— ЛЕДНИКИ И ЛЕДНИКОВЫЕ ПОКРОВЫ ——

УДК 551.89

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НЕГЛУБОКОГО ЛЕДЯНОГО КЕРНА ВУЛКАНА УШКОВСКИЙ

© 2024 г. М. А. Воробьев^{1,*}, С. С. Кутузов², М. М. Виноградова¹, А. Г. Хайрединова¹, Ю. Н. Чижова^{1,3}, В. Н. Михаленко¹

¹Институт географии РАН, Москва, Россия ²Школа наук о Земле, Университет штата Огайо, Колумбус, США; ³Институт геологии рудных месторождений, петрологии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, Москва, Россия *e-mail: m.vorobyev@igras.ru

> Поступила 24.07.2024 г. После доработки 17.09.2024 г. Принята к печати 07.10.2024 г.

Камчатка — это второй по размеру в России район оледенения, который подходит для палеореконструкции по ледяным кернам. Различные факторы (вулканическая активность, низкая антропогенная нагрузка и т.д.) формируют уникальную, но в тоже время сложную для интерпретации химическую запись в местных ледниках. В работе определены основные источники химических маркеров и оценено влияние сезонного таяния на их миграцию.

Ключевые слова: Камчатка, химический состав льда, стратиграфия ледников, палеореконструкции

DOI: 10.31857/S2076673424040069, EDN: HTLPKI

введение

Ледяные керны — прекрасные палеоархивы, в которых содержится информация о климате и химическом составе атмосферы прошлого (Legrand, Wolff, 2022). Керны, полученные из горных ледников неполярных районов, как правило, содержат информацию регионального масштаба с годовым, и даже сезонным, разрешением (Schwikowski et al., 1999; Olivier et al., 2006; Mikhalenko et al., 2015; Tsushima et al., 2015).

Одним из районов горного оледенения в России, который подходит для палеореконструкции по ледниковым кернам, является Камчатка. На местных ледниках уже были осуществлены две программы глубокого бурения с отбором керна (Shiraiwa et al., 1999, Matoba et al., 2007). Особенность этого региона с точки зрения реконструкции химического состава атмосферы заключается в удаленности от промышленных центров и отсутствие крупных населенных пунктов, что, как следствие, приводит к значительному снижению антропогенного вклада при формировании снежно-фирновой толщи. Другими факторами, определяющими химию атмосферы на полуострове, являются прежде всего высокая вулканическая активность, а также распространенный лесной покров (~97.52% от общей площади края (Примак, 2021),

соседство с регионами, подверженными крупным лесным пожарам (Kharuk et al., 2021), и наличие сезонного морского льда в прилегающих акваториях. Следовательно, можно ожидать, что существенный вклад в химический состав атмосферы региона будут вносить морские аэрозоли, выбросы лесных пожаров, вулканические извержения и продукты вегетации лесов.

Однако, несмотря на очевидный и достаточно ограниченный набор приоритетных источников, интерпретация палеоатмосферной информации, содержащейся в ледниках Камчатки, является нетривиальной задачей. В ледниковых палеозаписях этого региона наблюдаются нарушения первичного сигнала атмосферного осадков, обусловленные, прежде всего, таянием на поверхности ледников, процессами инфильтрации и метаморфизма (Shiraiwa et al., 1997; Matoba et al., 2011), которые усиливаются в результате вулканических извержений, роста радиационного баланса, который в период 2010-2020 гг. был на 25% выше, чем в конце прошлого века (Korneva et al., 2024). Вероятно, именно по этой причине, работ, посвященных реконструкции химического состава атмосферы по ледниковым кернам Камчатки, на сегодняшний день не так много, и они практически не затрагивают содержание растворимых неорганических примесей во льду (Kawamura et al., 2012; Sato et al., 2013; Fu et al., 2016).

В рамках данного исследования мы впервые для кернов Камчатки публикуем данные о содержании основных неорганических ионов (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ и SO₄²⁻). По этим данным мы попытались распределить вклад различных источников в химическую запись ледяного керна, извлеченного из ледника в кратере вулкана Ушковский, и определить их основные химические маркеры. Также нами было оценено влияние таяния поверхности ледника на химическую запись в нем.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Вулкан Ушковский (сопка Плоская Дальняя) (56.074° с.ш. 160.467° в.д.) входит в Ключевскую группу вулканов, которая расположена в центральной части полуострова Камчатка, Россия (рис. 1). Это действующий стратовулкан высотой 3943 м над ур. моря. На его вершине находится кратер Горшкова ~750 м в диаметре и глубиной ~240 м, заполненный ледниковым льдом. Среднегодовая температура ледника на глубине 10 м составляет ~15.8 °C (Sato et al., 2013).

Осенью 2022 г. нами был получен короткий (13.85 м) ледяной керн в кратере вулкана Ушковский (3900 м над ур. моря) (см. рис. 1) с помощью электромеханического бура GeoTech без применения заливочных жидкостей.

После транспортировки керна в Москву в Институт географии РАН в холодной лаборатории (-20 °C) была изучена его стратиграфия, а также были измерены диаметр, длина и вес каждого сегмента керна для расчета плотности.

Образцы льда были подготовлены для анализа основных ионов, стабильных изотопов и нерастворимых частиц согласно методике, описанной ниже. С помощью ленточный пилы (DeWALT DW 876) весь керн был распилен поперёк на секции с шагом 5 см. После чего из каждой секции был отделен квадрант (рис. 2). Для исключения влияния загрязнения льда, которое могло произойти при бурении и транспортировке керна, фирновые образцы были очищены механически керамическим ножом, внешняя грань ледяных образцов была удалена с помощью ленточной пилы. Полученный ледяной параллелепипед трижды промывался деионизованной водой (18.2 МОм*см) и плавился при комнатной температуре в полипропиленовой банке с завинчивающейся крышкой в ламинарном шкафу. Все оборудование и посуда, использованное в пробоподготовке было предварительно промыто деионизованной водой (18.2 МОм*см).

Концентрация ионов натрия (Na⁺), аммония (NH₄⁺), калия (K⁺), магния (Mg²⁺), кальция (Ca²⁺), фторида (F⁻), хлорида (Cl⁻), нитрата (NO₃⁻),

ЛЁДИСНЕГ №4 2024

сульфата (SO₄²⁻) была определена в Институте географии РАН методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (Dionex Integrion HPIC), используя 100 мкл петлю. Для определения концентрации катионов использовалась аналитическая колонка CS12A с водным раствором метансульфоновой кислоты в качестве элюента. Для определения концентрации анионов использовалась аналитическая колонка AS11-HC с водным раствором КОН в качестве элюента с градиентным изменением концентрации (в первую минуту 1 мМ, к 20 минуте постепенный рост до 16 мМ, к 31 минуте постепенный рост до 48 мМ, затем снижение концентрации до 1 мМ). Анализ одного образца занимал 35 минут. В связи с нарушением работы хроматографа не были получены значения концентраций анионов (F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) для участка керна с 700 до 800 см, а также значения концентрации NH₄⁺ для участков с 633 до 800 см и с 1165 по 1240 см. Концентрация некоторых элементов (Na, Mg, Ca, K и S) в расплавленных образцах льда, пропущенных через мембранный фильтр из нитрата целлюлозы (диаметр пор – 0.2 мкм) для удаления взвешенных частиц, была также дополнительно определена методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на приборе iCAP-6500, Thermo Scientific в Аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН. Для определения содержания элементов методом АЭС-ИСП образцы объединялись по четыре штуки, таким образом среднее разрешение в данном случае составило 20 см. Измерение стабильных изотопов водорода (δD) и кислорода (δ^{18} O), выполнено с помощью анализатора Picarro 2130-і в Институте географии РАН (Chizhova et al., 2024).

В керне было обнаружено 6 хорошо выраженных прослоев тефры, состав которых был определен при помощи сканирующей электронной микроскопии на приборе Vega 3 Tescan в Институте вулканологии и сейсмологии ДВО РАН (Горбач и др., 2024).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Стратиграфия. Для каждой секции керна была определена плотность методом взвешивания с шагом 5 см и выполнено стратиграфическое описание (рис. 3).

На протяжении всех 13.85 метров в керне встречаются участки инфильтрационного льда (см. рис. 3). Снежная часть керна составила 13% от общей длины, фирновая – 31%, а инфильтрационный лед – 56%. В керне было обнаружено шесть видимых прослоев тефры на глубине 90–94 см, 349–354 см, 701–705 см, 762–777 см, 829–834 см, 926–933 см и было выделено три слоя



Рис. 1. Район исследования (a) и (δ), расположение бурового лагеря (e).

