Статья принята в печать и будет опубликована в журнале: «Вестник Санкт- Петербургского университета. Науки о Земле»

Особенности минеральных парагенетических ассоциаций и геохимический состав различных пачек ленточных глин Онежского приледникового озера

Страховенко В Д., Малов В. И., Кириченко И. С., Субетто Д. А., Белкина Н. А., Потахин М. С., Орлов А. В.

DOI: https://doi.org/10.21638/spbu07.2025.109

Дата получения рукописи: 09.05.2024 Дата принятия рукописи в печать: 27.12.2024

Для цитирования: Страховенко В. Д., Малов В. И., Кириченко И. С., Субетто Д. А., Белкина Н. А., Потахин М. С., Орлов А. В. (2025) Особенности минеральных парагенетических ассоциаций и геохимический состав различных пачек ленточных глин Онежского приледникового озера. Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле, 70 (1). https://doi.org/10.21638/spbu07.2025.109

Это неотредактированный файл принятой к публикации рукописи. До публикации в окончательном виде она будет подвергнута редактированию и верстке. Обратите внимание, что во время производственного процесса могут быть выявлены ошибки, влияющие на содержание. К данной рукописи применяются все правовые оговорки, относящиеся к журналу.



1	УДК 551.79 + 550.84 + 552.143			
2				
3 4	ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИХ АССОЦИАЦИЙ И ГЕОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РАЗЛИЧНЫХ ПАЧЕК ЛЕНТОЧНЫХ ГЛИН			
5	ОНЕЖСКОГО ПРИЛЕДНИКОВОГО ОЗЕРА *1			
6	Страховенко В.Д. ^{1,2} , Малов В.И. ^{1,2} , Кириченко И.С. ¹ , Субетто Д.А. ² ,			
7	Белкина Н.А. ^{2,3} , Потахин М.С. ^{2,3} , Орлов А.В. ^{2,3}			
8				
9	¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия,			
10	630090			
11	² Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, г.			
12	Санкт-Петероург, Россия, 191180 ³ Институт водных проблем Севера КарНИ РАН 2. Петрогаводск. Россия: 185030			
14	инетитут вооных проблем Севери Кириц и инг.е. петрозивовск, и всеил, 105050			
15	Страховенко В.Д <u>strahova@igm.nsc.ru</u>			
16	Малов В.И <u>malov@igm.nsc.ru</u>			
17	Кириченко И.С <u>iskirichenko@igm.nsc.ru</u>			
18	Субетто Д.А <u>subetto@mail.ru</u>			
19	Белкина Н.А <u>bel110863@mail.ru</u>			
20	Потахин М.С <u>mpotakhin@mail.ru</u>			
21	Орлов A.B <u>95orlov@rambler.ru</u>			
22				
23	Страховенко Вера Дмитриевна,			
24	Тел. +7(383)3730526 (доб. 274)			
25	Email: <u>strahova@igm.nsc.ru</u>			
26	Адрес: ИГМ СО РАН, просп. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090, Россия			
27 28				
29	Аннотация			
30	Особенности в парагенетических ассоциациях минералов разных пачек			

Осооенности в парагенетических ассоциациях минералов разных пачек
 ленточных глин в кернах донных отложений из малых озер Прионежья (Полевское,
 Лавозеро) и Уницкой губы Онежского озера, расположенных на территории, заливаемой
 в прошлом водами Онежского приледникового озера, выявлены в результате
 использования микро-рентгеновского и рентгенофлуоресцентного сканирование кернов

* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-17-00206, https://rscf.ru/project/24-17-00206/.

35 и при сопоставлении с данными изучения на электронном микроскопе, а также в 36 результате применения современного метода математического моделирования сложных 37 XRD профилей слоистых силикатов. Для определения концентраций химических 38 элементов в донных отложениях вдоль профиля керна из трех пачек ленточных глин оз. 39 Полевское применен метод неразрушающего сканирования РФА с использованием 40 синхротронного излучения на оборудовании ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ "Комплекс 41 ВЭПП-3" в ИЯФ СО РАН. Сканирование кернов донных отложений из Уницкой губы, 42 оз. Лавозеро и оз. Полевское проведено на базе центра коллективного пользования 43 Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН с помощью автоматизированной 44 системы комплексного исследования кернов Geotek MSCL-XYZ core workstation и 45 спектрофотометра Konica Minolra CM-700d. В рамках исследования установлено, что в 46 составе стратиграфически выдержанного «розового горизонта» в толще ленточных глин 47 Онежского приледникового озера, происходит увеличение содержания железа за счет 48 изменений количественных соотношений минеральных фаз слоистых силикатов: 49 уменьшения количества биотита, мусковита, при появлении иллит-смектита и хлорит-50 смектита более железистого состава относительно слюд. Совокупность изменений в 51 парагенетических ассоциациях минералов, в их составе и морфологии выделений 52 указывает на то, что формирование «розового горизонта» ленточных глин происходило, 53 возможно, в более теплых климатических условиях, приведших к резким изменениями 54 на водосборе Онежского приледникового озера, усилению роли химического 55 выветривания и смещению территории источника и сноса обломочного материала в 56 сторону кристаллических пород Фенноскандинавского щита.

57

58 Ключевые слова: ленточные глины, «розовый горизонт, геохимия, минералогия,
59 микро-рентгеновское и рентгенофлуоресцентное сканирование, Онежское
60 приледниковое озеро

1. Введение и постановка проблемы

63 Малые озера (изоляционные водоемы), расположенные на территории, 64 затопленной в прошлом водами Онежского приледникового озера (ОПО) (Субетто и др., 65 2022), и формировавшиеся на рубеже позднего неоплейстоцена и голоцена по мере 66 деградации ледника последнего валдайского оледенения, являются интересными 67 природными объектами для выполнения палеолимнологических исследований и 68 палеогеографических реконструкций. Временные рамки дегляциации котловины 69 Онежского озера (~14250 – 12750 кал.л.н.), процессы и условия эволюции озера и его 70 водосборного бассейна рассматривались в целом ряде исследований [напр., Saarnisto, 71 Saarinen, 2001; Демидов, 2006; Hang et al., 2019; Zobkov et al., 2019; Subetto et al., 2020; 72 Субетто и др., 2022 и др.]. Донные отложения (ДО) малых, изоляционных озер и 73 современного Онежского озера, сложены преимущественно позднеплейстоцен-74 голоценовыми осадками последнего гляциоседиментационного цикла, т.е. ледниковыми 75 отложениями последней стадии валдайского оледенения и озерно-ледниковыми и 76 озерными осадками. Цикличность процесса осадконакопления в ОПО, выражавшаяся в 77 материала в грубообломочного поступлении более весенне-летний период 78 (преимущественно песчано-алевритовый материал), и более тонкого (алевро-пелитовый 79 осадок) в зимний период, способствовала формированию ритмично-слоистых 80 отложений - ленточных глин (варв).

81 Ранее было показано, что интервал времени накопления озерно-ледниковых 82 отложений (ленточных глин) по мере отступления ледника из котловины Онежского 83 озера составлял 1150-1300 лет в интервале времени и 14500 - 13000 лет назад [Hang et 84 al., 2019; Subetto et al., 2020 и др.]. Выявленный во всех нами изученных разрезах ленточных глин ОПО красновато-коричневый горизонт в ленточных глинах 85 86 (называемый в отечественной литературе «розовый горизонт»), может служить 87 хроностратиграфическим репером для корреляции озерно-ледниковых отложений 88 Онежского озера (Субетто и др., 2022).

