanian Geological Institute, Geological Survey of Sweden *et al.*, 1999. — 24 p. — DOI: [10.13140/2.1.4477.7288](https://doi.org/10.13140/2.1.4477.7288).
- Hahn A., Bowen M. G., Clift P. D., *et al.* Testing the analytical performance of handheld XRF using marine sediments of IODP Expedition 355 // Geological Magazine. — 2019. — Vol. 157, no. 6. — P. 956–960. — DOI: [10.1017/S0016756819000189](https://doi.org/10.1017/S0016756819000189).
- HELCOM. Bathymetry of the Baltic Sea (BALANCE). — 2009. — URL: <https://archive.iwlearn.net/helcom.fi/stc/files/Data/BALANCEdata/metadata/Bathymetry.htm> (visited on 09/15/2023).
- HELCOM. Ecosystem Health of the Baltic Sea 2003–2007: HELCOM Initial Holistic Assessment. — Baltic Sea Environment Proceedings No. 122, 2010. — URL: <http://www.springer.com/978-94-017-9848-8>.
- Ivanova E., Borisov D., Dmitrenko O., *et al.* Hiatuses in the late Pliocene-Pleistocene stratigraphy of the Ioffe calcareous contourite drift, western South Atlantic // Marine and Petroleum Geology. — 2020. — Vol. 111. — P. 624–637. — DOI: [10.1016/j.marpetgeo.2019.08.031](https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.08.031).

- Löwemark L., Chen H.-F., Yang T.-N., *et al.* Normalizing XRF-scanner data: A cautionary note on the interpretation of high-resolution records from organic-rich lakes // *Journal of Asian Earth Sciences*. — 2011. — Vol. 40, no. 6. — P. 1250–1256. — DOI: [10.1016/j.jseaes.2010.06.002](https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2010.06.002).
- MacLachlan S. E., Hunt J. E., Croudace I. W. An Empirical Assessment of Variable Water Content and Grain-Size on X-Ray Fluorescence Core-Scanning Measurements of Deep Sea Sediments // *Developments in Paleoenvironmental Research*. — Springer Netherlands, 2015. — P. 173–185. — DOI: [10.1007/978-94-017-9849-5\\_6](https://doi.org/10.1007/978-94-017-9849-5_6).
- Ponomarenko E. Holocene palaeoenvironment of the central Baltic Sea based on sediment records from the Gotland Basin // *Regional Studies in Marine Science*. — 2023. — Vol. 63. — P. 102992. — DOI: [10.1016/j.rsma.2023.102992](https://doi.org/10.1016/j.rsma.2023.102992).
- Shahabi-Ghahfarokhi S., Josefsson S., Apler A., *et al.* Baltic Sea sediments record anthropogenic loads of Cd, Pb, and Zn // *Environmental Science and Pollution Research*. — 2020. — Vol. 28, no. 5. — P. 6162–6175. — DOI: [10.1007/s11356-020-10735-x](https://doi.org/10.1007/s11356-020-10735-x).
- Szefer P., Skwarzec B. Distribution and possible sources of some elements in the sediment cores of the Southern Baltic // *Marine Chemistry*. — 1988. — Vol. 23, no. 1/2. — P. 109–129. — DOI: [10.1016/0304-4203\(88\)90026-6](https://doi.org/10.1016/0304-4203(88)90026-6).
- Uscinowicz S., ed. *Geochemistry of Baltic Sea surface sediments*. — Polish Geological Institute-National Research Institute, 2011.
- Virtasalo J. J., Ryabchuk D., Kotilainen A. T., *et al.* Middle Holocene to present sedimentary environment in the easternmost Gulf of Finland (Baltic Sea) and the birth of the Neva River // *Marine Geology*. — 2014. — Vol. 350. — P. 84–96. — DOI: [10.1016/j.margeo.2014.02.003](https://doi.org/10.1016/j.margeo.2014.02.003).
- Weltje G. J., Bloemsa M. R., Tjallingii R., *et al.* Prediction of Geochemical Composition from XRF Core Scanner Data: A New Multivariate Approach Including Automatic Selection of Calibration Samples and Quantification of Uncertainties // *Developments in Paleoenvironmental Research*. — Springer Netherlands, 2015. — P. 507–534. — DOI: [10.1007/978-94-017-9849-5\\_21](https://doi.org/10.1007/978-94-017-9849-5_21).
- Weltje G. J., Tjallingii R. Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application // *Earth and Planetary Science Letters*. — 2008. — Vol. 274, no. 3/4. — P. 423–438. — DOI: [10.1016/j.epsl.2008.07.054](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.07.054).
- Zillén L., Lenz C., Jilbert T. Stable lead (Pb) isotopes and concentrations - A useful independent dating tool for Baltic Sea sediments // *Quaternary Geochronology*. — 2012. — Vol. 8. — P. 41–45. — DOI: [10.1016/j.quageo.2011.11.001](https://doi.org/10.1016/j.quageo.2011.11.001).

