



УДК 552.323

© 2009

О. В. Арясова, Я. М. Хазан

Диффузионная уравновешенность мантийных пород

(Представлено академиком НАН Украины Старостенко)

Аналіз спостережуваних вмістів рідкісноземельних елементів у клінопіроксені й гранаті ксенолітів кімберлітів та оцінка часу дифузійної релаксації показує, що на глибинах, які перевищують 6–7 ГПа, мантийні породи є дифузійно врівноваженими. Наслідком цього є незалежність рідкісноелементного складу насичених розплавів, тобто розплавів, що знаходяться у рівновазі з материнськими породами, від модального складу останніх і масового вмісту розплаву. Більше того, в дифузійно врівноваженій породі всі вмісти у мантийних мінералах можуть бути виражені через один з них. Внаслідок цього вмісти рідкісних і розсіяних елементів у насиченому розплаві майже повністю визначаються єдиним істотним параметром. Це може бути головною причиною подібності рідкісноелементних спектрів у світових кімберлітових провінціях.

Спектры редких и рассеянных элементов (РРЭ) в кимберлитах различных мировых провинций являются чрезвычайно сходными. Различие минимальных и максимальных содержаний, наблюдаемых в различных провинциях, меньше разброса значений в пределах каждой из них [1]. Это сходство спектров трудно объяснить в многопараметрических моделях, в которых формирование редкоэлементного состава кимберлитов связывается с цепочкой процессов, включающих плавление различных степеней нескольких резервуаров и метасоматический обмен расплавами между ними. В то же время, при просачивании расплава сквозь твердую матрицу, неизбежно происходящем в процессе сегрегации кимберлитовых жидкостей, формируется редкоэлементный спектр, который в пределе полного насыщения не зависит от массового содержания расплава и модального состава материнских пород [1], так что содержания РРЭ в мантийных минералах оказываются единственными существенными параметрами, влияющими на обогащенность насыщенного расплава РРЭ. Необходимым условием этой независимости является диффузионная уравновешенность мантийных пород [1], которая, кроме того, означает, что все содержания некоторого элемента в минералах могут быть выражены через одно из них, т. е. только одно содержание в минералах является независимым. Поэтому вопрос о диффузионной уравновешенности мантийных пород приобретает особое значение.

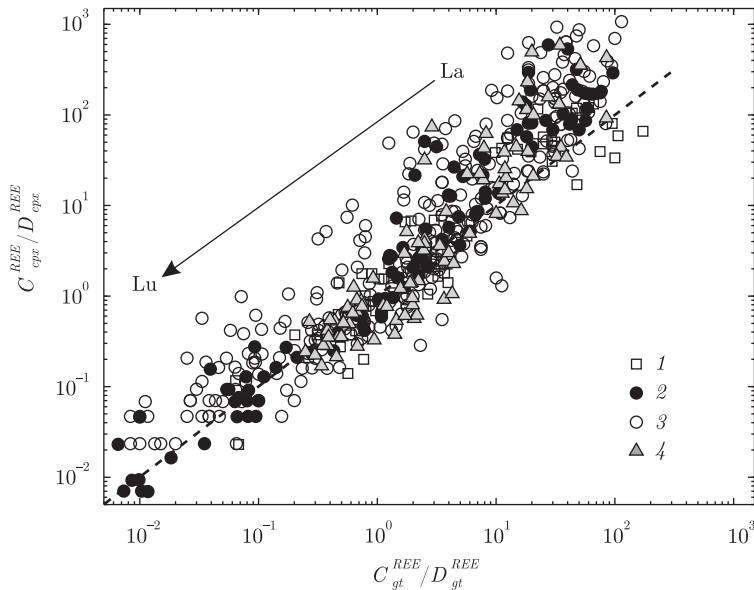


Рис. 1. Корреляция приведенных содержаний РЗЭ в клинопироксене $C_{cpx}^{REE}/D_{cpx}^{REE}$ и гранате $C_{gt}^{REE}/D_{gt}^{REE}$ ксенолитов кимберлитов: 1 — Сибирь [2], 2, 3 — Южная Африка [3, 4], и 4 — полярная Канада [5]. Каждая точка соответствует одному РЗЭ в одном из ксенолитов. Атомные номера РЗЭ, в целом, возрастают в направлении, показанном стрелкой

Наблюдательные свидетельства диффузионной уравниваемости в низах литосферы и сублитосферной мантии. Признаком диффузионной уравниваемости породы является равенство приведенных содержаний C_i/D_i в модальных минералах.

