

О. В. Арясова, Я. М. Хазан

Крупномасштабное фракционирование редкоземельных элементов в мантии кратонов*(Представлено академиком НАН Украины В. И. Старостенко)*

Rare earth element (REE) abundances in clinopyroxene and garnet from xenoliths entrained by kimberlites of the Kaapvaal craton, South Africa, and the Somerset Island, Canada, show a strong and species-dependent variation vs. pressure in a depth range of 70 to 200 km. As a result, the interelement ratios of the REE vary across the upper mantle. This effect can be referred to as a REE large-scale space fractionation. Based upon a strong correlation between the activation energies of the REE diffusion in clinopyroxene, and the logarithmic slopes Γ of the abundance vs. pressure dependence, $\Gamma = -d \log C(P)/dP$, we speculate that the space fractionation had accompanied mantle melting events and was due to a nonequilibrium REE partition between the melt and the solid residue. A simplified model of the mantle partial melting, which takes into account a PT dependent diffusive exchange between the melt and the multiminerall solid residue and a non-modal character of peridotite melting indicates that the observed strong fractionation is resulted from a high degree (10–20%) partial melting of a depleted peridotite (a few wt% of clinopyroxene).

Распределение примесей между расплавом и респитом в частично расплавленных системах происходит диффузионным образом и контролируется коэффициентами распределения $D = C/y$, которые определяются как отношение концентраций примеси в твердой фазе C и расплаве y , соответственно. При этом обычно предполагается, что в системе расплав — респит существует полное диффузионное равновесие, так что распределение примеси как в расплаве, так и в каждом из минералов респита однородно. Фактически, однако, диффузионное равновесие требует значений безразмерного времени диффузии $\tau = \kappa t/R^2$ порядка единицы и, следовательно, полное равновесие может быть достигнуто только тогда, когда отношение t/R^2 времени t контакта между расплавом и респитом к квадрату характерного радиуса зерен R порядка κ^{-1} , где κ — коэффициент диффузии. В реальных условиях полное диффузионное равновесие может оказаться недостижимым, причем как факт его отсутствия, так и степень отклонения от него содержат важную информацию об особенностях протекавшего магматического процесса, например, [1–3].

В настоящей работе показано, что характер зависимости содержаний редкоземельных элементов (РЗЭ) в клинопироксене и гранате ксенолитов, вынесенных кимберлитами, от давления значительно и закономерно изменяется вдоль группы РЗЭ. При этом наблюдаемые особенности вариаций отношений РЗЭ в масштабах верхней мантии естественным образом объясняются неравновесной дифференциацией РЗЭ между расплавом и полиминеральным респитом вследствие частичного плавления высокой степени и последующей сегрегации образовавшихся магм.

Наблюдаемая зависимость концентраций РЗЭ в клинопироксене и гранате мантии кратонов от давления. На рис. 1 в качестве примера показаны зависимости от давления P (ГПа) концентраций C (ppm) легких (La), средних (Eu) и тяжелых (Yb) РЗЭ в клинопироксене и гранате из ксенолитов кимберлитов кратона Каапва-

