

Holocene geochemical record of Lake Kasplya (Smolensk oblast, Russia) bottom sediments and its interpretation

Short communication

LIMNOLOGY
FRESHWATER
BIOLOGYAndreev R.A.^{1,2*}, Shasherina L.V.², Konstantinov E.A.², Manakova O.I.¹¹Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1, Moscow, 119234, Russia²Institute of Geography, Russian Academy of Sciences, Staromonetny per. 29, Moscow, 119017, Russia

ABSTRACT. This research focuses on the reconstruction of Lake Kasplya (Smolensk oblast) history in Holocene based on the interpretation of the bulk inorganic and organic geochemistry records. We derived bulk inorganic geochemistry for the lake bottom sediment record using X-ray fluorescence and conducted a principal component analysis (PCA) using geochemistry and lithogenic data. Based on PCA, we obtained a three-component model, which describes 73% of the variance. Each component represents a factor that contributes to the geochemical and lithogenic records: lithogenic, chemically altered matter, and organic matter inputs to the lake.

Keywords: palaeolimnology, X-ray fluorescence (XRF), principal component analysis (PCA), lake sediments

For citation: Andreev R.A., Shasherina L.V., Konstantinov E.A., Manakova O.I. Holocene geochemical record of Lake Kasplya (Smolensk oblast, Russia) bottom sediments and its interpretation // Limnology and Freshwater Biology. 2024. - № 4. - P. 251-255. DOI: 10.31951/2658-3518-2024-A-4-251

1. Introduction

For reconstructing the sediment history of lakes, bulk inorganic and organic geochemistry are important palaeolimnological proxies. Located in the Valdai (Late Pleistocene) glacier marginal zone, at the intersection of the Dnieper and Zapadnaya Dvina river basins, Lake Kasplya is an open-basin lake 35 km northwest of Smolensk, Western Russia (Smolensk-Moscow uplands). Especially in relation to the Dnieper basin, the basin history of the lake is not well understood. Further regional palaeogeographic studies could benefit from the reconstruction of Kasplya's palaeohydrological features using geochemistry data. Our research aims to investigate and to make a reconstruction of factors that regulated geochemical record of the sediments in Kasplya Lake during its Holocene history.

2. Materials and methods

Our keysite is Lake Kasplya, with 3.45 km² of surface area, 585 km² of basin area, and a maximum water depth of 3.2 m. The lake basin is open, with the Kasplya river as an outflow and one inflow river, the Klyots. The majority of the sediments in the basin are sands and glacial tills from the Late Pleistocene, which are arranged in outwash plains and moraine hills, respectively.

*Corresponding author.

E-mail address: dorionio40@gmail.com (R.A. Andreev)

Received: June 08, 2024; **Accepted:** June 28, 2024;

Available online: August 26, 2024

Lake bottom sediment core (Kas-17, 17.3 m) was obtained during February 2022 using a modified Livingstone piston corer. The deepest southwest section of the lake is where the core site is situated. Cores were sampled and analyzed in the Institute of Geography RAS Environmental Palaeoarchives Laboratory with a 0.1 m sample resolution.

The core was dated using radiocarbon accelerated mass spectrometry techniques (10 dates, below 9,5 m of core) and liquid scintillation (LSC, 6 dates, down to 9,5 m). AMS radiocarbon dating were conducted in Center of Common Use "Laboratory of Radiocarbon Dating and Electronic Microscopy" of the Institute of Geography RAS (Moscow). LSC radiocarbon dating were made in Laboratory of Geomorphological and Palaeogeography of Polar Countries and World Ocean Institute of Earth Sciences, Saint-Petersburg State University. Using the rbacon (Blaauw and Christen, 2011) R package, a Bayesian approach was used to calculate the sediment chronology for a thickness of 0.1 m.

Bulk inorganic geochemistry analysis (36 inorganic elements) was elaborated with Spectroscan MAKS-GVM by the standard soil sample procedure (GOST 33850-2016). Organic matter concentration: total organic carbon (TOC), total nitrogen and phosphorus were obtained with dry combustion technique with CHNS-analyzer Vario Isotope Cube (Elementar) in Center of Common Use "Laboratory of Radiocarbon

© Author(s) 2024. This work is distributed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License.