На рис. 1 сопоставляются приведенные содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в гранате и клинопироксене ксенолитов кимберлитов Сибири [2], Южной Африки [3, 4] и полярной Канады (о. Сомерсет; [5]). Прямая соответствует полной корреляции, т. е. диффузионному равновесию. Атомный номер РЗЭ на этом рисунке возрастает в направлении, показанном стрелкой.

Как видно из рис. 1, в левой нижней части облака точек (тяжелые РЗЭ (ТРЗЭ)), приведенные содержания в клинопироксене и гранате коррелируют. Таким образом, распределение ТРЗЭ между мантийными минералами, по-видимому, соответствует диффузионному равновесию. Поскольку никакой отбор точек по глубине не производился, можно заключить, что распределение ТРЗЭ между клинопироксеном гранатом мантийных ксенолитов соответствует диффузионному равновесию во всем интервале глубин 2,5–6,0 ГПа. В правой верхней части облака точек на рис. 1 (легкие РЗЭ (ЛРЗЭ)) наблюдаются большой разброс точек и очевидная неравновесность состава, поэтому требуется более детальный анализ ситуации.

Характерное время установления диффузионного равновесия в породе зависит от величины коэффициента диффузии и размера зерен. Поскольку коэффициент диффузии возрастает с увеличением температуры [6, 7], можно ожидать, что с ростом глубины распределение примесей между минералами приближается к диффузионному равновесию. На рис. 2 показана зависимость отношения приведенных содержаний РЗЭ $R_i = (C_{cpx}^i/D_{cpx}^i)/(C_{gt}^i/D_{gt}^i)$ ($i = La, Ce, Nd, Yb$) в клинопироксене и гранате ксенолитов Сибири [2], Южной Африки [3, 4] и о. Сомерсет [5] от давления. Как видно из рисунка, на малых глубинах R_{La} ,