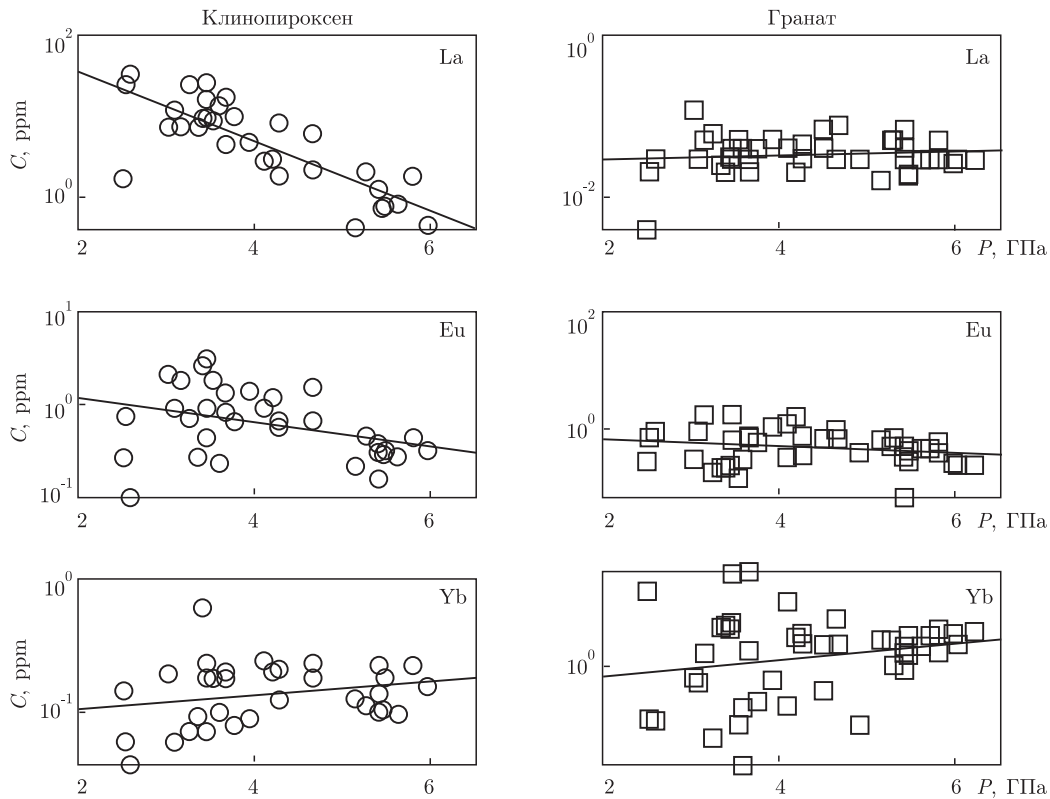


Рис. 1. Концентрации (C) La, Eu и Yb в клинопироксене (левая колонка) и гранате (правая колонка) из ксенолитов кимберлитов кратона Каапвааль [4–6] и о. Сомерсет, Канада [7] в зависимости от давления (P)

аль, Южная Африка, и о. Сомерсет, полярная Канада. Используются аналитические данные работ [4] (клинопироксен и гранат из 23 образцов гранатовых лерцолитов из трубок Бултфонтейн, Ягерсфонтейн, Монастери и Премьер), [5, 6] (гранаты из 11 образцов перидотитов трубки Ягерсфонтейн) и [7] (клинопироксен и гранат из 11 образцов гранатовых перидотитов и гранатовых пироксенитов из кимберлита Никос, о. Сомерсет, Канада), а также данные геотермобарометрии для тех же ксенолитов. Никакой зависимости от географического положения или возраста кимберлитов не было обнаружено, поэтому на рис. 1 данные, относящиеся к различным кимберлитам, показаны одними и теми же символами.

Графики на рис. 1 приведены в полулогарифмическом масштабе. Концентрации РЗЭ примерно экспоненциально зависят от давления. Прямые линии показывают линейную регрессию $\ln C$ на P :

$$\ln C_i^k = A_i^k - \Gamma_i^k P, \quad (1)$$

где верхний индекс k отличает РЗЭ (La, Ce, ...), нижний индекс i отмечает минеральную фазу (i : *ol*, *orx*, *spx*, *gt*), а наклон Γ_i^k (ГПа^{-1}) этих прямых и его зависимость от k (т.е., от РЗЭ) является новой и наиболее важной характеристикой пространственного фракционирования, которое рассматривается в этом сообщении. Ниже для краткости индексы, различающие РЗЭ и модальные минералы, опускаются, если это не может привести к неоднозначности.

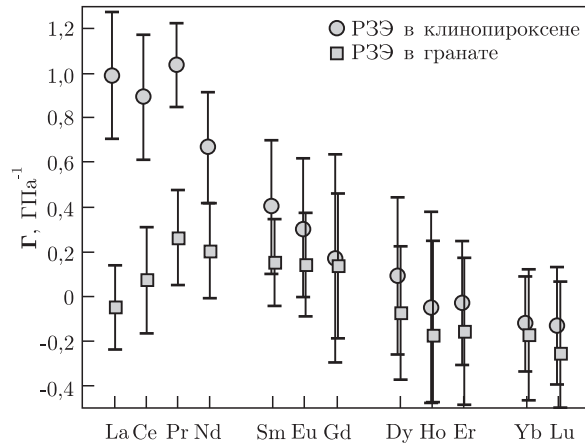


Рис. 2. Наклоны Γ прямых линейной регрессии $\ln C$ на P (уравнение (1)) для содержаний РЗЭ в клинопироксене (кружки) и гранате (квадраты). Погрешности показывают доверительный интервал на уровне 95%

