РЕАКЦИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НА ИЗМЕНЕНИЯ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ГОЛОЦЕНА ПО ДАННЫМ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕРА МАЛОЕ, ОСТРОВ ИТУРУП

© 2021 г. П. С. Минюк^{а,} *, В. Я. Борходоев^а

^aСеверо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило ДВОРАН, ул. Портовая, 16, Магадан, 685000 Россия *e-mail: Minyuk@neisri.ru Поступила в редакцию 14.02.2020 г. После доработки 20.07.2020 г. Принята к публикации 30.07.2020 г.

Исследованы осадки озера Малое, расположенного на Куйбышевском перешейке о. Итуруп, Определены породообразующие и редкие элементы. Для анализа геохимических данных использован метод главных компонент. Установлено, что геохимические характеристики осадков озера Малое отражают различные условия осадконакопления, сменяющиеся от морских и лагунных до обстановок пресноводного бассейна. Согласно геохимическим данным, продукты эрозии и выветривания местных пород являлись источниками материала, поступающего в осадочный бассейн. Морским фациям (до 6400 лет назад) свойственны повышенные значения карбонатов, высокий индекс солености Sr/Ba, низкое содержание никеля, биогенного кремнезема и органического материала. Выявлена четкая связь элементного состава отложений с гранулометрией. Более грубозернистые разности осадков, не зависимо от генезиса, менее химически измененные, на что указывают индекс СІА, отношение Rb/Sr. Они обогащены детритовыми компонентами, к которым для этого объекта относятся все элементы кроме SiO₂ и фосфора. После регрессии моря около 6400 лет назад, озерные фации доминируют в бассейне. Они отличаются резким преобладанием накопления биогенного кремнезема и органики. Эоловая активность, связанная с похолоданиями климата и регрессиями моря, привела к формированию грубозернистых прослоев в алевритовой толще, четко выраженных по геохимическим характеристикам. Для пресноводных фаций наблюдается четкая гранулометрическая ритмичность, прослеженная по отношению $Al_2O_3/(CaO + Na_2O)$.

Ключевые слова: Озеро Малое, о. Итуруп, голоцен, озерные осадки, породообразующие и редкие элементы, геохимия осадков

DOI: 10.31857/S0016752521040051

введение

Геохимические ланные являются важным компонентом лимнологических исследований (Bovle, 2002). Химические характеристики озерных осадков зависит от состава горных пород источников сноса, степени выветривания пород, тектонической и эоловой активности, сортировки материала во время транспортировки, постседиментационных диагенетических изменений (Юдович, Кетрис, 2011; Fralick, Kronberg, 1997). На элементный состав накапливаемого материала влияют физические параметры озер. плошаль водосбора, наличие крупных впадающих рек, географическое и гипсометрическое положение озер, их генезис и биологическая активность. В озерных разрезах геохимические параметры используются как индикаторы палеоцунами (Chagué-Goff et al., 2017; Moreira et al., 2017; Avsar, 2019), сейсмичности (Archer et al., 2019), турбидитов и склоновых фаций (Sauerbrey et al., 2013; Bellwald et al., 2019), солоноводных и пресноводных фаций (Wei and Algeo, 2019; Schmidt et al., 2019), уровней океана (Frugone-Álvarez et al., 2017), вулканической активности (Chen et al., 2019), различных климатических характеристик (Sun et al., 2019; Speranza et al., 2019; Rapuc et al., 2019; Bulkan et al., 2018; Minyuk et al., 2014; Минюк, Борходоев, 2016).

На островах Курильской гряды можно выделить две группы озер — прибрежные, образованные в результате закрытия лагун вследствие регрессий моря, и озера, заполняющие кратеры вулканов. Последние, из-за гипсометрического положения и больших глубин, часто труднодоступны для бурения.

Комплексное исследование прибрежных озер проводились в рамках международного (США– Россия–Япония) Курильского Биокомплекного



Рис. 1. Местоположение озера Малое (а, б) и батиметрическая карта озера с расположением скважин MAL-1,2 и изобатами (в).

проекта, направленного на изучение различных аспектов археологии, геологии, геофизики, биологии, палеогеографии островов. Всего изучено 8 озер Северных, Центральных и Южных Курил. В данной работе представлены материалы геохимического изучения осадков озера Малое (о. Итуруп).

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Озеро Малое расположено на Куйбышевском перешейке о. Итуруп вблизи Охотоморского побережья (930 метров) (рис. 1). Длина его составляет около 1600 м, ширина – 400 м, максимальные глубины – около 3 м. Озеро слабопроточное, с восточной стороны впалает небольшой ручей и вытекает с западной. Озеро расположено в области распространении средне-верхнемиоценовых отложений рыбаковской свиты, представленных туфобрекчиями среднего состава, туфогравелитами, туфопесчаниками, туфоалевритами, андезитами и андезитобазальтами (Государственная геологическая карта..., 2002а). Продукты разрушения этих пород являются главным поставщиком обломочного материала в озеро. От восточной части оз. Малое и до побережья распространены песчаные дюны высотой более 20 м.

Растительность о. Итуруп представлена темнохвойными, широколиственными и лиственничными лесами. Вблизи озера Малое произрастают *Poa-Sasa, Betula ermanii, Larix kamtschatica, Quercus crispula, Acer mayrii, Sorbus sambucifolia, Pinus pumila* и др. Среднегодовая температура для о. Итуруп составляет 4.4 град, годовая сумма осадков 1040 мм, преобладающие направления вееров северо-западное (январь) и восточное (июнь) (Ганзей, 2010).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Из центральной части озера модифицированным пробоотборником Ливингстона (Wright et al., 1984) пробурены две скважины (рис. 1). Изучено 326 образцов из осадков скважины MAL1. Образцы отобраны в пластмассовые контейнеры размером 2 × 2 × 2 см с интервалом опробования 2–2.5 см.

Химический состав осадков изучен методом рентгенофлуоресцентного анализа. Основные породообразующие элементы определены на рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Ріоneer, Германия (322 образца). Содержания элементов найдены способом фундаментальных параметров (Borkhodoev et al., 2002). Редкие элеменопределены на рентгенофлуоресцентном ты спектрометре VRA-30, Германия (119 образцов). Содержания элементов найдены способом стандарта-фона с использованием некогерентно рассеянной Кα-линии Rh-анода рентгеновской трубки (Borkhodoev et al., 1998). Относительное количество органического материала оценено по величине потери при прокаливании (LOI) после прогрева проб до 500°С (2 часа) и 1000°С (1 ч) (Heiri et al., 2001). Для оценки степени химического изменения пород использованы индекс химического изменения (CIA), рассчитанный в молекулярных пропорциях по формуле $Al_2O_3/(Al_2O_3 +$ + CaO + Na₂O + K₂O) × 100 (Nesbitt, Yang, 1984) и плагиоклазовый индекс изменения (PIA): $(Al_2O_3 - K_2O)/(Al_2O_3 + CaO + Na_2O - K_2O) \times 100$ (Fedo et al., 1995). Магнитная восприимчивость измерена на многофункциональном каппаметре MFK1-FA. Гранулометрический анализ 32 образцов выполнен с использованием сит с ячейками 40, 63, 100, 140, 250 микрон и выше.