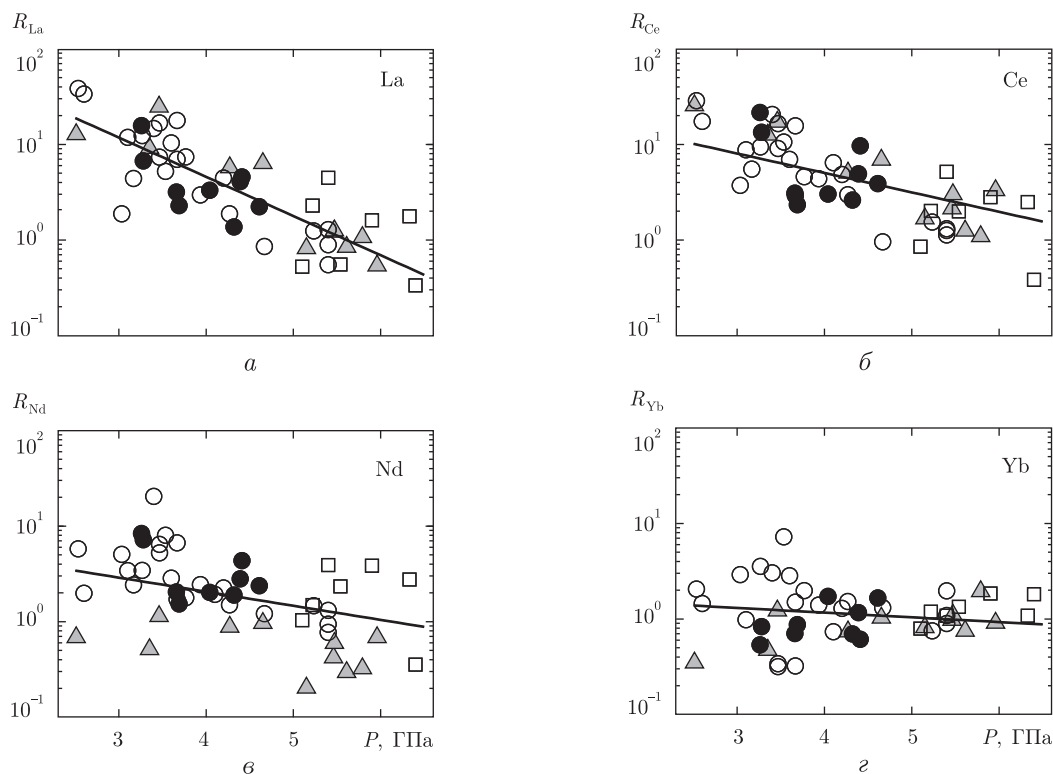


Рис. 2. Зависимость от давления отношения приведенных содержаний $R_i = (C_{cpx}^i/D_{cpx}^i)/(C_{gt}^i/D_{gt}^i)$ ($i = \text{La, Ce, Nd, Yb}$) лантана, церия, неодима и иттербия ($a-g$) в клинопироксене и гранате из ксенолитов Южной Африки [3, 4], о. Сомерсет, Канада [5] и Сибири [2].

Линии — наилучшая линейная аппроксимация зависимости $\lg R_i$ от давления, построенная по всей выборке данных для каждого из элементов. (Остальные обозначения см. рис. 1.)

$R_{\text{Ce}} > 10$, т.е. распределения лантана и церия далеки от равновесных, но с увеличением глубины отношение приведенных содержаний приближается к равновесному значению, равному 1. Остаточный разброс может быть связан с вариациями размеров зерен, содержаний в минералах, погрешностями в определении коэффициентов распределения или их зависимостью от химического состава пород и термодинамических условий. В отличие от лантана и церия, распределение неодима и, в особенности, иттербия между клинопироксеном и гранатом мало отличается от равновесного во всем интервале глубин 2,5–6 ГПа. Можно ожидать, что на еще больших глубинах, где располагаются источники кимберлитов, мантийные породы являются диффузионно-уравновешенными, т.е. выполняется основное условие независимости содержаний редких элементов в насыщенном расплаве от модального состава. Отметим также, что, по данным [8], распределение Nd и Sm между клинопироксеном и гранатом эклогитов в ксенолитах якутских кимберлитов, также соответствует диффузионному равновесию.

Время установления диффузионного равновесия в верхней мантии. Выясним, как зависит от глубины характерное время установления диффузионного равновесия. В многофазных системах, к которым следует отнести не только частично расплавленные, но и твердые горные породы (в последних, помимо нескольких кристаллических фаз, присутствует аморфная пограничная фаза, играющая значительную роль, поскольку коэффициент диффузии в ней, как и в расплаве, намного больше, чем в кристаллах [6, 7, 9, 10]),

равновесие устанавливается за счет диффузионного обмена между фазами. Поэтому в общем случае время установления равновесия зависит не только от коэффициентов диффузии и размеров зерен, но и от относительного содержания фаз и коэффициентов распределения между ними. Зависимость от фазового состава отсутствует в двух предельных случаях абсолютно несовместимого ($D = 0$) и абсолютно совместимого ($D = \infty$) элементов. В этих случаях оценку времени диффузионной релаксации t_d для сферического зерна радиусом R можно получить аналитически.

Благодаря тому, что коэффициент диффузии κ в расплаве и пограничной фазе намного превышает коэффициент диффузии в кристаллической среде [6, 7, 9, 10], можно пренебречь неоднородностью распределения примеси в аморфных фазах, а значит, пренебречь вариациями ее содержания вдоль границы зерна. Поэтому пограничные условия одинаковы на всей поверхности зерна, и для сферических зерен диффузионная задача становится сферически симметричной.