WATER CONTENT AND Pb CONCENTRATIONS IN THE BOTTOM  
SEDIMENTS OF THE GDANSK DEEP (SOUTH-EASTERN BALTIC SEA)  
ACCORDING TO THE PORTABLE X-RAY FLUORESCENCE ANALYZER  
OLYMPUS VANTA CD. N. Laskina<sup>\*\*1,2</sup>, E. V. Dorokhova<sup>1,2</sup>, and Yu. V. Koroleva<sup>2</sup><sup>1</sup>Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Russia<sup>2</sup>Immanuel Kant Baltic Federal University, Russia**\*\*Correspondence to:** Daria Laskina, [drlaskina@gmail.com](mailto:drlaskina@gmail.com)

This work describes a method for determining the water content in sediments from the Gulf of Gdansk of the Baltic Sea, which is based on the analysis of spectral data obtained using the portable X-ray fluorescence analyzer (XRF) Olympus Vanta C. The water content calculated from the XRF spectral data showed a high correlation ( $r = 0.95$ ) with those measured using the conventional method of drying to constant mass. This allows the conversion between the results obtained using the portable XRF analyzer on bulk sediments to those obtained on dried sediments. Comparison of the converted data from the portable analyzer with the results of element composition analysis performed on dried homogenized samples using the wavelength-dispersive XRF analyzer Spectroscan-Max-G and atomic absorption spectrophotometer Varian AA240FS showed high correlation coefficients for Mn, Ca, K, Zn, Pb, As and low coefficients for Fe, Co, Ti, Ni, Cu and Sr. The results of the analysis using the portable XRF spectrometer, converted to dry weight of the sediment, were used to study the distribution of Pb concentrations in the sediments of the Gulf of Gdansk. An increase in Pb content up to 60 ppm was observed in the upper part of sediment cover. This increase is likely associated with the intensification of anthropogenic activities in AD 1 and AD 1200. Maximum lead concentrations up to 124 ppm were found in near-surface sediments, likely related to the period of industrialization in the 1970s.

**Keywords:** sediment cores, Spectroscan-Maks-G, coherent and incoherent scattering, anthropogenic source of lead input.

Received: 10 June 2023

Accepted: 10 November 2023

Published: 12 July 2024



© 2024. The Authors.

**Citation:** Laskina, D. N., E. V. Dorokhova, and Yu. V. Koroleva (2024), Water Content and Pb Concentrations in the Bottom Sediments Of The Gdansk Deep (South-Eastern Baltic Sea)

According to the Portable X-Ray Fluorescence Analyzer Olympus Vanta C, *Russian Journal of Earth Sciences*, 24, ES3003, <https://doi.org/10.2205/2024ES000879> EDN: XVPFOK

## References

- Belzunce Segarra M. J., Szefer P., Wilson M. J., *et al.* Chemical forms and distribution of heavy metals in core sediments from the Gdańsk Basin, Baltic Sea // *Polish Journal of Environmental Studies*. — 2007. — Vol. 16, no. 4. — P. 505–515.
- Berntsson A., Rosqvist G. C., Velle G. Late-Holocene temperature and precipitation changes in Vindelfjällen, mid-western Swedish Lapland, inferred from chironomid and geochemical data // *The Holocene*. — 2013. — Vol. 24, no. 1. — P. 78–92. — DOI: [10.1177/0959683613512167](https://doi.org/10.1177/0959683613512167).
- Blazhchishin A. I. Paleogeography and evolution of Late Quaternary sedimentation in the Baltic Sea. — Kaliningrad : Yantarny skaz, 1998. — P. 160.

