

Trace Metal and Phosphorus Concentrations in Fine Grained Sediments of the Volga River, Russia

Spurenmittel- und Phosphor-Konzentrationen in feinkörnigen Sedimenten der Wolga, Russland

GERMAN MÜLLER (Heidelberg), ALFRED YAHYA (Heidelberg), AXEL LUDWIG (Heidelberg), RALF OTTENSTEIN (Heidelberg), NIKOLAY KOLOMIYTSYEV (Moscow) & VALENTIN NAYDENKO (Nizhny Novgorod)

Key words: Trace metals; Phosphorus; river sediments; Volga River

Abstract

The sediment geochemistry of the Volga River was to be investigated during an eight-year monitoring program (1998–2006). Little data were internationally available on the level of trace metals in sediments of the Volga River. During the warm season, a rapid transfer of P occurs from water to planktonic cyanobacteria in large sections of the Volga River, which are then deposited as sediment. Subsequently, sedimentary P is released into the interstitial water and back to the river water as an internal re-eutrophication process. More than 350 surface sediment samples were collected along the Volga between the Valday Hills in north-western Russia and the Volga delta near Astrakhan. Another 163 sediment samples were gathered from the Oka River (with its tributaries Moskwa and Klyazma). Trace metals were determined using atomic absorption spectrometry. Mercury concentrations were determined with an advanced solid-phase Hg-analyzer after thermal combustion of the freeze-dried samples (50–100 mg). Phosphorus in sediments was analyzed after digestion by spectrophotometric technique. P-binding species (easily exchangeable; soluble under anoxic conditions; exchangeable against OH-ions; soluble in acid; organically bound; unsieved, fresh sediments) were sequentially determined. Pore waters were sampled in sediments by in-situ dialysis in a protected bight of the Oka River, about five km west of its mouth into the Volga River at Nizhny Novgorod.

A general decrease in the concentrations of As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Ni, P, Pb, and Zn was observed between the Gorki and Cheboksary reservoirs (downstream), followed by an increase between Cheboksary and Kujbyshev. A possible explanation relates to wastes of the heavy industries (Togliatti) in close proximity to the Kujbyshev reservoir dam. Concentrations of the same elements were generally lower in the Astrakhan sediments (further downstream). Maximum concentrations of Cd, Cr, Cu, Pb and Zn were found in the sampling stations closed to the city of Saratov; with 10, 124, 144, 60, and 318 mg kg⁻¹, respectively. Trace metal concentrations in fine grained sediments were higher in the upper Volga sediments than in the lower course. Generally, the highest concentrations were emitted from point sources of industrial and municipal wastes into the river.

Major results of this study showed that phosphorus concentrations (as P₂O₅) in the fine sediments were above background levels (0.16 % P₂O₅) for the entire course of the Volga River. The P₂O₅-concentration of all samples varied from 0.08 % to 3.85 % in the grain size-fraction < 20 µm. The highest P-content was found in the Klyazma River (Russia) in a highly urbanised and industrialised catchment. P-content of reservoir sediments decreased from the upper Volga (0.46 % Ivankovo reservoir) to the lowermost transect near Astrakhan (0.20 %; head of the Volga delta to the Caspian Sea). Cheboksary reservoir sediments made an exception with a median concentration of 0.60 %, resulting from mixing Volga with Oka sediments. The latter showed phosphorus concentrations up to 0.86 %. Sediment contamination of Volga River by trace metals is still on a low level compared to many other regions worldwide. Except for cadmium, all other investigated metals did not exceed a twofold concentration of the average shale value. Many point sources of trace metal pollution were detected along the Volga. Eutrophication as a result of a high nutrient input, especially of phosphorus, is one of the main environmental problems of Volga River system.

Zusammenfassung

Die Sediment-Geochemie der Wolga wurde in einem achtjährigen Monitoring Programm untersucht (1998–2006). Bis dahin waren kaum Daten zur Konzentration von Spurenmetallen in diesen Sedimenten international verfügbar. Während der warmen Jahreszeit erfolgt ein schneller Übergang von Phosphor aus dem Wasser in planktonische Cyanobakterien auf weiten Strecken der Wolga, die dann in das Sediment eingelagert werden. Anschließend wird sedimentärer Phosphor in das Interstitialwasser entlassen und gelangt damit wieder in das Flusswasser im Sinne von Re-Eutrophierung. Mehr als 350 Oberflächensedimentproben wurden entlang der Wolga zwischen den Valday Bergen im Nordwest Russland und dem Wolga-Delta bei Astrachan gesammelt. Weitere 163 Sedimentproben wurden aus der Oka (mit ihren Zuflüssen Moskwa und Klyzma) entnommen. Porenwässer wurden mit in-situ Dialyse in einer geschützten Bucht der Oka beprobt, etwa 5 km westlich ihrer Mündung in die Wolga bei Nischni Nowgorod.

Ein genereller Konzentrationsrückgang von As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Ni, P, Pb, und Zn wurde zwischen den Staudämmen von Gorki und Cheboksary beobachtet, gefolgt von einem Anstieg zwischen Cheboksary und Kujbyshev. Eine mögliche Erklärung bezieht sich auf Abwasser der Schwerindustrie (Togliatti) nahe des Kujbyshev Stauwerkes. Elementkonzentrationen waren grundsätzlich niedriger in den Astrachan-Sedimenten. Maximale Konzentrationen von Cd, Cr, Cu, Pb und Zn wurden nahe der Stadt Saratov entdeckt; mit jeweils 10, 124, 144, 60, und 318 mg kg⁻¹. Spurenmetallkonzentrationen der feinkörnigen Sedimente waren in der oberen Wolga höher als weiter stromab. Generell waren die höchsten Konzentrationen an Punktquellen industrieller oder städtischer Art geknüpft.

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Studie zeigen, dass die Phosphor-Konzentrationen (als P₂O₅) in den feinkörnigen Sedimenten im gesamten Flussverlauf oberhalb der Hintergrundwerte (0,16 % P₂O₅) lagen. Die P₂O₅-Konzentration aller Proben bewegten sich zwischen 0,08 % und 3,85 % in der Kornfraktion < 20 µm. Die höchsten P-Werte traten in der Klyzma (Russland) auf, einem sehr stark bevölkerten und industriell genutzten Einzugsgebiet. Die P-Werte der Stausee-Sedimente sanken von der oberen Wolga (0,46 % Ivankovo Stausee) bis zum Mündungstransect bei Astrachan (0,20 %; Mündung der Wolga in das Kaspische Meer). Cheboksari Stausee-Sedimente machten eine Ausnahme mit einer Mediankonzentration von 0,60 %; ein Ergebnis der Mischung von Wolga mit Oka-Sedimenten. Letztere zeigen P-Konzentrationen bis 0,86 %. Die Sedimentbelastung der Wolga mit Spurenmetallen ist relativ gering gegenüber zahlreichen anderen Regionen weltweit. Mit der Ausnahme von Cadmium, überschritten alle anderen untersuchten Metalle die Oberkrustenwerte (Tonschiefer-Standard) höchstens um den Faktor 2. Entlang der Wolga wurden zahlreiche Punktquellen entdeckt. Eutrophierung als Ergebnis starker Nährstoffeinträge ist eines der Haupt-Umweltprobleme des Wolga-Fluss-Systems.