

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ОСАДКАХ ВПАДИНЫ
ДЕРЮГИНА ОХОТСКОГО МОРЯ

В.В. Саттарова¹, Н.В. Зарубина², М.Г. Блохин², А.А. Марьяш¹

¹ФГБУН Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, ул. Балтийская 43,
г. Владивосток, 690041; e-mail: sv_8005@mail.ru

²ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостоку 159,
г. Владивосток, 690022; e-mail: nat-zarubina@yandex.ru

Поступила в редакцию

Изучено содержание и распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) в поверхностных осадках впадины Дерюгина Охотского моря. Суммарное содержание РЗЭ составляет 30.6–124.7 г/т. Отмечается незначительное преобладание легких РЗЭ над тяжелыми и наличие небольшой положительной аномалии европия ($Eu/Eu^* = 0.9–1.4$). Исключением является состав РЗЭ в пробе, из района гидротермальных холмов. Суммарное содержание РЗЭ в ней значительно ниже, чем в остальных пробах, и составляет 9.6 г/т; значение $Eu/Eu^* = 6.9$. Предполагается, что редкоземельная аномалия может быть связана с поступлением газогидротермальных флюидов по глубинному разлому.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, геохимия осадков, впадина Дерюгина, Охотское море.

ВВЕДЕНИЕ

Впадина Дерюгина относится к одному из интересных геологических образований Охотского моря. Она характеризуется целым набором отличительных геолого-геофизических характеристик: высоким тепловым потоком, в западной и северо-западной части впадины залежи газогидратов, интенсивная карбонат-баритовая минерализация, аномальная концентрация марганца в осадках, что обусловлено поставкой гидротермальными флюидами [3, 5, 18].

Комплексные геохимические исследования последних лет позволили получить материалы, которые не только дают представление о закономерностях распределения рудных (Mn, Fe) и некоторых микроэлементов (Ni, Ba, Zn, Cu, Mo, Hg) в донных осадках, но и позволяют выяснить основные факторы, которые контролируют поставку данных элементов на морское дно [2, 7, 19]. Что касается группы редкоземельных элементов в донных осадках впадины Дерюгина, то их поведение в осадочном процессе данного района ранее не изучалось. Как известно, РЗЭ, благодаря уникальности своих химических и физических свойств, служат надежными индикаторами природных процессов в земной коре и представляют существенный инте-

рес при геологических и геохимических исследованиях [12].

В настоящей работе рассматриваются особенности распределения и вероятные источники РЗЭ в поверхностных осадках впадины Дерюгина.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для работы послужили донные осадки верхнего слоя (0–35 см) 40 станций, отобранные в рейсах на НИС «Первенец» в 1982 г., «Каллисто» в 1983 г., «Морской геофизик» в 1980 г. и 1989 г., «Пегас» в 1986 г., «Академик Несмеянов» в 1993 г., «Академик Лаврентьев» в 1996, 1998, 2002, 2008 и 2009 гг. и ГС «Маршал Геловани» в 1999 г., «Профессор Хромов» в 2003 и 2004 г. (рис. 1).

Химический анализ осадков выполнен в лаборатории аналитической химии ДВГИ ДВО РАН. Содержание РЗЭ определяли методом ИСП-МС на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 с (Agilent Technologies, США) с использованием в качестве внутреннего стандарта ¹¹⁵In при конечной концентрации его в растворе 10 ppb.

Данные по содержанию Al, Fe, Mn, Ti, P, Ba, Ni, Zn, Co (табл. 1) в рассматриваемых образцах получены методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре

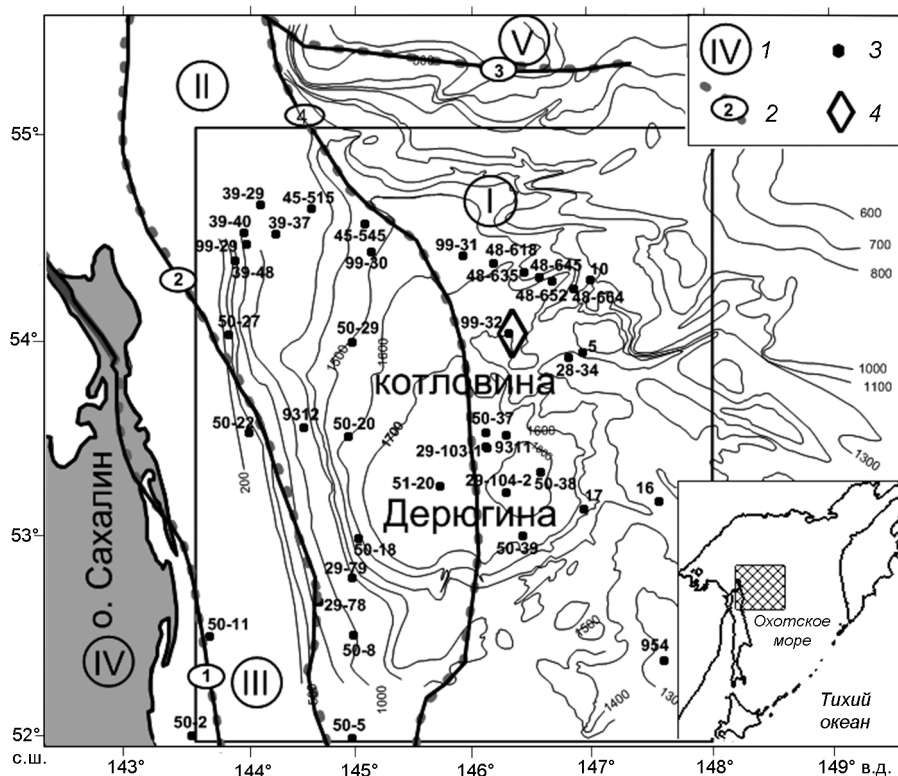


Рис. 1. Карта-схема расположения станций отбора проб и некоторые элементы структурного районирования впадины Дерюгина и примыкающих районов. На врезке – местоположение района исследований.