Место бурения обозначено на карте красной точкой, черные точки – вулканы, пеплы которых были обнаружены в ледяном керне. Фото (δ) вершинной части вулк. Ушковский с кратерами Горшкова и Герца – А. А. Абрамова, 19.09.2022

Fig. 1. Research area (a) and (δ), location of the drilling camp (θ).

The drilling site is marked on the map with a red dot, black dots represent volcanoes whose ashes were found in the ice core. Photo of the summit area of the Ushkovsky volcano with the Gorshkov and Gertz craters by A.A. Abramov, 19.09.2022

с рассеянными пепловыми частицами на глубине 338–400 см, 605–653 см и 800–910 см. Установлено, что основными источниками частиц тефры в керне являются вулканы Шивелуч, Безымянный, Ключевской и Кизимен (Горбач и др., 2024) (см. рис. 1).

Все слои, содержащие рассеянные пепловые частицы, перекрываются прослоями инфильтрационного льда. Также шесть плотных горизонтов тефры совпадают с ледяными участками керна, за исключением горизонтов на глубине 90–94 см и 701–705 см, частично перекрывающиеся с областями льда, залегающими ниже по керну. На часть керна с наибольшей концентрацией инфильтрационного льда (280–952 см, 84.2% льда) приходится больше всего прослоев тефры (6 из 7 самостоятельных пепловых горизонтов). Это может свидетельствовать об участии вулканических пеплов в образовании инфильтрационного льда в результате уменьшения альбедо поверхности ледника в период абляции, а также, возможно, за счет выпадения еще неостывших продуктов извержений на поверхность ледника, если извержения проходили в непосредственной близости, как в случае вулканов Безымянный (15 км от кратера до ледника) и Ключевской (менее 10 км от кратера до ледника).

Помимо ледяных слоев, совпадающих с пепловыми горизонтами, в керне присутствуют зоны инфильтрационного льда, не содержащие видимых слоев загрязнения. Наиболее протяженная из них находится на глубине от 1106 до 1226 см. Прослои инфильтрационного льда могли образоваться в результате сезонного таяния из-за положительного радиационного баланса в период абляции, что подтверждается уменьшением восходящей коротковолновой радиации и увеличением нисходящей длинноволновой радиации в период с 2003 по 2020 г. для Камчатского региона (Korneva, 2024).



Рис. 2. Схема распила керна.

Горизонтальная (a) и фронтальная (δ) проекции. Синим цветом обозначены линии распила, красным — анализируемая часть керна

Fig. 2. Core cutting scheme.

Horizontal (a) and frontal (δ) projections. The cutting lines are marked in blue, and the analyzed part of the core is marked in red

Датирование керна. Предварительное датирование ледяного керна было выполнено с использованием изотопных данных (δD и $\delta^{18}O$) с учетом реперных горизонтов вулканических пеплов

(Chizhova et al., 2024). Прослои тефры в ледяном керне присутствовали на разной глубине, три наиболее выраженных горизонта удалось соотнести с известными извержениями вулканов Камчатки на основании соответствия химического состава вулканических стекол выбросам конкретных вулканов. Пепельный горизонт на глубине 89—94 см, соответствует извержению вулкана Безымянный в октябре 2020 г. В горизонте на глубине 348—354 см обнаружены частицы, принадлежащие, вероятно, извержению вулкана Шивелуч в 2016 или 2017 гг. А в горизонте на глубине 761—777 см содержится пепел, характерный для начальной фазы извержения вулкана Кизимен в декабре 2010 (Горбач и др., 2024).

По изотопной записи в керне было выделено 16 годовых слоев (табл. 1). Однако в связи с нарушением изотопной записи, вызванной таянием значительной части фирновой области ледника, однозначно установить расположение межсезонного перехода не удалось. По этой причине в качестве границы года принималась середина летнего периода, на которую явно указывают положительные пики значений δ^{18} О, совпадающие с отрицательными значениями дейтериевого эксцесса (d-excess).



Рис. 3. Распределение плотности вдоль керна и фотографии трех фрагментов керна с различной долей инфильтрационного льда.

Голубые области соответствуют участкам инфильтрационного льда, желтые области — рассеянным пепловым горизонтам, серые области — концентрированным пепловым горизонтам, красные вертикальные линии показывают датировку (лето соответствующего года)

Fig. 3. Density distribution along the core and photos of three core segments with different proportions of infiltration ice. Blue areas correspond to sections of infiltration ice, yellow areas to dispersed ash horizons, gray areas to concentrated ash horizons, and red vertical lines indicate the dating (pointing to the summer of the respective year)

Сезонный сигнал в ионном составе керна ледника Ушковский подвергается трансформации сразу несколькими процессами. В первую очередь за счет вымывания и переотложения в нижележащих слоях фирна растворимых соединений. Инфильтрация талой воды может происходить как в связи с летним таянием верхней части ледниковой толщи, так и из-за таяния, вызванного выпадением на поверхность ледника продуктов вулканической активности. Существенное влияние на формирование гидрохимических характеристик льда оказывают различные крупные стохастические события, такие как: вулканические извержения на Камчатке, лесные пожары в Дальневосточном федеративном округе Российской Федерации, также вероятен нерегулярный принос минеральной пыли и других аэрозолей (в том числе антропогенного происхождения) из северо-восточной части Китайской Народной Республики и Монголии (Kawamura et al., 2012).

В связи с вышеперечисленными особенностями датирование льда на основании сезонной изменчивости каких-либо отдельных химических маркеров, так как это было сделано, например, для керна Западного плато Эльбруса (Mikhalenko et al., 2024), представляется затруднительным.

Таблица 1. Среднегодовые величины δ^{18} O, d-excess и ионов

Период осреднения	Глубина границы годового слоя, м	δ ¹⁸ Ο	d-excess	
2006\07	13.50	-21.83	14.86	
2007\08	12.85	-21.89	14.12	
2008\09	11.20	-21.31	15.01	
2009\10	9.55	-20.90	13.51	
2010\11	8.38	-20.29	12.96	
2011\12	7.51	-20.58	15.83	
2012\13	6.85	-21.76	14.31	
2013\14	6.28	-20.39	13.68	
2014\15	5.84	-19.45	13.14	
2015\16	5.24	-19.12	13.83	
2016\17	4.65	-18.51	12.97	
2017\18	4.10	-18.94	11.93	
2018\19	3.54	-19.38	11.96	
2019\20	2.85	-20.54	12.70	
2020\21	1.00	-18.09	11.58	
2021\22	0.55	-20.30	16.49	

Решением обозначенной выше проблемы могло бы стать отделение вклада стохастических событий от фоновых значений концентрации ионов за счет статистической оценки этого вклала. Олнако, исходя из сделанных ранее оценок среднегодовой аккумуляции (Murav'ev et al., 2007; Sato et al., 2013), которая составляет 0.57 м в. экв., ожидаемый временной охват палеоклиматических данных для короткого керна (10.66 м в. экв.) недостаточен. Тем не менее, для некоторых соединений выявлены периодические колебания концентрации, совпадающие по периодичности с сезонным сигналом, выделенным по изотопному составу. В частности, для NH_4^+ и для NO_3^- пики концентраций в большинстве случаев совпадают, либо располагаются, в непосредственной близости к границе середины летнего сезона. выделенной по изотопному составу (рис. 4). Что подтверждает правильность предварительного датирования.

Химический состав. Для полученных профилей концентрации основных неорганических ионов (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) выявить однозначную сезонную или межгодовую изменчивость по всей длине керна за исключением NH₄⁺ и NO₃⁻ не удалось (см. рис 4). Вероятно, хи-мическая запись керна нарушена большим количеством различных стохастических событий, которые характерны для исследуемого региона.

Однако, корреляционная матрица концентраций основных неорганических ионов (рис. 5, δ) и дендрограмма (рис. 5, a), построенная в результате кластерного анализа методом Уорда свидетельствуют о наличии явной связи между определенными химическими маркерами.

Основные ионы формируют, как минимум, три группы, связанные преобладающими источниками их поступления. В первую группу входят морские аэрозоли Cl⁻, Na⁺ и K⁺. Вторая группа состоит из продуктов горения биомассы и сжигания топлива, включающая NH_4^+ и NO_3^- . Третья группа — это продукты вулканической активности, в которую, прежде всего, входят SO_4^{2-} и F⁻ (поступающие на ледник преимущественно в форме минеральных кислот H_2SO_4 и HF), а также Ca²⁺ и Mg²⁺ (поступающие на ледник с вулканическим пеплом преимущественно в форме оксидов CaO и MgO). Для последних двух химических маркеров вторым важным источником является частицы минеральной пыли.