489 Цель работ настоящего исследования – это на основе использования современных 490 минералого-геохимических методов выявить сходство и различия между минеральными 491 парагенетическими ассоциациями и их геохимическим составом разных пачек 492 ленточных глин (совокупностью лент в отдельных горизонтах, объединенных по 493 морфологии варв и их мощности): (1) пачка красновато-коричневого горизонта в 494 ленточных глинах («розовый горизонт»), пачки ленточных глин, залегающих 495 стратиграфически (2) выше и (3) ниже «розового горизонта» в малых озерах Полевское,

- 97
- 98

2. Методика исследования и фактический материал

99 Объектом исследования является «розовый горизонт» в ленточных глинах ОПО 100 (рис. 1), а также пачки ленточных глин, залегающих стратиграфически выше и ниже 101 «розового горизонта» в малых озерах (Полевское, Лавозеро) и Уницкой губе Онежского 102 озера. Отбор колонок донных отложений осуществлялся с применением штангового 103 торфяного бура в зимнее время со льда (мощность керна 14,3 метров в оз. Полевское, 5,3 104 м в оз. Лавозере, 10 м в оз. Керацкое 3,6 м в Уницкой губе Онежского озера) (рис. 1). 105 Современными геохимическими и минералогическими аналитическими методами, 106 выполненными на базе ЦКП МИИ СО РАН, г. Новосибирск (атомно-абсорбционный 107 (АА) анализ (64 пробы), ICP MS (24 пробы), рентгеновской дифрактометрии (XRD) (16 108 проб), моделирование XRD профилей (9 проб), сканирующий электронный микроскоп 109 (СЭМ) снабженного энергетическим спектрометром «OXFORD» (12 проб)), изучены 110 особенности строения образцов из отдельных лент в ленточных глинах (476 зерен), 111 морфология слагающих частиц, а также текстурные и структурные характеристики 112 «розового горизонта». Изученные керны донных отложений отобраны в трех малых 113 (изоляционных) озерах Заонежского п-ова (озера Лавозеро (62°,6465 с.ш., 34°,3605 в.д., 114 59,9 м над у.м.), Полевское (62°,3129 с.ш., 35°,2786 в.д., 54,5 м над у.м.)) и в Уницкой губе (62°,5902 с.ш., 35°,4547 в.д., 33 м над у.м.) Онежского озера. Для определения 115 116 концентраций химических элементов в донных отложениях вдоль профиля керна из трех 117 пачек ленточных глин оз. Полевское применен метод неразрушающего сканирования 118 РФА с использованием синхрогронного излучения. Образцы для сканирования РФА-СИ 119 изготовлены по методике, описанной в (Phedorin, Goldberg, 2005) и представляют собой 120 пластинки влажного осадка с геометрическими размерами 30×1,5×0,5 см, вырезанные из 121 центральной части колонки (керна) и помещенные в алюминиевые кюветы. 122 Сканирование РФА выполнено на оборудовании ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ "Комплекс ВЭПП-3" в ИЯФ СО РАН, оснащенного Si(Li) полупроводниковым детектором 123 124 производства фирмы "Oxford Instruments" с площадью кристалла 10 мм и 125 энергетическим разрешением 160 эВ (на линии 5,9 кэВ) с двух кристальным 126 монохроматором из пиролитического графита, позволяющим генерировать первичное 127 излучение в диапазоне энергий от 15 до 47 кэВ (аналитик Кириченко И.С.) 128 [http://ssrc.inp.nsk.su/CKP/stations/passport/3/]. Для учета вариации влажности по длине 129 исследуемой колонки, а также для конвертации относительных значений концентраций 130 химических элементов в абсолютные значения применен метод внешнего стандарта. Для 131 этого на различных интервалах исследуемого керна донных отложений выбраны участки 132 размером около 0,5-1 см из которых отбирались фрагменты донных осадков, которые в 133 дальнейшем исследованы с помощью метода атомной абсорбции (АА). Концентрация 134 химического элемента определялись по формуле: Ci = ni×ni_{ct}×Ci_{ct}, где индекс «ст» 135 относится к измерению в стандартном образце сравнения, п- количество импульсов i-го 136 аналита в измеренном спектре, С- концентрация химического элемента (6994 элементо-137 определений). Обработка полученных спектров выполнена в программном обеспечении 138 Axil. При выполнении данной методике в заданном режиме РФА достигались 139 следующие пределы обнаружения и погрешности: К, Са (предел обнаружение 500 ррт, 140 погрешность в % 10-15); Ti, V, Cr (100-150 ppm, 10-15%); Mn, Fe (30-50 ppm, 7-10%); Co, Ni, Cu, Zn, Ba, La, Ce (2-5 ppm, 5-10%); As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Cd, In, Sn, Sb, W (1-3 141 142 ррт, 10%); Th, U (10-15ррт, 7-15%) (Дарьин, Ракшун, 2013). Сканирование кернов 143 донных отложений из Уницкой губы, оз. Лавозеро и оз. Полевское проведено также на 144 базе Центра коллективного пользования Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН 145 (16 фотографий и профилей сканирования кернов на 17 элементов). Съемка выполнялась 146 с помощью автоматизированной системы комплексного исследования кернов Geotek 147 MSCL-XYZ core workstation. Цветовые характеристики осадка измерялись с помощью 148 спектрофотометра Konica Minolra CM-700d. Элементный состав определялся с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Geotek (Rh анод) с гелиевой ячейкой. 149 150 Характеристики детектора: RaySpec SiriusSD Silicon Drift Detector, 30mm x 0.45µm, 151 FWHM: down to 129eV at Mn K α , (8µm) Bewindow. Съемка проводилась с шагом 10 мм, 152 размер аналитического пятна 15 мм х 10 мм с выдержкой по 30 секунд при напряжении 153 на рентгеновской трубке 10 кВ и 40 кВ. Полученные результаты элементного анализа 154 представлялись в импульсах в секунду (csp). Все исследования выполнялись через 155 пленку Chemplex Prolene 416 толщиной 4 мкм. Фотографирование кернов проводилось 156 линейной сканирующей камерой с разрешением 400 линий на сантиметр (Croudace, Rothwell, 2015). 157

- 158
- 159

3. Результаты исследований

160

3.1. Геохимический состав различных пачек ленточных глин

161 Проведено исследование трех пачек ленточных глин, представленных набором
 162 чередующихся пар («зимний» и «летний») слоев различной мощности и визуально
 163 отличающихся друг от друга: красновато-коричневый горизонт в ленточных глинах

164 («розовый горизонт» мощностью 10-13 см и с количеством пар слоев (варв) 30-35, т.е. 165 сформировавшийся за 30-35 варво-лет, подстилающая «розовый горизонт» толща 166 ленточных глин (мощность горизонта взята 30 см, мощность лент 2-18 мм) и выше по 167 разрезу над «розовым горизонтом» пачка светло-серых глин с более тонкими лентами 168 (мощностью горизонта 30 см, мощность лент 1-8 мм) (Saarnisto, Saarinen, 2001; Демидов, 169 2006; Hang et al., 2019; Субетто и др., 2022). В изученных разрезах донных отложений 170 "розовый горизонт" имеет резкий нижний контакт и постепенную верхнюю границу при 171 колебании мощности от 28 см до 8 см. (мощность лент 1-7 мм).

172 В более ранних исследованиях авторами установлено, что для лент «розового 173 горизонта» характерно наличие переходного слоя, между летним и зимним слоями 174 (Субетто и др., 2022). При этом мощность "зимнего" слоя резко уменьшается, мощность 175 переходного слоя примерно такая же как "зимнего", и они суммарно равняются по мощности "летнему" слою (1-7 мм). Ранее выполненное сравнение геохимического и 176 177 минерального составов материала "летней" и "зимней" части лент в шести выделенных 178 пачках ленточных глин донных отложений ОПО (отобранных в оз. Полевское), в том числе и «розового горизонта» показало, что их составы практически полностью 179 180 идентичны, с небольшими отличиями по акцессорным минералам и добавлению к 181 основным минералам доломита в трех нижних пачках, а также шунгита в самой нижней. 182 Зерна кварца, полевых шпатов (преимущественно альбита, олигоклаза, микроклина) 183 разной размерности, степени окатанности и морфологии преобладают среди 184 терригенных минералов во всех пачках ленточных глин. Крупные и мелкие чешуйки 185 хлорита, иллита, пластинки мусковита, биотита, актинолита и эпидота также 186 присутствуют постоянно, хотя и выявлены в меньших количествах, а зерна диопсида, 187 эгирина, альмандина, каолинита установлены в микроколичествах. В нижней толще 188 ленточных глин встречаются отдельные зерна кальцита и доломита. Состав акцессорных 189 минералов тяжелой фракции довольно постоянен: преобладают магнетит, титанит, 190 циркон, апатит, монацит, ильменит и рутил наряду с которыми, иногда, присутствуют 191 гематит, торит, пирит, ильменорутил, халькопирит И сфалерит. Состав 192 грубообломочного материала переходной зоны «розового горизонта» и более тонкого, 193 алевропелитового, пелитового матрикса, в который они погружены, в основном 194 идентичен, только зерна минералов значительно сильнее разрушены и количество 195 мелкочешуйчатого хлорита и иллита более железистого состава резко возрастает 196 (Субетто и др., 2022).