1 – структурно-тектонические зоны [8]: I – Центрально-Охотская система, II – Дерюгинская спрединговая рифтогенная система (Дерюгинский осадочный бассейн), III – Хоккайдо-Сахалинская складчатая кайнозойская система, IV – Северо-Сахалинский бассейн, V – Охотская позднемезозойская–раннекайнозойская складчатая система; 2 – шовные зоны, принятые в качестве границ структурно-тектонических зон (1 – Восточно-Сахалинская, 2 – Западно-Дерюгинская, 3 – Кашеваровская, 4 – Восточно-Дерюгинская); 3 – места отбора проб; 4 – район массивной баритовой минерализации («Баритовые горы»).

iCAP 6500Duo (Thermo Electron Corporation, США) с добавлением внутреннего стандарта раствора кадмия (концентрация 10 ppm).

Перед выполнением анализа исследуемые образцы предварительно высушивались при 105 °С до постоянного веса. Для разложения образцов и перевода их в раствор применялся метод открытого кислотного разложения в смеси кислот HF, HNO₃, HClO₄ («supra pure», Merck) в отношении 2.5:1:0.5. Навеску пробы 0.05 г помещали в тефлоновые бюксы, заливали смесью кислот и оставляли на ночь при комнатной температуре. Далее содержимое бюкса выпаривали до влажных солей при температуре 140–150 °С. Такая обработка проводилась дважды. После выпаривания растворов бюксы охлаждали, к осадку добавляли деионизированной воды и снова выпаривали до влажных солей. Затем обрабатывали азотной и фтороводородной кислотами. Нагревали до влажных солей. После этого в бюксы приливали 10 мл 10 %-ной HNO₃, нагревали, добиваясь прозрачности раствора. Полу-

ченные растворы переносили в мерные полипропиленовые колбы на 50 мл и доводили до метки деионизированной водой. Фактор разбавления составляет 1000. Из полученных растворов отбирали аликвотные части по 10 мл для последующего выполнения анализа методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Правильность определения содержания элементов подтверждена анализом ГСО осадочных отложений: ООПЕ 402 (ил кремнистый), ООПЕ 201 (ил вулканогенно-терригенный).

Определение кремнезема выполнено методом гравиметрии, основанном на точном измерении массы малорастворимого соединения, содержащего определяемый элемент. Для разложения образца использовалось сплавление с безводным карбонатом натрия (Na₂CO₃) с последующим растворением плава в соляной кислоте и выделением коллоидной кремнекислоты. Для полного выделения кремнекислоты растворы выпаривались, осадки высушивались, прокаливались до постоянной массы и взвешивались. Далее после обработки фтороводородной кислотой и отгонки

Таблица 1. Координаты станций отбора проб поверхностных осадков и содержание химических элементов.