Для концентрационных профилей ионов одной группы характерны схожие тенденции. В области наибольшего содержания тефры и инфильтрационного льда (от 720 до 965 см) вулканические ионы обнаруживаются в концентрациях значительно превышающие средние значения (SO_4^{2-} 1234 ppb, F^- 169 ppb, Ca^{2+} 2087 ppb, Mg^{2+} 431 ppb, табл. 2). В этой же части керна они достигают своих



Рис. 4. Распределение концентраций всех ионов (ppb) и значений δ^{18} О в ледяном керне (синяя линия).

Голубые области соответствуют участкам инфильтрационного льда, желтые области – рассеянным пепловым горизонтам, серые области – концентрированным пепловым горизонтам, красные линии показывают датировку (лето соответствующего года). Значения концентрации (ppb) ионов и элементов Na, K, S (значения пересчитаны для SO_4^{2-}), Ca и Mg, полученные, соответственно, методом ионной хроматографии (синяя линия) и АЭС-ИСП (оранжевая линия). Для Na⁺ масштаб был увеличен (обрезан пик 3433 ppb на 7.05 м).

Fig. 4. Distribution of all ions and $\delta^{\scriptscriptstyle 18}O$ values in the ice core.

Concentration values (ppb) of ions and elements Na, K, S (values recalculated for SO_4^{2-}), Ca, and Mg, obtained using ion chromatography (blue line) and ICP-AES (orange line), respectively. For Na⁺, the scale was increased (the peak of 3433 ppb at 7.05 m was truncated). Blue areas correspond to sections of infiltration ice, yellow areas to dispersed ash horizons, gray areas to concentrated ash horizons, and red lines indicate the dating (pointing to the summer of the respective year).

максимальных концентраций. Схожим образом в этом диапазоне глубин ведут себя концентрации Cl⁻, поскольку хлорид также в больших количествах поступает на ледник в форме минеральной кислоты (HCl) вместе с другими продуктами вулканических извержений. Высокие средние концентрации ионов F⁻ (36 ppb) и SO₄²⁻ (870 ppb) также отмечены в зоне инфильтрационного льда, в которой отсутствуют визуально различимые прослои пепла (1076–1236 см). Максимальные концентрации этих ионов приурочены к границе перехода инфильтрационного льда в фирн. На этой же глубине наблюдаются пики концентраций Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ и Cl⁻. Пики концентраций всех вулканических ионов, кроме того, обнаруживаются на глубинах 505, 559, 1330, 1355 и 1385 см. При этом для ионов Ca²⁺ и Mg²⁺ на глубинах 368, 396 и 484, 1005 и 1120 см выявлены самостоятельные сигналы, которые отсутствуют в трендах F⁻ и SO₄²⁻, но дублируются для Na⁺, K⁺ и Cl⁻, что может являться маркером минеральной пыли или морских аэрозолей.

В профилях концентрации морских ионов (Na⁺ и Cl⁻) большинство пиков совпадают с границами летних слоев, выделенными по изотопному составу кислорода. В то же время на глубине 138, 189, 1090 см присутствуют дополнительные пики, относящиеся к зимнему периоду, которые могут быть связаны с колебанием площади покрытия морского льда в Охотском море и у северного океанического побережья Камчатки. Кроме того, обнаружены три



Рис. 5. Дендрограмма (*a*) и корреляционная матрица (*б*) для полной химической записи и при исключенном участке с 760 см до 955 см – (*в*) и (*г*) соответственно.

Fig. 5. Dendrogram (a) and correlation matrix (δ) for the complete chemical record, and with the section from 760 cm to 955 cm excluded – (e) and (z), respectively.

пика на глубине 833, 955 и 1235 см, совпадающие с сигналами вулканических ионов. Концентрационная запись K^+ повторяет пик на глубине 833 см, а также обладает выраженными сигналами на глубине 194, 359, 396 и 455 см, которые с разной интенсивностью присутствуют в записях разных ионов, однако наиболее отчетливо выделяются для Na⁺ и Cl⁻. Пик на глубине 396 см также выражен в профилях концентрации Ca²⁺, Mg²⁺.

В профилях содержания NH_4^+ и NO_3^- обнаруживается большое количество уникальных совпадающих пиков. В то же время, у NO_3^- обнаружены пики концентрации на глубине 304 и 473 см, которые не отражены в записи NH_4^+ . В общем, тренды этих ионов характеризуются отсутствием явных следов влияния вымывания и наличием вдоль всей длины керна периодичности в изменении

концентрации, которая может быть связана с сезонной изменчивостью активности источников.

Для дополнительной верификации полученных данных концентрационные записи ионов (SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+), полученные методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), сравнивались с результатами анализа соответствующих элементов (S, Ca, Mg, K, Na) методом АЭС-ИСП. Вследствие разного разрешения измерений (5 см для ВЭЖХ и 20 см для АЭС-ИСП) пиковые значения АЭС-ИСП в несколько раз ниже. При этом в целом результаты демонстрируют хорошую сходимость.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оценка влияния инфильтрации талой воды. В ледяном керне, который соответствует фирновой

	Na ⁺	NH4 ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO4 ²⁻
	Среднее (ррb)								
Зона І	233.3	49.3	92.2	37.0	206.6	12.3	385.7	136.7	455.6
Зона II	207.3	38.7	74.6	46.0	264.7	29.3	409.8	124.4	763.6
Общее	218.6	43.3	82.2	42.1	239.4	21.4	398.9	129.9	624.3
	Медиана (ppb)								
Зона І	167.5	32.7	73.8	22.8	167.1	4.3	293.2	115.2	353.3
Зона II	133.9	29.4	43.8	28.6	152.6	20.1	307.5	82.7	374.0
Общее	152.5	31.5	56.5	25.9	156.0	13.2	299.4	105.5	420.8
	Максимум (ppb)								
Зона І	3433.1	311.8	404.1	213.7	636.0	88.6	1691.6	558.4	2040.2
Зона II	1759.0	171.3	813.3	431.3	2086.8	168.9	1800.5	754.6	5264.3
Общее	3433.1	311.8	813.3	431.3	2086.8	168.9	1800.5	803.5	5264.3
ПО*	6	3	2	2	5	1	14	6	10

Таблица 2. Средние, медианные и максимальные концентрации ионов (ppb) для всего керна (общее), для снежно-фирновой части (Зона I) и для инфильтрационного льда (Зона II)

*ПО – предел обнаружения (ppb).

зоне ледника, значительную долю (56%) занимает инфильтрационный лед, образовавшийся при проникании и последующем замерзании в фирновой толще жидкой воды. Следовательно, можно предположить нарушение химической записи в результате миграции соединений под действием жидкой воды в более глубокие слои льда.

Для того чтобы оценить вымывание химических соединений из слоев их изначального отложения, мы воспользовались методикой, применявшейся для керна вулкана Ичинский (Matoba et al., 2011), согласно которой мы разделили керн на снежно-фирновую зону (I) и зону инфильтрационного льда (II), в рамках которых рассчитали средние значения концентраций и коэффициенты корреляции для ионов, отличающихся источниками происхождения, и сравнили их (см. табл. 2). Поскольку для большинства ионов средние значения для обеих зон сопоставимы, мы предполагаем, что значительной миграции химических маркеров в результате вымывания из одной зоны в другую не происходит. Исключением являются F^- и SO_4^{2-} , для которых средняя концентрация в зоне II существенно больше (в 2.4 и 1.7 раз, соответственно). Но такое распределение, скорее всего, связано с тем. что эти два иона переносятся преимушественно с продуктами вулканических извержений, выпадение которых на ледник способствует таянию и, соответственно, образованию зон инфильтрационного льда. В то же время вторая пара вулканических ионов (Mg²⁺ и Ca²⁺) демонстрирует слабый рост средних значений при переходе из зоны I в зону II, что, скорее всего, связано со значительным

вкладом в общую концентрацию другого источника этих ионов (предположительно минеральной пыли).

В табл. 3 представлены коэффициенты корреляции между NO₃⁻ и остальными ионами отдельно для зоны I и зоны II. Основными источниками NO₃⁻ является сжигание топлива и горение биомассы, для других ионов основные источники указаны в см. табл. 3. Поскольку все ионы имеют разные основные источники (за исключением пары NH_4^+/NO_3^-), коэффициенты корреляции между ними должны быть небольшими, если вымывание отсутствует или незначительно. Значимой корреляцией обладает только пара NH_4^+/NO_3^- в зоне I, а в зоне II она резко падает. При этом при переходе от зоны I к зоне II наблюдается рост корреляции NO_3^- с F⁻, а с SO_4^{2-} она остается значимой в отличие от других ионов. Это указывает на сохранение сезонного и межгодового сигнала NH_4^+ и $NO_3^$ в зоне I и его нарушение в зоне II, которое может быть вызвано выпадением на поверхности ледника продуктов извержения вулканов и последующим таянием верхних слоев льда.