- Borges C. S., Weindorf D. C., Nascimento D. C., *et al.* Comparison of portable X-ray fluorescence spectrometry and laboratory-based methods to assess the soil elemental composition: Applications for wetland soils // *Environmental Technology & Innovation*. — 2020. — Vol. 19. — P. 100826. — DOI: [10.1016/j.eti.2020.100826](https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100826).
- Boyle J. F., Chiverrell R. C., Schillereff D. Approaches to Water Content Correction and Calibration for  $\mu$ XRF Core Scanning: Comparing X-ray Scattering with Simple Regression of Elemental Concentrations // *Micro-XRF Studies of Sediment Cores: Applications of a non-destructive tool for the environmental sciences* / ed. by I. W. Croudace, R. G. Rothwell. — Dordrecht : Springer Netherlands, 2015. — P. 373–390. — DOI: [10.1007/978-94-017-9849-5\\_14](https://doi.org/10.1007/978-94-017-9849-5_14).
- Croudace I. W., Rothwell R. G., eds. *Micro-XRF Studies of Sediment Cores: Applications of a non-destructive tool for the environmental sciences*. — Springer Netherlands, 2015. — DOI: [10.1007/978-94-017-9849-5](https://doi.org/10.1007/978-94-017-9849-5).
- Cuven S., Francus P., Lamoureux S. Mid to Late Holocene hydroclimatic and geochemical records from the varved sediments of East Lake, Cape Bounty, Canadian High Arctic // *Quaternary Science Reviews*. — 2011. — Vol. 30, no. 19/20. — P. 2651–2665. — DOI: [10.1016/j.quascirev.2011.05.019](https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2011.05.019).
- Emelyanov E. M., ed. *Geology of the Gdansk Basin. Baltic Sea*. — Kaliningrad : Yantarny skaz, 2002. — P. 496.
- Emelyanov E. M., Kravtsov V. A., Sivkov V. V., *et al.* Toxic substances in bottom sediments // *Oil and environment of the Kaliningrad region. Vol. II: Sea* / ed. by V. V. Sivkov, Y. S. Kadzhoyan, O. E. Pichuzhkina, *et al.* — Kaliningrad : Terra Baltica, 2012. — P. 304–314.
- Glasby G. P., Szefer P. Marine pollution in Gdansk Bay, Puck Bay and the Vistula Lagoon, Poland: An overview // *The Science of The Total Environment*. — 1998. — Vol. 212, no. 1. — P. 49–57. — DOI: [10.1016/S0048-9697\(97\)00333-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00333-1).
- Glasby G. P., Szefer P., Geldon J., *et al.* Heavy-metal pollution of sediments from Szczecin Lagoon and the Gdansk Basin, Poland // *Science of The Total Environment*. — 2004. — Vol. 330, no. 1–3. — P. 249–269. — DOI: [10.1016/j.scitotenv.2004.04.004](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.004).
- Glazkova T., Hernández-Molina F. J., Dorokhova E., *et al.* Sedimentary processes in the Discovery Gap (Central-NE Atlantic): An example of a deep marine gateway // *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. — 2022. — Vol. 180. — P. 103681. — DOI: [10.1016/j.dsr.2021.103681](https://doi.org/10.1016/j.dsr.2021.103681).
- Grigelis A., Gelumbauskaitė L. Ž., Cato I., *et al.* Bottom topography and sediment maps of the Central Baltic Sea : scale 1:500 000 : a short description. — Lithuanian Geological Institute, Geological Survey of Sweden *et al.*, 1999. — P. 24. — DOI: [10.13140/2.1.4477.7288](https://doi.org/10.13140/2.1.4477.7288).
- Hahn A., Bowen M. G., Clift P. D., *et al.* Testing the analytical performance of handheld XRF using marine sediments of IODP Expedition 355 // *Geological Magazine*. — 2019. — Vol. 157, no. 6. — P. 956–960. — DOI: [10.1017/S0016756819000189](https://doi.org/10.1017/S0016756819000189).
- HELCOM. Bathymetry of the Baltic Sea (BALANCE). — 2009. — (visited on 2023/09/15). <https://archive.iwlearn.net/helcom.fi/stc/files/Data/BALANCEdata/metadata/Bathymetry.htm>.
- HELCOM. Ecosystem Health of the Baltic Sea 2003-2007: HELCOM Initial Holistic Assessment. — Baltic Sea Environment Proceedings No. 122, 2010.
- Ivanova E., Borisov D., Dmitrenko O., *et al.* Hiatuses in the late Pliocene-Pleistocene stratigraphy of the Ioffe calcareous contourite drift, western South Atlantic // *Marine and Petroleum Geology*. — 2020. — Vol. 111. — P. 624–637. — DOI: [10.1016/j.marpetgeo.2019.08.031](https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.08.031).
- Löwemark L., Chen H.-F., Yang T.-N., *et al.* Normalizing XRF-scanner data: A cautionary note on the interpretation of high-resolution records from organic-rich lakes // *Journal of Asian Earth Sciences*. — 2011. — Vol. 40, no. 6. — P. 1250–1256. — DOI: [10.1016/j.jseaes.2010.06.002](https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2010.06.002).
- MacLachlan S. E., Hunt J. E., Croudace I. W. An Empirical Assessment of Variable Water Content and Grain-Size on X-Ray Fluorescence Core-Scanning Measurements of Deep Sea Sediments // *Developments in Paleoenvironmental Research*. — Springer Netherlands, 2015. — P. 173–185. — DOI: [10.1007/978-94-017-9849-5\\_6](https://doi.org/10.1007/978-94-017-9849-5_6).
- Ponomarenko E. Holocene palaeoenvironment of the central Baltic Sea based on sediment records from the Gotland Basin // *Regional Studies in Marine Science*. — 2023. — Vol. 63. — P. 102992. — DOI: [10.1016/j.rsma.2023.102992](https://doi.org/10.1016/j.rsma.2023.102992).
- Revenko A. G. X-ray fluorescence analysis of natural materials. — Novosibirsk : Nauka, 1994. — P. 264.
- Shahabi-Ghahfarokhi S., Josefsson S., Apler A., *et al.* Baltic Sea sediments record anthropogenic loads of Cd, Pb and Zn // *Environmental Science and Pollution Research*. — 2020. — Vol. 28, no. 5. — P. 6162–6175. — DOI: [10.1007/s11356-020-10735-x](https://doi.org/10.1007/s11356-020-10735-x).
- Szefer P., Skwarzec B. Distribution and possible sources of some elements in the sediment cores of the Southern Baltic // *Marine Chemistry*. — 1988. — Vol. 23, no. 1/2. — P. 109–129. — DOI: [10.1016/0304-4203\(88\)90026-6](https://doi.org/10.1016/0304-4203(88)90026-6).
- Uscinowicz S., ed. *Geochemistry of Baltic Sea surface sediments*. — Polish Geological Institute-National Research Institute, 2011.