№ станции	Координаты				SiO ₂	Al	Ti	Fe	Mn	Ba	Sr	P	C _{опр}	Co	Ni	Zn
	широта, сек.		долгота, вост.													
	град.	мин.	град.	мин.												
5	53	30.00	146	29.00	59.01	4.30	0.19	2.69	1.55	0.09	0.02	0.34	1.85	20.0	122.0	226.0
10	54	16.40	146	58.30	65.71	3.20	0.15	1.92	0.26	0.12	0.02	0.04	1.60	17.4	74.8	204.2
16	53	10.40	147	33.00	52.91	5.61	0.26	3.75	2.01	0.09	0.03	0.39	2.03	25.0	98.0	232.0
17	53	8.00	146	55.00	58.22	5.47	0.26	3.32	0.50	0.10	0.02	0.05	1.54	24.1	117.8	243.8
954	52	23.00	147	35.50	-	3.36	0.14	2.37	4.24	0.10	0.02	0.20	-	26.0	129.0	261.0
9311	53	30.00	146	15.80	60.00	4.29	0.20	2.38	2.76	0.11	0.03	0.11	1.52	19.3	115.5	243.0
9312	53	32.30	144	33.70	64.81	4.37	0.22	2.33	0.03	0.05	0.02	0.04	1.77	7.5	22.8	70.4
99-29	54	26.78	144	4.77	64.23	5.32	0.26	2.42	0.04	0.06	0.02	0.05	1.63	6.7	22.5	71.4
99-30	54	24.58	145	7.81	66.50	3.44	0.17	2.08	0.17	0.10	0.02	0.04	1.88	15.5	59.3	191.4
99-31	54	23.49	145	54.15	62.16	3.10	0.15	1.88	2.25	0.11	0.02	0.11	1.36	16.5	99.6	207.5
99-32	54	0.44	146	16.92	10.21	0.63	0.03	0.31	0.31	0.89	0.73	0.03	0.26	2.8	15.9	35.7
28-34	53	52.97	146	47.49	58.09	4.42	0.20	2.58	0.22	0.10	0.02	0.04	1.39	16.5	97.9	229.8
29-78	52	40.24	144	41.19	61.67	4.59	0.23	2.23	0.03	0.04	0.02	0.05	1.92	6.3	56.4	69.7
29-79	52	47.48	144	57.90	53.17	3.97	0.20	2.16	0.03	0.04	0.02	0.04	1.79	6.4	29.2	68.6
29-103-1	53	26.63	146	5.34	55.38	3.50	0.15	2.21	5.61	0.09	0.03	0.18	1.63	26.0	136.0	262.0
29-103-2	53	26.15	146	6.05	56.89	4.09	0.17	2.56	4.39	0.10	0.02	0.08	1.35	16.0	106.0	214.0
29-104	53	12.85	146	15.64	63.64	4.67	0.21	2.82	0.48	0.09	0.02	0.05	1.80	22.0	116.9	290.6
39-29	54	38.65	144	12.22	60.27	7.48	0.33	4.06	0.06	0.05	0.03	0.06	1.16	9.9	21.3	86.2
39-37	54	29.82	144	19.99	68.25	2.36	0.12	1.29	0.02	0.04	0.01	0.04	1.78	5.7	20.4	61.8
39-40	54	30.16	144	3.92	67.42	4.84	0.22	2.25	0.03	0.04	0.02	0.05	1.62	3.8	12.0	63.5
39-48	54	22.03	143	29.16	75.85	5.80	0.15	1.15	0.02	0.06	0.03	0.03	0.20	3.6	8.3	28.5
45-515	54	37.33	144	37.80	-	3.06	0.16	1.78	0.04	0.07	0.02	0.04	1.77	7.7	24.3	76.3
45-545	54	32.88	145	4.47	-	3.81	0.19	2.16	0.14	0.10	0.02	0.04	1.49	12.9	42.9	144.1
48-618	54	21.34	146	9.53	-	3.21	0.14	2.08	2.98	0.11	0.02	0.18	1.45	25.0	154.0	257.0
48-635	54	18.54	146	24.62	-	4.33	0.21	2.29	0.22	0.11	0.02	0.04	1.27	14.4	69.3	175.5
48-645	54	16.97	146	32.84	-	3.38	0.14	2.20	1.39	0.11	0.02	0.14	1.37	30.0	118.0	207.0
48-652	54	15.72	146	38.95	-	3.21	0.13	2.04	2.14	0.12	0.02	0.17	1.53	21.0	83.0	187.0
48-664	54	13.65	146	50.15	-	6.14	0.26	3.67	0.30	0.07	0.03	0.04	2.96	11.5	43.3	112.7
50-2	52	0.56	143	37.05	62.57	7.31	0.24	2.53	0.04	0.04	0.02	0.07	1.68	60.2	13.7	60.5
50-5	52	0.08	144	58.08	66.88	3.91	0.21	2.15	0.02	0.04	0.01	0.05	2.13	5.2	21.7	81.4
50-8	52	30.43	144	58.08	68.09	4.14	0.22	2.29	0.04	0.04	0.01	0.05	1.92	5.3	16.6	58.8
50-11	52	30.28	143	46.25	77.28	5.35	0.18	1.42	0.03	0.07	0.02	0.03	0.13	3.4	10.7	31.8
50-18	52	59.45	145	1.33	67.54	4.30	0.22	2.36	0.04	0.05	0.02	0.04	1.78	7.8	24.4	80.6
50-27	54	0.02	143	56.21	-	4.24	0.16	1.01	0.02	0.06	0.02	0.02	0.25	2.4	6.6	19.3
50-37	53	31.20	146	5.40	60.85	3.83	0.16	2.46	2.74	0.10	0.02	0.16	1.66	31.0	130.0	256.0
50-38	53	19.20	146	33.00	61.20	4.33	0.20	2.54	0.38	0.08	0.02	0.05	1.81	15.6	100.0	251.5
50-39	53	0.00	146	24.00	58.29	3.60	0.15	2.32	2.92	0.09	0.02	0.19	1.68	25.0	99.0	220.0
51-20	53	14.73	146	42.26	60.09	3.89	0.16	2.42	2.79	0.09	0.02	0.23	1.33	20.0	94.0	190.0

летучих соединений кремния выполнялось повторное взвешивание. Разность первого и второго взвешивания соответствует содержанию SiO_2 в навеске образца.

Содержание общего органического углерода определялось на анализаторе $\text{TOC-V}_{\text{CPN}}$ с приставкой для сжигания твердых проб SSM-5000A фирмы "SHIMADZU". Для анализа брали сухие навески массой 0.031–0.033 г и сжигали в присутствии высокочистого кислорода (99.995 %). Содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ находили по разности общего и неорганического углеродов. Содержание общего углерода измеряли сжиганием навески при 905°C в присутствии смешанного катализатора (платина и оксид кобальта); для измерения концентрации неорганического углерода навеску сначала подкисляли фосфорной кислотой, а затем сжигали при 200°C . Отклонение при сжигании общего углерода составило 1.5 %; при сжигании неорганического углерода – 2.0 %.

Статистическая и графическая обработка результатов исследований проводилась в пакетах стандартных программ EXCEL, STATISTICA-6.0.

При интерпретации результатов содержания РЗЭ будут рассматриваться в виде, нормализованном на состав североамериканского сланца NASC [21]. Величина фракционирования европия рассчитывается по формуле:

$$\text{Eu}_{\text{ан}} = 2 \times \text{Eu}/\text{Eu}^{\text{NASC}} / (\text{Sm}/\text{Sm}^{\text{NASC}} + \text{Gd}/\text{Gd}^{\text{NASC}}).$$

Величину фракционирования церия относительно трехвалентных РЗЭ обычно называют аномалией церия и рассчитывают по формуле:

$$\text{Ce}_{\text{ан}} = 2 \times \text{Ce}/\text{Ce}^{\text{NASC}} / (\text{La}/\text{La}^{\text{NASC}} + \text{Nd}/\text{Nd}^{\text{NASC}}).$$

Отношение легких РЗЭ к тяжелым будет рассматриваться как

$$\begin{aligned} (\text{LPЗЭ}/\text{TPЗЭ})^{\text{NASC}} = & (\text{La}/\text{La}^{\text{NASC}} + 2 \times \text{Pr}/\text{Pr}^{\text{NASC}} + \\ & + \text{Nd}/\text{Nd}^{\text{NASC}}) / (\text{Er}/\text{Er}^{\text{NASC}} + \text{Tm}/\text{Tm}^{\text{NASC}} + \\ & + \text{Yb}/\text{Yb}^{\text{NASC}} + \text{Lu}/\text{Lu}^{\text{NASC}}). \end{aligned}$$

ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЙ

Впадина Дерюгина расположена в западной части Охотского моря вдоль северо-восточного склона о. Сахалин. Этой котловине соответствует асимметричный, примерно треугольный по очертаниям прогиб фундамента, в котором западное, относительно крутопадающее крыло представляет собой восточный

склон горного сооружения Сахалина, северо-восточное – также относительно крутой фланг вала Кашеварова, а юго-восточное, переходящее практически в основание ложа котловины, является непосредственным продолжением фундамента всей остальной части плиты глубокого шельфа. Впадина оконтурена изобатой 1500 м и простирается в субмеридиональном направлении на 800 км при ширине 150–200 км. Центральная ее часть опущена на глубину 1500–1800 м [22, 24]. По данным геофизических методов, в структуре земной коры впадины принимают участие три слоя. Верхний из них представляет собой толщу рыхлых осадков кайнозойского возраста, а два нижележащих слагают ее консолидированную часть, состоящую из так называемых «гранитного» слоя мощностью около 8 км и «базальтового» мощностью 12–15 км. Фундамент разбит многочисленными субмеридиональными разломами, способствующими проникновению во впадину из горячей астеносферы флюидных потоков [9]. Границы впадины в основном определяются рифтогенными системами: Кашеваровской (Восточно-Дерюгинской), ограничивающей впадину с северо-востока, Северо-Сахалинской и Йоновской [26]. В более поздней работе [10] последние две зоны включены в одну Йоновскую рифтовую систему, к которой также отнесена и западная часть впадины Дерюгина, находящаяся между ними.

В северо-восточной части склона о. Сахалин (западный борт впадины Дерюгина) широко распространены газовые эманации, приуроченные к разломам. Здесь же были обнаружены сульфиды, образовавшиеся в результате диагенеза [1, 5, 18].

К северо-восточной части впадины приурочен район развития интенсивной аутигенной баритовой минерализации [3, 11]. Структурная позиция этого района определена по сейсмическим данным, выражена в гравитационном и фиксируется в магнитном полях. В соответствии с полем гравитационных аномалий участок баритовой минерализации располагается на окраине субширотного поднятия фундамента. Согласно количественным оценкам, глубина погружения фундамента здесь относительно окружающих поднятий составляет около 3 км. Депрессия сформировалась в узле пересечения разнонаправленных тектонических разломов, в связи с чем должна была

Примечание к таблице 1. Определение содержания Al, Ti, Fe, Mn, Ba, Sr, Co, Ni, P выполнено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500Duo (Thermo Electron Corporation, США) в лаборатории аналитической химии ДВГИ ДВО РАН, аналитики Горбач Г. А., Ткалина Е. А., Хуркало Н. В. Определение содержания SiO_2 выполнено методом гравиметрии, аналитики Алексеева Л. И., Авдеевнина Л. А. Определение содержания $\text{C}_{\text{орг}}$ выполнено на анализаторе $\text{TOC-V}_{\text{CPN}}$ с приставкой для сжигания твердых проб SSM-5000A фирмы "SHIMADZU" в лаборатории физико-химического анализа ТОИ ДВО РАН, аналитик Марьяш А. А. Прочерки – отсутствие данных.

иметь достаточно проницаемое для флюидов основание. Интенсивные магнитные аномалии, наблюдаемые над этой депрессией, свидетельствуют о насыщении ее разреза вулканогенными образованиями, возможном наличии нескольких палеовулканических построек. На этой основе рассматриваемая структура по своему происхождению может быть отнесена к вулканогенно-осадочной [15].

Поверхностные осадки впадины Дерюгина представлены кремнистыми и слабокремнистыми диатомовыми пелитами. С северного и западного бортов впадины они оконтуриваются более алевритистыми терригенными разновидностями, что связано с повышенной поставкой и осаждением здесь материала с прилегающих шельфов [5, 23]. Наибольшие скорости аккумуляции осадков приурочены к подножию материкового склона и уменьшаются к востоку. Скорости накопления гемипелагических осадков в котловине Дерюгина значительно выше, чем в центральной части Охотского моря. Это связано с высокой биопродуктивностью на прилегающем шельфе и банке Кашеварова, а также с поступлением терригенной взвеси от устья р. Амур [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержания редкоземельных элементов в поверхностных отложениях впадины Дерюгина представлены в таблице 2. Для лантана они меняются от 1.6 до 25.0 г/т, а для лютеция – от 0.03 до 0.24 г/т. Среднее содержание РЗЭ составляет 60.0 г/т, что в 3 раза ниже, чем среднее содержание РЗЭ в североамериканском сланце NASC (172 г/т) [29]. На трех станциях наблюдается высокое суммарное содержание РЗЭ (более 100 г/т). Две станции (50-2, 50-11) расположены на южном профиле склона о. Сахалин. Максимальное значение 124.7 г/т отмечается на станции 39-29, характеризующейся высокими концентрациями в осадке Al, Ti и Fe. Станция расположена на склоне северо-восточного шельфа о. Сахалина в районе газовых выходов, связанных с разрушением газогидратов [18]. Здесь, возможно, несколько источников поступления РЗЭ в осадки. На обрывистом склоне банки Кашеварова, являющемся северным склоном впадины Дерюгина, были обнаружены гидротермальные железомарганцевые корки с включениями цветных металлов [6]. Таким образом, возможен терригенный снос по склону банки Кашеварова или поступление терригенного материала из трога Ионы и с шельфа Северо-Западного Сахалина, вероятно, обусловленного стоком р. Амур, а также поступление из газовых источников. Однозначно утверждать, с чем связано повышенное содержание этих элементов в осадках, невозможно, для этого необходимо дополнительное исследование.