Минералогические исследования выполнены на приборе Qemscan (Австралия), включающем растровый микроскоп EVO-50 с энергодисперси-



Рис. 2. Литология разреза и распределение содержаний породообразующих элементов по разрезу: *1*– песок; *2* – алевритистый песок, песчанистый алеврит; *3* – слоистый алеврит; *4* – неслоистый алеврит.

онной системой Quantax Espirit (Bruker) и микроанализаторе Camebax с энергодисперсионным детектором X-Max, Oxford (INCA, Aztec). Исследовались полированные аншлифы и прозрачные слайды, приготовленные из осадка и отсепарированных магнитных фракций.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Литология

В исследованном разрезе скважины выделяются три литологических слоя (рис. 2).

Слой 1, гл. 1540–1085 см, песчанистый алеврит с прослоями алевритистых песков. Содержание песчаной фракции (>63 мкм) составляет 26–40%. На глубинах 1416–1429 см доминируют алевриты с содержанием песчаного материала не более 13%. В нижней части, прослой 1а, гл. 1490–1540 м преобладают грубозернистые не сортированные разности песков с гравийным материалом. Отложения слоя содержат морские диатомеи, включая *Paralia sulcata, Diploneis smithii, Thalassiosira nor- denskioeldii, Cocconeis scutellum* и др. (Lozhkin et al., 2017).

ГЕОХИМИЯ том 66 № 4 2021

Слой 2, гл. 1085–1053, слоистый алеврит. Слоистость ленточная, ясно выраженная, обусловленная гранулометрией. Содержание алевритистой фракции (<63%) составляет до 85%. Песчаный материал преимущественно тонкозернистый. Отложения включают морские (*Paralia sulcata*) и солоноватоводные (*Melosira nummuloides, Rhoicosphenia abbreviata*) диатомеи, концентрация которых выше, чем в слое 1 (Lozhkin et al., 2017).

Слой 3, гл. 1053-0 см, массивный алеврит с прослоями алевритистых песков и песчаных алевритов: За (глуб. 800-980 см); Зб (глуб. 558-565 см); Зв (глуб. 395-436 см) и Зг (глуб. 110-131 см). Содержание песчаной фракции в основной массе алеврита составляет 2-28% (среднее 15%). Песок преимущественно полимиктовый, тонкозернистый. В прослоях песчаных алевритов алевритистая фракция составляет 55-87%. На отдельных уровнях в верхней части разреза содержание фракции песков достигает 65%. На гл. 880 см слоя найдены крупные вивианитовые конкреции (до 3 см). Отложения сформированы в пресноводном бассейне с типичными диатомеями Cyclostephanos dubius и Staurosira construens f. venter. Радиоуглеродные датировки органических остатков из слоя 3 указывают на голоценовый возраст остатков (Lozhkin et al., 2017).



Рис. 3. Распределение содержаний редких элементов по разрезу. Усл. обозначения см. на рис. 2.

Распределение элементов по разрезу

По разрезу колонки наблюдаются значительные вариации содержания элементов (рис. 2, 3).

Обратная корреляция выявлена между кремнеземом и всеми элементами, кроме никеля (табл.). Между другими элементами, кроме фосфора отмечается значимая положительная корреляция. Фосфор позитивно коррелируется с железом (r = 0.18) и марганцем (r = 0.13).

Для анализа и уменьшения размерности данных использован метод главных компонент. Вычисление компонент проведено с использованием программы PAST (Hammer et al., 2001). Метод показал, что элементы группируются в определенных областях на диаграмме (рис. 4).

Первая компонента (вертикальная ось) объясняет 79.8% изменчивости данных. Она разделяет элементы по гранулометрическому признаку. Элементы, расположенные справа, представляют песчаные алевриты, алевритистые пески и пески. Эти разности обогащены Al_2O_3 , TiO₂, MgO, Na₂O, K₂O, CaO, которые входят в детритовый материал. Образцы, занимающие левую часть диаграммы, представлены алевритами озерных фаций, где существенную роль играло биогенное накопление кремнезема. Вторая компонента (горизонтальная ось) объясняет 12.1% вариативности данных и разделяет элементы аутигенного и аллогенного осадконакопления. К аутигенным элементам относятся P_2O_5 и, частично, MnO и Fe₂O₃.

Fe₂O₃, TiO₂, MnO

Содержания железа варьирует по разрезу от 3.17 до 11.16%. (среднее 6.51%). Максимальные значения Fe_2O_3 характерны для отложений слоя 1 (среднее = 8.31%) и прослоев песчаных алевритов и алевритистых песков слоя 3 (3а, 3б, 3в, 3г). Коэффициент корреляция железа с магнитной восприимчивостью составляет 0.64. Это указывает на то, что железо находится как в магнитных, так и парамагнитных минералах.

Содержание TiO_2 по колонке составляет 0.28– 0.99% (среднее 0.58%) с максимальными концентрациями в осадках слоя 1 (среднее 0.74%). Такие содержания характерны для пород основного и среднего состава (Юдович и др., 2018).

Значимая положительная корреляция железа и титана (r = 0.94), железа и магнитной восприимчивости (r = 0.64), титана и магнитной восприимчивости (r = 0.63) предполагает связь железа с титаномагнетитами и ильменитом. Выявлено, что основными магнитными минералами в осад-

РЕАКЦИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НА ИЗМЕНЕНИЯ

Компоненты	SiO ₂	TiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P_2O_5	Cr	Ni	Rb	Sr	Zr	LOI ₅₅₀
SiO ₂																
TiO ₂	-0.96															
Al_2O_3	-0.99	0.96														
Fe ₂ O ₃	-0.95	0.94	0.91													
CaO	-0.95	0.88	0.90	0.88												
MnO	-0.74	0.70	0.61	0.81	0.81											
MgO	-0.95	0.91	0.91	0.92	0.92	0.80										
Na ₂ O	-0.96	0.91	0.95	0.86	0.93	0.67	0.86									
K ₂ O	-0.83	0.79	0.89	0.73	0.67	0.29	0.73	0.83								
P_2O_5	-0.05	0.04	0.02	0.18	0	0.13	0	-0.01	0.01							
Cr	-0.12	0.10	0.10	0.22	0.05	-0.02	0.25	-0.09	0.04	0.01						
Ni	0.65	-0.61	-0.63	-0.57	-0.69	-0.57	-0.60	-0.70	-0.53	-0.04	0.45					
Rb	-0.65	0.58	0.71	0.50	0.51	0.23	0.55	0.68	0.90	0	-0.02	-0.43				
Sr	-0.94	0.86	0.93	0.84	0.94	0.67	0.88	0.96	0.81	0.02	0.02	-0.68	0.67			
Zr	-0.87	0.84	0.92	0.77	0.73	0.35	0.77	0.86	0.97	0.05	0.07	-0.53	0.86	0.85		
LOI ₅₅₀	0.95	-0.88	-0.92	-0.86	-0.96	-0.75	-0.90	-0.94	-0.75	-0.05	-0.03	0.66	-0.63	-0.95	-0.81	
Ba	-0.64	0.67	0.70	0.61	0.46	0.02	0.51	0.55	0.72	0.19	0.17	-0.26	0.59	0.54	0.78	-0.53

Таблица 1. Коэффициенты корреляции Пирсона для редких и породообразующих элементов

ках является титаномагнетиты. По данным энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии содержание титана в них составляет от 0.4 до 14.6% (среднее = 5.05%). Титаномагнетиты включают примесь ванадия (0.33-0.67%), алюминия, магния, кремния (рис. 5a-56). Пески пляжей и заливов Куйбышевский и Касатка перспективные для добычи железа, титана и ванадия (Государственная геологическая карта..., 20026).

Минералогические исследования показывают, что железо также входит в амфиболы (9.76–26.27%), пироксены (7.4–21.14%), плагиоклазы (0.35–7.28%), калиевые полевые шпаты (0.3–5.04%), а титан – в основном, в пироксены (0.23–0.88%).

Среди парамагнитных минералов в осадках озера Малое отмечается пирит. Наиболее часто он встречается в морских отложениях слоя 1. Пирит выявлен в виде фрамбоидов, одиночных кристаллов. Часто он выполняет створки диатомей (рис. 5в–5и). Источником серы для пирита являлись сульфаты, входящие в состав морской воды.

Распределение марганца по разрезу крайне неравномерное. В некоторых интервалах концентрации ниже пределов определения (рис. 2). Максимальные значения (до 0.17%) характерны для более грубозернистых литологических разностей. Предполагается, что марганец поступал в озерный бассейн преимущественно с обломочным материалом. Установлена значимая положительная корреляция марганца с магнитной восприим-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 4 2021

чивостью (r = 0.74), железом (r = 0.81), кальцием (r = 0.81), магнием (r = 0.80) и обратная корреляция с СІА (r = -0.71), РІА (r = -0.74), SiO₂ (r = -0.74). Главными обломочными минералами, содержащими марганец, являются пироксены (0.31-1.10%).

Марганец является важным индикатором литогенеза (Юдович, Кетрис, 2014). В озерных осадках отношение Mn/Fe (или Fe/Mn) используется как показатель палеоредокса (Davison, 1993; Minyuk et al., 2014; Frugone-Álvarez et al., 2017; Bulkan et al., 2018; Adamson et al., 2019). Отношение Mn/Fe варьирует по разрезу в пределах 0.006– 0.018. Низкие значения Mn/Fe указывают на восстановительные среды. Минимальные значения Mn/Fe установлены в осадках тонких литологических разностей.

Al₂O₃, CaO, Na₂O, K₂O, MgO

Эти оксиды преимущественно детритового материала, входящих в состав плагиоклазов, пироксенов, амфиболов, калиевых полевых шпатов, глинистых минералов. Максимальные содержания Al₂O₃ отмечены для плагиоклазов (среднее 29.18%), CaO – для плагиоклазов (среднее 12.81%) и клинопироксенов (среднее 19.42%). Na₂O входит в плагиоклазы (среднее 3.92%), калиевые полевые шпаты (3.5%), амфиболы (среднее 2.54%). K₂O содержится в калиевых полевых шпатах (3.5%), амфиболах (1.5%), плагиоклазах (0–2.5%), MgO – в пирокенах (среднее 19.68%).



Рис. 4. Диаграмма компонентного анализа породообразующих элементов: *1* – отложения прослоя 1a; *2* – отложения слоя 1; *3* – алевритистые пески и песчаные алевриты слоя 3; *4* – массивные и слоистые алевриты слоя 2 и 3.



Рис. 5. Железосодержащие минералы осадков озера Малое: (а, в) – изображение в обратно рассеянных электронах титаномагнетита (а) и пирита (в); (б, г) – энерго-дисперсионные спектры титаномагнетита (б) и пирита (г); (д–з) пирит в створках диатомей.

Между этой группой элементов отмечена высокая положительная корреляция (табл. 1). Как правило, коэффициенты корреляции около 0.90. Эти элементы расположены отдельным кластером на диаграмме компонентного анализа. Они несут основную нагрузку первой компоненты (рис. 4). Максимальные концентрации этой группы элементов отмечены для алевритистых песков и песчаных алевритов, слагающих слой 1 и прослои 3а, 3б, 3в, 3г в слое 3 (рис. 2). Эти элементы отличаются по мобильности и входят в формулы расчетов различных индексов и модулей, используемых при геохимических исследованиях. Для



Рис. 6. Трехкомпонентные диаграммы, показывающие тренд выветривания. Усл. обозначения см. на рис. 4.

оценки степени химического изменения пород использованы индекс химического изменения (CIA) и плагиоклазовый индекс изменения (PIA). CIA и PIA варьируют в пределах 45–67 (среднее 57) и 44–68 (среднее 58), соответственно (рис. 6, 7). Наименьшие значения индексов имеют пески с гравием, алевритистые пески и песчаные алевриты. Для отложений слоя 3 характерны сильные вариации индексов с пониженными значениями в более грубозернистых осадках. Такое распределение соответствует чередованием по разрезу различно химически измененных осадков, что может быть обусловлено различными факторами, включая седиментационные и климатические процессы.

О тренде выветривания можно судить по диаграмме Al_2O_3 -(CaO + Na₂O)-K₂O (Nesbitt, Yang, 1984). Для осадков оз. Малое, представляющих различные литологические разности, линия тренда субпараллельна стороне треугольника $(CaO + Na_2O) - Al_2O_3$ (рис. 6), указывая преимущественную потерю CaO и Na₂O по сравнению с калием. Образцы на графике группируются ближе к плагиоклазовой области. Песчано-гравийные разности, наименее измененные, занимают положение вблизи линии плагиоклаз-калиевый полевой шпат. По данным минералогического анализа основные обломочные минералы представлены плагиоклазами (60.3%), калиевыми полевыми шпатами (21.7%), пироксенами (11.4%), кварцем (3.8%), амфиболами (1.7%), титаномагнетитами (1%). Единично отмечены оливин, рутил, турмалин, хромшпинель, ангидрит.