Если ввести безразмерные время $\tau = \kappa t/R^2$ и радиус $\rho = r/R$, то решение диффузионной задачи представляется в виде ряда по функциям Бесселя $J_{1/2}(\lambda_k \rho)$:

$$C(\rho, \tau) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \frac{\sin \lambda_k \rho}{\lambda_k \rho} \exp(-\lambda_k^2 \tau),$$

причем коэффициенты разложения a_k находятся из начальных, а параметры λ_k , контролирующие сходимость ряда, — из граничных условий. Поскольку ряд сходится экспоненциально быстро, то безразмерное время релаксации τ_d определяется его первым слагаемым $\tau_d = 1/\lambda_1^2$. Для абсолютно несовместимого элемента $\lambda_1 = \pi$, а для абсолютно совместимого λ_1 является первым положительным корнем уравнения $\operatorname{tg} \lambda = \lambda$, т.е. $\lambda_1 \approx 1,43\pi$. В итоге находим, что для абсолютно несовместимого элемента $\tau_d = 0,101$, а для абсолютно совместимого — $\tau_d = 0,0495$.

Таким образом, безразмерное время диффузии для ТРЗЭ, которые приближенно можно считать совместимыми, вдвое меньше, чем для существенно некогерентных ЛРЗЭ. Кроме того, в клинопироксене коэффициент диффузии быстро возрастает с увеличением совместимости РЗЭ (при $t = 1300$ °С коэффициент диффузии иттербия более чем на порядок превышает коэффициент диффузии лантана [6]). Для диффузии РЗЭ в пиропе этот эффект не обнаружен [7], однако при 1300 °С коэффициенты диффузии церия, самария, диспрозия и иттербия в пиропе более чем на порядок выше, чем коэффициенты диффузии лантана в диопсиде [7]. Как следствие, характерное время диффузионной релаксации ТРЗЭ оказывается примерно на полтора порядка меньше, чем ЛРЗЭ. Это отличие, вероятнее всего, и объясняет тот факт, что распределение ТРЗЭ между клинопироксеном и гранатом оказывается равновесным во всем разрезе литосферы.

Интересно также оценить, как изменяется с глубиной абсолютное значение характерного времени диффузионной релаксации $t_d = \tau_d R^2/\kappa$ в верхней мантии. На рис. 3 показано, как зависит от давления характерное время релаксации t_d для диффузии лантана, который приближенно можно считать абсолютно несовместимым, в сферических зернах клинопироксена (рис. 3, *а*) и граната (рис. 3, *б*) радиусом $R = 1$ мм. Коэффициенты диффузии рассчитывались по лабораторным данным [6, 7] вдоль геотерм, построенных по “низкотемпературным” ксенолитам кимберлита Jericho, кратон Слэйв, Канада [11] (тонкая линия), и по данным термобарометрии ксенолитов кимберлита Nikos, о. Сомерсет, Канада [5] (штриховая линия). Эти геотермы приближенно соответствуют тепловому потоку на поверхнос-