197

Новизна данного исследования геохимического и минерального состава

198 заключается в информации полученной с использованием непрерывного сканирования 199 интервала кернов малых озер и Уницкой губы, захватывающего «розовый горизонт», 200 выше- и нижележащие пачки ленточных глин методом микро-рентгеновского и 201 рентгенофлуоресцентного сканирование ненарушенных кернов на базе Центров 202 коллективного пользования Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН и 203 Института ядерной физики СО РАН им. А.Будкера. Кроме того, появился новый 204 дополнительный аналитический материал по кернам ДО малых озер и Уницкой губы, с 205 использованием площадного сканирования на электронном микроскопе и современного 206 метода математического моделирования сложных XRD профилей слоистых силикатов, 207 как компонентов, наиболее чувствительных к изменениям обстановок седиментации, (2009). Полная расшифровка 208 Э.П. Солотчиной описанного в монографии 209 экспериментального дифракционного профиля слоистых силикатов R 210 многокомпонентных системах включает в себя определение состава, структуры каждой 211 слоистой фазы образца, в том числе смешанослойных образований, и их количественных 212 соотношений.

213 методом, ДО является XRF-сканирование кернов который позволяет 214 автоматически, не разрушая и быстро выполнять анализ элементного состава. Однако на получаемые результаты элементного состава могут отрицательно влиять дефекты 215 216 сканируемой поверхности, а также матричные эффекты пробы/осадка (Tjallingii et al., 217 2007). Полученные результаты элементного анализа представлялись в импульсах в 218 секунду (csp) и к ним можно относится только как к полуколичественным данным и 219 рассматривать тенденции к изменению в большую или меньшую сторону (рис. 2). 220 Интенсивность Si по керну ДО в Уницкой губе уменьшается до значения 73000 ±6516 221 сяр на уровне «розового горизонта» в ленточных глинах ОПО. Выше и ниже «розового 222 горизонта» данный показатель достигает значений 79000±6197 csp и 79000±4070 csp 223 соответственно. Для керна ДО оз. Лавозеро характерно увеличение значений интенсивности Si в «розовом горизонте» - 83000 ± 7031 сsp, при этом среднее значение 224 225 находится в тех же пределах: нижезалегающие отложения - 85000±4585 csp, 226 вышезалегающие отложения - 85000±4059 сsp. Для ДО оз. Полевское характерно 227 значительное повышение интенсивности Si вверх по разрезу после завершения 228 «розового горизонта»: нижележащие отложения - 100000±13700 csp, «розовый 229 горизонт» - 98000±8500 csp, вышележащий горизонт - 107000±17500 csp. Для всех трех 230 кернов ДО (Уницкий, Лавозерский и Полевский) характерно увеличение интенсивности 231 Fe в «розовом горизонте». Так, для Уницкой губы интенсивность Fe в нижележащей 232 пачке ленточных глин составляет 16000±1117 сsp, в «розовом горизонте» - 19000±1579
233 сsp, а в вышележащей пачке ленточных глин - 16000±927 сsp. Для озер Лавозеро и
234 Полевское интенсивность Fe в нижележащих пачках ленточных глин составляет
235 15000±1360 csp и 26000±4338 csp соответственно, в «розовом горизонте» - 18000±1451
236 csp и 31000±3362 csp, а в вышележащих пачках ленточных глин - 17000±1432 csp и
237 26000±2944 csp.

238 Сопоставление количественных величин абсолютных содержаний изученных 36 239 элементов в осадочном веществе в различных пачках ленточных глин из кернов малых 240 озер и Уницкой губы, их мультимедийных спектров, нормированных на значения 241 концентраций элементов в алевропесчаниках Русской плиты (Ronov, Migdisov, 1996), 242 при сопоставлении пачек ленточных глин в одном керне и между кернами позволило 243 установить, что мультиэлементные спектры разных пачек однотипны между собой по своей конфигурации, за исключением концентраций по Cd, V и Si (рис. 3). 244 245 Геохимические валовые составы разных пачек ленточных глин довольно однообразны и 246 отличаются от состава алевропесчаников Русской плиты более высокими значениями 247 Na, Ba, Fe, Ti, V и обеднением по Ca, Si, Sb, Mo, Th, U (рис. 3 и табл. 1).

248 На основании статистической обработки аналитических данных (AA, ICP MS, 249 РФА, РФА СИ) о распределении химических элементов (Si, Ca, Na, K, Al, Mg, Fe, Ti, Ba, Mn, Sr, Ba, Pb, Cd, V, Cu, Zn, Co, Ni, Cr, Hg, U, Th, TR, Mo, Ta, Nb, Rb, Hf, Zr, Se, As, W, 250 251 Br, La, Y, Ce, Nd, Eu, Sm, Yb и др.) в интервалах кернов осадков, захватывающих 252 «розовый горизонт» в ленточных глинах, а также выше- и нижележащие пачки 253 ленточных глин озер Полевское, Лавозеро и Уницкой губы, проведен кластерный анализ. Задача кластерного анализа - это разбить множество элементов на группы, где они 254 255 объединяются с наивысшими значениями парных коэффициентов корреляции Пирсона 256 (Михальчук, Язиков, 2014). Графический результат кластерного анализа представлен в 257 виде дендрограмм по макроэлементному составу (Si, Ca, Na, K, Al, Mg, Fe, Ti, Ba, Mn) 258 (рис. 4). Согласно кластерному анализу R-типа, существуют 2 группы элементов, 259 образующих значимые (при вероятности 95%) положительные корреляционные связи 260 между элементами внутри группы в выделенных пачках ленточных глин: группа Si, Ca, 261 Na, Ba, Al (полевые шпаты) и группа К, Mg, Fe, Ti, Mn (темноцветные минералы). Для 262 простоты понимания с дендрограммы убраны микроэлементы, так как они присутствуют 263 обычно в виде изоморфных примесей или в акцессорных минералах. Элементы 264 отдельной группы разделяются на более мелкие подгруппы с более высокими 265 коэффициентами положительной корреляции по составу основных породообразующих 266 минералов, что подтверждается данными изучения фазового состава ленточных глин с
267 использованием СЭМ.

268 Между пачками ленточных глин отличия выявлены только в пределах отдельных
269 групп: изученные элементы объединяются по-разному в подгруппы по характерным
270 минеральным фазам. Важно отметить, что железо во всех пачках ленточных глин
271 образует значимые положительные корреляционные связи с K, Ti, Mg.

272 В геохимии активно используют геохимические индексы при определении 273 генезиса осадочных толщ (Cox et al., 1995; Юдович и Кетрис, 2000; Маслов, 2005; 274 Babechuk et al., 2014 и другие). Для количественной оценки степени изменения горных 275 пород рассчитываются индекс химического выветривания (CIA) (Nesbitt and Young, 1982) или индекс химической изменчивости (ICV) (Cox et al., 1995), основной индекс 276 277 выветривания (MIA) (Babechuk et al., 2014), гидролизатный модуль (ГМ), 278 алюмокремниевый модуль (АМ) (Юдович и Кетрис, 2000) и другие (Табл. 1). Степень 279 изменения горных пород можно оценить по соотношению глинистых и неглинистых 280 силикатных минералов и зрелости обломочных отложений (ICV) (Cox et al., 1995). 281 Значение индекса ICV, близкое к 1, свидетельствует об отсутствии преобразования 282 минералов первичных горных пород, в то время как значение индекса меньше 1 283 указывает на выветривания; т.е. чем меньше индекс, тем сильнее выветривание. В статье 284 Babechuk et al. (2014) при изучении осадков, сформированных в эпоху последнего 285 оледенения, предложено считать основной индекс выветривания (MIA), особенно для 286 минералов, содержащих Mg и Fe. При расчете MIA учитывается окислительно-287 восстановительная способность железа к выветриванию. В восстановительных условиях 288 Fe²⁺ реагирует как подвижный элемент и выщелачивается вместе с Mg. В формуле 289 учитывается только Са, связанный с силикатами. Индекс МІА увеличивается с 290 увеличением степени выветривания.