Плагиоклазовый индекс изменения имеет близкие значения к CIA. Линия тренда изменения субпараллельна стороне треугольника CaO $-(Al_2O_3-K_2O)$. Расположение образцов на диаграмме указывает на преимущественно анор-

титовый состав. Потеря СаО при выветривании происходит быстрее Na₂O. Отношение CaO/Na₂O в плагиоклазах составляет в среднем 4.34%.

Относительный размер зерен осадков оз. Малое оценен по отношению $Al_2O_3/(CaO + Na_2O)$. Алюминий считается немобильным, в то время как Са и Na подвижные и выносится из продуктов выветривания. Исследование элементного состава различных фракций делювия (Минюк. Борходоев, 2016), моренных и гляцио-флювиальных отложений (Von Eynatten et al., 2012) показывает, что в более тонких, алеврито-глинистых фракциях происходит обогащение глиноземом и потеря Ca и Na. Поэтому, отношение $Al_2O_3/(CaO + Na_2O)$ будет отражать с одной стороны, степень химического изменения материала, с другой - его гранулометрический размер. Как гранулометрический показатель это отношение будет справедливо при условии детритового происхождения анализируемых элементов.

Оксиды CaO и Na₂O позитивно коррелируются между собой (r = 0.93). Коэффициенты корреляции между Al₂O₃ и CaO равны – 0.90, Al₂O₃ и Na₂O – 0.95. Отношение Al₂O₃/(CaO + Na₂O) для отложений слоя la составляет 1.7–2.0 (среднее 1.8), слоя 1 – 1.53–3.05 (среднее 2.23), слоя 2 – 2.41– 3.27 (среднее 2.81), слоя 3 – 1.75–4.17 (среднее 2.89). Минимальные значения характерны для песков и гравия слоя la, наименее химически измененных (рис. 7). Наблюдается значимая обратная корреляция отношения Al₂O₃/(CaO + Na₂O) с содержанием гранулометрической фракции размером >40 микрон. Коэффициент аппроксимации составляет 0.60 (рис. 8).

Сильные вариации гранулометрического состава отмечены для отложений слоя 3. В слое, кроме визуально видимых прослоев алеврити-

МИНЮК, БОРХОДОЕВ



Рис. 7. Распределение отдельных параметров, геохимических индексов и отношений по разрезу. Серыми и светло-серыми полосами обозначены уровни эоловой активности и лагунно-морские фации. Усл. обозначения см. на рис. 2.



Рис. 8. Зависимость отношения $Al_2O_3/(CaO + Na_2O)$ от гранулометрии.

стых песков и песчаных алевритов, по этому параметру выделяется ряд пиков, соответствующих, видимо, различным гранулометрическим разностям, фиксирующих ритмичный процесс осадконакопления (рис. 7).

Содержание CaO в осадках оз. Малое составляет 1.68–8.73% (среднее 3.77%). Кальций может входить в состав карбонатов и детритовых минералов. Для осадков оз. Малое наблюдается высокая корреляция кальция со всеми детритовыми элементами – алюминием (r=0.90), железом (r=0.88), титаном (r=0.88), Zr (r=0.73). По данным минералогического анализа максимальные содержания CaO содержат плагиоклазы и клинопироксены.

Кальций коррелируется с магнитными параметрами, включая магнитную восприимчивость (r = 0.81), причем для озерных осадков многих Курильских островов (Anderson et al., 2015).

Использования кальция (Ca/Ti) для оценки продуктивности карбонатов (Frugone-Álvarez et al., 2017) по осадкам оз. Малое будет не корректно.

SiO_2

Содержание SiO₂ варьирует в осадках от 55.24 до 87.56% (рис. 2). Основная масса кремнезема сосредоточена в калиевых полевых шпатах (сред-

нее 70.60%), пироксенах (среднее 52.00%), плагиоклазах (среднее 51.72%), амфиболах (среднее 49.07%).

Часть кремнезема имеет биогенное происхождение. Минимальные значения SiO_2 отмечены для слоя 1 (среднее 61.3%). Отложения этого слоя характеризуется низким содержанием диатомей, среди которых доминируют морские виды. Для слоя 3 средние значения SiO_2 составляют 77.3%. Минимальные концентрации кремнезема в этом слое свойственны алевритистым пескам и песчаным алевритам. Повышенные содержания SiO_2 в слое отражают накопление биогенного опала, связанного с диатомеями. Концентрации диатомей максимальны в осадках слоев 2 и 3 (Lozhkin et al., 2017).

Для относительного содержания биогенного кремнезема в озерных осадках часто используется отношение SiO_2/TiO_2 (Tanaka et al., 2007; Brown, 2011; Melles et al., 2012; Minyuk et al., 2014; Adamson et al., 2019). Содержание биогенного кремнезема можно рассчитать по формуле: SiO_{2 (bio)} = =SiO_{2 (total)} – xAl₂O₃, где x =SiO₂/Al₂O₃ источника сноса (Leinen et al., 1977; Bertrand et al., 2008). В расчетах отношения SiO₂/Al₂O₃ источника сноса оз. Малое использованы геохимические данные по отложениям прослоя 1а, представленные несортированными песками с гравием (6 образцов). Согласно классификационным диаграммам эти отложения имеют базальтово-андезитовый состав. Средние концентрации SiO₂ и Al₂O₃ для них составляет 56.11 и 18.06%, соответственно. Содержание биогенного кремнезема в осадках оз. Малое, рассчитанное по этой формуле, варьирует в пределах 1-72% (среднее 35). Самые высокие значения биогенного кремнезема отмечены для слоя 3 с экстремальными в интервалах глубин 60-90, 215-225, 455-520 см, что указывает на высокую биопродуктивность бассейна во время их накопления (рис. 6). Следует иметь в виду, что отношение SiO_2/Al_2O_3 источников сноса не постоянная величина и зависит от степени химического изменения материала. В процессе выветривания пород происходит обогащение алюминием и потеря кремния. Исследования элементного состава различных гранулометрических фракций делювия, показывают, что самые высокие концентрации алюминия и низкие содержания кремнезема характерны для тонких алеврито-глинистых фракций (Von Eynatten et al., 2012; Минюк, Борходоев, 2016). Это обстоятельство позволяет использовать отношение SiO₂/Al₂O₃ как индекс выветривания (Ронов, Мигдисов, 1965; Ruxton B.P., 1968), а в отсутствии биогенного накопления как показатель привноса силикластики в бассейн (Bessa et al., 2018) или гранулометрического показателя (Minyuk et al., 2014).