При нормировке на состав NASC [20, 21] редкие земли в поверхностных осадках имеют сходное распределение (рис. 2). Для них характерно незначительное преобладание группы легких редкоземельных элементов над тяжелыми (параметр $(Ln_L/Ln_H)^N$ составляет от 0.8 до 2.1) (табл. 2), проявление слабой положительной европиевой аномалии ($Eu/Eu^* = 0.9-1.4$), что может быть объяснено присутствием продуктов изменения базальтов, так как для щелочных базальтов данного района характерно относительно повышенное содержание европия в составе РЗЭ и обогащение легкими РЗЭ [16]. Особенности поведения церия в осадках показано на примере распределения отношения Ce/Ce^* (табл. 2). В поверхностных осадках впадины Дерюгина отмечается отсутствие цериевой аномалии, только в двух пробах (9312, 45-515) имеется наличие слабо положительной аномалии церия ($Ce/Ce^* > 1.1$). Поскольку содержание РЗЭ в осадках практически одинаково, то на рисунке 2 показаны станции, характеризующие определенные районы впадины Дерюгина.

Особо следует выделить станцию 99-32, отобранную у подножия гидротермальных холмов. По результатам химического анализа осадки этой станции отличаются высокими концентрациями стронция (более 0.7 %) и бария (более 0.8 %) (табл. 1), содержание остальных породообразующих элементов значительно ниже по сравнению с другими образцами. В донных осадках вокруг гидротермальных холмов встречаются небольшие до 5 мм в диаметре участки, где белый кристаллический барит цементирует зерна крупнопесчанистой размерности. Кроме этого, в осадке обнаружены тонкие, около 0.5 мм толщиной, прожилки белого и желтоватого кристаллического барита [4]. Минералогический анализ алевритовой фракции осадков показал, что помимо барита они содержат значительное количество следующих минералов: магнетит, ильменит, пироксен, амфибол, гранат, циркон,

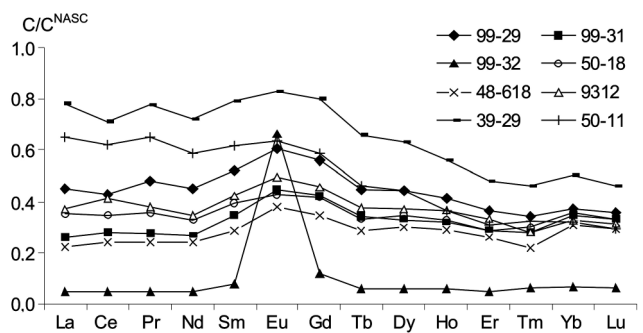


Рис. 2. Нормализованные по содержанию в североамериканском сланце (NASC) концентрации РЗЭ в поверхностных пробах впадины Дерюгина.

Таблица 2. Содержание редкоземельных элементов (г/г) в поверхностном слое донных осадков впадины Дерюгина.