291 «Розовый горизонт» в ленточных глинах ОПО характеризуется повышением 292 значения (MIA) во всех изученных кернах, относительно выше и ниже залегающих пачек 293 ленточных тлин (Табл. 1). Значение индекса ICV в «розовом горизонте» от керна к керну 294 ДО изменяется в интервале 0,64-0,79, а для выше и ниже залегающих пачек ленточных 295 глин близкое к 1. Значение ГМ для всех пачек ленточных глин ОПО практически 296 одинаково и меняется в диапазоне от 0,30 до 0,55 между объектами исследования, что 297 соответствует значениям для сиаллитов, и указывает на преобладания кварца и полевых 298 шпатов. Для «розового горизонта» наблюдаются значения для AM - 0.31, что больше 299 относительно выше и ниже залегающих пачек ленточных глин АМ – 0.28 (Табл. 1). По

300 показателю АМ изучаемые отложения имеют значения близкие к глинистым
301 отложениям (Юдович и Кетрис, 2000).

302 В качестве индикаторов окислительно-восстановительных обстановок при 303 формировании отложений используются отношения V/Cr, V/Zn, Ni/Co, Fe₂O₃/FeO и т.д. 304 (Маслов, 2005). Рассчитанные данные индексы для всех кернов ДО, для «розового 305 горизонта», для выше и ниже залегающих пачек ленточных глин, показали, что ни для 306 одного из индексов различия между пачками ленточных глин не наблюдаются 307 Т-критерий Стьюдента, альфа=0,05). Возможно, индикаторы (использовался 308 обстановок отложений, окислительно-восстановительных при формировании 309 разработанные для осадочных пород и осадков морей и океанов, не информативны для осадков современных озер. Это требует дальнейших исследований. 310

- 311
- 312

3.2. Минеральный состав различных пачек ленточных глин.

313 Сопоставление состава минеральных ассоциаций в осадочном веществе из 314 различных пачек ленточных глин из кернов ДО малых озер и Уницкой губы по профилю 315 отдельных кернов и между кернами проведено с использованием методов рентгеновской 316 дифрактометрии (XRD), моделирования рентгеновских дифракционных профилей, а 317 также при детальном изучении текстурно-структурных особенностей отложений, 318 морфологических особенностей зерен минералов, химического состава и структурных 319 данных на уровне отдельных зерен, сростков и пседоморфоз с использованием СЭМ. 320 Согласно полученным аналитическим данным минеральные составы изученных кернов 321 ДО практически полностью идентичны, как в пределах одной пачки ленточных глин, так 322 и между ними, и между отдельными "летними" и "зимними" слоями лент (рис. 5 и 6). 323 Основными компонентами для "летнего" слоя ленты (рис. 5 а, б) являются агрегаты 324 зерен, отдельные зерна разной морфологии, неокатанные зерна алевритовой и 325 алевропелитовой размерности кварца и полевых шпатов (микроклин, альбит, олигоклаз, 326 андезин), мусковита, биотита и хлорита. Также присутствуют постоянно, хотя и в 327 меньших количествах, зерна актинолита, эпидота и акцессорных минералов 328 (преобладают магнетит, титанит, циркон, апатит, монацит, ильменит, рутил). 329 Основными компонентами для "зимнего" слоя ленты (рис. 5 в) являются агрегаты зерен, 330 отдельные зерна разной морфологии и разной степени разрушения и замещения, 331 алевропелитовой размерности кварца и полевых шпатов (микроклин, альбит, олигоклаз, 332 андезин), мусковита, биотита и хлорита. Однако среди слоистых силикатов "зимнего" 333 слоя ленты начинает преобладать иллит и хлорит.

334 Отличие минерального состава «розового горизонта» от состава других пачек 335 ленточных глин выявлено для группы слоистых силикатов и присутствующих в виде 336 примеси зерен эпидота и акцессорных минералов (магнетит, титанит, циркон, апатит, 337 монацит, ильменит, рутил). Поверхность граней кристаллов акцессорных минералов 338 частично разрушена и имеет многочисленные каверны, иногда образуются полные 339 псефдоморфозы гётита по магнетиту, пириту, но также выявлены и новообразованные 340 фрамбоэдры пирита и сидерита. В составе слоистых силикатов меньше мусковита и 341 биотита, а значительно больше иллит-смектита (табл. 1, рис. 6). Количество общего Fe 342 также увеличивается именно в группе слоистых силикатов «розового горизонта» (рис. 343 7). Данные диаграммы построены для основных элементов состава слюд (мусковит, 344 биотит, иллит) и хлорита, с учетом выявленных корреляций согласно кластерному анализу. При исследовании иллитов на сканирующем электронном микроскопе, 345 снабженного энергетическим спектрометром «OXFORD», установлено, что в их составе 346 347 количество железо сходное и не отличается для иллитов разных пачек ленточных глин 348 (рис. 8 а). Согласно моделированию рентгеновских дифракционных профилей, 349 ассоциация слоистых силикатов в образцах из разных пачек ленточных глин 350 представлена слюдами (мусковит, иллит, биотит), хлоритами, смешаннослойными 351 иллит-смектитами и хлорит-смектитами в разных соотношениях и с разным количеством 352 железа именно в смешаннослойных иллит-смектитах (рис. 8 б, табл.1). Дифракционные 353 линии слюды 001 не моделируются одним компонентом, что указывает на присутствие 354 в образцах сразу трех ее разновидностей. Первая и вторая разновидности - хорошо окристаллизованные диоктаэдрическая слюда политипа 2М1, имеющая высокое 355 356 содержание межслоевого калия (1-0,9 формульных единиц (ф.е.)), средние содержание 357 октаэдрического железа (0,2-0,4 ф.е.) и триоктаэдрическая слюда, с более интенсивным 358 дифракционным пиком 001, идентифицируются как мусковит и Fe-биотит, 359 соответственно. Третья высокодисперсная диоктаэдричекая слюдистая фаза со средним 360 размером доменов в 14 слоев характеризуется содержанием К в межслоях 0,4-0,5 ф.е., а 361 октаэдричекого Fe - 0,5-0,7 ф.е. Имеющие широкое основание дифракционных линий 362 слюды в экспериментальных спектрах представлены иллитом. Для хлорита, 363 дифракционные линии которого также обладают чрезмерной шириной в области низкой 364 интенсивности, моделированием выявлены как хорошо окристаллизованный 365 триоктаэдрический хлорит с содержанием железа 1,9-2,6 ф.е. на ячейку и размерами 366 доменов в 19 слоев, так хлоритоподобная фаза с доменами в 8 слоев, с содержанием Fe 367 0,4-0,8 ф.е. и присутствием до 5% смектитовых слоев (хлорит-смектит).