LOI

Потери при прокаливании измерялись после прогревов до 550 и 1000°С. При 550°С происходит выгорание органического углерода, при более высоких температурах углерод освобождается из карбонатов (Heiri et al., 2001). Разница при двух температурах использована как показатель карбонатов (LOI_c).

LOI₅₅₀ варьирует в пределах 4.98–25.28% (среднее 17.2%), при чем для слоя 1 LOI₅₅₀ в среднем составляет 10.86%, слоя 2 – 19.07%, слоя 3 – 19.83%. Кривые распределения LOI₅₅₀ и LOI₁₀₀₀ по разрезу субпараллельны (r = 0.99). LOI₅₅₀ коррелируется с SiO₂ (r = 0.95), Ni (r = 0.66), Fe/Mn (r = 0.49), CIA (r = 0.75), PIA (r = 0.74). С другими элементами и отношениями корреляция значимая обратная или отсутствует (P₂O₅, Cr).

Минимальные значения LOI_c отмечены для отложений прослоя 1а и слоя 3, составляющие 1.65 и 1.78%, соответственно. Для отложений слоя 1 и слоя 2 LOI₅₅₀ составляет 2.72 и 3.18%, соответственно (рис. 7). Сравнение величин LOI₅₅₀ с содержаниями органического углерода, приведенными в работе (Lozhkin et al., 2017), показывает, что коэффициент корреляции между ними равен 0.93.

Если ход кривой значений LOI₅₅₀ согласуется с другими кривыми элементного состава и связан с литологией — более тонкие литологические разности показывают большие потери при прокаливании, то кривая LOI_c отличается. Максимальные значения этого параметра выявлены для осадков слоя 1 (морские фации), представленными алевритистыми песками и песчаными алевритами. Прослои с подобной литологией в слое 3 по значениям LOI_c не отличаются от тонких разностей осадков. Видимо, высокие величины LOI_c в слое 1 связаны с генезисом осадков, а карбонаты имеют морское происхождение и могут служить признаком высокого состояния уровня моря.

P_2O_5

Распределение содержания фосфора по разрезу относительно равномерное и редко превышает 0.2% (рис. 2). Повышенные величины отмечены на двух уровнях гл. 210–330 см и гл. 900–980 см. Содержание фосфора в осадках верхнего уровня составляет 0.11-0.76 (среднее 0.33). Фосфор позитивно коррелирует с MnO (r = 0.74), Rb (r = 0.61), Y (r = 0.47), нет корреляции с Fe₂O₃ (r = 0.06).

В нижнем горизонте содержания P_2O_5 варьируют в пределах 0.11–0.48 (среднее 0.17). Для этого горизонта фосфор позитивно коррелируется с Fe_2O_3 (r = 0.60), MnO (r = 0.60), а также титаном (r = 0.38), алюминием (r = 0.39) и, видимо, связан



Рис. 9. Результаты спектрального анализа распределения Al₂O₃/(CaO + Na₂O) в осадках оз. Малое. Пунктирными линиями показаны доверительные интервалы.

с вивианитом (Fe_3^{+2} (PO_4)₂ 8H₂O), крупные стяжения которого обнаружены вблизи этого уровня.

Sr, Ba, Rb

В осадках оз. Малое содержание стронция и бария варьирует в пределах 80–382 г/т (среднее 212) и 88–374 г/т (среднее 243), соответственно. Концентрации Rb составляют 5–23 г/т.

Повышенные содержания Sr отмечены для отложений слоя 1 (среднее = 296 г/т) с максимальными величинами для основания разреза слоя 1а (среднее = 339 г/т). Наиболее значимые коэффициенты корреляции стронция наблюдаются с Na₂O (r = 0.96), CaO (r = 0.94), SiO₂ (r = -0.94) и LOI₅₅₀ (r = -0.95).

Высокие концентрации бария характерны для слоя 1 и прослоев песчаных алевритов и алевритистых песков слоя 3. Барий положительно коррелируется почти со всеми элементами (табл.). Обратная корреляция отмечена лишь с SiO₂ (r = -0.64), LOI₅₅₀, (r = -0.53), LOI₁₀₀₀ (r = -0.56) и индексами выветривания, отсутствует корреляция с MnO (r = 0.02) и P₂O₅ (r = 0.19). Rb позитивно коррелируется с K₂O (r = 0.90) и Zr (r = 0.86).

Отношение Ba/Sr (Sr/Ba) используется как индикатор химического выветривания пород в источниках сноса при исследованиях отложений различного генезиса, включая озерные (Goldberg et al., 2000; Bokhorst et al., 2009; Babeesh et al., 2018).

В процессе выветривания происходит обогащение барием в тонких фракциях и потеря стронция (Von Eynatten, 2013). Отмечается прямая зависимость концентраций стронция от солености природной воды и современных осадков, что позволяет использовать отношение Sr/Ba как индикатор солености палеобассейнов (Wei and Algeo, 2019; Li et al., 2019; Ameh, 2019). Значение Sr/Ba составляет <0.2 для пресноводных фаций, 0.2–0.5 для солоноватоводных и >0.5 для морских фаций (Wei and Algeo, 2019).

Отношение Sr/Ba для осадков озера Малое варьирует от 0.41 до 1.84 (рис. 7). Среднее значение для слоя 1 составляет 1.0, для слоя 2 – 0.71, для слоя 3 – 0.64. Высокие значения отношения Sr/Ba в осадках слоя 1 согласуются с данными диатомового анализа, согласно которым в слое доминируют морские неритические и сублиторальные виды диатомей. В слое 3 основной фон составляют пресноводные виды с незначительным участием солоноватоводных (*Rhopalodia gibba*, *Rhoicosphenia abbreviata*) (Lozhkin et al., 2017).

Отношение Rb/Sr используется как индекс химического выветривания Goldberg et al., 2000; Minyuk et al., 2014; Adamson et al., 2019). В осадках озера отношение составляет 0.016–0.17 (среднее 0.09). Повышенные значения индекса показывают пески, алевритистые пески и песчаные алевриты, что согласуется с данными других показателей выветривания.

Седиментационная интерпретация

Три фазы развития озера выделяются по комплексу данных (Lohzkin et al., 2017).