Dating and Electronic Microscopy” of the Institute of Geography RAS.

To prepare XRF data for statistical analysis, we center-log transformed (clr) element intensities by formula (given in Weltje et al., 2015). Next, we used variable scaling principal component analysis (PCA) to interpret the lake geochemistry record. As variables for PCA, we used 36 variables, including 22 clr-transformed inorganic and organic elements (the last includes total organic carbon (TOC) and N) and one geochemical ratio (TOC/N). Other variables are additional lithological information from (Shasherina et al., 2023), which included nine classes of grain size concentrations, from clay to coarse sand, by reference), and magnetic susceptibility (MS). Consequently, we derived a three-component model, each component of which represents a factor contributing to the sediment geochemical assemblages, which accounts for 73.0% of variable variances. Using the factoextra (Kassambara and Mundt, 2020) and missMDA (Josse and Husson, 2016) packages, all computations and statistical methods are implemented in R (R Core Team, 2024).

3. Results and discussion

Three main factors that significantly influence the distribution of lithological and geochemical features in Kasplya Lake during whole Holocene are the findings of the XRF inorganic geochemistry analysis and its subsequent PCA.

The majority of the model’s described variance (43.7 out of 73%) is described by the first one (PC1). Element loadings in PC1 that are highest include Fe, Co, Sr, Si, and Al. PC1 is associated with silt grain size classes. Generally, the elements mentioned are related to lithogenic material. For instance, the loadings of Ti and Al, which are regarded as “conservative,” are regulated by the addition of lithogenic matter (Bertrand et al., 2024). In the case of Lake Kasplya, this matter inflows with silt-sized grains. The most significant influence on the geochemical assemblage comes from these “lithogenic” processes that control the distribution of the most elements. Consequently, PC1 would be referred to as the “lithogenic” factor.

The second one is PC2, which describes 13.4% of the variable variance. Cu and Pb have the largest PC2 factor loadings among the variables; Si also has a high PC2 loading. Additionally, the largest PC2 loadings are found in medium silt, sandy grain classes, and MS. Higher MS values with Cu and Pb loadings typically indicate a higher level of pedogenic matter input (Bertrand et al., 2024). But rise of sediment MS also may mean a pyrite chemical process occurring in the lake’s body. As a result, PC2 indicates how much chemically altered matter enters the sediment (endo- or exogenic). It is necessary to investigate the causes of these inputs that significantly contribute to the lithogenic and elemental distribution features in the Kasplya core.

PC3, the final one, explains 12.0% of the variance in the variable. The highest PC3 factor loadings are found in the proportion of silt-sized grains and

the TOC concentration. Possibly, PC3 represents the organic matter accumulation on the lake or organic matter inflow from the basin. More research is needed to determine the boundaries between exo- and endogenic sources of organic matter.

4. Conclusions

The reconstruction of processes that control the distribution of organic and inorganic matter in lake systems is made possible by the application of XRF and organic geochemistry in palaeolimnological research. Three factors were identified for Kasplya Lake based on our interpretation of the lake geochemistry record: lithogenic, chemically altered matter input, and organic matter loadings. In order to precisely determine the geochemical and biological processes occurring within the lake, more research is necessary on the recorded data.