369

4. Обсуждение результатов

370 Сопоставление новых минералого-геохимических данных по изученным пачкам 371 ленточных глин показало, что «розовый горизонт» от выше и ниже залегающих пачек 372 ленточных глин отличается небольшим увеличением Fe и V, незначительным 373 уменьшением Si и процентным соотношением основных слоистых минералов, и более 374 выветрелым материалом, поступавшим с водосборной площади. На выветривание 375 основных минералов, поступавших в приледниковый бассейн и накапливавшихся в 376 ленточных глинах, указывают индикаторные геохимические индексы, приведенные в 377 таблице 1 и поверхность кристаллических выделений биотита, мусковита и других 378 минералов (табл.1 и рис. 5). Анализ значений индексов выветривания позволяет 379 утверждать, что осадочный материал «розового горизонта» формировался в условиях 380 более сильного химического выветривания относительно других пачек ленточных глин. 381 высокие значения Об этом свидетельствует более MIA, гидролизатного, 382 алюмокремниевого модулей и низкие значения ICV относительно выше- и нижележащих 383 отложений. Значение индекса ICV в «розовом горизонте» от керна к керну изменяется в 384 интервале 0,64-0,79, а для выше и ниже залегающих пачек ленточных глин значение 385 этого индекса близко к 1. Такие значения индекса ICV свидетельствует об отсутствии 386 преобразования минералов первичных горных пород в выше- и нижележащих 387 отложениях относительно «розового горизонта», в то время как значение индекса ICV 388 для «розового горизонта» указывает на значительную роль выветривания в мобилизации 389 осадочного вещества на водосборе. Модули АМ также указывают на более сильное 390 выветривание исходного материала на водосборе ОПО, сформировавшего «розовый 391 горизонт» в ленточных глинах. Данные кластерного анализа показывают, что основные 392 минеральные фазы в целом не меняются в разных пачках ленточных глин. Исходя из 393 количественных соотношений слоистых минералов между пачками отдельно взятого 394 керна ДО и по совокупности всех изученных объектов, приведенных в таблице 1, их 395 составом как химическим, так и структурным, показанным в таблице 1 и на рисунках 396 6, 7, 8 в «розовом горизонте» в составе слоистых силикатов становится меньше 397 мусковита и биотита и добавляются значительные количества более железистых иллит-398 смектита и немного хлорит-смектита (табл.1 и рис. 6, 7, 8).

399 Исследованиями с использованием СЭМ установлено, что часть крупных
 400 листоватых агрегатов хлорита в «розовом горизонте» с поверхности и по трещинам
 401 замещаются гётитом. При этом, исходя из визуальных наблюдений и данных

402 сканирование кернов ДО (резкий нижний контакт «розового горизонта», изменения 403 распределения по стратифицированным пачкам ленточных глин ряда элементов (Si, Fe, 404 V и некоторых других) (рис. 2), можно предположить, что смена условий выветривания 405 на водосборной территории и осадконакопления ОПО произошла резко. В статье И.Н. 406 Демидова (2006) предложена модель формирования «розового горизонта»: - это резкое 407 изменение гидрохимических условий в ОПО, а именно, обогащение кислородом 408 придонных вод озера, что вызвало окисление осадков в приповерхностном слое 409 отложений. Однако с этой моделью не согласуется значительно более сильная 410 выветрелость материала в этом горизонте, поступившего с водосборной площади, а 411 также появления иллит-смектита и хлорит-смектита и уменьшение количества 412 мусковита, биотита. На примере озера Байкал М.И. Кузьмин с коллегами (Kuz'min et. al., 2014) показал, что появления смектитовых слоев в иллите и хлорите четко 413 414 коррелирует с теплыми периодами межледниковья. С замещением биотита, мусковита 415 на иллит-смектит и образованием поверхностных гетитовых пленок на хлоритах, 416 установленное при изучении на СЭМ, связано присутствие большого количества воды в 417 «розовом горизонте». Замещение Fe^{2+} на Fe^{3+} в слоистых силикатах, компенсируется замещением Si⁴⁺ на Al³⁺, с чем скорее всего и связано незначительное уменьшение 418 419 количества кремния и увеличения алюминия. Согласно нашим ранее опубликованным 420 данным, тренд распределения РЗЭ в «розовом горизонте» ленточных глин ОПО 421 меняется в сторону увеличения продуктов выветривания кристаллических пород 422 Фенноскандинавского щита (Strakhovenko et al., 2023). Авторы также знакомы с 423 многочисленными опубликованными статьями по изотопному, химическому, минеральному составу донных отложений оз. Эльгыгытгын, в которых показано, что для них наблюдается 424 425 обратная закономерность - осадки холодных стадий более химически изменены. В 426 опубликованных статьях установлено, что условия транспортировки и осаждения 427 материала, контролируемые климатическими особенностями, определяли 428 гранулометрический состав озерных осадков (Wennrich et. al., 2013; Minyuk et. al., 2014). 429 Осадки холодных стадий не содержат песчаного материала, они тонкозернистые и в 430 основном пелит-алевритовой размерности. Осадки теплых стадий более грубозернистые, 431 модальные пики распределения размера частиц составляют около 100 мкм. Таким 432 образом в холодном климате, при слабой эрозии склонов и поверхностного смыва 433 обломочного вещества, присутствие ледового покрова на озере, препятствующего 434 перемешиванию водных масс и привносу грубого материала, определяет накопление в 435 озере осадков с преимущественно пелитовой компонентой. Мы планируем в дальнейшем 436 провести детальное изучение и сопоставление гранулометрического состава различных
437 пачек ленточных глин из кернов ДО малых озер и Уницкой губы.

438 Таким образом, фиксируется совокупность изменений в вышеперечисленных 439 параметрах, а именно: изменения состава слоистых силикатов (уменьшения биотита и 440 увеличение в «розовом горизонте» иллит-смектита, в котором происходит замещение Fe^{2+} на Fe^{3+} , компенсирующееся замещением Si^{4+} на Al^{3+} : замещение по трешинам и 441 образование поверхностных пленок гетита по крупным листоватым агрегатам хлорита 442 443 в «розовом горизонте» (по морфологии и составу выделений установлено, что это 444 хлорит обломочной фракции, следовательно замещение происходило до поступление 445 агрегатов хлорита в озеро); более высокие значения МІА, гидролизатного, 446 алюмокремниевого модулей и низкие ICVв «розовом горизонте» относительно выше- и 447 нижележащих отложений, вычисленные по данным сканирования РФА с 448 использованием синхротронного излучения кернов (более 50000 точек). Согласно этим 449 параметрам можно предположить, что формирование «розового горизонта» в ленточных 450 глинах происходило при более теплых климатических условиях. Хронологически 451 «розовый горизонт» (~13250-13350 кал. л.н. по варвохронологическим данным Hang et 452 al. (2019)) соотносится с теплой стадией аллерёд. Можно высказать гипотезу, что это 453 потепление послужило триггером усиления химического выветривания горных пород на 454 водосборе и увеличения количества мобилизованного и сносимого осадочного вещества 455 в озеро и, как следствие, привело к увеличению скорости осадконакопления и мощности 456 варв в ленточных глинах. Следует отметить, что территория сноса осадочного материала 457 существенно сместилась на северо-запад от Онежского озера, где освободились из-под 458 льда кристаллические породы Фенноскандинавского щита в связи с быстрой 459 деградацией ледника валдайского оледенения. Верхняя граница «розового горизонта» 460 имеет плавный характер в отличие от резкой нижней границы. Это указывает на то, что 461 резкое изменение внешних природных условий соотносится с началом формирования 462 «розового горизонта» в ленточных глинах и оно было разовым событием. В дальнейшем, 463 образовавшийся материал постепенно сносился в озеро. Последующее позднедриасовое 464 похолодание (12750-11500 кал.л.н.) привело к снижению интенсивности химического 465 выветривания и относительного усиления физического выветривания, к уменьшению 466 сноса кластического материала И, как следствие, к снижению скорости 467 осадконакопоения в Онежском приледниковом озере и утонения варв.

468 5. Заключение

469 Согласно полученным данным в геохимическом составе «розового горизонта», 470 являющегося стратиграфически выдержанным в разрезах ленточных глин, вскрытых в 471 озерах на территории, заливаемой в прошлом водами Онежского приледникого озера, 472 установлено, что относительно выше и ниже залегающих пачек ленточных глин в 473 «розовом горизонте» отмечается увеличение содержаний железа и ванадия и 474 уменьшение кремния и кадмия, а также зафиксированы изменения в составе 475 минеральных фаз слоистых силикатов, наиболее зависимых минералов от изменений 476 физико-химических параметров среды. Абсолютные содержания железа в «розовом 477 горизонте» относительно выше и ниже залегающих пачек ленточных глин 478 увеличиваются за счет изменений количественных соотношений минеральных фаз 479 слоистых силикатов: уменьшения количества биотита, мусковита, при появлении иллит-480 смектита и хлорит-смектита более железистого состава относительно слюд.

