

УДК 552.513:521(571.62)

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ЮРСКО-МЕЛОВЫХ ТЕРРИГЕННЫХ ПОРОДАХ БАСЕЙНОВ РЕК ЛИМУРИ И ПИЛЬДА (ДАЛЬНИЙ ВОСТОК РОССИИ)

Медведева С.А.

ФГБУН «Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина» Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Хабаровск, e-mail: medvedeva@itig.as.khb.ru

Представлены впервые полученные сведения о содержаниях оксидов и редкоземельных элементов (РЗЭ) в песчаниках и алевролитах из средне-позднеюрских и раннемеловых свит, залегающих в бассейнах рек Пильда и Лимури (Нижнее Приамурье). Цель исследования заключалась в изучении вещественного состава пород, в определении параметров, которые применяются для описания особенностей этих пород. На основе данных о валовом химическом составе установлено, что в соответствии с химической классификацией (М.М. Herron, 1988) песчаники относятся к грауваккам, алевролиты – к глинистым сланцам. Отмечена тенденция различий разновозрастных литотипов. Химический состав пород юрских свит отличается от состава пород меловых свит. Породы разнятся также по содержаниям РЗЭ. Сумма РЗЭ в песчаниках ниже, чем в алевролитах. Но наиболее низкая сумма РЗЭ выявлена в кварцеванных алевролитах. Содержание РЗЭ в меловых породах меньше таковых в юрских породах. Величины отношений легких РЗЭ к тяжелым РЗЭ (ЛРЗЭ/ТРЗЭ), значения отношений нормированных по хондриту лантана к иттербию (La_N/Yb_N) и значительной европиевой аномалии (Eu/Eu*) свидетельствуют о кислом составе пород областей сноса. Вышеприведенные характеристики РЗЭ иллюстрируются графиками распределения нормированных по хондриту содержаний элементов в песчаниках и алевролитах. Графики имеют резкий отрицательный наклон в спектре легких РЗЭ, глубокую отрицательную европиевую аномалию и пологий отрицательный наклон в спектре тяжелых РЗЭ. Величины цериевой аномалии (Ce/Ce*) показали значительную удаленность бассейна седиментации от срединно-океанического хребта, что свидетельствует об окраинно-континентальных обстановках осадконакопления.

Ключевые слова: песчаники, алевролиты, юра, мел, РЗЭ, Лимури, Пильда, Дальний Восток России

RARE EARTH ELEMENTS IN THE JURASSIC-CRETACEOUS TERRIGENOUS ROCKS OF THE LIMURI AND PILDA RIVER BASINS, THE FAR EAST OF RUSSIA

Medvedeva S.A.

*Yu.A. Kosygin Institute of Tectonics and Geophysics, Far East Branch, Russian Academy of Sciences,
Khabarovsk, e-mail: medvedeva@itig.as.khb.ru*

Data obtained for the first time on the content of oxides and REE in sandstones and mudstones from the Middle-Late Jurassic and Early Cretaceous formations from the Pilda and Limuri river basins (Lower Priamurye) are reported. The paper is aimed at studying the rock matter composition and determination the specific features for their description. Based on the gross chemistry and according to the chemical classification (M.M. Herron, 1988), sandstones pertain to greywacke and mudstones to the clay shales. Distinctions in different-aged lithotypes are also traced. The chemistry and REE content in the Jurassic and Cretaceous rocks are differ from each other. The amount of REE in sandstones is lower than in the siltstones. The lowest amount of REE was found in quartz siltstones. The REE content in the Cretaceous rocks is lesser than in the Jurassic ones. The values of the ratio of LREE/HREE, the lanthanum-normalized chondrite to ytterbium (La_N/Yb_N) and a significant Eu anomaly (Eu/Eu*) indicate the acidic composition of the rocks of the provenance. The above characteristics of REE are illustrated by the distribution diagrams of the REE content in chondrite-normalized sandstones and siltstone. The diagrams show a sharp negative slope in the spectrum of LREE and a deep negative Eu anomaly and a gentle negative slope in the spectrum of HREE. The values of the cerium anomaly (Ce/Ce*) exhibit a significant remoteness of the sedimentation basin from the mid-ocean ridge suggesting the marginal-continental environment of sedimentation.