№ станции	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ РЗЭ	Ce/Ce*	Eu/Eu*	(Ln _i /Ln _{ii}) ^N
5	7.9	18.2	2.11	8.6	1.84	0.52	1.99	0.25	1.61	0.33	0.97	0.12	0.97	0.13	45.59	0.98	1.19	0.94
10	8.7	22.2	2.30	9.6	2.11	0.60	2.23	0.31	1.79	0.35	1.07	0.14	1.09	0.16	52.66	1.08	1.21	0.90
16	10.0	23.2	2.77	10.9	2.26	0.57	2.40	0.33	1.94	0.40	1.16	0.17	1.23	0.16	57.52	0.98	1.07	0.95
17	15.4	36.4	4.14	16.4	3.39	0.90	3.60	0.49	2.85	0.55	1.56	0.22	1.53	0.24	87.66	1.02	1.13	1.07
954	8.3	20.6	2.17	8.8	1.96	0.51	1.97	0.26	1.85	0.36	1.05	0.14	1.00	0.19	49.16	1.08	1.14	0.82
9311	12.0	26.9	3.09	12.5	2.47	0.73	2.75	0.37	2.37	0.44	1.29	0.18	1.22	0.19	66.55	0.98	1.22	1.01
9312	11.8	30.0	3.01	11.5	2.41	0.61	2.36	0.32	1.93	0.38	1.12	0.14	1.02	0.15	66.74	1.14	1.12	1.18
99-29	14.4	31.3	3.77	14.8	2.98	0.75	2.91	0.38	2.29	0.43	1.24	0.17	1.14	0.17	76.70	0.95	1.12	1.30
99-30	9.5	23.8	2.44	10.0	2.12	0.60	2.21	0.29	1.76	0.36	1.03	0.15	1.05	0.15	55.47	1.09	1.21	0.97
99-31	8.3	20.4	2.19	8.8	1.96	0.55	2.20	0.29	1.69	0.33	0.96	0.14	1.07	0.16	49.10	1.06	1.16	0.87
99-32	1.6	3.4	0.38	1.5	0.43	0.02	0.61	0.05	0.29	0.06	0.16	0.03	0.20	0.03	8.78	0.99	0.17	0.82
28-34	12.0	28.2	3.10	12.6	2.70	0.74	2.84	0.37	2.36	0.46	1.25	0.19	1.35	0.20	68.37	1.02	1.17	0.96
29-78	12.3	27.0	3.20	12.5	2.51	0.63	2.34	0.33	2.07	0.39	1.10	0.15	1.04	0.15	65.68	0.97	1.14	1.24
29-79	10.0	22.3	2.60	10.0	2.04	0.52	2.05	0.27	1.72	0.32	0.90	0.13	0.99	0.15	53.91	0.99	1.12	1.10
29-103-1	8.3	18.6	2.18	8.9	1.98	0.48	2.06	0.29	1.70	0.36	0.94	0.13	0.88	0.15	46.89	0.96	1.04	0.95
29-103-2	8.8	19.2	2.28	9.5	2.06	0.56	2.13	0.32	1.96	0.39	1.02	0.16	1.03	0.16	49.49	0.94	1.17	0.89
29-104	14.2	32.6	3.62	14.4	2.99	0.76	3.08	0.43	2.65	0.51	1.46	0.22	1.47	0.21	78.49	1.02	1.10	1.01
39-29	25.0	52.0	6.13	23.8	4.51	1.03	4.17	0.56	3.27	0.58	1.62	0.23	1.56	0.22	124.68	0.95	1.04	1.61
39-37	5.4	12.8	1.44	5.6	1.16	0.32	1.22	0.16	1.04	0.20	0.56	0.09	0.56	0.09	30.55	1.04	1.18	0.98
39-40	7.9	17.0	2.04	7.8	1.54	0.40	1.52	0.21	1.24	0.23	0.66	0.10	0.68	0.10	41.43	0.97	1.15	1.22
39-48	15.9	34.7	3.96	14.9	2.85	0.80	2.44	0.32	1.72	0.33	0.84	0.12	0.77	0.11	79.74	1.00	1.33	2.02
45-515	7.5	18.5	1.93	7.4	1.61	0.37	1.55	0.21	1.32	0.26	0.73	0.11	0.73	0.11	42.32	1.11	1.03	1.05
45-545	9.6	23.8	2.49	9.8	2.01	0.55	1.99	0.26	1.69	0.34	0.90	0.15	0.96	0.15	54.66	1.09	1.21	1.03
48-618	7.1	17.8	1.92	7.9	1.62	0.47	1.81	0.24	1.56	0.30	0.88	0.11	0.96	0.14	42.76	1.05	1.20	0.88
48-635	10.3	24.8	2.64	11.1	2.31	0.64	2.27	0.33	1.97	0.39	1.16	0.17	1.19	0.19	59.34	1.03	1.23	0.91
48-645	7.1	18.0	2.00	8.3	1.64	0.45	1.90	0.25	1.48	0.30	0.90	0.12	1.00	0.13	43.61	1.04	1.11	0.89
48-652	6.7	16.4	1.84	7.1	1.57	0.41	1.68	0.21	1.48	0.27	0.80	0.11	0.85	0.12	39.62	1.05	1.10	0.91
48-664	13.1	28.8	3.44	13.0	2.72	0.82	2.60	0.37	2.30	0.44	1.24	0.18	1.27	0.18	70.42	0.98	1.35	1.11
50-2	20.2	43.0	5.25	20.0	4.21	0.87	4.22	0.60	3.46	0.66	1.87	0.26	1.72	0.24	106.56	0.95	0.91	1.21
50-5	10.4	22.8	2.69	10.2	2.12	0.50	1.99	0.28	1.69	0.32	0.95	0.14	0.98	0.15	55.21	0.98	1.07	1.11
50-8	10.0	22.0	2.58	10.0	2.03	0.48	1.96	0.29	1.82	0.35	0.98	0.14	1.08	0.15	53.78	0.98	1.06	1.03
50-11	20.8	45.5	5.14	19.4	3.52	0.79	3.05	0.39	2.29	0.38	1.04	0.16	0.99	0.14	103.60	1.01	1.06	2.05
50-18	11.2	25.4	2.79	10.8	2.24	0.53	2.16	0.28	1.79	0.34	0.96	0.15	1.10	0.16	59.78	1.03	1.06	1.09
50-27	15.7	36.0	3.90	14.6	2.79	0.66	2.42	0.32	2.31	0.38	1.02	0.15	1.21	0.16	81.69	1.06	1.11	1.45
50-37	9.0	20.6	2.29	9.3	1.98	0.54	2.18	0.30	1.91	0.40	1.04	0.14	1.03	0.17	50.86	1.00	1.14	0.90
50-38	11.5	26.1	2.96	11.8	2.45	0.63	2.30	0.34	2.15	0.44	1.25	0.18	1.40	0.18	63.70	1.00	1.17	0.94
50-39	8.3	18.3	2.11	8.5	1.77	0.52	1.82	0.25	1.74	0.35	0.94	0.14	0.99	0.15	45.93	0.97	1.27	0.89
51-20	7.8	18.1	2.02	8.4	1.84	0.44	1.87	0.25	1.66	0.32	0.84	0.12	0.76	0.13	44.51	1.00	1.04	1.00

Примечание. Химический анализ осадков выполнен в лаборатории аналитической химии ДВГИ ДВО РАН. Определение содержания РЗЭ выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на ИСП-МС спектрометре Agilent 7500с, аналитики: Левчук Л.С., Блохин М.Г.

Таблица 3. Коэффициенты корреляции ($\Omega 100$) между содержаниями элементов в поверхностных осадках.

Элемент	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
SiO ₂	49	48	46	45	43	52	36	39	39	37	36	38	35	34
Al	87	85	89	92	92	87	88	88	86	82	80	80	73	69
Ti	73	73	75	76	77	75	75	77	79	76	77	78	77	75
Fe	51	52	53	56	60	56	66	68	74	76	76	74	78	80
Ba	-44	-46	-45	-46	-47	-52	-44	-48	-52	-52	-52	-52	-52	-54
Sr	-39	-42	-41	-42	-44	-50	-43	-47	-51	-53	-53	-52	-54	-56
P	-27	-28	-26	-24	-21	-20	-14	-14	-9	-2	-4	-12	-8	-3
Mn	-30	-30	-30	-27	-24	-22	-16	-14	-10	-3	-7	-12	-12	-2
C _{орг}	-23	-22	-20	-18	-11	14	-3	4	12	20	25	21	32	34
Co	-20	-15	-18	-13	-7	-2	-6	-8	14	25	22	17	24	36
Zn	-28	-18	-21	-16	-9	3	5	7	13	25	24	20	29	38
Ni	-32	-22	-25	-19	-14	-4	1	-2	-8	19	18	12	20	30