- Virtasalo J. J., Ryabchuk D., Kotilainen A. T., *et al.* Middle Holocene to present sedimentary environment in the easternmost Gulf of Finland (Baltic Sea) and the birth of the Neva River // *Marine Geology*. — 2014. — Vol. 350. — P. 84–96. — DOI: [10.1016/j.margeo.2014.02.003](https://doi.org/10.1016/j.margeo.2014.02.003).
- Weltje G. J., Bloemsma M. R., Tjallingii R., *et al.* Prediction of Geochemical Composition from XRF Core Scanner Data: A New Multivariate Approach Including Automatic Selection of Calibration Samples and Quantification of Uncertainties // *Developments in Paleoenvironmental Research*. — Springer Netherlands, 2015. — P. 507–534. — DOI: [10.1007/978-94-017-9849-5\\_21](https://doi.org/10.1007/978-94-017-9849-5_21).
- Weltje G. J., Tjallingii R. Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application // *Earth and Planetary Science Letters*. — 2008. — Vol. 274, no. 3/4. — P. 423–438. — DOI: [10.1016/j.epsl.2008.07.054](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.07.054).
- Yakovlev D. A., Radomskaya T. A., Vorontsov A. A., *et al.* General geochemistry: textbook (2nd edition). — ISU, 2019.
- Zillén L., Lenz C., Jilbert T. Stable lead (Pb) isotopes and concentrations - A useful independent dating tool for Baltic Sea sediments // *Quaternary Geochronology*. — 2012. — Vol. 8. — P. 41–45. — DOI: [10.1016/j.quageo.2011.11.001](https://doi.org/10.1016/j.quageo.2011.11.001).