Таким образом, различия в соотношении ионов и в средних значениях концентраций в снежно-фирновой зоне и в зоне инфильтрационного льда свидетельствуют об отсутствии вымывания химических маркеров из первой зоны и о нарушении химической записи в результате вымывания во второй. При таянии весь слой фирна, подвергшийся воздействию жидкой воды, замерзает, образуя область инфильтрационного льда, в рамках которой происходит миграция ионов. При этом

	Зона І	Зона II	Основной источник
NH4 ⁺	0.78	0.35	Вегетация лесов и лесные пожары
SO4 ²⁻	0.48	0.45	Вулканическая активность
Ca ²⁺	0.46	0.29	Вулканическая активность и минеральная пыль
K ⁺	0.36	0.18	Морские аэрозоли
Cl ⁻	0.33	0.21	Морские аэрозоли
Mg ²⁺	0.32	0.37	Вулканическая активность и минеральная пыль
Na ⁺	0.14	0.30	Морские аэрозоли
F ⁻	0.14	0.39	Вулканическая активность

Таблица 3. Коэффициенты корреляции между NO₃⁻ и остальными ионами с указанием основных источников для ледника вулкана Ушковский

в исследуемом керне и, вероятно, во всем леднике снежно-фирновая часть толщи сохранила первоначальный палеоклиматический сигнал, в том числе сезонную изменчивость. Этот вывод также подтверждается достаточно низкими температурами верхней части ледника (—15.8 °С на глубине 10 м, согласно Sato et al., 2013), которая препятствует сквозному проникновению талой воды через снежно-фирновую зону и, тем самым предотвращает полное нарушение химической записи.

В зависимости от своей химической природы разные ионы в разной степени подвержены вымыванию в результате таяния. Выраженные следы миграции обнаруживаются в записи SO_4^{2-} на глубинах 720—965 см, 1076—1236 см и в меньшей степени на 405—584 см (см. рис. 4). Это согласуется с результатами, полученными в других исследованиях (Davies et al., 1982; Brimblecombe et al., 1985; Tsiouris et al., 1985; Pohjola et al., 2002), и объясняется тем, что сильные кислоты, в том числе H_2SO_4 (именно в этой форме SO_4^{2-} преимущественно поступает на ледник в результате извержений вулканов), в первую очередь вымываются талой водой, поскольку они накапливаются прежде всего на границах фирновых зерен.

Похожим на SO_4^{2-} образом ведут себя Ca^{2+} , Mg^{2+} и F^- (см. рис. 4). Катионы также легко мигрируют, поскольку в процессе роста зерен льда вытесняются на внешние грани кристаллов (Eichler et al., 2001). F^- же наоборот хорошо растворим во льду. Однако на ледник этот ион попадает вместе с вулканическими выбросами в форме кислоты HF, которая может фиксироваться в пепловых горизонтах или мигрировать вслед за Ca^{2+} (De Angelis, Legrand, 1994).

В записи Cl⁻ и в меньшей степени Na⁺ по резкому росту концентрации к нижней границе выделенных ранее областей (720–965 и 1076–1236 см) можно выявить следы миграции вследствие вымывания. Однако в других участках керна отсутствуют какие-либо тенденции, указывающие на влияние вымывания. Для еще одного морского иона (K^+) ситуация отличается. В его записи отсутствуют следы миграции на глубинах 720–965 и 1076–1236 см, но присутствует область повышенных концентраций на глубине 359–529 см (в среднем 169 ppb). Учитывая тот факт, что ионы Na⁺ и K⁺ обладают сравнимо высокой подвижностью (Eichler et al., 2001), такое отличие в записи K⁺ может указывать на наличие для этого иона источников, отличных от морских аэрозолей, которые вносят сопоставимый вклад в общую концентрацию.

Тренды NH_4^+ и NO_3^- в выделенных выше областях керна (405–584, 720–965 и 1076–1236 см) лишены явных следов миграции, которые хорошо выражены в концентрационных записях вулканических ионов, что свидетельствует о слабом влиянии таяния на распределение NH_4^+ и NO_3^- . Эти ионы поступают на ледник преимущественно в форме NH₄NO₃ и хорошо встраиваются в кристаллическую решетку льда (Eichler et al., 2001), тем самым слабо подвергаясь вымыванию талой водой, как было показано в работе (Ginot et al., 2010). Следовательно, резкое уменьшение корреляции между NH_4^+ и NO_3^- при переходе от зоны I к зоне II, возможно, вызвано изменением в соотношении источников этих ионов. В связи с этим интересным является совпадение самого крупного пика NO₃⁻ (803.5 ppb) с самым крупным пиком K⁺ (813.3 ppb) на глубине 4.77 м, которое может указывать на обширные лесные пожары лета 2017 г., поскольку в результате горения биомассы возможна в большом количестве эмиссия KNO₃ (Pratt et al., 2011).

Таким образом, по характеру полученных концентрационных записей можно выделить группу ионов, подверженных миграции вследствие вымывания (SO₄²⁻, F⁻, Ca²⁺ и Mg²⁺), группу ионов (NH₄⁺ и NO₃⁻), на которую слабо влияет этот процесс, и группу (Cl⁻, Na⁺ и K⁺), для которой воздействие вымывания оценить в рамках настоящего исследования не удалось.

Влияние вулканических извержений. Состав водных вытяжек пеплов вулканов Камчатки подробно изучался в работе (Малик, 2019). Установлено, что вулканическая активность – постоянный и основной источник различных примесей в сезонном снежном покрове. Однако вклад продуктов извержений в химический состав льда существенно варыируется из-за множества факторов, таких как: расстояние от извержения до места выпадения продуктов, преобладающее направление ветров во время извержения, состава пород вулкана, типа и стадии извержения и т. д. Таким образом, количественный состав и соотношение водорастворимых веществ может варьироваться в широком диапазоне, как для извержений разных вулканов, так и между стадиями одного извержения.

Степень влияния вулканического источника на формирование химической записи ледникового льда Ушковского заметна по сопоставлению с другими хорошо изученными ледниковыми кернами. Сравнивая медианные значения ионов (в µмоль-экв/л) в исследуемом керне со значениями, полученными для ледяного керна Белуха на Алтае (Olivier et al., 2006) и ледяном поле Эклипс в Канаде (Yalcin et al., 2006а), можно увидеть насколько географическое положение определяет концентрации и источники основных ионов.

Место бурения в седловине г. Белуха, Алтай, расположено на сопоставимой высоте с точкой бурения на Ушковском (4062 и 3900 метров над уровнем моря, соответственно). Внутриконтинентальное расположение г. Белуха подразумевает, что ледниковый лёд является индикатором поступления твердых аэрозольных частицы с обширных территорий южной Сибири и северного Казахстана, а в целом химический состав льда связан с биогенной, почвенной и антропогенной эмиссией в атмосферу.

Ледяное поле Эклипс расположено вблизи Тихоокеанского побережья Юкона, Канада, в 150 км от побережья (вулкан Ушковский в 100 км). Высота отбора образцов на ледяном поле Эклипс на 900 м ниже (3017 м над ур. моря), что подразумевает вклад морских аэрозолей, а также лесных пожаров и континентальной пыли (Yalcin et al., 2006a; Yalcin et al., 2006b).

Как видно из рис. 6 ледяной керн Белухи в целом содержит меньшие концентрации ионов по сравнению с керном Ушковского, за исключением маркеров биогенных и антропогенных выбросов $(NH_4^+, NO_3^- u SO_4^{2-})$, что может свидетельствовать об относительно низком влиянии этих источников на химический состав осадков на Камчатке. Для ледника Белуха характерен резко континентальный климат, где основными источниками аэрозолей во льду в индустриальный период являются биогенные (NH_4^+, \phiopmuat) и антропогенные выбросы

 $(SO_4^{2^{--}}, NO_3^{-}, NH_4^{+})$ и в меньшей степени эоловая пыль (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, Cl⁻). Среди биогенных источников существенный вклад (в том числе в содержание K⁺ и NO₃⁻, Eichler et al., 2011) вносят лесные пожары Сибири, которые также могут оказывать влияние на химический состав осадков на Камчатке.