Keywords: sandstones, mudstones, Jurassic, Cretaceous, rare earth elements (REE), Limuri, Pilda, Russian Far East

Фундаментальной задачей геологических наук является получение знаний об эволюции Земли в целом, в частности – об эволюции осадочных бассейнов. С осадочными бассейнами связаны месторождения многих рудных и нерудных полезных ископаемых. Изучение вещественного состава осадочных пород, слагавших древние бассейны, помогает в реконструкциях происходивших ранее процессов [1, 2]. Для этого используют в том числе и характер

распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) [3–5]. Считают, что они мало изменяются при осадконакоплении. Сведений о содержаниях РЗЭ в мезозойских осадочных породах Нижнего Приамурья нет. Цель работы – в определенной мере изменить эту ситуацию. Для этого исследовано поведение РЗЭ в терригенных породах средне-позднеюрского и раннемелового возрастов в бассейнах рек Пильда и Лимури (левобережье р. Амур).

Материалы и методы исследования

Каменный материал отобран из коренных выходов по берегам водотоков и из полотно горных выработок. Содержания РЗЭ определялись в Хабаровском инновационно-аналитическом центре ИТиГ им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН методом спектрального анализа в аргоновой плазме, на приборе ICP-MS Elan DRC II PerkinElmer (США). Разложение проб выполнено кислотно-микроволновым методом в автоматической системе пробоподготовки Multiwave 3000 (аналитики Д.В. Авдеев, В.Е. Зазулина). Чувствительность определений до 10^{-9} г/л. Обработка результатов анализов проводилась стандартными приемами, используемыми многими отечественными и зарубежными исследователями.

Результаты исследования и их обсуждение

Геологический очерк

Осадочные образования района принадлежат Бокторской и Горинской структурно-формационным подзонам (СФПЗ) Баджало-Горинской структурно-формационной зоны (СФЗ) Сихотэ-Алиньской складчатой системы (рис. 1).

Они представлены следующими стратонами: в Бокторской подзоне бокторской толщей (T_2 - J_2bk), ульбинской (J_2ul) и силинской (J_3sl) свитами; в Горинской подзоне – лимурчанской толщей ($J_{2,3}lm$), горинской (K_1gr) и пионерской (K_1pn) свитами [6]. Бокторская толща – кремнистые и кремнисто-глинистые породы, базальты, туфы основного состава. Ульбинскую свиту слагают

алевролиты и аргиллиты с маломощными прослоями песчаников, базальтов и их туфов, кремнисто-глинистых и кремнистых пород. В составе силинской свиты преобладают песчаники. В ней содержатся также слои алевролитов, пачки переслаивания песчаников и алевролитов, прослои и линзы гравелитов, конгломератов и седиментационных брекчий. Лимурчанская толща алевролитовая, в ней есть линзы и прослои песчаников, основных туфов, базальтов, иногда кремнистых пород и мергелистых известняков. Нижнемеловые берриас-валанжинские отложения сугубо терригенные. Горинская свита преимущественно песчаная. В песчаниках содержатся прослои алевролитов, линзы гравелитов, конгломератов, седиментационных брекчий и пачки переслаивания алевролитов и песчаников. Пионерская свита сложена алевролитами со слоями песчаников, пачками ритмичного переслаивания алевролитов, песчаников и гравелитов.

Вещественный состав пород

Песчаники – это мелкозернистые, средне-мелкозернистые массивные темно-серые, серые породы, иногда с зеленоватым оттенком. Алевролиты – темно-серые до черных массивные и слоистые породы. Петрографические разновидности песчаников – полевошпатовые граувакки, редко граувакковые аркозы. Согласно химической классификации М.М. Хиррона (1988 г.) на основе содержаний породообразующих оксидов большинство песчаников относятся к ваккам (грауваккам), реже – к аркозам, алевролиты – к глинистым сланцам (рис. 2).