апатит, сростки и отдельные фрамбоиды пирита, гидроксиды марганца, кварц, бесцветное вулканическое стекло, слюды, полевые шпаты, глауконит. Рентгеноструктурные исследования глинистой составляющей этих осадков показали, что преобладающими компонентами в них являются смектиты и гидрослюда, подчиненное значение имеют каолинит и хлорит [5]. Суммарное содержание РЗЭ на данной станции значительно ниже, чем в остальных пробах, и составляет 9.6 г/т. Здесь отмечается резкая положительная аномалия европия. Значение Eu/Eu^* для данной пробы составляет 6.9 (табл. 2). Наличие положительной европиевой аномалии ($Eu/Eu^* > 1.0-1.1$) в осадочных образованиях значительное число исследователей связывают с воздействием на них глубинных гидротермальных растворов/флюидов, так как гидротермальные флюиды внекорового происхождения обогащены европием [27, 28, 29]. Кроме того, по данным, приведенным Г.Р. Колониным [14], проявление положительной аномалии Eu обусловлено его большой миграционной подвижностью по сравнению с другими лантаноидами.

Специфика поведения европия наглядно может быть отражена в распределении значений Eu/Sm . Данное отношение иногда рассматривается как показатель общей проницаемости земной коры для восходящих флюидных потоков [13, 17]. Вариации Eu/Sm в современных природных процессах очерчиваются следующими рамками: $Eu/Sm > 0.30$ – проницаемость высокая; $Eu/Sm \sim 0.25$ – проницаемость средняя; $Eu/Sm < 0.20$ – проницаемость низкая [25]. В нашем случае величина Eu/Sm на ст. 99-32 составляет 1.9, что указывает на существенную проницаемость коры и позволяет предположить (как и положительная европиевая аномалия) эндогенный источник поступления европия в осадки.

С целью выявления генетических связей РЗЭ с основными биогенными, гидрогенными, гидротермальными и литогенными элементами весь массив данных по их содержаниям в исследуемых осадках был подвергнут корреляционному анализу (табл. 3). Наиболее значимая положительная корреляционная связь РЗЭ наблюдается с такими типично литофильными элементами, как Al, Ti и Fe (кроме европия). Наличие такого рода связей свидетельствует о доминировании литогенного фактора концентрирования РЗЭ над сорбционным. Хотя железо считается характерным элементом гидротермальной поставки, в то же время основная масса его в отложениях окраинных морей находится в составе терригенных глинистых минералов (смектиты, железистые гидрослюды). Кроме того, оно концентрируется в обломочном материале разрушения средних и основных магматических пород. Положительная корреляция SiO₂ наблюдается с легкими лантаноидами (La–Sm).

Отрицательная корреляция РЗЭ (кроме европия) прослеживается с барием и стронцием. Наличие такой связи свидетельствует о том, что Ba и Sr являются разбавителями при накоплении в осадках РЗЭ. Отрицательная корреляция наблюдается между европием и органическим углеродом.

Отсутствует какая-либо корреляционная связь РЗЭ с P, Mn, Ni, Zn и Co. Вероятно, поступление РЗЭ в поверхностные осадки данного района не связано с биогенными и гидрогенными факторами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование распределения РЗЭ в поверхностных осадках впадины Дерюгина позволило установить следующие основные закономерности. Нормали-

зованные по североамериканскому сланцу значения РЗЭ демонстрируют незначительное преобладание легких редкоземельных элементов над тяжелыми, параметр $(L_{\text{L}}/L_{\text{H}})^N$ варьирует в пределах от 0.82 до 2.05. Практически во всех образцах отмечается отсутствие цериевой аномалии, только в двух пробах присутствует слабо положительная аномалия церия ($\text{Ce}/\text{Ce}^* > 1.1$).

Отмечается проявление в целом слабой ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.9-1.4$), но в одном случае явно выраженной положительной европиевой аномалии ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 6.9$). Рассчитанная для данного образца величина Eu/Sm составляет 1.9, что указывает на существенную проницаемость коры и позволяет предположить (как и положительная европиевая аномалия) эндогенный источник поступления европия в осадки.