Acknowledgements

This study was supported by the Russian Science Foundation project №.23-77-10063.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- Shasherina L.V., Konstantinov E.A., Zakharov A.L. et al. 2023. Sedimentation history in lakes of Dnieper-Dvina interfluvium in the Lateglacial and Holocene (on example of lakes Kuprinskoe and Kasplya). In: Periglacial Vostochno-Evropetskoi ravniny. Materialy Vserossiyskoi nauchnoi konferentsii, pp. 221. (In Russian)
- Bertrand S., Tjallingii R., Kylander M.E. et al. 2024. Inorganic Geochemistry of Lake Sediments: A Review of Analytical Techniques and Guidelines for Data Interpretation. *Earth-Science Reviews* 249: 104639. DOI: [10.1016/j.earscirev.2023.104639](https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2023.104639)
- Blaauw M., Christen J. A. 2011. Flexible paleoclimate age-depth models using an autoregressive gamma process. *Bayesian Analysis* 6 (3): 457-474. DOI: [10.1214/ba/1339616472](https://doi.org/10.1214/ba/1339616472)
- Josse J., Husson F. 2016. missMDA: A Package for Handling Missing Values in Multivariate Data Analysis. *Journal of Statistical Software* 1 (70): 1-31. DOI: [10.18637/jss.v070.i01](https://doi.org/10.18637/jss.v070.i01)
- Kassambara A., Mundt F. 2020. factoextra: Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses. R package version 1.0.7.
- R Core Team. 2024. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.
- Weltje G.J., Bloemsmas M.R., Tjallingii R. et al. 2015. Prediction of geochemical composition from XRF core scanner data: a new multivariate approach including automatic selection of calibration samples and quantification of uncertainties. In: Croudace I.W., Rothwell R.G. (Ed.), *Micro-XRF Studies of Sediment Cores: Applications of a Non-destructive Tool for the Environmental Sciences*. Dordrecht, pp. 507–534.

Геохимическая летопись донных отложений озера Каспля (Смоленская область) и её интерпретация для голоцена

Краткое сообщение

LIMNOLOGY
FRESHWATER
BIOLOGYАндреев Р.А.^{1,2*}, Шашерина Л.В.², Константинов Е.А.², Манакова О.И.¹¹МГУ имени М.В. Ломоносова, мкр. Ленинские горы, 1, Москва, 119234, Россия²Институт географии РАН, Старомонетный пер. 29, Москва, 119017, Россия

АННОТАЦИЯ. Данная работа направлена на реконструкцию истории озера Каспля (Смоленская область) в голоцене на основе геохимической летописи. Для разреза был проведён элементный анализ рентгенфлуоресцентным методом, затем полученные значения вместе с литологическими данными для разреза использовались для метода главных компонент (МГК). На его основе получена трёхкомпонентная модель, описывающая 73% дисперсии. Каждая компонента отражает фактор, определяющий геохимические и литологические особенности озёрных отложений, накопившихся в течение голоцена: «литогенный», привнос в осадок, преобразованного хемогенными процессами и привнос в озеро органики.

Ключевые слова: палеолимнология, рентгенфлуоресцентный анализ (РФА), метод главных компонент (МГК), озёрные отложения

Для цитирования: Андреев Р.А., Шашерина Л.В., Константинов Е.А., Манакова О.И. Геохимическая летопись донных отложений озера Каспля (Смоленская область) и её интерпретация для голоцена // Limnology and Freshwater Biology. 2024. - № 4. - С. 251-255. DOI: 10.31951/2658-3518-2024-A-4-251

1. Введение

Элементный анализ содержания неорганического и органического веществ в озёрных отложениях – важные источники палеолимнологических данных, позволяющий реконструировать историю осадконакопления в озёрах. Озеро Каспля расположено в краевой зоне валдайского (позднеплейстоценового) оледенения, на границе бассейнов Днепра и Западной Двины, в 35 км от г. Смоленска (Смоленско-Московская возвышенность). История развития бассейна данного озера, в частности его связи с бассейном Днепра в прошлом, остаются до конца неизученными. Геохимические данные, позволяющие реконструировать палеогидрологические условия озёрных бассейнов, смогут прояснить историю развития региона в целом. Цель данного исследования – реконструировать факторы, определяющие геохимический состав донных отложений озера Каспля.

2. Материалы и методы

Ключевой участок данного исследования – озеро Каспля с площадью зеркала и бассейна 3,45

и 585 км² соответственно. Максимальная глубина озера – 3,2 м, озеро проточное, из него берёт своё начало р. Каспля и впадает р. Клёц. Территория бассейна сложена песками и моренными валунными суглинками, слагающими соответственно водноледниковые и моренные холмистые равнины.