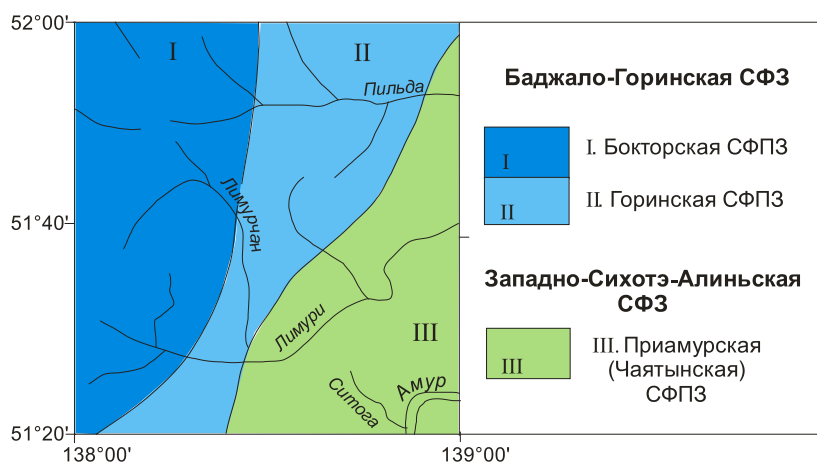


Рис. 1. Схема расположения структурно-формационных зон (СФЗ) и подзон (СФПЗ) Сихотэ-Алиньской складчатой системы по [6]

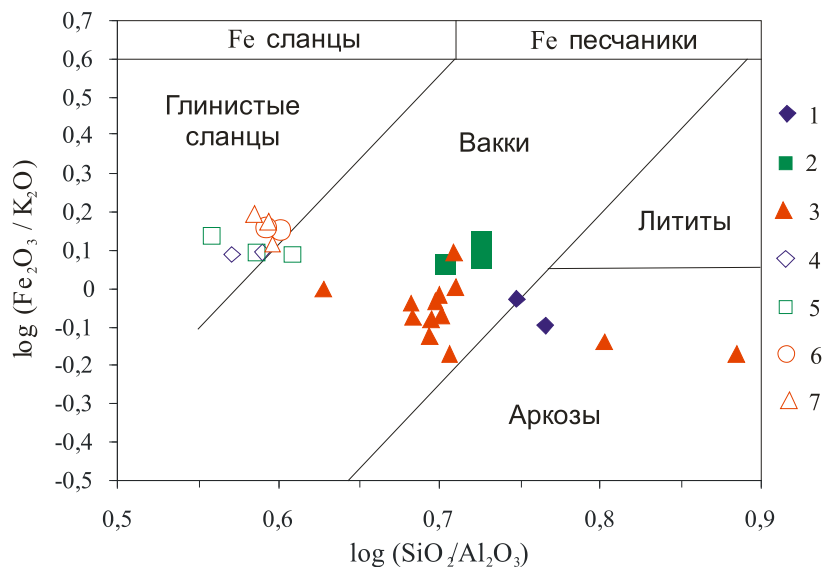


Рис. 2. Положение фигуративных точек средне-позднеюрских и раннемеловых пород на классификационной диаграмме. Песчаники свет: 1 – ульбинская, 2 – силинская, 3 – горинская + пионерская; алевролиты: 4 – ульбинская, 5 – силинская, 6 – лимурчанская, 7 – горинская

Химический состав песчаников (%): SiO_2 – 68–80, TiO_2 – 0,3–0,7, Al_2O_3 – 11–16, Fe_2O_3 – 1,8–3,5, MgO – 0,3–1,0, CaO – 0,2–1,3, Na_2O – 2,7–4,1, K_2O – 2,4–3,5. В алевролитах меньше SiO_2 и Na_2O , но больше других оксидов. Состав алевролитов: SiO_2 – 64–66, TiO_2 – 0,73–0,9, Al_2O_3 – 16–18, Fe_2O_3 – 4,8–6,0, MgO – 0,8–2,1, CaO – 0,4–1,0, Na_2O – 1,6–3,2, K_2O – 3,5–4,4.