Наклоны Γ для большинства РЗЭ в клинопироксене и гранате вместе с доверительным интервалом на уровне 95% показаны на рис. 2. Как видно из этого рисунка, наклоны Γ линейной регрессии $\ln C$ на P для РЗЭ в клинопироксене (кружки) почти монотонно убывают от лантана $\Gamma_{cpx}^{La} = +1 \text{ ГПа}^{-1}$ до лютеция $\Gamma_{cpx}^{Lu} = -0,15 \text{ ГПа}^{-1}$. Для РЗЭ в гранате Γ изменяется в пределах от $+0,3$ до $-0,3 \text{ ГПа}^{-1}$. Несмотря на довольно значительные погрешности, можно определенно заключить, что зависимости содержаний РЗЭ в клинопироксене и гранате от давления существенно различаются. Кроме того, поскольку деплетирование пород проявляется в уменьшении содержания некогерентных элементов, то быстрое уменьшение содержания легких РЗЭ в клинопироксене с глубиной в диапазоне давлений 2–6 ГПа свидетельствует о возрастании степени деплетирования. Кроме того, с глубиной изменяются межэлементные отношения РЗЭ, т. е. наблюдается пространственное фракционирование РЗЭ в масштабах верхней мантии.

Основная модель. Зависимость распределения примеси в мантии от ионного радиуса может обеспечить единственный эффект — химическая дифференциация, т. е. диффузионное распределение химического элемента между контактирующими фазами. Это подтверждается, в частности, сильной скоррелированностью наклонов Γ для РЗЭ в клинопироксене и энергии активации диффузии РЗЭ в клинопироксене, очевидной из рис. 3. Мы будем говорить о дифференциации как о равновесной, если продолжительность контакта между расплавом и реститом достаточно велика и система успевает достичь диффузионного равновесия. В противном случае будем называть дифференциацию неравновесной.

Физически, причина наблюдаемого эффекта, вероятнее всего, связана с тем, что коэффициент диффузии легких РЗЭ в клинопироксене, энергия активации диффузии которых велика (рис. 3), быстро возрастает с глубиной. Вследствие этого, характерное время диффузии легких РЗЭ в зернах клинопироксена с глубиной убывает, а степень деплетирования возрастает.

Для количественной иллюстрации того, как возникает пространственное фракционирование РЗЭ, мы рассмотрели упрощенную модель частичного плавления мантии. Поскольку температуропроводность ($\sim 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$) много больше коэффициента диффузии ($< (10^{-18} - 10^{-17}) \text{ м}^2/\text{с}$), можно считать, что плавление происходит быстро по сравнению

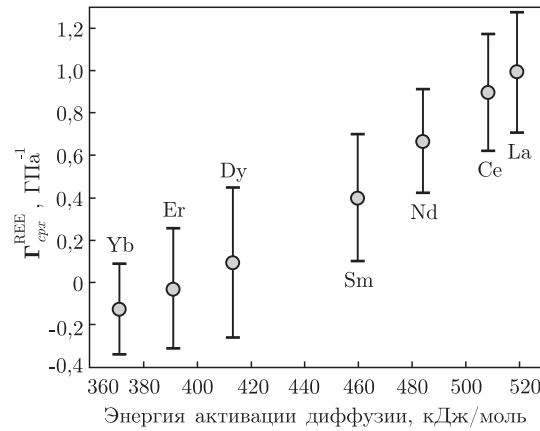


Рис. 3. Корреляция между наблюдаемыми наклонами Γ линейной регрессии $\ln C$ на P (см. уравнение (1)) для содержаний РЗЭ в клинопироксене верхней мантии и энергией активации диффузии РЗЭ в клинопироксене [3]

с установлением диффузионного равновесия. Дополнительным существенным упрощением является то, что можно пренебречь неоднородностью распределения примесей в расплаве, поскольку диффузия в расплаве является намного более быстрой ($\sim (10^{-12}-10^{-11}) \text{ м}^2/\text{с}$), чем в твердой фазе. После плавления расплав в течение некоторого времени t диффузионно обменивается примесями с реститом, а затем покидает систему. На каждом глубинном уровне мы рассмотрели задачу о диффузионном обмене между расплавом и полиминеральным реститом, после чего рассчитали для каждого из РЗЭ наклон зависимости концентрации от давления $\Gamma_i^k = -d \ln C_i^k / dP$, где индексы имеют тот же смысл, что в уравнении (1).