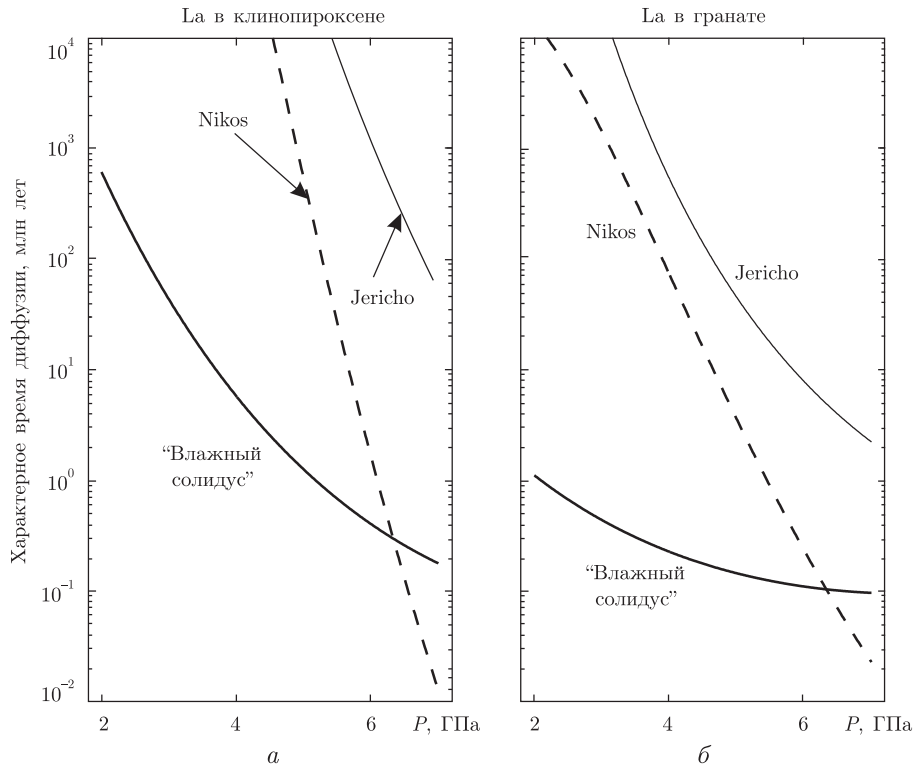


Рис. 3. Изменение характерного времени диффузии t_d (млн лет) лантана в сферическом зерне клинопироксена (а) и граната (б) радиусом $R = 1$ мм вдоль геотерм, наблюдаемых по ксенолитам кимберлитов Jericho, поле Лак де Грас, Канада [11] (тонкая линия) и Nikos, о. Сомерсет, Канада [5] (штриховая линия), а также вдоль “влажного” солидуса перидотита, содержащего 0,1% воды (сплошная полужирная линия), построенного с использованием параметризации [13]

ти 40 и 44 мВт/м² [12] соответственно. Различие между геотермами связано, согласно [12], с тем, что юрский кимберлит Jericho расположен в центральной, т. е. более холодной, части кратона Слэйв, а меловой кимберлит Nikos — на его периферии и/или тепловой режим изменился за время от юры до мела. Сплошной полужирной линией на рис. 3 показано изменение времени диффузионной релаксации вдоль “влажного” солидуса перидотита (0,1% по массе H₂O), построенного с использованием параметризации [13].

Как видно из рис. 3, медленнее всего (при одинаковом размере зерен) устанавливается равновесное распределение ЛРЗЭ в зернах клинопироксена. При этом на глубинах менее 5 ГПа (150–160 км) характерное время установления равновесия, как для “невозмущенной” (Jericho), так и для “возмущенной” (Nikos) геотерм, превышает 1 млрд лет. На глубинах ≤ 3 ГПа время установления равновесия даже при температуре солидуса больше 30 млн лет, что, вероятно, превышает продолжительность существования расплавов на этих глубинах. В то же время глубже ~ 7 ГПа время установления равновесия не достигает 10 млн лет даже для наиболее холодной “невозмущенной” кратонной геотермы, регистрируемой в центре кратона Слэйв, а при температурах, соответствующих геотерме, наблюдаемой по ксенолитам кимберлита Nikos, или солидусу “влажного” перидотита, диффузионное равновесие устанавливается с геологической точки зрения мгновенно. Отметим, что если размеры зерен отличаются от 1 мм, то кривые на рис. 3 сместятся вверх или вниз в соответствии с квадратичной зависимостью времени диффузии от радиуса зерна.

Эти оценки объясняют, в частности, почему следы метасоматизма в виде неравно-
весных сильно обогащенных интерстициальных слоев, в которых размещается до 90–99%
ЛРЗЭ [3, 4], сохраняются на глубинах < 3–4 ГПа в течение длительного времени, тогда как
более 90% ТРЗЭ содержатся в модальных минералах, т. е. распределены равномерно.