481 Анализ значений индикаторных геохимических индексов, используемых в 482 геохимии для количественной оценки степени изменения горных пород, кавернозность 483 и разрушенность поверхности кристаллических выделений биотита, мусковита и других 484 минералов «розового горизонта» позволяет утверждать, что осадочный материал 485 «розового горизонта» формировался в условиях более сильного химического 486 выветривания относительно других пачек ленточных глин (более высокие значения MIA, 487 алюмокремниевого модулей и низкие значения ІСVотносительно выше- и нижележащих 488 отложений соответственно).

489 Совокупность изменений вышеперечисленных параметров указывает на то, что 490 формирование «розового горизонта» ленточных глин происходило в более теплых 491 климатических условиях, соотносимых со стадией аллерёд. Это привело к активизации 492 химического выветривания горных пород на водосборном бассейне Онежского 493 приледникового озера, а территория мобилизации и сноса осадочного материала 494 сместилась в сторону кристаллических пород Фенноскандинавского щита.

495 Благодарности

496 Авторы благодарны экипажу судна " "Эколог" и всем коллегам, помогавшим в
497 полевых и лабораторных исследованиях.

498 Литература

499 Дарьин А. В., Ракшун Я. В. (2013). Методика выполнения измерений при
500 определении элементного состава образцов горных пород методом
501 рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения из
502 накопителя ВЭПП-3. Системы анализа и обработки данных, 2, 112-118. (In Russian)

503 Демидов И.Н. (2006). О выделении маркирующего горизонта в донных 504 отложениях Онежского приледникового озера. Доклады Академии Наук, 407(2), 217-220. 505 Маслов А. В. (2005). Осадочные породы: методы изучения и интерпретации 506 полученных данных. Учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во УГГУ. (In Russian) 507 Михальчук А.А., Е. Г. Язиков (2014). Многомерный статистический анализ эколого-геохимических измерений: учебное пособие. Часть 2. Компьютерный 508 509 практикум. Томск: Изд-во ТПУ. (In Russian) 510 Солотчина Э. П. (2009). Структурный типоморфизм глинистых минералов 511 осадочных разрезов и кор выветривания. Новосибирск: Академ, изд-во «Гео». (In 512 Russian) Субетто Д. А., Н. А. Белкина, В. Д. Страховенко, А. Е. Рыбалко, Н. В. Кулик под 513 514 ред. (2022). Палеолимнология Онежского озера: от приледникового озера к современным 515 условиям. Петрозаводск: Федеральный исследовательский центр «Карельский научный 516 центр Российской академии наук», Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН. (In 517 Russian) Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2000). Основы литохимии. СПб.: Наука. (In Russian) 518 519 Babechuk, M. G., Widdowson, M., and Kamber, B. S. (2014). Quantifying Chemical 520 Weathering Intensity and Trace Element Release from Two Contrasting Basalt Profiles, Deccan 521 Traps, India. Chem. Geol., 363, 56-75. doi:10.1016/j.chemgeo.2013.10.027 522 Bailey S.W., Brindley G.W., Fanning D.S., Kodama H. Martin R.T. (1984). Report of 523 the Clay Minerals Society Nomenclature Committee for 1982 and 1983. Clays and Clay 524 Minerals, 32, 239-240. Cox, R., Lowe, D. R., and Cullers, R. L. (1995). The Influence of Sediment Recycling 525 and Basement Composition on Evolution of Mudrock Chemistry in the Southwestern United 526 527 States. Geochim. Cosmochim. Acta, 59 (14), 2919–2940. doi:10.1016/0016-7037(95)00185-9 528 Croudace I. W., Rothwell R. G. (2015). Micro-XRF Studies of Sediment Cores: 529 Applications of a non-destructive tool for the environmental sciences. Chapter: 21 In Prediction 530 of geochemical composition from XRF core scanner data: a new multivariate approach 531 including automatic selection of calibration samples and quantification of uncertainties. 532 Springer Dordrecht, 507-534. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9849-5 533 Hang, T., Gurbich, V., Subetto, D., Strakhovenko, V., Potakhin, M., Belkina, N., Zobkov, M. (2019). A local clay-varve chronology of Onego Ice Lake, NW Russia. Quaternary 534 535 International, 524, 13-23. https://doi.org/10.1016/j.quaint.2019.03.021. Kuz'min M.I., Bychinskii V.A., Kerber E.V., Oshchepkova A.V., Goreglyad A.V., 536 537 Ivanov E.V. (2014). Chemical composition of sediments in baikal deep-water boreholes as a 538 basis for reconstructions of climatic and environmental changes. Russ. Geol. Geophys, 55 (1), 539 1-17. https://doi.org/10.1016/j.rgg.2013.12.001 540 Minyuk P.S., Borkhodoev V.Y., Wennrich V. (2014). Inorganic geochemistry data from 541 Lake El'gygytgyn sediments: marine isotope stages 6-11. Clim. Past, 10, 467-485. 542 doi:10.5194/cp-10-467-2014 543 Nesbitt, H.W., and Young, G.M. (1982). Early Proterozoic climates and plate motions 544 inferred from major element chemistry of lutites. Nature, 299, 715-717. doi:10.1038/299715a0 545 Phedorin M. A., Goldberg E. L. (2005). Prediction of absolute concentrations of 546 elements from SR XRF scan measurements of natural wet sediments. Nuclear Instruments and 547 Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated 548 *Equipment*, 543 (1), 274-279. 549 Ronov, A.B., Migdisov, A.A. (1996). Quantitative regularities of the structure and 550 composition of sedimentary sequences in the East European Platform and Russian Plate: Their 551 Position in the Series of Ancient Platforms of the World. Lithology and Mineral Resources, 15, 552 445-467.

Saarnisto, M., Saarinen, T. (2001). Deglaciation chronology of the Scandinavian Ice
 Sheet from the Lake Onega Basin to the Salpausselkä End Moraines. *Global and Planetary Change*, 31, 387-405. https://doi.org/10.1016/S0921-8181(01)00131-X

Strakhovenko, V., Belkina, N., Subetto, D., Ovdina, E., Ludikova, A. (2023).
Distribution of rare earth elements and yttrium in water, suspended matter and bottom
sediments in Lake Onego: Evidence of the watershed transformation in the Late Pleistocene. *Quaternary International*, 644-645, 120–133. <u>https://doi.org/10.1016/j.quaint.2021.07.011</u>

Subetto, D., Rybalko, A., Strakhovenko, V., Tokarev M., Potakhin M., Aleshin M.,
Belyaev P., Dubois N., Kuznetzov V., Korost D., Loktev A., Shalaeva N., Kiskina A.,
Kostromina N., Kublitskiy, Y.,Orlov, A. (2020). Structure of Late Pleistocene and Holocene
Sediments in the Petrozavodsk Bay, Lake Onego (NW Russia). *Minerals*, 10(11), 964.
<u>https://doi.org/10.3390/min10110964</u>

565 Tjallingii, R., U. Ro'hl, M. Ko'lling, and T. Bickert (2007). Influence of the water 566 content on X-ray fluorescence core-scanningmeasurements in soft marine sediments. 567 *Geochemistry, Geophysics, Geosystems,* 8, Q02004, 1-12. doi:10.1029/2006GC001393.1.

Zobkov, M., Potakhin, M., Subetto, D., Tarasov, A. (2019). Reconstructing Lake Onego 568 569 evolution during and after the Late Weichselian glaciation with special reference to water 570 volume estimations. Journal of Paleolimnology. and area 62, 53-71. 571 https://doi.org/10.1007/s10933-019-00075-3

Wennrich V., Francke A., Dehnert A., Juschus O., Leipe T., Vogt C., Brigham-Grette
J., Minyuk P.S., Melles M., El'gygytgyn Science Party. (2013). Modern sedimentation patterns
in Lake El'gygytgyn, NE Russia, derived from surface sediment and inlet streams samples. *Clim. Past*, 9, 135-148. doi: 10.5194/cp-9-135-2013

- 576
- 577

578 Рисунки



580 Рис. 1. Максимальная акватория Онежского приледникового озера (ОПО) и водосборная
 581 площадь Онежского озера с вынесенными точками пробоотбора кернов донных отложений в

582 малых озерах (1 – оз. Лавозеро; 3 – оз. Полевское) и района Онежского озера (2 – Уницкая губа)
583 В качестве основы использована цифровая топографическая карта масштаба 1:1 000 00,
584 полученная в Институтом водных проблем Севера КарНЦ РАН в Федеральной службе
585 государственной регистрации, кадастра и картографии (Росреестр).



