

Суперхондритовые Nb/Ta и Zr/Hf отношения в перидотитах и эклогитах субконтинентальной литосферной мантии: данные мантийных ксенолитов*

Л. П. Никитина, М. С. Бабушкина

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

Для цитирования: Никитина, Л.П., Бабушкина, М.С. (2019). Суперхондритовые Nb/Ta и Zr/Hf отношения в перидотитах и эклогитах субконтинентальной литосферной мантии: данные мантийных ксенолитов. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле*, 64 (2), 294–314. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2019.208>

На основе авторских и литературных данных о концентрации высоkozарядных элементов (HFSE) Nb, Ta, Zr и Hf и отношений Nb/Ta и Zr/Hf в ксенолитах эклогитов и перидотитов из субконтинентальной литосферной мантии (СКЛИМ), подстилающей кратоны, установлено следующее: 1) ксенолиты перидотитов из мантии Каапваальского, Североамериканского и Сибирского кратонов (температура (T) от 900–1000 до 1350–1400 °C, давление (P) от 1,5–2,0 до 5,0–6,0 ГПа, $\Delta \log fO_2^{FMQ}$ от –5 до –3) обогащены Nb и Ta относительно хондрита CI и примитивной мантии PM, тогда как перидотиты из мантии Северокитайского кратона по их содержанию близки к хондриту CI или обеднены по сравнению с ним; 2) несмотря на значительные колебания, суперхондритовые значения Nb/Ta (более 17,4) и Zr/Hf (более 36,0) свойственны большинству перидотитовых ксенолитов из мантии кратонов, за исключением Северокитайского, где они близки или ниже CI; 3) в ксенолитах эклогитов из мантии кратонов Кассаи, Мен и Слейв (T от 900–1000 до 1400–1500 °C, P от 3 до 5–6 ГПа) содержание Nb на два-три порядка превышает таковое в CI и PM, отношение Nb/Ta колеблется от хондритовых до суперхондритовых значений. Зоны СКЛИМ, соответствующие области стабильности алмаза, — один из резервуаров в силикатной Земле (Bulk Silicate Earth, BSE) с суперхондритовыми значениями Nb/Ta и Zr/Hf. И зарождались они, возможно, еще на этапе кристаллизации «магматического океана». Таким образом, СКЛИМ неоднородна по степени фракционирования Nb относительно Ta, а также Zr относительно Hf. При обсуждении проблемы дисбаланса масс Nb и Ta и недостающего Nb в силикатной Земле необходимо учитывать, что часть его находится в СКЛИМ, в зонах, соответствующих области стабильности алмаза.

Ключевые слова: субконтинентальная литосферная мантия, перидотиты, эклогиты, HFSE, фракционирование Nb, Ta, Zr и Hf.

1. Введение

Современные исследования показывают, что в силикатной Земле (Bulk Silicate Earth, BSE) существует дисбаланс масс Nb и Ta (Barth et al., 2000; König and Schuth, 2011; Münker, 2003; Pfander et al., 2007; Rudnick et al., 2000; Weyer et al., 2003). В BSE

* Работа выполнена в рамках госбюджетных тем ИГГД РАН (№ 0153-2014-0002, 0153-2015-0008).

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2019

отношение Nb/Ta составляет около 14, в примитивной мантии (PM) — 14,7 (Palme et al., 2003), земной коре — 12–13, в базальтах срединно-океанических хребтов — в среднем 14,6, тогда как в хондрите (C1) — 17,4 (Palme et al., 2003). Предполагается, что силикатная Земля потеряла некоторое количество Nb и должен быть скрытый резервуар в Земле с суперхондритовыми Nb/Ta и Nb/La соотношениями (Barth et al., 2000; Wade and Wood, 2001).

Существует несколько гипотез, объясняющих наблюдаемый дисбаланс масс. «Эклогитовая» (условное название) гипотеза, предполагающая, что субдуцированная в нижнюю мантию, возможно, до границы с ядром, океаническая кора, трансформированная в условиях высоких температур (T) и давлений (P) в рутилсодержащие эклогиты, обогащена Nb и характеризуется суперхондритовым соотношением Nb/Ta (Rudnick et al., 2000). Главные трудности гипотезы заключаются, во-первых, в том, что для достижения баланса масс требуется большой объем таких эклогитов в мантии (до 6%), что значительно больше существующих оценок их объема, и, во-вторых, суперхондритовые значения Nb/Ta не наблюдаются в базальтах с высоким отношением U/Pb (НИМУ-базальтах), которые содержат субдуцированную океаническую кору в областях их источника (Wade and Wood, 2001). Сомнительность «эклогитовой» гипотезы отмечается в работе (Schmidt et al., 2009), в которой показано сходство нормированных к хондриту диаграмм распределения элементов от Ba до Lu и близость значений Nb/Ta в базальтах срединно-океанических хребтов и в высокобарических (P около 20 кбар, T от 550–600 до 800 °C) и ультравысокобарических (P более 25 кбар, T от 800 °C и выше) метаморфических эклогитах орогенных поясов Северного Китая, Северного Тибета, Испании и Франции. На основании этого в упомянутой работе сделан вывод, что при трансформации океанической коры в эклогиты редкоземельные элементы (Nb, Ta, Zr, Hf и Ti) имеют в среднем одинаковую мобильность, и заметное фракционирование Nb и Ta не проявляется.