Характер дифференциации РЗЭ в мантии определяется следующими параметрами: 1) геотермой в эпоху плавления; 2) зависимостью коэффициентов распределения расплав-минерал от PT -условий и состава; 3) зависимостью коэффициентов диффузии от PT -условий и состава; 4) модальным составом пород и его изменением вследствие плавления; 5) распределением РЗЭ в мантии до плавления; 6) размером зерен минералов и продолжительностью контакта расплава с реститом. Выбор этих параметров кратко обсуждается ниже.

1. Мы воспользовались параметризацией плавления мантийного лерцолита, предложенной в работе [8], которая позволяет рассчитать температуру частично расплавленной мантии как функцию давления и степени плавления. Температуры, предсказываемые этой моделью, в общем, согласуются с данными об условиях генерации коматиитов (например, [9]) и лабораторными данными о плавлении сухого лерцолита (см. [8] и ссылки там).

2. Коэффициенты распределения рассчитывались при помощи феноменологической модели упругой деформации решетки [10, 11]. Отметим, что если хотя бы один из коэффициентов распределения примеси между расплавом и минералом рестита отличен от нуля, задача требует численного решения.

3. Значения коэффициентов диффузии в настоящее время измерены только для части РЗЭ в некоторых мантийных минералах. Мы воспользовались лабораторными данными о диффузии La, Ce, Nd, Sm, Dy, Er, Yb в клинопироксене и гранате [12, 13]. Пренебрежение остальными минеральными фазами не вносит заметной погрешности в силу малости коэффициентов распределения РЗЭ между ними и расплавом.

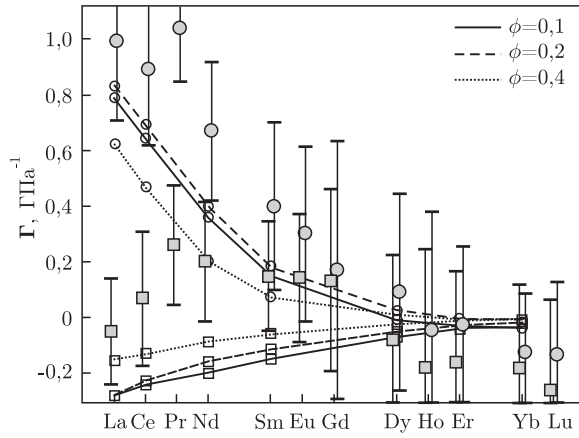


Рис. 4. Неравновесная дифференциация вследствие плавления деплетированного перидотита с массовым содержанием 3% клинопироксена и 6% граната.

Линии — рассчитанные наклоны $\Gamma = -d \ln C/dP$ для РЗЭ в клинопироксене (кружки) и гранате (квадраты) (сплошные линии — степень плавления $\phi = 10\%$, штриховые — $\phi = 20\%$, пунктир — $\phi = 40\%$)

4. Мы рассмотрели два варианта состава мантийных пород, испытывающих частичное плавление. Фертильным перидотитом мы будем называть породу, которая исследовалась Уолтером [14] в экспериментах по частичному плавлению и содержала при давлении 3 ГПа около 27% по массе клинопироксена и 4% по массе граната. Минеральный состав рестита зависит от давления и, кроме того, от степени плавления [14], т.е. плавление не является модальным. Деплетированным перидотитом будем называть породу с массовым содержанием клинопироксена 3% и граната 6%, что соответствует типичному минеральному составу верхней мантии [15].

5. В настоящей работе предполагается, что валовое содержание РЗЭ в породе постоянно во всем рассматриваемом интервале глубин (3–7 ГПа), причем начальное распределение каждого из РЗЭ между модальными минералами соответствует диффузионному равновесию.

6. Продолжительность контакта расплав — рестит t и размеры кристаллических зерен R входят в модель в виде размерных параметров t/R^2 . Как показали расчеты, значения наклонов Γ , близкие к наблюдаемым, достигаются при t/R^2 порядка $(3-5) \cdot 10^{16}$ с/м². При времени сегрегации порядка 0,1 млн лет это соответствует размеру кристаллических зерен порядка 1 см.

Рис. 4 иллюстрирует пространственное фракционирование РЗЭ в мантии кратонов, возникающее вследствие частичного плавления деплетированного перидотита и последующей сегрегации расплава. Сплошные, штриховые и пунктирные тонкие линии показывают значения наклонов Γ зависимостей $\ln C$ от P для случаев плавления деплетированного перидотита степени $\phi = 0,1, 0,2, 0,4$, соответственно. Пустые кружки и квадраты отмечают результаты, относящиеся к клинопироксене и гранату, соответственно. В согласии с наблюдениями рассчитанные наклоны содержаний РЗЭ в клинопироксене быстро убывают вдоль группы лантаноидов, и при этом характер поведения содержаний в клинопироксене и гранате резко отличается. Наилучшее согласие с наблюдениями, демонстрируют модели, предполагающие умеренно высокие степени плавления (10–20 %).