В снежном покрове на ледяном поле Эклипс наибольшие концентрации характерны для Ca^{2+} и SO_4^{2-} , наименьшие – для K^+ . В то же время, несмотря на схожесть географических условий, медианные значения всех ионов для ледяного поля Эклипс существенно ниже, чем на Ушковском, что вероятно вызвано частыми вулканическими выбросами на Камчатке. Вулканические выбросы не только являются источником ионов, а также могут способствовать удалению из атмосферы аэрозолей за счет их поглощения частицами вулканического пепла.

Сопоставление с двумя объектами, один из которых маркирует внутриконтинентальный источник, другой — тихоокеанский, показало, что на ионный состав льда Камчатки также влияют и морские аэрозоли, и лесные пожары, вклад которых сильно зависит от особенностей атмосферного переноса. В целом же основные отличия в ионном составе льда Ушковского обусловлены вкладом вулканической активности.

За период с 2006 по 2022 г., информация о котором содержится в керне, произошло много извержений на Камчатке, чьи продукты могли оставить след в химической записи. При этом нерастворимые продукты некоторых извержений (например, Толбачинское извержение 2012—2013 гг.) не были обнаружены в керне, что обуславливается особенностями метеоситуации.

В качестве показателей изменений в режиме активности вулкана в работе (Малик, 2019) использовались отношения (S/Cl, Cl/F) для вулканических газов HCl, HF и SO₂. В табл. 4 сравниваются значения отношений S/Cl и Cl/F, а также Cl/Mg, S/ Са и Ca/Mg, полученные для водных вытяжек пеплов некоторых вулканов Камчатки (Малик, 2019) и рассчитанные по концентрации соответствующих ионов в ледяном керне для годовых периодов, в течение которых произошли извержения этих вулканов. Между соотношениями S/Cl и Cl/F ледяного керна и водных вытяжек пеплов отсутствует корреляция. Однако присутствует явная тенденция к занижению отношения S/Cl и завышению отношения Cl/F в образцах льда по сравнению с вытяжками, что может свидетельствовать о существенном вкладе морских аэрозолей в химический состав осадков в течение года. Кроме того, другие ионные соотношения также существенно отличаются для керна и пеплов, что, видимо, обусловлено сложным комплексом факторов, который включает



Рис. 6. Сравнение содержания основных ионов в ледяном керне вулкана Ушковский с их содержанием в керне ледника Белуха (Eichler et al., 2011) и в снеге с ледяного поля Эклипс (Yalcin et al., 2006а). **Fig. 6.** Comparison of the major ion content in the ice core from Ushkovsky volcano with their content in the Belukha glacier

Fig. 6. Comparison of the major ion content in the ice core from Ushkovsky volcano with their content in the Belukha glacier ice core (Eichler et al., 2011) and in the snow from the Eclipse icefield (Yalcin et al., 2006a).

в себя как процессы, связанные с вулканической активностью и движением воздушных масс, так и различные постдепозиционные процессы, протекающие на поверхности ледника. Все это, а также наличие сезонного таяния, затрудняет идентификацию вклада не только отдельного извержения, но и в целом вулканического источника в формировании химического состава льда ледника.

Для того, чтобы качественно оценить влияние продуктов извержений вулканов на химическую запись керна, мы исключили из рассмотрения участок с наибольшим содержанием тефры и с максимальными концентрациями вулканических ионов (с 760 до 955 см). Для оставшейся части данных была построена собственная корреляционная матрица (см рис. 5, r) и дендрограмма (см. рис. 5, в). В результате для большинства ионов общие тенденции сохранились. Существенно изменились корреляционные соотношения лишь между вулканическими ионами в сторону усиления связности между Mg^{2+} , Ca^{2+} и SO_4^{2-} и ослабления связи с F⁻, что может свидетельствовать об увеличении вклада в концентрации этих ионов минеральной пыли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По химическим записям неглубокого ледяного керна вулкана Ушковский определены основные источники растворимых аэрозолей и оценено влияние таяния на распределение химических маркеров в толще ледника.

Содержание основных ионов в ледяном керне варьирует в следующих диапазонах: Na⁺ от 13.4 до 3433.1 ppb (среднее 218.6 ppb), NH₄⁺ от 0.1 до 311.8 ррb (среднее 51.8 ppb), K⁺ от 1.5 до 813.3 ppb (среднее 82.2 ppb), Mg²⁺ от 5.4 до 431.3 ppb (среднее 38.4 ppb), Ca²⁺ от 16 до 2086.8 ppb (среднее 239.4 ppb), F⁻ от 0.2 до 168.9 ppb (среднее 21.4 ppb), Cl⁻ от 0.7 до 1800.5 ppb (среднее 398.9 ppb), NO₃⁻ от 9.1 до 803.5 ppb (среднее 129.9 ppb), SO₄²⁻ от 13.6 до 5264.3 ррb (среднее 624.3 ppb). По абсолютным концентрациям преобладают Na⁺ и Cl⁻, что характерно для атмосферных осадков в морских регионах, а также Ca²⁺ и SO₄²⁻, поскольку эти ионы могут поступать на поверхность ледника сразу из нескольких источников и прежде всего в результате вулканической активности, которая вносит основной вклад в химический состав атмосферных осадков на Камчатке.

Период	Образец	S/Cl	Cl/F	Cl/Mg	S/Ca	Ca/Mg
	Ледяной керн	0.46	18.61	8.55	0.84	4.67
07.2006-07.2007	Пепел в. Безымянный	1.1	6.6	7.33	0.95	8.22
	Пепел в. Шивелуч	1.91	17.5	2.14	0.9	4.1
	Среднее для вулканов	1.5	12.05	4.73	0.92	6.16
07 2009 07 2010	Ледяной керн	0.78	10.12	8.11	0.92	6.87
07.2009-07.2010	Пепел в. Безымянный	0.55	6.36	15.0	0.62	13.11
	Ледяной керн	0.62	18.44	7.9	0.67	7.26
07 2010 07 2011	Пепел в. Шивелуч	2.4	41.0	2.29	1.04	4.12
07.2010-07.2011	Пепел в. Кизимен	4.4	12.0	4.92	0.91	21.75
	Среднее для вулканов	3.4	26.5	3.6	0.97	12.93
07.2012-07.2013	Ледяной керн	0.33	14.4	16.6	0.79	6.95
	Пепел в. Толбачик	0.23	3.4	14.88	0.35	4.94
07.2013–07.2014	Ледяной керн	0.33	28.81	14.9	1.07	4.55
	Пепел в. Шивелуч	2.89	_	4.93	0.81	13.93
	Пепел в. Ключевской	1.1	4.4	3.26	1.1	3.19
	Среднее для вулканов	1.99	_	4.1	0.95	8.56
07 2014 07 2015	Ледяной керн	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	11.24	1.03	4.87	
07.2014-07.2015	Пепел в. Шивелуч	3.19	_	2.26	1.33	7.09
07.2015-07.2016	Ледяной керн	0.33	26.62	11.91	0.48	8.09
	Пепел в. Шивелуч	1.68	_	3.88	0.97	6.0
	Ледяной керн	0.41	17.46	12.36	1.28	3.92
0/.2016-0/.201/	Пепел в. Шивелуч	0.29	_	17.67	5.22	8.17
Все рассматриваемые	Ледяной керн	0.46	18.54	11.45	0.89	5.90
периоды	Все рассмотренные пеплы	1.79	13.04	7.14	1.29	8.6

Таблица 4. Средние значения соотношений S/Cl, Cl/F, Cl/Mg, S/Ca и Ca/Mg в ледяном керне и в водных вытяжках пеплов вулканов Безымянный, Шивелуч, Кизимен, Толбачик и Ключевской

Нами были выделены три наиболее вероятных типа источников и соответствующие группы ионов.

Во-первых, вулканические выбросы, в состав которых входят ионы SO_4^{2-} , F^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} . В общую концентрацию данных ионов существенный вклад также вносит континентальная пыль.

Во-вторых, морские аэрозоли, маркерами которых являются Na⁺, Cl⁻, K⁺. Для Cl⁻ не исключен существенный вклад вулканической активности.

В-третьих, аэрозоли, являющиеся продуктами вегетации лесного покрова Камчатки, и, кроме того, образующиеся в результате горения биомассы. Эта группа включает в себя NH_4^+ и NO_3^- . Для отдельных пиков, соответствующих крупным лесным пожарам, в эту группу может входить также K^+ .