Колонка донных отложений озера (Kas-17) получена в ходе полевых работ в феврале 2022 года с помощью модифицированного бура Ливингстона. Точка отбора расположена в наиболее глубокой юго-западной части озера. Керны были разрезаны и проанализированы с разрешением 0,1 м в Лаборатории палеоархивов природной среды ИГ РАН.

Разрез был датирован радиоуглеродным методом: 10 дат с помощью ускорительной масс-спектрометрии (глубже 9,5 м) и с помощью жидкостной сцинтилляции (6 дат, до 9,5 м). Датирование разреза Kas-17 проведено методом ускорительной масс-спектрометрии (AMS) выполнено в лаборатории ЦКП «Лаборатория радиоуглеродного датирования и электронной микроскопии» ИГ РАН. Датирование сцинтилляционным методом, в свою очередь, выполнено в лаборатории геоморфологических и палеогеографических

*Автор для переписки.

Адрес e-mail: dorionio40@gmail.com (Р.А. Андреев)

Поступила: 08 июня 2024; Принята: 28 июня 2024;

Опубликована online: 26 августа 2024

© Автор(ы) 2024. Эта работа распространяется под международной лицензией Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0.



исследований полярных регионов и Мирового океана Института Наук о земле СПбГУ. Возрастная модель накопления отложений с разрешением 0,1 м построена методом байесовского моделирования с использованием пакета для R rbacon (Blaauw and Christen, 2011).

Элементный анализ неорганического вещества (36 элементов) проведён на рентгенфлуоресцентном анализаторе Спектроскан МАКС-GVM с использованием стандартной методики для образцов почв (ГОСТ 33850-2016) Содержание органического вещества - общий органический углерод (ТОС), общий азот и фосфор - получены с помощью метода сухого сжигания на CHNS-анализаторе Vario Isotope Cube (Elementar) в ЦКП Лаборатория радиоуглеродного датирования и электронной микроскопии» ИГ РАН.

Для статистического анализа результаты РФА были логарифмически преобразованы с помощью формулы, данной в Weltje et al., 2015. Затем был проведён анализ методом главных компонент (МГК) с масштабированием переменных. В качестве переменных для МГК (всего 36) использованы 22 преобразованных органогенных (ТОС и азот) и неорганических элементов, а также один геохимический коэффициент (C/N). Остальные переменные – дополнительные литологические данные по разрезу, включавшие в себя концентрацию 9 классов гранулометрического состава отложений и магнитную восприимчивость (Шашерина и др., 2023). Таким образом, получена трёхкомпонентная модель (объяснено 73,0% дисперсии), где каждая компонента описывает факторы, определяющие совместное распределение групп переменных. Все расчёты проведены в программной среде R (R Core Team, 2024), с использованием пакетов factextra (Kassambara and Mundt, 2020) и missMDA (Josse and Husson, 2016) для заполнения отсутствующих значений.

3. Результаты и обсуждение

Обобщенное строение опорной колонки Kas-17: 17,4 – 15 м – минерагенные слоистые илы с резкой верхней границей; 15-9,6 м – хемогенно-органогенные ритмиты, плавно сменяющиеся органо-минеральным илом (9,6-7,3 м) и гиттией (7,3-0 м). По результатам рентгенфлуоресцентного анализа разреза Kas-17 и дальнейшей статистической обработки его данных, совмещённых с литологическими данными выявлено три ведущих фактора, действовавших на литологический и геохимический состав отложений в течение голоцена.

Наибольшая доля объяснённой дисперсии принадлежит первой главной компоненте (43,7 из 73,0%). Наибольшую факторную нагрузку имеют такие элементы, как Fe, Co, Sr, Si и Al. Первая компонента также связана с алевритистой фракцией минеральных частиц. В целом, перечисленные элементы связаны с поступлением обломочного вещества в озеро. Например, концентрации Al и Ti связываются с привносом такого вещества и

рассматриваются как «консервативные» элементы (Bertrand et al., 2024). В случае озера Каспия, данный материал поступает с алевритистыми частицами. Данный процесс имеет наибольшее влияние на элементный состав отложений озера. Таким образом, первая компонента описывает условный «литогенный» фактор развития озера.