Морская и лагунная фазы представлены отложениям слоя 1 и 2. Экстраполированный возраст завершения морской фазы по оз. Малое составляет 6400 ¹⁴С л. назад (7400 кал. лет) (Lozhkin et al., 2017). Этот возраст согласуется с датировками максимума морской трансгрессии на о. Кунашир – 6500–6300 ¹⁴С л. назад (~7400–7200 кал. лет) (Korotky et al., 2000), о. Ребун – 8000–6000 кал. лет (Schmidt et al., 2019).

Самую раннюю подфазу трансгрессии в исследуемом разрезе представляют пески прослоя *la*, которые выше по слою замещаются песчаными алевритами и алевритистыми песками с низкими значениями показателя $Al_2O_3/(CaO + Na_2O)$, указывающего на относительную грубозернистость материала. О морском генезисе в дополнение к диатомовым реконструкциям свидетельствуют, повышенные значения карбонатов, высокий индекс солености Sr/Ba. Осадки формировались вблизи источников сноса с поступлением в бассейн слабо химически измененного материала. Накопление биогенное кремнезема и органики практически отсутствовали, но образовывались сульфиды железа, как отмечено в осадках морских фаций оз. Пернатое (о. Парамушир) (Минюк и др., 2013).

Геохимические данные отложений слоя 3 отражают условия осадконакопления пресноводного бассейна после морской трансгрессии. В этом бассейне доминировало биогенное осадконакопление, на что указывают высокие значения SiO_2/TiO_2 , SiO_{2bio} . Более того, условия способствовали накоплению органики (показатели LOI). Низкие значения MnO/Fe_2O_3 в алевритоглинистых интервалах указывают на восстановительные условия.

Расположение озера в области развития голоценовых дюн сказалось на составе осадков. Эоловые процессы на Курильских островах активизировались во время похолоданий и регрессий моря (Korotky et al., 2000; Razjigaeva et al., 2004; Разжигаева, Ганзей, 2005). Прослои За, Зб, Зв и Зг, представленные более грубозернистыми осадками, могут отражать некоторые крупные события эоловой деятельности. Эти прослои имеют четкие геохимические признаки – слабо химически измененный материал (низкие CIA, Rb/Sr), повышенные содержания детритовых компонент, включающих почти все породообразующие элементы, кроме кремния и фосфора, низкие содержания органики и биогенного кремнезема. Анализ распределения CIA, $Al_2O_3/(Na_2O + CaO)$ по колонке свидетельствует о ритмичном поступлении детритового материала в озеро (рис. 7). Многие ритмы имеют общие черты – постепенное увеличение детритового материала, за которым следует резкий спад, где усиливается биогенное накопление. Визуально ритмичность не просматривается, поэтому геохимические данные имеют важное значение при выявлении микротекстур.

Оценки продолжительности ритмов в слое 3 выполнена с использованием программы PAST (version 3.25), включающая спектральный анализ временных серий (Hammer et al., 2001). При построении периодограмм Ломба использована возрастная шкала, основанная на радиоуглеродных датировках (Lozhkin et al., 2017). Спектральный анализ распределения Al₂O₃/(CaO + Na₂O) показывает наличие циклов с различной периодичностью. Статистически значимые циклы имеют период 489–617 лет. Циклы с близкой периодичностью (500–510 лет) установлены по содержанию кальция в морской колонке, отобранной вблизи побережья Бразилии (Arz et al., 2001), по флуктуациям органического углерода в голоценовых осадках залива Максвелл (Южные Шетландские острова, Атлантика) (Yoon et al., 2010) и связываются с циркуляцией океанских водных масс Атлантики. Циклы с периодичностью 590 лет, обусловленные солнечной активностью, выделены по биогенному кремнезему в осадках озера Аролик на Аляске (Hu et al., 2003). Другие пики спектров на периодограмме лежат ниже доверительных интервалов.

Основываясь на малочисленных данных радиоуглеродного датирования, построение возрастной модели и определение точного возраста выявленных седиментационных событий затруднено. Тем не менее, они коррелируются с событиями близкого возраста, установленными ранее для Курильских островов. Прослои 3а, 3б, 3в и 3г могут отражать похолодания и регрессии моря, проходившие около 5.7, 4.5-4.7, 2.9-3.4 и 1.7-1.3 тысяч лет назад на о. Кунашир (Korotky et al., 2000; Razjigaeva et al., 2004; Разжигаева, Ганзей, 2005), а также холодные голоценовые события Bond Атлантики (Bond et al., 1997). Данная интерпретация согласуются с материалами по оз. Пернатое (о. Парамушир) (Минюк и др., 2013; Lozhkin et al., 2017).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Геохимические характеристики осадков озера Малое отражают различные условия осадконакопления, сменяющиеся от морских и лагунных до обстановок пресноводного бассейна. Согласно геохимическим данным, продукты эрозии и выветривания местных пород являлись источниками материала, поступающего в осадочный бассейн.

Морским фациям свойственны повышенные значения карбонатов, высокий индекс солености Sr/Ba, низкое содержание никеля, биогенного кремнезема и органики.

Выявлена четкая связь элементного состава отложений с гранулометрией. Более грубозернистые разности осадков, не зависимо от генезиса, менее химически измененные, на что указывают индекс CIA, отношение Rb/Sr. Они обогащены детритовыми компонентами, к которым для этого объекта относятся все элементы кроме SiO_2 и фосфора.

После регрессии моря около 6400 лет назад, озерные фации доминируют в бассейне. Они отличаются резким преобладанием накопления биогенного кремнезема и органики. Эоловая активность, связанная с похолоданиями климата и регрессиями моря привела к формированию гру-

бозернистых прослоев в алевритовой толще, четко выраженных по геохимическим характеристикам. Для пресноводных фаций наблюдается четкая гранулометрическая ритмичность, прослеженная по отношению Al₂O₃/(CaO + Na₂O). Периодичность ритмов составляет 489–617 лет.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-05-00477).

Авторы выражают благодарность Е.М. Горячевой за выполнение минералогических анализов и двум рецензентам, замечания которых улучшили работу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Ганзей К.С. (2010) Ландшафты и физико-географическое районирование Курильских островов. Владивосток: Дальнаука, 214 с.

Государственная геологическая карта Российской Федерации. М 1:200000. Издание второе. Серия Курильская. L-55-XXXII, XXVIII, XXXIV. Удодов В.В., Ковтунович П.Ю., Сафронов А.Д. (редактор В.К. Ротман). Санкт-Петербургская картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2002а.

Государственная геологическая карта Российской Федерации. М 1 : 200000 Карта полезных ископаемых. Издание второе. Серия Курильская. L-55-XXIII, XXIX. Удодов В.В., Ковтунович П.Ю., Сафронов А.Д. (редактор В.К. Ротман). Санкт-Петербургская картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 20026.