Суммы РЗЭ в песчаниках составляют (в г/т): ульбинская свита (115–126), силинская – (103–150), горинская и пионерская – (81–150); в алевролитах суммы РЗЭ выше: ульбинская свита – (117–222), силинская – (165–215), лимурчанская – (120–181), горинская и пионерская – (147–172). Это согласуется с мнением о том, что при уменьшении размеров зерен в терригенных породах увеличиваются содержания РЗЭ. Но в окварцованных алевролитах силинской свиты обнаружены наименьшие суммы РЗЭ (83–104), которые, однако, обусловлены низким содержанием РЗЭ в кварце, а не изменением зернистости (таблица).

В обоих литотипах более высокие содержания зафиксированы в породах Бокторской подзоны относительно более молодых меловых пород Горинской подзоны. В целом содержание РЗЭ в изученных породах меньше, чем в постархейском австралийском сланце ($\text{PAAS} = 185$ г/т) [7], но больше, чем в породах Кавказской складчатой системы (СС): пески – 80 г/т, глины – 128 г/т. Относительно алевропесчаников

Русской платформы (140 г/т): в изученных алевролитах содержится больше РЗЭ, а в песчаниках – меньше (рис. 3).

Главная роль в содержании и характере распределения РЗЭ в терригенных породах принадлежит составу пород, слагающих размываемую территорию. Состав морской воды влияет на концентрацию РЗЭ в таких породах незначительно. Согласно [7] отношение суммы легких РЗЭ ($\text{LPЗЭ} = \text{La} + \dots + \text{Eu}$) к сумме тяжелых РЗЭ ($\text{TPЗЭ} = \text{Gd} + \dots + \text{Lu}$) выше 8 соответствует кислому составу пород источников сноса. В исследованных песчаниках LPЗЭ/TPЗЭ изменяется от 8,5 до 13,2, в алевролитах оно составляет 8,2–11,3. Поведение отношений нормированного лантана к нормированному иттербию (La_N/Yb_N) аналогично поведению LPЗЭ/TPЗЭ . Значения La_N/Yb_N несколько выше LPЗЭ/TPЗЭ : в песчаниках они колеблются от 9,4 до 16,1, в алевролитах – от 6,3 до 17,9 (рис. 3). Следовательно, в источнике сноса были развиты породы кислого состава.

Значения LPЗЭ/TPЗЭ и La_N/Yb_N во всех изученных песчаниках и алевролитах выше средних значений в алевропесчаниках Русской платформы. Они значительно выше относительно таковых значений в соответствующих породах Кавказской СС. Это говорит о более кислом составе исследованных пород, что является их региональной особенностью. Поведение нормированных по хондриту РЗЭ демонстрирует рис. 4.

Средние содержания РЗЭ в мезозойских породах бассейнов рек Пильда и Лимури

Элементы	Бокторская подзона / свиты			Бокторская подзона			Горинская подзона	
	Песчаники			Алевролиты	Окварцованные алевролиты	Алевролиты		
	Ульбинская	Силинская	Горинская + пионерская	Ульбинская	Силинская		Лимурчанская	Горинская + пионерская
La	24,60	27,98	23,02	32,41	36,74	18,36	28,92	14,61
Ce	52,93	59,49	50,11	74,95	79,57	39,03	66,89	25,35
Pr	5,77	6,50	5,44	8,00	8,61	4,24	7,32	6,93
Nd	22,00	24,62	20,70	30,89	32,59	16,25	28,45	11,18
Sm	3,89	4,29	3,67	5,62	5,84	2,93	5,39	4,13
Eu	0,76	0,81	0,75	1,02	1,05	0,54	0,92	0,76
Gd	3,72	4,04	4,18	5,53	5,81	2,98	5,09	3,43
Tb	0,44	0,47	0,47	0,69	0,72	0,37	0,64	0,38
Dy	2,50	2,56	2,52	3,96	4,06	2,21	3,35	2,11
Ho	0,46	0,47	0,47	0,75	0,79	0,41	0,62	0,33
Er	1,37	1,43	1,36	2,28	2,38	1,22	1,86	0,99
Tm	0,18	0,19	0,19	0,31	0,33	0,16	0,27	12,62
Yb	1,35	1,45	1,28	2,30	2,46	1,18	1,93	6,88
Lu	0,19	0,20	0,18	0,33	0,35	0,16	0,30	0,99
Сумма	120	135	114	169	181	90	152	157
LaN/YbN	12,4	13,2	12,4	9,5	10,4		10,2	16,8
Eu/Eu*	0,61	0,59	0,59	0,56	0,55		0,54	0,56
Ce/Ce*	1,04	1,03	1,06	1,09	1,05		1,02	1,02
n	9	8	13	13	11	3	12	3