Эти три группы по-разному подвержены вымыванию в результате таяния поверхности ледника, которое может быть вызвано как положительным радиационным балансом, так и выпадением продуктов извержения вулканов. Согласно полученным результатам, различия в соотношении ионов и в средних значениях концентраций в снежно-фирновой зоне и в зоне инфильтрационного льда свидетельствуют об отсутствии вымывания химических маркеров из первой зоны и о нарушении химической записи в результате вымывания во второй. При этом в трендах вулканических ионов в диапазонах 405–584, 720–965 и 1076–1236 см прослеживаются хорошо выраженные следы миграции, в то время как в концентрационных профилях NH_4^+ и NO_3^- такие явные маркеры таяния отсутствуют. Для однозначной оценки влияния вымывания на морские ионы требуется более продолжительная химическая запись.

Показано, что несмотря на вклад различных процессов в формирование химической записи ледника Ушковский, при достаточно продолжительном временном ряде и наличии фирновых областей в керне (то есть в отсутствии смачивания всей толщи ледника из-за таяния) профили концентрации основных ионов могут быть использованы для построения реконструкций условий окружающей среды в регионе. Ограничением для таких реконструкций может являться использование только химических данных, не подкрепленных анализом распределения микроэлементов и нерастворимых частиц. Усиливающееся же таяние может привести к существенному нарушению и потере климатического сигнала уже в ближайшее время.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-17-00159. Анализ содержания основных неорганических ионов во льду вулкана Ушковский проводился в рамках мегагранта (Соглашение № 075-15-2021-599 от 08.06.2021) "Палеоэкологические реконструкции как ключ к пониманию прошлых, текущих и будущих изменений климата и окружающей среды в России". Стратиграфическое описание фирновой толщи ледника выполнено в рамках темы государственного задания Института географии РАН FMWS-2024-0004. Коллектив авторов благодарит Леграна М. за постановку проблемы и консультации в процессе написания статьи, И.И. Лаврентьева, П.А. Торопова, Я.Д. Муравьева и А.А. Абрамова за помощь при бурении и организации работ.

Acknowledgements. This work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation grant 22-17-00159. The analysis of the main inorganic ions in the ice of the Ushkovsky volcano was conducted as part of the megagrant (Agreement No. 075-15-2021-599 dated June 8, 2021) "Paleoecological Reconstructions as a Key to Understanding Past, Current, and Future Climate and Environmental Changes in Russia." The stratigraphic description of the firn layer of the glacier was carried out as part of the state assignment of the Institute of Geography, Russian Academy of Sciences, project FMWS-2024-0004. The authors express their gratitude to Legrand M. for problem formulation and consultations during the writing of the article, as well as to I.I. Lavrentyev, P.A. Toropov, Ya.D. Muravyev, and A.A. Abramov for their assistance with drilling and organization of the work.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРАЫ

- Малик Н.А. Пеплы извержений вулканов Камчатки (2006—2013 гг.): состав, масса и водорастворимый комплекс. Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. геол.-мин. наук. Петропавловск-Камчатский: Институт вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения РАН, 2019. 28 с.
- *Горбач Н.В., Философа Т.М., Михаленко В.Н.* Идентификация горизонтов тефры в леднике на вершине вулкана Ушковский (Камчатка) // Лёд и Снег. 2024. Т. 64. № 1. С. 66–80. http://doi.org/10.31857/S2076673424010053.
- Примак Т.И. О лесных пожарах в Камчатском крае. Региональные проблемы развития Дальнего Востока России и Арктики: тезисы докладов II Национальной (Всероссийской) научно-практической конференции «Моисеевские чтения», посвященной памяти камчатского ученого Р.С. Моисеева. Петропавловск-Камчатский: Камчатпресс, 2021. С. 71–76. https://doi.org/10.53657/9785961004069 71
- Brimblecombe P., Tranter M., Abrahams P.W., Blackwood I., Davies T.D., Vincent C.E. Relocation and preferential elution of acidic solute through the snowpack of a small, remote, high-altitude Scottish catchment // Annals of Glaciology. 1985. V. 7. P. 141–147. https://doi.org/10.3189/S0260305500006066.
- Chizhova Yu.N., Mikhalenko V.N., Korneva I.A., Muravyov Ya.D., Hayredinova A.G., Vorobiev M.A. New data on deuterium excess values of glacial ice in Kamchatka Peninsula // Diklady Earth Sciences. 2024. V. 517. № 2. P. 1387–1392. [preprint]. https://doi.org/10.1134/S1028334X24602190
- Davies T.D., Vincent C.E., Brimblecombe P. Preferential elution of strong acids from a Norwegian ice cap // Nature. 1982. V. 300. P. 161–163. https://doi.org/10.1038/300161a0
- *De Angelis M., Legrand M.* Origins and variations of fluoride in Greenland precipitation // Journ. of Geophysical Research. 1994. V. 99. № D1. P. 1157–1172. https://doi.org/10.1029/93JD02660.
- *Eichler A., Schwikowski M., Gäggeler H.W.* Meltwater induced relocation of chemical species in Alpine firn // Tellus B. 2001. V. 53B. P. 192–203. https://doi.org/10.3402/tellusb.v53i2.16575
- Eichler A., Tinner W., Brütsch S., Olivier S., Papina T., Schwikowski M. An ice-core based history of Siberian forest fires since AD 1250 // Quaternary Science Reviews. 2011. V. 30. P. 1027–1034. https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2011.02.007
- Fu P., Kawamura K., Seki O., Izawa Yu., Shiraiwa T., Ashworth K. Historical trends of biogenic SOA tracers in an ice core from Kamchatka Peninsula // Environmental Science & Technology Letters. 2016. V. 3. № 10. P. 351–358. https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00275

562

ЛЁДИСНЕГ №4 2024

- Ginot P., Schotterer U., Stichler W., Goboi M.A., Francou B., Schwikowski M. Influence of the Tungurahua eruption on the ice core records of Chimborazo, Ecuador // The Cryosphere. 2010. V. 4. P. 561-568. https://doi.org/10.5194/tc-4-561-2010
- Kawamura K., Izawa Yu., Mochida M., Shiraiwa T. Ice core records of biomass burning tracers (levoglucosan and dehydroabietic, vanillic and p-hydroxybenzoic acids) and total organic carbon for past 300 years in the Kamchatka Peninsula, Northeast Asia // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2012. V. 99. P. 317–329. http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.006
- Kharuk V.I., Ponomarev E.I., Ivanova G.A., Dvinskaya M.L., Coogan S.C.P., Flannigan M.D. Wildfires in the Siberian taiga // Ambio. 2021. V. 50. P. 1953-1974.

https://doi.org/10.1007/s13280-020-01490-x

Korneva I.A., Toropov P.A., Muraviev A.Ya., Aleshina M.A. Climatic factors affecting Kamchatka glacier recession // International Journ. of Climatology. 2024. P. 1-25.

https://doi.org/10.1002/joc.8328

- Legrand M., Wolff E.W. The Cryospheric Archive of the Past Atmosphere: Aerosol and Soluble Gases in Ice Cores // Chapter 14 in Chemistry in the Cryosphere WORLD SCIENTIFIC. 2022. V. 2. P. 687-753. https://doi.org/10.1142/9789811230134 0014
- Matoba S., Ushakov S.V., Shimbori K., Sasaki H., Yamasaki T., Ovshannikov A.A., Manevich A.G., Zhideleeva T.M., Kutuzov S., Muravyev Ya.D., Shiraiwa T. The glaciological expedition to Mount Ichinsky, Kamchatka, Russia // Bulletin of Glaciological Research. 2007. V. 24. P. 79–85. http://hdl.handle.net/2115/20566
- Matoba S., Shiraiwa T., Tsushima A., Sasaki H., Muravyev Ya.D. Records of sea-ice extent and air temperature at the Sea of Okhotsk from an ice core of Mount Ichinsky, Kamchatka // Annals of Glaciology. 2011. V. 52. № 58. P. 44–50. http://doi.org/10.3189/172756411797252149
- Miklalenko V., Sokratov S., Kutuzov S., Ginot P., Leg-rand M., Preunkert S., Lavrentiev I., Kozachek A., Ekaykin A., Faïn X., Lim S., Schotterer U., Lipenkov V., Toropov P. Investigation of a deep ice core from the Elbrus western plateau, the Caucasus, Russia // The Cryosphere. 2015. V. 9. P. 2253–2270. https://doi.org/10.5194/tc-9-2253-2015
- Mikhalenko V., Kutuzov S., Toropov P., Legrand M., Sokratov S., Chernyakov G., Lavrentiev I., Prerunkert S., Kozachek A., Vorobiev M., Khairedinova A., *Lipenkov V.* Accumulation rates over the past 260 years archived in Elbrus ice core, Caucasus // Climate of the Past. 2024. V. 20. P. 237-255. https://doi.org/10.5194/cp-20-237-2024
- Murav'ev Ya.D., Ovsyannikov A.A., Shiraiwa T. Activity of the Northern Volcano Group According to Drilling Data in the Ushkovsky Crater Glacier, Kamchatka / Journal of Volcanology and Seismology. 2007. V. 1. № 1. P. 42-52.