Минюк П. С., Субботникова Т. В., Андерсон П. М., Ложкин А. В. (2013) Петромагнитные свойства осадков озера Пернатое (остров Парамушир, Курильская гряда) как показатели изменений условий осадконакопления. Физика Земли 1, 1-10.

Минюк П.С., Борходоев В.Я. (2016) Геохимия осадков озера Гранд, Северо-Восток России. *Геохимия* (9), 841-851.

Minyuk P.S., Borkhodoev V.Ya. (2016) Geochemistry of Sediments from Lake Grand, Northeast Russia. *Geochem. Int.* **54**(9), 807-816.

Разжигаева Н.Г., Ганзей Л.А. (2005) Развитие береговых дюн при изменениях уровня моря. Океанология **45**(10), 150-160.

Ронов А.Б., Мигдисов А.А. (1965) Основные черты геохимии элементов-гидролизатов в процессе выветривания и осадконакопления. *Геохимия* (2), 131-158.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2011) Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 742 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2014) Геохимия марганца. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН. 540 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. (2018) Геохимия титана. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН. 432 с. Adamson K., Lane T., Carney M., Bishop T. and Delaney C. (2019) High-resolution proglacial lake records of pre-Little Ice Age glacier advance, northeast Greenland. *Boreas* **48**, 535-550.

https://doi.org/10.1111/bor.12361. ISSN 0300-9483.

Ameh E. G. (2019) Geochemistry and multivariate statistical evaluation of major oxides, trace and rare earth elements in coal occurrences and deposits around Kogi east, Northern Anambra Basin, Nigeria. *Int. J. Coal Sci. Technol.* **6**(2), 260-273. Anderson P., Minyuk P., Lozhkin A., Cherepanova M., Borkhodoev V., Finney B. (2015) A multiproxy record of Holocene environmental changes from the northern Kuril Islands (Russian Far East). *J. Paleolimnol.* **54**, 379-393.

Archer C., Noble P., Rosen M.R., Sagnotti L., Florindo F., Mensing S., Piovesan G., Michetti A.M. (2019) Lakes as paleoseismic records in a seismically-active, low-relief area (Rieti Basin, central Italy). *Quaternary Sci. Rev.* **211**, 186-207.

Arz H.W., Gerhardt S., Pätzold J., Röhl U. (2001) Millennial-scale changes of surface- and deep-water flow in the western tropical Atlantic linked to Northern Hemisphere high-latitude climate during the Holocene. *Geology* **29**, 239-242.

Avşar U. (2019) Sedimentary geochemical evidence of historical tsunamis in the Eastern Mediterranean from Ölüdeniz Lagoon, SW Turkey. *J. Paleolimnol.* **61**, 373-385. Babeesh C., Achyuthan H., and Sajeesh T.P. (2018) Geochemical Signatures of Karlad Lake Sediments, North Kerala: Source Area Weathering and Provenance. *J. Geol. Soc. India* **92**, 177-186.

Bellwald B., Hjelstuen B.O., Sejrup H.P., Stokowy T., Kuvas J. (2019) Holocene mass movements in west and mid-Norwegian fjords and lakes. *Mar. Geol.* **407**, 192-212.

Bertrand S., Charlet F., Charlier B., Renson V., Fagel N. (2008) Climate variability of southern Chile since the Last Glacial Maximum: a continuous sedimentological record from Lago Puyehue (40°S). *J. Paleolimnol.* **39**, 179-195.

Bessa A.Z.E., Ngueutchoua G., Ndjigui P.-D. (2018) Mineralogy and geochemistry of sediments from Simbock Lake, Yaoundé area (southern Cameroon): provenance and environmental implications. *Arab. J. Geosci.* **11**, 710.

https://doi.org/10.1007/s12517-018-4061-x

Bokhorst M.P., Beets C.J., Markovic S.B., Gerasimenko N.P., Matviishina Z.N., and Frechen M. (2009) Pedo-chemical climate proxies in Late Pleistocene Serbiane–Ukrainian loess sequences. *Quatern. Int.* **198**, 113-123.

Bond G.C., Showers W., Cheseby M., Lotti R., Almasi P., deMenocal P., Priore P., Cullen H., Hajdas I., Bonani G. (1997) A pervasive millennial_scale cycle in North Atlantic Holocene and glacial climates. *Science* **278**, 1257-1266.

Borkhodoev V.Ya. (1998) X-ray fluorescence determination of rubidium, strontium, yttrium, zirconium and niobium in rocks. *J. Trace Microprobe T.* **16**, 341-352.

Borkhodoev V.Ya. (2002) Accuracy of the fundamental parameter method for x-ray fluorescence analysis of rocks. *X-Ray Spectrom.* **31**, 209-218.

Bovle J.F. (2002) Inorganic geochemical methods in paleolimnology. In Tracking environmental change using lake sediments. Volume 2. Physical and geochemical methods (Eds. Last M.W., Smol J.P.). Kluwer Academic Publishers, 83-142.

Brown E. (2011) Lake Malawi's response to "megadrought" terminations: sedimentary records of flooding, weathering and erosion. *Palaeogeogr. Palaeocl.* **303**, 120-125.

Bulkan Ö., Yalçın M. N., Wilkes H. (2018) Geochemistry of Marmara Lake sediments—Implications for Holocene environmental changes in Western Turkey. *Quatern. Int.* **486**, 199-214.

Chagué-Goff C., Szczuciński W., Shinozaki T. (2017) Applications of geochemistry in tsunami research: A review. *Earth-Sci. Rev.* **165**, 203-244.

Chen X.-Y., McLean D., Blockley S.P.E., Tarasov P.E., Xu Y.-G., Menzies M. A. (2019) Developing a Holocene tephrostratigraphy for northern Japan using the sedimentary

record from Lake Kushu, Rebun Island. *Quaternary Sci. Rev.* **215**, 272-292.

Davison W. (1993) Iron and manganese in lakes *Earth-Sci. Rev.* **34**, 119-163.

Fedo C.M., Nesbitt H.W., and Young G.M. (1995) Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology* **23**, 921-924.

Fralick P.W., Kronberg B.I. (1997) Geochemical discrimination of elastic sedimentary rock sources. *Sediment. Geol.* **113**, 111-124.

Frugone-Álvarez M., Latorre C., Giralt S., Polanco-Martínez J., Bernárdez P., Oliva-Urcia B., Maldonado A., Carrevedo M.L., Moreno A., Delgado Huertas A., Prego R., Barreiro-Lostres F., Valero-Garcés, B. (2017) A 7000-year high resolution lake sediment record from coastal central Chile (Lago Vichuquén, 34°S): implications for past sea level and environmental variability. *J. Quat. Sci.* **12**, 830-844.

http://www.geokniga.org/maps/10037

Goldberg E.L., Phedorin M.A., Grachev M.A., Bobrov V.A., Dolbnya I.P., Khlystov O.M., Levina O.V., Ziborova G.A. (2000) Geochemical signals of orbital forcing in the records of paleoclimates found in the sediments of Lake Baikal. *Nucl. Instrum. Meth. A* **448**, 384-393.