Таким образом, оценки времени диффузионной релаксации подтверждают, что распре-
деление ЛРЗЭ в мантийных породах с увеличением глубины быстро приближается к диф-
фузионному равновесию. При этом ТРЗЭ достигают диффузионного равновесия уже на
сравнительно небольших глубинах. Поэтому есть все основания считать, что в источни-
ках кимберлитового магматизма мантийные породы являются диффузионно-уравновешен-
ными, т. е. выполняется наиболее важное условие независимости насыщенных спектров РЗЭ
от модального состава пород и массового содержания расплава. Напомним также еще одно
важное следствие диффузионной уравниваемости, о котором упоминалось выше, — со-
держание только в одном из минералов является независимым, так что состав насыщенного
расплава определяется, фактически, одним параметром.

*Работа частично финансирована грантом для молодых ученых (Постановление Президиума
НАН Украины № 57 от 20.02.2008 г.).*

1. *Khazan Y., Fialko Y.* Why do kimberlites from different provinces have similar trace element patterns? // *Geochem. Geophys. Geosyst.* – 2005. – **6**, Q10002, doi: 10.1029/2005GC000919.
2. *Соловьева Л. В., Лаврентьев Ю. Г., Егоров К. Н. и др.* Генетическая связь деформированных перидотитов и мегакристов граната из кимберлитов с астеносферными расплавами // *Геология и геофизика.* – 2008. – **49**, № 4. – С. 281–301.
3. *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.
4. *Simon N. S. C., Carlson R. W., Pearson D. G., Davies G. R.* The origin and evolution of the Kaapvaal cratonic lithospheric mantle // *Ibid.* – 2007. – **48**. – P. 589–625.
5. *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.
6. *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.
7. *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.
8. *Snyder G. A., Taylor L. A., Crozaz G. et al.* The origins of Yakutian eclogite xenoliths // *J. Petrol.* – 1997. – **38**. – P. 85–113.
9. *Liang Y., Cherniak D. J., Morgan Z. T., Hess P. C.* Eu²⁺ and REE³⁺ diffusion in enstatite, diopside, anorthite, and a silicate melt: a database for understanding kinetic fractionation of REE in the lunar mantle and crust // *Lunar and Planetary Science XXXV*, Lunar and Planetary Institute. – Houston, Texas. – March 2004. – Abstract No 1894.
10. *Yund R. A.* Rates of grain boundary diffusion through enstatite and forsterite reaction rims // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 1997. – **126**. – P. 224–236.
11. *Kopylova M. G., Russel J. K., Cookenboo H.* Petrology of Peridotite and Pyroxenite Xenoliths from the Jericho Kimberlite: Implications for the Thermal State of the Mantle beneath the Slave Craton, Northern Canada // *J. Petrol.* – 1999. – **40**. – P. 79–104.
12. *Schmidberger S., Francis D.* Nature of mantle roots beneath the North American Craton: mantle xenolith evidence from Somerset Island kimberlites // *Lithos.* – 1999. – **48**. – P. 195–216.
13. *Katz R., Spiegelman M., Langmuir C.* A new parametrization of hydrous mantle melting // *Geochem. Geophys. Geosyst.* – 2003. – **4**, No 9. – 1073, doi: 10.1029/2002GC000433.
14. *Simon N., Irvine G., Davies G. et al.* The origin of garnet and clinopyroxene in ‘depleted’ Kaapvaal peridotites // *Lithos.* – 2003. – **71**. – P. 289–322.

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

Поступило в редакцию 28.08.2008

Diffusive equilibration of upper mantle rocks

An analysis of the observed abundances of rare earth elements (REE) in clinopyroxene and garnet of kimberlite xenoliths and an estimate of the diffusion relaxation time indicate that, at depth in excess of 6 to 7 GPa, the mantle rocks are diffusively equilibrated. This implies that the rare element content of saturated melts, i. e. melts being in equilibrium with the parent rock, is independent of both the rock modal composition and the melt fraction. Furthermore, the diffusive equilibrated nature of a rock means that all the REE abundances in mantle minerals can be expressed through only one of them. As a result, the saturated melt rare element abundances are predominately determined by the only essential parameter. This can be the basic reason for the similarity of rare element patterns in the world kimberlite provinces.