Содержания РЗЭ в пробах тесно коррелируют с Al, Ti и Fe (кроме европия), что свидетельствует о доминировании терригенного источника РЗЭ.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории аналитической химии ДВГИ ДВО РАН Е.А. Ткалиной, Г.И. Горбач, Н.В. Хуркало, Л.С. Левчук, Л.И. Алексеевой и Л.А. Авдвининой за помощь в проведении аналитических исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ДВО РАН (проект № 10-III-B-07-181).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Астахов А.С., Крецер Ю.Л., Кулинич Р.Г., Тиедеманн Р. Карбонатная и сульфидная рудная минерализация в осадках Дерюгинской рифтогенной зоны Охотского моря // Докл. РАН. 2004. Т. 395, № 4. С. 511–516.
2. Астахов А.С., Саттарова В.В., Свининников А.И., Астахова Н.В., Доманов М.М., Иванов М.В. Марганцевые металлоносные осадки котловины Дерюгина Охотского моря: химический состав, геологические условия формирования // Тихоокеан. геология. 2007. Т. 26, № 5. С. 13–31.
3. Астахова Н.В. Геохимические особенности осадков впадины Дерюгина, Охотское море // Тихоокеан. геология. 2000. Т. 19, № 2. С. 87–93.
4. Астахова Н.В., Сорочинская А.В. Баритовая и карбонатная минерализация в осадках впадины Дерюгина Охотского моря // Океанология. 2001. Т. 41, № 3. С. 447–455.
5. Астахова Н.В. Аутигенные образования в позднекайнозойских отложениях окраинных морей Востока Азии. Владивосток: Дальнаука, 2007. 244 с.
6. Астахова Н.В. благородные и цветные металлы в железомарганцевых корках центральной части Охотского моря // Океанология. 2009. Т. 49, № 3. С. 440–452.
7. Безруков П.Л. Донные отложения Охотского моря // Труды Ин-та Океанологии АН СССР. 1960. Т. 32. С. 15–97.
8. Варнавский В.Г., Жаров А.Э., Кириллова Г.Л., Кроушчина О.А., Кропп Э.Я., Куделькин В.В., Троян В.Б., Чуйко Л.С. Геология и нефтегазоносность Охотско-Шантарского осадочного бассейна. Владивосток: ДВО РАН, 2002. 148 с.
9. Волгин П.Ф., Лютая Л.М., Кочергин А.В. Плотностной разрез земной коры впадины Дерюгина (Охотское море) по результатам гравитационного моделирования // Тихоокеан. геология. 2009. Т. 28, № 3. С. 12–22.
10. Гранник В.М., Сергеев К.Ф. Охотоморский сектор кайнозойской активной окраины Тихоокеана // Докл. РАН. 2001. Т. 376, № 3. С. 369–372.
11. Деркачев А.Н., Борман Г., Грайнерт Й., Можеровский А.В. Аутигенная карбонатная и баритовая минерализация в осадках впадины Дерюгина (Охотское море) // Литология и полез. ископаемые. 2000. № 6. С. 568–585.
12. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
13. Жабин А.В., Шатров В.А. Микро- и макроэлементы в глауконитах эоцена Воронежской антеклизы – индикаторы условий образования // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. геол. 2005. № 1. С. 18–32.
14. Колонин Г.Р. Физико-химические особенности европия как возможного индикатора условий минералообразования // Докл. РАН. 2006. Т. 408, № 4. С. 508–511.
15. Кулинич Р.Г., Обжиров А.И. Барит-карбонатная минерализация, аномалии метана и геофизические поля во впадине Дерюгина (Охотское море) // Тихоокеан. геология. 2003. Т. 22, № 4. С. 35–40.
16. Леликов Е.П., Емельянова Т.А. Вулканогенные комплексы Охотского и Японского морей (сравнительный анализ) // Океанология. 2007. Т. 47, № 2. С. 294–303.
17. Маслов А.В., Федоров Ю.Н., Ронкин Ю.Л. и др. Систематика редкоземельных элементов и элементов платиновой группы в тонкозернистых терригенных породах средней и верхней юры Шаимского нефтегазоносного района (Западная Сибирь) // Литосфера. 2010. № 2. С. 3–24.
18. Мониторинг метана в Охотском море. Владивосток: Дальнаука, 2002. 250 с.
19. Современное осадкообразование в окраинных морях Востока Азии (статистические модели). Владивосток: Дальнаука, 1997. 240 с.
20. Стрекопытов С.В., Дубинин А.В., Волков И.И. Поведение РЗЭ, циркония и гафния в осадках и конкрециях Транстихоокеанского профиля // Геохимия. 1995. № 7. С. 985–997.
21. Стрекопытов С.В., Дубинин А.В., Волков И.И. Общие закономерности поведения редкоземельных элементов в пелагических осадках Тихого океана // Литология и полез. ископаемые. 1999. № 2. С. 133–145.
22. Строение дна Охотского моря. М.: Наука, 1981. 176 с.
23. Тектоника и углеводородный потенциал Охотского моря / О.В. Веселов, А.Я. Ильев, В.Э. Кононов, Е.В. Кочергин, В.Н. Патрикеев, В.П. Семакин, В.Н. Сеначин, В.Н. Агеев, И.Б. Васюк, П.Ф. Волгин, Е.В. Греция, Л.М. Злобина, В.В. Жигулев, О.С. Корнев, А.В. Кочергин, В.В. Куделькин. Владивосток: ДВО РАН, 2004. 160 с.
24. Харахинов В.В. Тектоника Охотоморской нефтегазоносной провинции: Дис... д-ра геол.-минер. наук в виде науч. докл. Оха-на-Сахалине, 1998. 77 с.
25. Шатров В.А. Лантаноиды как индикаторы обстановок осадкообразования (на основе анализа опорных разрезов протерозоя и фанерозоя Восточно-Европейской платформы). Автореф. дис. ... д-ра геол.-минер. наук. М.: ИМГРЭ, 2007. 44 с.
26. Gribidenko G.S. The rift system of the Okhotsk sea // Proc. I Intern. Conf. Asian Marine Geology. Beijing: China Ocean

- Press, 1990. P. 73–81.
27. Graf J.L. Rare-earth elements as hydrothermal tracers during the formation of massive sulphide deposits in volcanic rocks // *Econ. Geol.* 1977. V. 72. P. 527–548.
28. Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L. The “North American shale composite”: Its compilation, major and trace element characteristics // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1984. V. 48, N 12. P. 2469–2482.
29. Sverjensky D.A. Europium redox equilibria in aqueous solution // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1984. V. 67. P. 70–78.

Рекомендована к печати Ю.А. Мартыновым

V.V. Sattarova, N.V. Zarubin, M.G. Blokhin, A.A. Maryash

Rare-earth elements in the surface sediments from the Deryugin basin (Okhotsk Sea)

The content and distribution of the rare-earth elements (REE) in the surface sediments from the Deryugin Basin, Okhotsk Sea, was studied. The total REE content in the sediments makes 30.6–124.7 ppm. Minor predominance of the LREE over HREE and the presence of a small positive Eu anomaly ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.91\text{--}1.35$) was established with the exception of the REE content for the samples located in the area of hydrothermal mountains. Its total REE content is significantly lower than in other samples and makes 9.6 ppm. The value of Eu/Eu^* in this sample is 6.9. It is assumed that this anomaly may be related with the supply of gasohydrothermal fluids through the deep-seated fault.

***Key words:* rare-earth elements, geochemistry of sediments, Deryugin Basin, Okhotsk Sea.**