Примечание. n – количество проб, СФПЗ – структурно-формационная подзона.

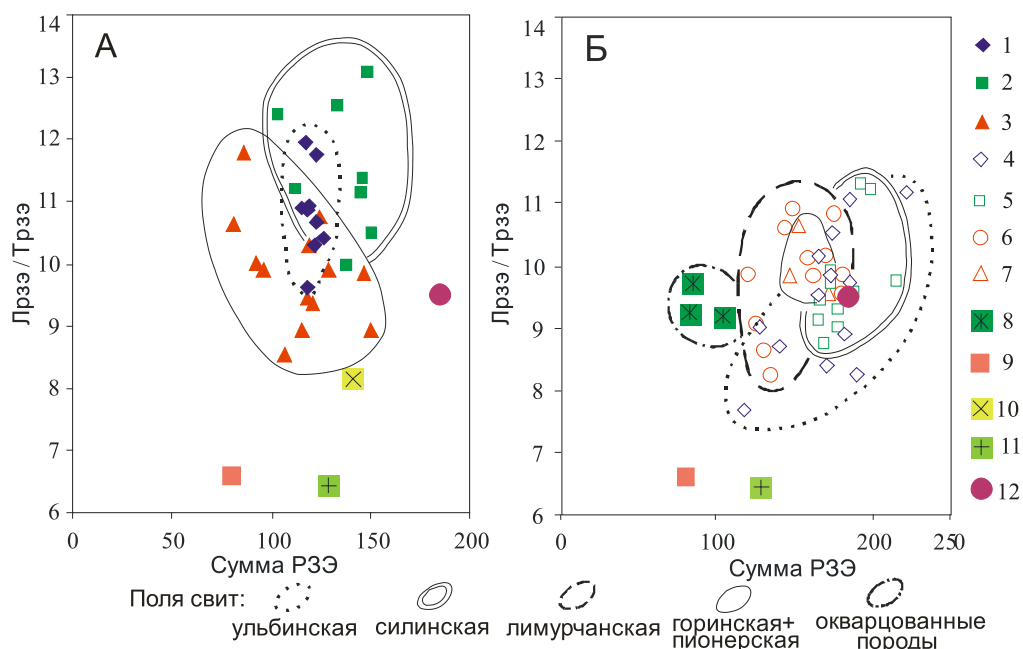


Рис. 3. Положение фигуративных точек средне-позднеюрских и раннемеловых песчаников (А) и алевролитов (Б) бассейнов рек Пильда и Лимури. Условные обозначения: 1–7 – на рис. 2, 8 – окварцованные алевролиты, 9 – пески Кавказской СС по Ю.А. Балашову (1976), 10 – алевропесчаники Русской платформы по А.А. Мигдисову и иным, (1994), 11 – глины Кавказской СС по Ю.А. Балашову (1976), 12 – РААС