https://doi.org/10.1134/S0742046307010034

Olivier S., Blaser C., Brütsch S., Frolova N., Gäggeler H.W., Henderson K.A., Palmer A.S., Papina T., Schwikowski M. Temporal variations of mineral dust, biogenic tracers, and anthropogenic species during the past two centuries from Belukha ice core, Siberian Altai // Journ. of Geophysical Research. 2006. V. 111. P. D05309. https://doi.org/10.1029/2005JD005830

Pratt K.A., Murphy S.M., Subramanian R., DeMott P.J., Kok G.L., Campos T., Rogers D.C., Prenni A.J., Heymsfield A.J., Seinfeld J.H., Prather K.A. Flightbased chemical characterization of biomass burning aerosols within two prescribed burn smoke plumes // Atmospheric Chemistry and Physics. 2011. V. 11. P. 12549-12565.

https://doi.org/10.5194/acp-11-12549-2011

- Pohjola V.A., Moore J.C., Isaksson E., Juahiainen T., van de Wal R.S.W., Martma T., Meijer H.A.J., Vaikmäe R. Effect of periodic melting on geochemical and isotopic signals in an ice core from Lomonosovfonna // Journ. of Geophysical Research. 2002. V. 107. № D4. P. 4036–4050. https://doi.org/10.1029/2000JD000149
- Sato T., Shiraiwa T., Greve R., Seddik H., Edelmann E., Zwinger T. Accumulation reconstruction and water isotope analysis for 1735–1997 of an ice core from the Ushkovsky volcano, Kamchatka, and their relationships to North Pacific climate records // Climate of the Past. 2013. V. 9. P. 2153–2181. https://doi.org/10.5194/cpd-9-2153-2013
- Schwikowski M., Brütsch S., Gäggeler H.W., Schotterer U. A high-resolution air chemistry record from an Alpine ice core: Fiescherhorn glacier, Swiss Alps / Journ. of Geophysical Research. 1999. V. 104. № D11. P. 13709-13719
 - https://doi.org/10.1029/1998JD100112
- Shiraiwa T., Muravyev Ya.D., Yamaguchi S. Stratigraphic Features of Firn as Proxy Climate Signals at the Summit Ice Cap of Usnkovsky Volcano, Kamchatka, Russia // Arctic and Alpine Research. 1997. V. 29. № 4. P. 414-421.

https://doi.org/10.1080/00040851.1997.12003262

- Shiraiwa T., Nishio F., Kameda T., Takahashi A., Toyama Y., Muravyev Ya.D., Ovsyannikov A.A. Ice core drilling at Ushkovsky ice cap, Kamchatka, Russia // Seppyo. 1999. V. 61. № 1. P. 25-40. https://doi.org/10.5331/seppy0.61.25
- Tsiouris S., Vincent C.E., Davies T.D., Brimblecombe P. The elution of ions through field and laboratory snowpacks // Annals of Glaciology. 1985. V. 7. P. 196–201. https://doi.org/10.3189/S0260305500006169
- Tsushima A., Matoba S., Shiraiwa T., Okamoto S., Sasa-ki H., Solie D.J., Yoshikawa K. Reconstruction of recent climate change in Alaska from the Aurora Peak ice core, central Alaska // Climate of the Past. 2015. V. 11. P. 217–226.

https://doi.org/10.5194/cp-11-217-2015

- Yalcin L., Wake C.P., Kang S., Kreutz K.J., Whitlow S.I. Seasonal and spatial variability in snow chemistry at Eclipse Icefield, Yukon, Canada // Annals of Glaciology. 2006a. V. 43. P. 230–238. https://doi.org/10.3189/172756406781811998
- Yalcin L., Wake C.P., Kreutz K.J., Whitlow S.I. A 1000yr record of forest fire activity from Eclipse Icefield, Yukon, Canada // The Holocene. 2006b. V. 16. № 2. P. 200-209.

https://doi.org/10.1191/0959683606h1920rp

ЛЁД И СНЕГ **№** 4 2024 Citation: Vorobyev M. A., Kutuzov S. S., Vinogradova M. M., Khairedinova A. G., Chizhova Yu. N., Mikhalenko V. N. Study of the structure and chemical composition of a shallow ice core from Ushkovsky Volcano. Led i Sneg. Ice and Snow. 2024, 64 (4): 550–566. [In Russian]. doi: 10.31857/S2076673424040069

Study of the structure and chemical composition of a shallow ice core from Ushkovsky Volcano

M. A. Vorobyev^{1,#}, S. S. Kutuzov², M. M. Vinogradova¹, A. G. Khairedinova¹, Yu. N. Chizhova^{1,3}, V. N. Mikhalenko¹

¹Institute of Geography, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; ²School of Earth Sciences, The Ohio State University, Columbus, USA; ³Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry (IGEM), Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia [#]e-mail: m.vorobyev@igras.ru

Received July 24, 2024 / Revised September 17, 2024 / Accepted October 7, 2024

The chemical composition (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻) of an ice core from the Ushkovsky volcano was studied. A shallow (13.85 m) core was drilled in the fall of 2022 in the Gorshkov crater. The majority of the core (56%) consists of infiltration ice, formed by the penetration and subsequent freezing of liquid water in the firn layer. Melting, induced by an increase in the radiation balance in the region, is forced by volcanic eruption products deposited on the glacier's surface. Part of the chemical record is disrupted by meltwater. Frequent large stochastic events (volcanic eruptions and Siberian wildfires) add further complexity to the interpretation of the paleosignal. Based on the nature of the obtained concentration records, we identified three groups of ions with different primary sources and assessed the role of leaching in their distribution within the glacier. The source of ions subject to migration due to leaching (SO₄²⁻, F⁻, Ca²⁺ and Mg²⁺) is volcanic activity; this process has a minimal impact on chemical markers of forest vegetation and biomass burning (NH₄⁺ and NO₃⁻), and the impact of leaching on the group of marine aerosols (Cl⁻, Na⁺ and K⁺) could not be assessed within this study. Thus, despite the contribution of various processes to the formation of the chemical record in the Ushkovsky glacier, the concentration profiles of the main ions can be used to reconstruct the environmental conditions in the region.

Keywords: Kamchatka, chemical composition of ice, glacier stratigraphy

REFERENCES

- Malik N.A. Ashes from Kamchatka volcano eruptions (2006–2013): composition, mass, and watersoluble complex. Extended asbtract's of candidate's dissertation in geology and mineralogy. PhD-tesis. Petropavlovsk-Kamchatskii: Institut Vulkanol. Seismol. DVO RAN, 2019: 28 p. [In Russian].
- Gorbach N.V., Philosofova T.M., Mikhalenko V.N. Identification of tephra horizons in the glacier at the top of the Ushkovsky volcano (Kamchatka) by analyzing the chemical composition of volcanic glass in the ash particles. *Led i Sneg.* Ice and Snow. 2024, 64 (1): 066–080. http://doi.org/10.31857/S2076673424010053

[In Russian].

Primak T.I. O lesny'x pozharax v Kamchatskom krae. Regional'ny'e problemy' razvitiya Dal'nego Vostoka Rossii i Arktiki: tezisy' dokladov II Nacional'noj (Vserossijskoj) nauchno-prakticheskoj konferencii "Moiseevskie chteniya", posvyashhennoj pamyati kamchatskogo uchenogo R.S. Moiseeva. Kamchatka's forest fires. Regional problems of the development of the Far East Russia and Arctic: Abstracts of the 2th National (AllRussian) science and practical conference "Moiseev's Meetings", dedicated to the memory of the Kamchatka scientist R.S. Moiseev. Petropavlovsk-Kamchatskii: Kamchatpress, 2021: 71–76 https://doi.org/10.53657/9785961004069_71 [In Russian].