587 Рис. 2. Фотографии кернов донных отложений из (а) Уницкой губы, (б) оз. Лавозеро, (в)
588 оз. Полевское. Фотографирование проводилось линейно-сканирующей камерой с
589 разрешением 400 линий на см и профили Si и Fe полученные µXRF сканированием
590 (импульс в секунду, csp).



592 Рис. 3. Спектры содержаний элементов в трех стратифицированных пачках ленточных глин:
593 «розовый горизонт», выше и нижележащие пачки ленточных глин озер Полевское,
594 Лавозеро и Уницкой губы, нормированным по алевропесчаникам Русской плиты (Ronov and
595 Migdisov, 1996).



597 Рис. 4. Дендрограмма кластерного анализа R-типа, где представлены аналитические
598 данные о содержании макроэлементов (Si, Ca, Na, K, Al, Mg, Fe, Ti, Ba, Mn) в трех
599 стратифицированных пачках ленточных глин: «розовый горизонт», выше- и нижележащие
600 пачки ленточных глин озер Полевское, Лавозеро и Уницкой губы Онежского озера.



603 Рис. 5. Фотографии СЭМ: (а) - строение слоя ленточных глин; (б) «летний»
604 алевролитовый слой (условные обозначения: 1 – олигоклаз, 2 – кварц, 3 – мусковит, 4 –
605 эпидот, 5 – хлорит); (в) «зимний» преимущественно пелитовый (Условные обозначения:
606 1 – кварц, 2 – альбит, 3 – биотит, 4 – иллит).





- 611 выше- и нижележащие пачки ленточных глин озер Лавозеро, Полевское и Уницкой губы
- 612 Онежского озера.



615 гис. 7. преутольные диаграммы состава слоистых силикатов в прехкомпонентной
616 системе Fe-Al-K в трех стратифицированных пачках ленточных глин: «розовый горизонт»,
617 выше- и нижележащие пачки ленточных глин озер Полевское, Лавозеро и Уницкой губы.



619 Рис. 8. (а) Треутольная диаграмма состава иллитов в трехкомпонентной системе Si-Fe620 Al. (б) модель рентгеновских дифракционных спектров в трёх стратифицированных
621 пачках ленточных глин: «розовый горизонт», выше- и нижележащие пачки ленточных
622 глин озер Полевское, Лавозеро и Уницкой губы Онежского озера.

627 Таблицы

628 Таблица 1. Химический состав, кристаллохимические и структурные 629 характеристики слоистых силикатов в различных пачках ленточных глин озер 630 Полевское, Лавозеро и Уницкой губы Онежского озера.

631 Table 1. Chemical content, crystallochemical and structural characteristics of sheet silicates

- 632 from Lakes Polevskoye, Lavozero, and Onego (Unitskaya Bay) varved clay samples ("pink
- 633 horizon", above and below it).

состав	нал «розовым	красновато-коричневый	полстилающая		
	горизонтом» пачка	горизонт в ленточных	«розовый горизонт»		
	светло-серых глин	глинах - «розовый	толша ленточных		
	(мошность лент 1-	горизонт» (мошность лент	глин (мошность лент		
	8 MM)	1-7 MM)	2-18 мм)		
Геохимический состав (%)					
SiO ₂	59	57	59		
Al ₂ O ₃	16	17	16		
Fe ₂ O ₃	3,3	5,4	3,3		
FeO	3,4	2,4	3,3		
MnO	0,08	0,09	0,09		
MgO	3,8	4,1	3,9		
CaO	2,2	2,2	2,6		
Na ₂ O	2,9	2,7	2,9		
K ₂ O	3,6	3,7	3,5		
P_2O_5	0,14	0,14	0,13		
H ₂ O	0,5	1,1	0,6		
ППП	3,5	4,9	3.5		
Геохимические индексы					
индекс химической	0,88	0,73	0,90		
изменчивости					
(ICV)					
основной индекс	57	59	52		
выветривания					
(MIA)					
гидролизатный	0,41	0.46	0.41		
модуль (ГМ)					
алюмокремниевый	0,28	0.31	0.28		
модуль(АМ)					
V/(V+Ni)	0,70	0.73	0.72		
V/Cr	1,08	1,11	1,12		
минералы в % соотношении среди слоистых фаз					
мусковит	27	20	26		
биотит	26	19	26		
иллит	20	19	17		
Иллит-смектит	2	8	2		
хлорит	4	5	5		
Хлорит-смектит	20	23	21		

634

Примечание: ППП - потери при прокаливании; геохимические индексы химического выветривания 635 (CIA)= (Al₂O₃/(Al₂O₃+CaO+Na₂O+K₂O)) х 100, химической изменчивости (ICV) [Fe₂O₃ + K₂O + Na₂O + CaO 636 + TiO_2]/Al₂O₃; основной MgO +MnO индекс выветривания 637 $MIA = 100x[A12O3/(A12O3 + Fe2O3 + MgO + CaO + Na_2O + K_2O)]; \Gamma M = (TiO_2 + A1_2O_3 + Fe2O_3 + FeO + MnO)/SiO_2),$ 638 AM=Al₂O₃/SiO₂. В соответствии с рекомендациями Комитета по номенклатуре, термин "иллит" -639 групповое название для всех высокодисперсных слюдистых минералов, в которых количество 640 набухающих смектитовых прослоек не превышает 15% (Bailey et al., 1984).

641 MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY OF THE "PINK HORIZON" 642 OF VARVE CLAYS OF THE ONEGO ICE LAKE^{*2}

- 643
- 644 Vera D. Strakhovenko, Viktor I. Malov, Dmitry A. Subetto, Natalia A. Belkina, Maxim S. Potakhin,
 645 Aleksand V. Orlov
- 646 Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of
- 647 Sciences (IGM SB RAS), 3 Akad. Koptyug Ave., Novosibirsk, 630090
- 648 2 Herzen State Pedagogical University of Russia, 48 Moika Emb., Saint-Petersburg, 191186
- 649 3 Northern Water Problems Institute of the Karelian Research Centre of the Russian Academy of
- 650 Sciences, 50 Alexander Nevsky Pr., Petrozavodsk, 185030
- 651
- 652 Contact information:
- 653 Strakhovenko V. strahova@igm.nsc.ru
- 654 Malov V. malov@igm.nsc.ru
- 655 Subetto D. subetto@mail.ru
- 656 Belkina N. bel110863@mail.ru
- 657 Potakhin M. mpotakhin@mail.ru
- 658 Orlov A. <u>95orlov@rambler.ru</u>
- 659 Corresponding author:
- 660 Strakhovenko Vera,
- 661 Tel. +7(383)3730526 (ext. 274)
- 662 Email: strahova@igm.nsc.ru
- 663 Address: IGM SB RAS, 3 Akad. Koptyug Ave., Novosibirsk, 630090, Russia
- 664
- 665 Abstract

666 The features in the paragenetic associations of minerals of different bundles of varve 667 clays in stratified cores in small lakes (Polevskoye, Lavozero) and the Unitskaya Bay of Lake 668 Onega, located on the territory occupied by the Onego Ice Lake, were revealed as a result of using micro-X-ray and X-ray fluorescence scanning of statified cores in comparison with the 669 670 data of studying on an electron microscope, and the modern method of mathematical modeling 671 complex XRD profiles of layered silicates. To determine the concentrations of chemical 672 elements in bottom sediments along the core profile of three bundles of varve clays of the lake 673 Polevskoye applied the method of non-destructive scanning of XRD using synchrotron 674 radiation on the equipment of the Central for Collective Use "SCS" on the basis of the UNU 675 "Complex VEPP-3" in the BINP SB RAS. Scanning of sediment cores from the Unitskaya Bay,

² The research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation No. 24-17-00206, https://rscf.ru/project/24-17-00206/.