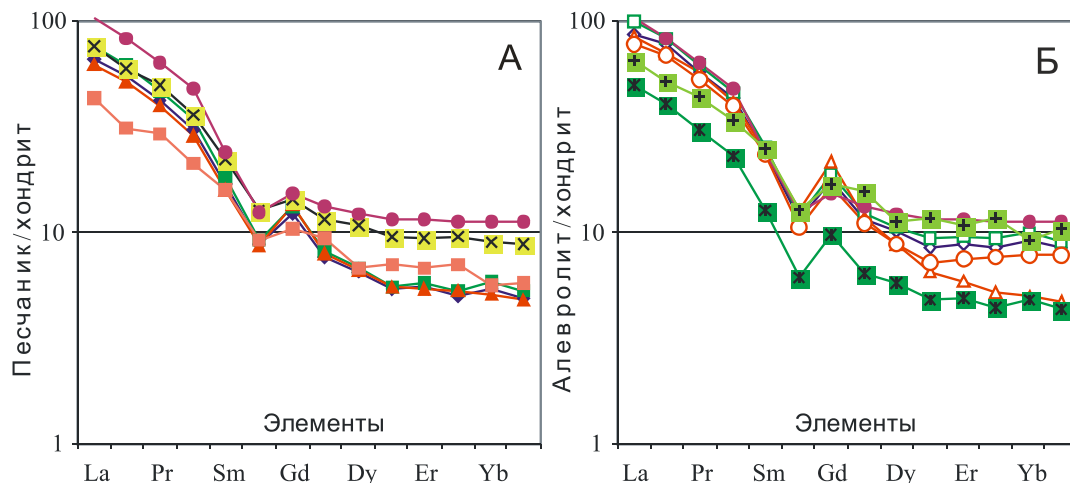


Рис. 4. Графики распределения РЗЭ в песчаниках (А) и алевролитах (Б) бассейнов рек Пильда и Лимури. Условные обозначения приведены на рис. 2, 3

Указанные графики подобны графикам РААС и пород Кавказской СС. Они однотипны у песчаников и алевролитов всех свит. Характерен отрицательный крутой наклон в области ЛРЗЭ и пологий – в области ТРЗЭ. Значения La_N/Sm_N отражают распределение ЛРЗЭ, составляют в изученных песчаниках 3,5–4,5, в алевролитах они немного ниже – 2,8–4,3. В этой области тренды более крутые по сравнению с трендами глин и песков Кавказской СС, имеющих меньшие значения La_N/Sm_N , и более пологие, чем у РААС. Поведение РЗЭ в тяжелой части спектра характеризуется отношением гадолиния к иттербию. В изученных песчаниках Gd_N/Yb_N составляет 2,0–3,5, в алевролитах – 1,6–4,6. Сумма ТРЗЭ меньше по сравнению с эталонами, поэтому на графиках наблюдается более резкий отрицательный наклон. Европейская аномалия $Eu/Eu^* = Eu_N/[(Sm_N)(Gd_N)]^{1/2}$ показывает степень обеднения (отрицательное отношение Eu/Eu^* или меньше 1) либо обогащения (положительное отношение Eu/Eu^* или больше 1) пород Eu. Она также служит показателем состава пород. Значительное обеднение присуще кислым породам, слабое – основным [7]. На графиках аномалия хорошо выражена «провалом». Значения Eu/Eu^* испытывают колебания от 0,50 до 0,69 в песчаниках, от 0,48 до 0,62 в алевролитах и показывают сильное обеднение Eu. В более молодых меловых породах оно меньше, но для отдельных свит средние значения Eu/Eu^* отличаются незначительно (таблица). Это может

говорить о некотором постоянстве состава материнских пород в областях размыва. Значения ЛРЗЭ/ТРЗЭ, La_N/Yb_N , Eu/Eu^* позволяют сделать вывод о том, что в областях сноса были развиты породы преимущественно кислого состава. Это согласуется с выводом, сделанным в [8]. По значениям цериевой аномалии (Ce/Ce^*) оценивают удаленность бассейна осадконакопления от срединно-океанического хребта (СОХ) и, соответственно, обстановку седиментации [9]. $Ce/Ce^* \approx 0,25-0,3$ характеризует расстояние от СОХ в 300–400 км (близспрединговая). При $Ce/Ce^* \approx 0,55-0,6$ расстояние от СОХ варьируется от 400 до 2500–3000 км (обстановка глубоководных котловин), а $Ce/Ce^* \approx 0,9-1,3$ показывает удаление от СОХ более 3000 км (окраинно-континентальная обстановка). Разброс значений Ce/Ce^* в изученных породах составляет 0,86–1,34, средние значения немного превышают 1. Они фиксируют наибольшее удаление от СОХ, что свидетельствует об окраинно-континентальных обстановках осадконакопления в прибрежном бассейне.