Вторая компонента описывает 13,4% дисперсии. Cu и Pb имеют наибольшую факторную нагрузку среди элементов для второй компоненты, также высокое её значение имеет Si, часть которого имеет, очевидно, неорганическое происхождение. Вдобавок, наибольшую факторную нагрузку имеют магнитная восприимчивость и фракции песков и среднего алеврита. Повышенные значения магнитной восприимчивости и накопление Cu и Pb могут свидетельствовать об усилении интенсивности поступления почвенного вещества в озеро с водосбора (Bertrand et al., 2024). Также известно, что в озере могут происходить хемогенные процессы образования пирита, и его накопление может индцироваться повышением магнитной восприимчивости. Следовательно, вторая компонента может индцировать как данный процесс, так и хемогенные процессы в озере. Определение полных причин совместного накопления данных компонент озёрного осадка в течение голоцена требует дальнейшего исследования.

Последняя компонента, третья, объясняет 12,0% дисперсии. Высокие значения факторной нагрузки имеют ТОС и фракции мелкого алеврита. Вероятно, третья компонента отражает аккумуляцию органогенного вещества в озере, или его поступление с озёрного бассейна. Определение источников поступления будет рассмотрено в дальнейших исследованиях.

4. Выводы

Определение процессов, влияющих на распределение органического и неорганического вещества в озёрных системах возможно с применением РФА и методов анализа концентрации органического вещества в палеолимнологических исследованиях. Выявлено три фактора, определявших состав озёрных отложений озера Каспия на протяжении голоцена: «литогенный», привнос почвенного вещества или хемогенные процессы в озере, а также фактор поступления органического материала. В целях определения конкретных геохимических и биологических процессов на озере необходимы дальнейшие исследования.

Благодарности

Исследование поддержано Российским научным фондом, проект № 23-77-10063.

Конфликт интересов

Авторы заявляют отсутствие конфликта интересов.

Список литературы

Шашерина Л.В., Константинов Е.А., Захаров А.Л. и др. 2023. История осадконакопления в озёрах Днепровско-Двинского междуречья в позднеледниковье и голоцене (на примере оз. Купринское и Каспля). Перигляциал Восточно-Европейской равнины и Западной Сибири. В: Материалы Всероссийской научной конференции, С. 221.

Bertrand S., Tjallingii R., Kylander M.E. et al. 2024. Inorganic Geochemistry of Lake Sediments: A Review of Analytical Techniques and Guidelines for Data Interpretation. *Earth-Science Reviews* 249: 104639. DOI: [10.1016/j.earscirev.2023.104639](https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2023.104639)

Blaauw M., Christen J. A. 2011. Flexible paleoclimate age-depth models using an autoregressive gamma process. *Bayesian Analysis* 6 (3): 457-474. DOI: [10.1214/ba/1339616472](https://doi.org/10.1214/ba/1339616472)

Josse J., Husson F. 2016. missMDA: A Package for Handling Missing Values in Multivariate Data Analysis.

Journal of Statistical Software 1 (70): 1-31. DOI: [10.18637/jss.v070.i01](https://doi.org/10.18637/jss.v070.i01)

Kassambara A., Mundt F. 2020. factoextra: Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses. R package version 1.0.7.

R Core Team. 2024. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.

Weltje G.J., Bloemsmas M.R., Tjallingii R. et al. 2015. Prediction of geochemical composition from XRF core scanner data: a new multivariate approach including automatic selection of calibration samples and quantification of uncertainties. In: Croudace I.W., Rothwell R.G. (Ed.), *Micro-XRF Studies of Sediment Cores: Applications of a Non-destructive Tool for the Environmental Sciences*. Dordrecht, pp. 507–534.