Одновременно с «эклогитовой» была выдвинута гипотеза, допускающая присутствие в земном ядре Nb наряду с V и Cr и условно названная нами «ядерной». Она подтверждается исследованиями химических свойств Nb и Ta, свидетельствующими об изменении степени сидерофильности Nb при высоких значениях давления и приближении ее к таковой для V (Mann et al., 2009; Wade and Wood, 2001). Кроме того, было установлено, что коэффициент распределения Nb (D_{Nb}) между сплавом, богатым железом, и силикатным расплавом возрастает от 0,06 до 0,60 при изменении давления от 2,5 до 25,0 ГПа при 2300 °C. При $D_{Nb} = 0,6$ допускается содержание Nb в ядре 23% его общего содержания в Земле, и этого достаточно для получения субхондритовых Nb/Ta и Nb/La в силикатной Земле (Wade and Wood, 2001). Та не изменяет своих свойств с возрастанием давления и имеет в силикатной Земле хондритовое отношение к La. В последующем в результате обобщения экспериментальных данных для $P = 1,5 \dots 8,0$ ГПа и $T = 1480 \dots 2000$ °C была параметризована зависимость коэффициента распределения Nb в системе Fe—металл-перидотитовый расплав от T и P и установлена его композиционная зависимость от состава системы (Wood et al., 2009).

В работе (Pfänder et al., 2012) выдвинута еще одна гипотеза — «литосферная», предполагающая, что недостающий ниобий (missing Nb) может находиться в некоторых доменах СКЛМ, подвергшихся карбонатитовому метасоматозу. Авто-

ры указанной работы пришли к такому заключению на основании исследования высокозарядных элементов (HFSE) в щелочных базальтах Центральной Германии, характеризующихся повышенными значениями Nb/Ta (15,0–19,1), которые больше таковых в базальтах океанических островов (15,0–16,0), имеющих обогащенные мантийные источники. По мнению этих исследователей, такие повышенные значения Nb/Ta не объясняются просто плавлением астеносферных источников (гранатовых или шпинелевых перидотитов) и требуют присутствия в СКЛМ метасоматизированных доменов, обогащенных Nb при взаимодействии перидотитов с расплавами низкой степени плавления. Положительная корреляция Nb/Ta и Lu/Hf при экстремально низком отношении Zr/Nb наряду с повышенной концентрацией Nb указывают на сходство расплавов низкой степени плавления с карбонатитовыми. Выполненные авторами модельные расчеты содержания ниобия допускают, что существенная часть (вплоть до одной трети) недостающего Nb может находиться в СКЛМ, будучи связанной с богатыми карбонатом фазами — продуктами наложенного карбонатного метасоматоза.

Сценарий возникновения дефицита Nb в силикатной Земле относительно хондрита с участием ранней земной коры (EECR — Early Earth Crust), обогащенной Fe и Nb и характеризующейся суперхондритовыми значениями отношения Nb/Ta, был предложен в работе (Nebel et al., 2010). EECR формировалась в течение поздней Хадейской стадии кристаллизации земного магматического океана. Как показали выполненные авторами расчеты, субдукция и последующее захоронение в слое D незначительного количества EECR (0,5 % массы BSE) легко могут объяснить земной «дефицит» Nb без необходимости привлечения других резервуаров хранения этого элемента. Возможными аналогами EECR рассматриваются серии богатых железом пород поздней стадии кристаллизации анортозитового протерозойского комплекса Боланджир в Индии. Этот комплекс характеризуется ассоциацией, содержащей анортозит-лейконорит-норит-иотуниты. Последние образуют дайковый комплекс, в состав которого входят ферромонцодиориты и ферродиориты с экстремальным содержанием FeO (10–37 % масс.) и обогащенные несовместимыми высокозарядными (HFSE) и редкоземельными (REE) элементами. Породы характеризуются суперхондритовыми значениями Nb/Ta (до 31,1) и высокой концентрацией Nb (до 338 г/т). Суперхондритовые значения Nb/Ta выявлены на сегодняшний день также в лунных базальтах, которые ассимилировали богатые Fe породы, ассоциирующие с анортозитами лунной коры. Считается, что эти Fe-содержащие породы, обогащенные несовместимыми элементами, представляют собой поздние фракции расплава конечной стадии кристаллизации лунного магматического океана (Nebel et al., 2010).