Заключение

Проведенные исследования позволили впервые получить данные о содержаниях РЗЭ в позднемезозойских породах бассейнов Пильда и Лимури. Анализ рассчитанных параметров констатирует значительное преобладание компонентов пород кислого состава в областях денудации. Осадки накапливались в прибрежном бассейне вблизи континента.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 19-05-00097.

Список литературы / References

1. Vatrushkina E.V., Tuchkova M.I. Sedimentation conditions and provenance composition of the upper jurassic-lower cretaceous deposits of the Upper Pegtymel depression, Chukotka terrane. *Russian Journal of Pacific Geology*. 2018. vol. 37. no. 4. P. 87–107. DOI: 10.1134/S18197140180400731.
2. Ovchinnikov R.O., Sorokin A.A., Kovach V.P., Kotov A.B. Geochemical features, sources, and geodynamic settings of accumulation of the cambrian sedimentary rocks of the Mel'gin trough (Bureya continental massif). *Geochemistry International*. 2019. vol. 57. no. 5. P. 540–555. DOI: 10.1134/S0016702919050094.
3. Antonina A.Nor, Shazili N.A.M., Kamaruzzaman B.Y., Ong M.C., Y. Rosnan, Sharifah F.N. Geochemistry of the Rare Earth Elements (REE) Distribution in Terengganu Coastal Waters: A Study Case from Redang Island Marine Sediment. *Open Journal of Marine Science*. 2013. vol. 3. no. 3. July 19. P. 154–159. DOI: 10.4236/ojms.2013.33017.
4. Малиновский А.И., Голозубов В.В., Касаткин С.А. Геохимия, источники питания и геодинамические обстановки накопления нижнесилурийских терригенных отложений Лаолин-Гродековского террейна (Приморье) // *Успехи современного естествознания*. 2019. № 11. С. 121–127. DOI: 10.17513/use.37250.
5. Malinovsky A.I., Golozubov V.V., Kasatkin S.A. Geochemistry, supply and geodynamic settings of sedimentation of Lower Silurian terrigenous deposits in Laoling-Grodekovo terrane, Primorye // *Advances in current natural sciences*. 2019. № 11. P. 121–127 (in Russian).
6. Ху Фэй, Лю Чжаоцзюнь, Мэн Цинтао, Сюй Йзиньцзюнь. Петрография и геохимия кайнозойских песчаников бассейна Дуньхуа (северо-восток Китая): источники сноса, степень выветривания и тектоническая обстановка // *Тихоокеанская геология*. 2020. Т. 39. № 1. С. 53–69. DOI: 10.30911/0207-4028-2020-39-1-53-69.
7. Hu Fei, Liu Zhaojun, Meng Qingtao, Xu Jinjun. Petrography and geochemistry of Cenozoic sandstones in the Dunhua Basin, northeast China: provenance, degree weathering, and tectonic setting // *Tihookeanskaja geologija*. 2015. V. 34. № 2. P. 82–102 (in Russian).
8. Кайдалов В.А., Анойкин В.И., Беломестнова Т.Д. Государственная геологическая карта Российской Федерации. 1:200 000. Лист М-54-1. Объясн. записка. СПб.: ВСЕГЕИ, 2009. 185 с. Kaidalov V.A., Anoin V.I., Belomestnova T.D. State Geological Map of Russian Federation. 1:200 000. Sheet M-54-1. Explanatory Note. SPb.: VSEGEI, 2009. 185 p. (in Russian).
9. Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 384 с. Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crusts: its composition and evolution. M.: Mir, 1988. 384 p. (in Russian).
10. Kudymov A.V., Medvedeva S.A. Provenance of the middle jurassic-lower cretaceous (berriasian-valanginian) deposits of the Lower Amur region. *Russian Journal of Pacific Geology*. 2012. vol. 6. no. 3. P. 230–241.
11. Murray R.W., Buchholtz T., Brink M.R., Jones D.L., Gerlach D.C., Russ G.P. Rare earths elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale. *Geology*. 1990. vol. 18. P. 268–272.