Аналогичные расчеты, выполненные для фертильного перидотита, показали, что в этом случае содержание ЛРЗЭ в клинопироксене рестита убывает значительно медленнее, чем

наблюдается, что связано просто с высокой фертильностью расплава и невозможностью глубокого деплетирования зерен твердого рестита.

Таким образом, наблюдаемая зависимость минеральных содержаний РЗЭ в мантии кратонов от давления, закономерное изменение этой зависимости вдоль группы РЗЭ и отличие характера этого изменения для клинопироксена и граната связаны, вероятнее всего, с неравновесной дифференциацией РЗЭ между расплавом и реститом во время эпизодов крупномасштабного плавления мантии.

1. *Spiegelman M., Kenyon P.* The requirements for chemical disequilibrium during magma migration // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 1992. – **109**. – P. 611–620.
2. *Korenaga J., Kelemen, P.B.* Melt migration through the oceanic lower crust: a constraint from melt percolation modeling with finite solid diffusion // *Ibid.* – 1998. – **156**. – P. 1–11.
3. *Van Orman J. A., Grove T. L., Shimizu N.* Diffusive fractionation of trace elements during production and transport of melt in Earth's upper mantle // *Ibid.* – 2002. – **198**. – P. 93–112.
4. *Grégoire M., Bell D., le Roex A.* Garnet lherzolites from the Kaapvaal craton (South Africa): Trace element evidence for metasomatic history // *J. Petrol.* – 2003. – **44**. – P. 629–657.
5. *Burgess S., Harte B.* Tracing lithosphere evolution through the analysis of heterogeneous G9-G10 garnets in peridotite xenoliths, I: Major element chemistry / *Proceedings of the VIIIth International Kimberlite Conference (Dawson volume)*, edited by J. J. Gurney, J. L. Gurney, M. D. Pascoe, and S. H. Richardson. – Cape Town: Red Roof Design. – 1999. – P. 66–80.
6. *Burgess S., Harte B.* Tracing lithosphere evolution through the analysis of heterogeneous G9-G19 garnets in peridotite xenoliths, II: REE chemistry // *J. Petrol.* – 2004. – **45**. – P. 609–644.
7. *Schmidberger S., Francis D.* Constraints on the trace element composition of the Archean mantle root beneath Somerset Island, Arctic Canada // *Ibid.* – 2001. – **42**. – P. 1095–1117.
8. *Katz R. F., Spiegelman M., Langmuir C. H.* A new parameterization of hydrous mantle melting // *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 4(9), 1073, doi: 10.1029/2002GC000433, 2003.
9. *Weaver B. L., Tarney J.* Thermal aspects of komatiite generation and greenstone belt models // *Nature*. – 1979. – **279**. – P. 689–692.
10. *Wood B., Blundy J.* A predictive model for rare element partitioning between clinopyroxene and anhydrous silicate melt // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 1997. – **129**. – P. 166–181.
11. *Van Westrenen W., Draper D.* A thermodynamic model of trace element partitioning between garnet, majorite and silicate melt applicable from 2.5 to 25 GPa // *Transactions of the Utrecht University Geological Survey*. – 2006. – VII. – P. 43–50.
12. *Van Orman J., Grove T., Shimizu N.* Rare earth element diffusion in diopside: Influence of temperature, pressure and ionic radius, and an elastic model for diffusion in silicates // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 2001. – **141**. – P. 687–703.
13. *Van Orman J., Grove T., Shimizu N., Layne G.* Rare earth element diffusion in a natural pyrope single crystal at 2.8 GPa // *Ibid.* – 2002. – **142**. – P. 416–424.
14. *Walter M.* Melting of garnet peridotite and the origin of komatiite and depleted lithosphere // *J. Petrol.* – 1998. – **39**. – P. 29–60.
15. *Pearson D. G., Canil D., Shirey S. B.* Mantle samples included in volcanic rocks: Xenoliths and diamonds / *The mantle and core. Treatise on Geochemistry Vol. 2*, edited by R. W. Carlson. – Elsevier-Pergamon, Oxford. – 2003. – P. 171–276.

*Институт геофизики им. С. И. Субботина
НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 20.02.2007