- Brimblecombe P, Tranter M., Abrahams P.W., Blackwood I., Davies T.D., Vincent C.E. Relocation and preferential elution of acidic solute through the snowpack of a small, remote, high-altitude Scottish catchment. Annals of Glaciology. 1985, 7: 141–147. https://doi.org/10.3189/S0260305500006066
- Chizhova Yu.N., Mikhalenko V.N., Korneva I.A., Muravyov Ya.D., Hayredinova A.G., Vorobiev M.A. New data on deuterium excess values of glacial ice in Kamchatka Peninsula. Diklady Earth Sciences. 2024, 517 (2): 1387–1392. [preprint]. https://doi.org/10.1134/S1028334X24602190

ЛЁДИСНЕГ №4 2024

- *Davies T.D., Vincent C.E., Brimblecombe P.* Preferential elution of strong acids from a Norwegian ice cap. Nature. 1982, 300: 161–163. https://doi.org/10.1038/300161a0
- De Angelis M., Legrand M. Origins and variations of fluoride in Greenland precipitation. Journ. of Geophysical Research. 1994, 99 (D1): 1157–1172. https://doi.org/10.1029/93JD02660
- *Eichler A., Schwikowski M., Gäggeler H.W.* Meltwater induced relocation of chemical species in Alpine firn. Tellus B. 2001, 53B: 192–203. https://doi.org/10.3402/tellusb.v53i2.16575
- Eichler A., Tinner W., Brütsch S., Olivier S., Papina T., Schwikowski M. An ice-core based history of Siberian forest fires since AD 1250. Quaternary Science Reviews. 2011, 30, 1027–1034. https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2011.02.007
- Fu P., Kawamura K., Seki O., Izawa Yu., Shiraiwa T., Ashworth K. Historical trends of biogenic SOA tracers in an ice core from Kamchatka Peninsula. Environmental Science & Technology Letters. 2016, 3 (10): 351–358.

https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00275

- Ginot P., Schotterer U., Stichler W., Goboi M.A., Francou B., Schwikowski M. Influence of the Tungurahua eruption on the ice core records of Chimborazo, Ecuador. The Cryosphere. 2010, 4: 561–568. https://doi.org/10.5194/tc-4-561-2010
- Kawamura K., Izawa Yu., Mochida M., Shiraiwa T. Ice core records of biomass burning tracers (levoglucosan and dehydroabietic, vanillic and p-hydroxybenzoic acids) and total organic carbon for past 300 years in the Kamchatka Peninsula, Northeast Asia. Geochimica et Cosmochimica Acta. 2012, 99: 317–329. http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.006
- Kharuk V.I., Ponomarev E.I., Ivanova G.A., Dvinskaya M.L., Coogan S.C.P., Flannigan M.D. Wildfires in the Siberian taiga. Ambio. 2021, 50: 1953–1974. https://doi.org/10.1007/s13280-020-01490-x
- Korneva I.A., Toropov P.A., Muraviev A.Ya., Aleshina M.A. Climatic factors affecting Kamchatka glacier recession. International Journ. of Climatology. 2024: 1–25. https://doi.org/10.1002/joc.8328
- Legrand M., Wolff E.W. The Cryospheric Archive of the Past Atmosphere: Aerosol and Soluble Gases in Ice Cores. Chapter 14 in Chemistry in the Cryosphere Singapore. World Scientific. 2022, 2: 687–754. https://doi.org/10.1142/9789811230134_fmatter
- Matoba S., Ushakov S.V., Shimbori K., Sasaki H., Yamasaki T., Ovshannikov A.A., Manevich A.G., Zhideleeva T.M., Kutuzov S., Muravyev Ya.D., Shiraiwa T. The glaciological expedition to Mount Ichinsky, Kamchatka, Russia. Bulletin of Glaciological Research. 2007, 24: 79–85. http://hdl.handle.net/2115/20566

Matoba S., Shiraiwa T., Tsushima A., Sasaki H., Muravyev Ya.D. Records of sea-ice extent and air temperature at the Sea of Okhotsk from an ice core of Mount Ichinsky, Kamchatka. Annals of Glaciology. 2011, 52 (58): 44–50.

http://doi.org/10.3189/172756411797252149

- Miklalenko V., Sokratov S., Kutuzov S., Ginot P., Legrand M., Preunkert S., Lavrentiev I., Kozachek A., Ekaykin A., Faïn X., Lim S., Schotterer U., Lipenkov V., Toropov P. Investigation of a deep ice core from the Elbrus western plateau, the Caucasus, Russia. The Cryosphere. 2015, 9: 2253–2270. https://doi.org/10.5194/tc-9-2253-2015
- Mikhalenko V., Kutuzov S., Toropov P., Legrand M., Sokratov S., Chernyakov G., Lavrentiev I., Prerunkert S., Kozachek A., Vorobiev M., Khairedinova A., Lipenkov V. Accumulation rates over the past 260 years archived in Elbrus ice core, Caucasus. Climate of the Past. 2024, 20: 237–255. https://doi.org/10.5194/cp-20-237-2024
- *Murav'ev Ya.D., Ovsyannikov A.A., Shiraiwa T.* Activity of the Northern Volcano Group According to Drilling Data in the Ushkovsky Crater Glacier, Kamchatka. Journal of Volcanology and Seismology. 2007, 1 (1): 42–52. https://doi.org/10.1134/S0742046307010034
- Olivier S., Blaser C., Brütsch S., Frolova N., Gäggeler H.W., Henderson K.A., Palmer A.S., Papina T., Schwikowski M. Temporal variations of mineral dust, biogenic tracers, and anthropogenic species during the past two centuries from Belukha ice core, Siberian Altai. Journ. of Geophysical Research. 2006, 111: D05309. https://doi.org/10.1029/2005JD005830
- Pratt K.A., Murphy S.M., Subramanian R., DeMott P.J., Kok G.L., Campos T., Rogers D.C., Prenni A.J., Heymsfield A.J., Seinfeld J.H., Prather K.A. Flightbased chemical characterization of biomass burning aerosols within two prescribed burn smoke plumes. Atmospheric Chemistry and Physics. 2011, 11: 12549– 12565. https://doi.org/10.5194/acp-11-12549-2011
- Pohjola V.A., Moore J.C., Isaksson E., Juahiainen T., van de Wal R.S.W., Martma T., Meijer H.A.J., Vaikmäe R. Effect of periodic melting on geochemical and isotopic signals in an ice core from Lomonosovfonna. Journ. of Geophysical Research. 2002, 107 (D4): 4036–4050. https://doi.org/10.1029/2000JD000149
- Sato T., Shiraiwa T., Greve R., Seddik H., Edelmann E., Zwinger T. Accumulation reconstruction and water isotope analysis for 1735–1997 of an ice core from the Ushkovsky volcano, Kamchatka, and their relationships to North Pacific climate records. Climate of the Past. 2013, 9: 2153–2181. https://doi.org/10.5194/cpd-9-2153-2013
- Schwikowski M., Brütsch S., Gäggeler H.W., Schotterer U. A high-resolution air chemistry record from an Alpine ice core: Fiescherhorn glacier, Swiss Alps. Journ. of

ЛЁДИСНЕГ №4 2024

Geophysical Research. 1999, 104 (D11): 13709–13719. https://doi.org/10.1029/1998JD100112

- Shiraiwa T., Muravyev Ya.D., Yamaguchi S. Stratigraphic Features of Firn as Proxy Climate Signals at the Summit Ice Cap of Usnkovsky Volcano, Kamchatka, Russia. Arctic and Alpine Research. 1997, 29 (4): 414– 421. https://doi.org/10.1080/00040851.1997.12003262.
- Shiraiwa T., Nishio F., Kameda T., Takahashi A., Toyama Y., Muravyev Ya.D., Ovsyannikov A.A. Ice core drilling at Ushkovsky ice cap, Kamchatka, Russia. Seppyo. 1999, 61 (1): 25–40. https://doi.org/10.5331/seppyo.61.25
- *Tsiouris S., Vincent C.E., Davies T.D., Brimblecombe P.* The elution of ions through field and laboratory snowpacks. Annals of Glaciology. 1985, 7: 196–201. https://doi.org/10.3189/S0260305500006169
- Tsushima A., Matoba S., Shiraiwa T., Okamoto S., Sasaki H., Solie D.J., Yoshikawa K. Reconstruction of recent climate change in Alaska from the Aurora Peak ice core, central Alaska. Climate of the Past. 2015, 11: 217–226. https://doi.org/10.5194/cp-11-217-2015
- Yalcin L., Wake C.P., Kang S., Kreutz K.J., Whitlow S.I. Seasonal and spatial variability in snow chemistry at Eclipse Icefield, Yukon, Canada. Annals of Glaciology. 2006a, 43, 230–238. https://doi.org/10.3189/172756406781811998
- Yalcin L., Wake C.P., Kreutz K.J., Whitlow S.I. A 1000yr record of forest fire activity from Eclipse Icefield, Yukon, Canada. The Holocene. 2006b, 16 (2), 200– 209. https://doi.org/10.1191/0959683606hl920rp