676 Lake Lovozero and Lake Polevskoe was also conducted on the basis of the Center for collective 677 Use of the IO RAS using the Geotek MSCL-XYZ core workstation automated integrated core 678 research system and the Konica Minolra CM-700d spectrophotometer. It has been established 679 that in the composition of the stratigraphically aged "pink horizon", relatively above and below 680 the overlying bundles of varve clays of the Onego Ice Lake, the iron content increases due to 681 changes in the quantitative ratios of the mineral phases of fraction of layer silicate minerals: a decrease in the amount of biotite, muscovite, with the appearance of illite-smectite and chlorite-682 683 smectite of a more ferruginous composition relative to micas. The combination of changes in 684 the paragenetic associations of minerals, in their composition and morphology of aggregate indicates that the formation of the "pink horizon" of varve clays occurs under warmer 685 686 conditions, which is associated with abrupt changes in the catchment area of the Onego Ice 687 Lake, where the role of chemical weathering increases, and the territory of material demolition 688 shifts towards the crystalline rocks of the Fennoscandian shield.

Keywords: varve clay, "pink horizon", geochemistry, mineralogy, micro-X-ray and X-ray
 fluorescence scanning, Onego Ice Lake

691

692 **References**

Babechuk, M. G., Widdowson, M., and Kamber, B. S. (2014). Quantifying Chemical
Weathering Intensity and Trace Element Release from Two Contrasting Basalt Profiles, Deccan
Traps, India. *Chem. Geol.*, 363, 56–75. doi:10.1016/j.chemgeo.2013.10.027

Bailey S.W., Brindley G.W., Fanning D.S., Kodama H. Martin R.T. (1984). Report of
the Clay Minerals Society Nomenclature Committee for 1982 and 1983. *Clays and Clay Minerals*, 32, 239-240.

Cox, R., Lowe, D. R., and Cullers, R. L. (1995). The Influence of Sediment Recycling
and Basement Composition on Evolution of Mudrock Chemistry in the Southwestern United
States. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59 (14), 2919–2940. doi:10.1016/0016-7037(95)00185-9

Croudace I. W., Rothwell R. G. (2015). Micro-XRF Studies of Sediment Cores:
Applications of a non-destructive tool for the environmental sciences. Chapter: 21 In Prediction
of geochemical composition from XRF core scanner data: a new multivariate approach
including automatic selection of calibration samples and quantification of uncertainties.
Springer Dordrecht, 507-534, <u>https://doi.org/10.1007/978-94-017-9849-5</u>

Daryin A. V., Rakshun Y. V. (2013). Methodology for carrying out measurements when
checking the elemental composition of rock samples by X-ray fluorescence analysis using a
synchrotron converter of the VEPP-3 storage ring. *Sistemy analiza i obrabotki dannykh*, 2, 112118. (In Russian)

Demidov, I. (2006). Identification of marker horizon in bottom sediments of the Onega
periglacial lake. *Dokl. Earth Sci.* 407 (2), 213–216

Hang, T., Gurbich, V., Subetto, D., Strakhovenko, V., Potakhin, M., Belkina, N.,
Zobkov, M. (2019). A local clay-varve chronology of Onego Ice Lake, NW Russia. *Quaternary*

715 International, 524, 13–23. <u>https://doi.org/10.1016/j.quaint.2019.03.021</u>.

Maslov A.V. (2005). Sedimentary rocks: methods of studying and interpreting the data
 obtained. Tutorial. Ekaterinburg: Publishing House of the UGGU. (In Russian)

718 Kuz'min M.I., Bychinskii V.A., Kerber E.V., Oshchepkova A.V., Goreglyad A.V., 719 Ivanov E.V. (2014). Chemical composition of sediments in baikal deep-water boreholes as a 720 basis for reconstructions of climatic and environmental changes. Russ. Geol. Geophys, 55 (1), 721 1–17. https://doi.org/10.1016/j.rgg.2013.12.001 722 Mikhalchuk A.A., E.G. Yazikov (2014). Multivariate statistical analysis of 723 environmental and geochemical measurements: textbook. Part 2. Computer workshop. Tomsk: 724 TPU Publishing House. (In Russian) Minyuk P.S., Borkhodoev V.Y., Wennrich V. (2014). Inorganic geochemistry data from 725 726 Lake El'gygytgyn sediments: marine isotope stages 6-11. Clim. Past, 10, 467-485. 727 doi:10.5194/cp-10-467-2014 Nesbitt, H.W., and Young, G.M. (1982). Early Proterozoic climates and plate motions 728 inferred from major element chemistry of lutites. Nature, 299, 715-717. doi:10.1038/299715a0 729 730 Phedorin M. A., Goldberg E. L. (2005). Prediction of absolute concentrations of 731 elements from SR XRF scan measurements of natural wet sediments. Nuclear Instruments and 732 Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated 733 Equipment, 543 (1), 274-279. 734 Ronov, A.B., Migdisov, A.A. (1996). Quantitative Regularities of the Structure and 735 Composition of sedimentary sequences in the East European Platform and Russian Plate: Their Position in the Series of Ancient Platforms of the World. Lithology and Mineral Resources, 5, 736 737 445-467. Saarnisto, M., Saarinen, T. (2001). Deglaciation chronology of the Scandinavian Ice 738 739 Sheet from the Lake Onega Basin to the Salpausselkä End Moraines. Global and Planetary 740 Change, 31, 387-405. https://doi.org/10.1016/S0921-8181(01)00131-X 741 Solotchina E. P. (2009). Structural typomorphism of clay minerals of sedimentary 742 sections and weathering crusts. Novosibirsk: Akadem, publishing house "Geo". (In Russian) 743 Strakhovenko, V., Belkina, N., Subetto, D., Ovdina, E., Ludikova, A. (2023). Distribution of rare earth elements and yttrium in water, suspended matter and bottom 744 745 sediments in Lake Onego: Evidence of the watershed transformation in the Late Pleistocene. 746 Quaternary International, 644-645, 120-133. https://doi.org/10.1016/j.quaint.2021.07.011 Subetto, D., Rybalko, A., Strakhovenko, V., Tokarev M., Potakhin M., Aleshin M., 747 Belvaev P., Dubois N., Kuznetzov V., Korost D., Loktev A., Shalaeva N., Kiskina A., 748 749 Kostromina N., Kublitskiy, Y., Orlov, A. (2020). Structure of Late Pleistocene and Holocene 750 Sediments in the Petrozavodsk Bay, Lake Onego (NW Russia). Minerals, 10(11), 964. 751 https://doi.org/10.3390/min10110964 Subetto D. A., N. A. Belkina, V. D. Strakhovenko, A. E. Rybalko, N. V. Kulik, ed. 752 (2022). Paleolimnology of Lake Onega: from a glacial lake to modern conditions. 753 754 Petrozavodsk: Federal Research Center "Karelian Scientific Center of the Russian Academy of 755 Sciences", Institute of Water Problems of the North KarSC RAS. (In Russian) 756 Tiallingii, R., U. Ro'hl, M. Ko'lling, and T. Bickert (2007). Influence of the water 757 content on X-ray fluorescence core-scanningmeasurements in soft marine sediments. 758 Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 8, Q02004, 1-12. doi:10.1029/2006GC001393.1. 759 Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2000). Fundamentals of lithochemistry. St. Petersburg, 760 Nauka. (In Russian) 761 Zobkov, M., Potakhin, M., Subetto, D., Tarasov, A. (2019). Reconstructing Lake Onego 762 evolution during and after the Late Weichselian glaciation with special reference to water 763 volume and area estimations. Journal of Paleolimnology, 62, 53-71. 764 https://doi.org/10.1007/s10933-019-00075-3

- Wennrich V., Francke A., Dehnert A., Juschus O., Leipe T., Vogt C., Brigham-Grette J.,
 Minyuk P.S., Melles M., El'gygytgyn Science Party. (2013). Modern sedimentation patterns in
 Lake El'gygytgyn, NE Russia, derived from surface sediment and inlet streams samples. *Clim. Past*, 9, 135-148. doi: 10.5194/cp-9-135-2013
- 770
- //0
- 771