Hammer O., Harper D.A.T., Ryan P.D. (2001) PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontol. Electron.* **4**(1), 9 p.

Heiri O., Lotter A.F., Lemcke G. (2001) Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *J. Paleolimnol.* **25**, 101-110.

Hu F.S., Kaufman D., Yoneji S., Nelson D., Shemesh A., Huang Y., Tian J., Bond G., Clegg B., Brown T. (2003) Cyclic variation and solar forcing of Holocene climate in the Alaskan subarctic. *Science* **301**, 1890-1893.

Korotky A.M., Razjigaeva N.G., Grebennikova T.A., Ganzey L.A., Bazarova V.B., Sulerzhitsky L.D., Lutaenko K.A. (2000) Middle- and late-Holocene environments and vegetation history of Kunashir Island, Kurile Islands, north-western Pacific. *Holocene* **10**, 311-331.

Leinen M. (1977) A normative calculation technique for determining opal in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **41**, 671-676.

Li H., Liu B., Liu X., Meng L., Cheng L., Wang H. (2019) Mineralogy and inorganic geochemistry of the *Es4* shales of the Damintun Sag, northeast of the Bohai Bay Basin: Implication for depositional environment. *Mar. Petrol. Geol.* **110**, 886-900.

Lozhkin A., Minyuk P., Cherepanova M., Anderson P., Finney B. (2017) Holocene environments of central Iturup Island, southern Kuril archipelago, Russian Far East. *Quaternary Res.* **88**(1), 23-38.

Melles M., Brigham-Grette J., Minyuk P. S., Nowaczyk N.R., Wennrich V., DeConto R.M., Anderson P. M., Andreev A.A., Coletti A., Cook T.L., Haltia-Hovi E., Kukkonen M., Lozhkin A.V., Rosén P., Tarasov P., Vogel H., and Wagner B. (2012) 2.8 Million Years of Arctic Climate Change from Lake El'gygytgyn, NE Russia. *Science* **337**, 315-320.

Minyuk P.S., Borkhodoev V.Y., Wennrich V. (2014) Inorganic geochemistry data from Lake El'gygytgyn sediments: marine isotope stages 6-11. *Clim. Past* **10**, 467-485.

Moreira S., Costa P.J.M., Andrade C., Lira C.P., Freitas M.C., Oliveira M. A., Reichart G.-J. (2017) High resolution geochemical and grain-size analysis of the AD 1755 tsunami deposit: Insights into the inland extent and inundation phases. *Mar. Geol.* **390**, 94-105.

Nesbitt H.W., Young G.M. (1984) Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **48**, 1523-1534.

Rapuc W., Sabatier P., Arnaud F., Palumbo A., Develle A.-L., Reyss J.-L., Augustin L., Régnier E., Piccin A., Chapron E., Dumoulin J.-P., von Grafenstein U. (2019) Holocene-long record of flood frequency in the Southern Alps (Lake Iseo, Italy) under human and climate forcing. *Global Planet. Change* **175**, 160-172.

Razjigaeva N.G., Grebennikova T.A., Ganzey L.A., Mokhova L.M., Bazarova V.B. (2004) The role of global and local factors in determining the middle to lateHolocene environmental history of theSouth Kurile and Komandar Islands, northwestern Pacific. *Palaeogeogr. Palaeocl.* **209**, 313-333.

Ruxton B.P. (1968) Measures of degree of chemical weathering of rocks. J. Geol. **76**, 518-527.

Sauerbrey M.A., Juschus O., Gebhardt A.C., Wennrich I V., Nowaczyk N.R., Melles M. (2013) Mass movement deposits in the 3.6 Ma sediment record of Lake El'gygytgyn, Far East Russian Arctic. *Clim. Past* **9**, 1949-1967.

Schmidt M., Leipe C., Becker F., Goslar T., Hoelzmann P., Mingram J., Muller S., Tjallingii R., Wagner M., Tarasov P.E. (2019) A multi-proxy palaeolimnological record of the last 16,600 years from coastal Lake Kushu in northern Japan. *Palaeogeogr. Palaeocl.* **514**, 613-626.

Schmidt M., Leipe C., Becker F., Goslard T., Hoelzmann P., Mingram J., Muller S., Tjallingii R., Wagner M., Tarasov P.E. (2019) A multi-proxy palaeolimnological record of the last 16,600 years from coastal Lake Kushu in northern Japan. *Palaeogeogr. Palaeocl.* **514**, 613-626.

Speranza F.C., Giralt S., Lupo L.C., Kulemeyer J.J., Pereira E. de los Á., López B.C. (2019) Paleoenvironmental reconstruction of the semi-arid Chaco region of Argentina based on multiproxy lake records over the last six hundred years. *Palaeogeogr. Palaeocl.* **524**, 85-100.

Sun W., Liu E., Zhang E., Shen J. (2019) Geochemistry of the holocene sediments of Lake Chenghai, SW China, and its implications for paleoenvironmental reconstruction. *Quatern. Int.* **523**, 80-88.

Tanaka K., Akagawa F., Yamamoto K., Tani Y., Kawabe I., Kawai T. (2007) Rare earth element geochemistry of Lake Baikal sediment: its implication for geochemical response to climate change during the Last Glacial/Interglacial transition. *Quaternary Sci. Rev.* **26**, 1362-1368.

Von Eynatten H., Tolosana-Delgado R., and Karius V. (2012) Sediment generation in modern glacial setting: Grain-size and source-rock control on sediment composition. *Sediment. Geol.* **280**, 80–92.

Wei W., Algeo T.J. (2019) Elemental proxies for paleosalinity analysis of ancient shales and mudrocks. *Geochim. Cosmochim. Ac.*

https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.06.034

Wright H.E.Jr., Mann D.H., Glaser P.H. (1984) Piston corers for peat and lake sediments. *Ecology* 65, 657-659.

Yoon H.II, Yoo K.-C., Bak Y.-S., Lim S.H., Kim Y., Lee J.II. (2010) Late Holocene cyclic glaciomarine sedimentation in a subpolar fjord of the South Shetland Islands, Antarctica, and its paleoceanographic significance: Sedimentological, geochemical, and paleontological evidence. *Geol. Soc. Am. Bull.* **122**, 1298-1307.