Цель настоящего исследования — выяснить, фракционируются ли Nb, Ta, Zr, Hf в субконтинентальной литосферной мантии и при каких условиях. Для этого мы используем данные мантийных ксенолитов, являющихся прямыми носителями информации о химическом составе, термальном и редокс-состояниях, процессах плавления и метасоматоза в мантии и, соответственно, об условиях и механизмах дифференциации литосферы в отношении этих элементов. В работе, кроме авторских данных, используются литературные сведения. Объектами исследования стали ксенолиты гранатовых и гранат-шпинелевых перидотитов и эклогитов, вынесенные кимберлитами из мантии, подстилающей кратоны Сибирский, Се-

верокитайский, Каапваальский, Мэн, Кассаи, Слейв, Североамериканский (субкратоническая мантия) и абиссальные перидотиты из массивов Хороман, Рондо, Бальмуссио (тектонические блоки в альпинотипных орогенных поясах), а также эклогиты из высокобарических (HP) и ультравысокобарических (UHP) метаморфических комплексов орогенных поясов Северного Китая, Северного Тибета, Испании и Франции (коровые эклогиты).

2. Методы исследования

Для всех ксенолитов (и по сведениям из литературных источников, и по авторским данным) содержание главных элементов в валовых пробах определено методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии (X-Ray Fluorescence, XRF). В настоящей работе использованы только те ксенолиты, в которых содержание редких элементов (Zr, Nb, Ta, Hf, U, Th, Sr и REE) в валовых пробах было установлено методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP—MS — Inductively coupled plasma mass spectrometry). В исследованных нами ксенолитах химический состав пород определялся в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ методами XRF (содержание оксидов главных элементов) и ICP—MS (содержание редкоземельных и редких элементов V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Hf, Ta, Pb, Th, U). Для проведения XRF-анализа силикат, смешанный с флюсом (50 % метабората и 50 % тетрабората лития) в соотношении 1:9, плавился в золото-платиновых тиглях на установке Claisse Fluxer-Bis (производство Corporation Scientifique Claisse, Канада). Предел обнаружения для SiO_2 и Al_2O_3 составляет 0,02 масс. %, для MgO и Na_2O — 0,05 масс. %, для остальных оксидов — 0,01 масс. %. Содержание редких и редкоземельных элементов в предварительно переведенных в раствор порошкообразных пробах пород определялось на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой. Погрешность определения Th, U, Pb, Hf, Lu, Yb, Er, Dy составляет 10–15 %, остальных редких земель, а также Ti, Sc, Zr, Sr, Nb, Ta не более 5 %. Состав минералов (главные элементы), необходимый для расчета условий кристаллизации пород (T , P) определен методом EMPA.

Чтобы выяснить условия и механизмы фракционирования HFSE в СКЛМ, для ксенолитов были определены условия равновесия минеральных ассоциаций и степень парциального плавления пород. Равновесные температура и давление для ксенолитов гранатовых и гранат-шпинелевых перидотитов рассчитывались с помощью модифицированной версии гранат-ортопироксенового термобарометра (Goncharov et al., 2015). Использование единого геотермобарометрического инструмента обеспечивало сравнимость параметров P , T для перидотитовых ксенолитов, опробующих мантию на разных глубинах и в различных регионах. Температура и давление для эклогитовых ксенолитов оценивались с помощью гранат-клинопироксенового термометра (Nakamura, 2009) в сочетании с геотермой, соответствующей мощности теплового потока в 40 мВт/м^2 (Hasterok and Chapman, 2011). Выбор именно этой геотермы связан с тем, что практически все современные оценки температуры и давления для мантии под древними кратонами близки к ней (см. ниже). На эту же геотерму ложатся точки ксенолитов гранатовых и гранат-шпинелевых перидотитов в кимберлитах исследуемых кратонов (Glebovitskii et al., 2004; Vrevskii

et al., 2010). Степень плавления относительно примитивной мантии для ксенолитов рассчитана по уравнению (Nikitina et al., 2017)

$$F\%(\pm 5) = -276,0 + 355,4 (\text{Mg/Si}) - 93,4 (\text{Mg/Si})^2,$$

полученному автором настоящей статьи на основе экспериментальных данных плавления примитивных шпинелевых перидотитов в интервале температуры 1270–1390 °С при давлении 1,0–1,5 ГПа (Robinson et al., 1998; Schwab and Johnston, 2001) и гранатовых перидотитов в интервале температуры 1515–1950 °С при давлении от 3,0–7,0 ГПа (Walter, 1998).

Для оценки степени фракционирования Nb, Ta, Zr и Hf в породах их концентрации и соотношения Nb/Ta и Zr/Hf сравниваются с таковыми для хондрита CI и примитивной мантии PM по данным (Palme et al., 2003).

3. Результаты

3.1. Nb, Ta, Zr и Hf в мантийных и абиссальных перидотитах

Геохимические особенности рассматриваемых высокозарядных элементов (HFSE) показаны в табл. 1. Электронная структура (заселение *d*-орбиталей), типичные степени валентности и масса атомов Nb и Ta, Zr и Hf позволяют ожидать неодинаковый характер фракционирования этих элементов в мантии.

Таблица 1. Свойства атомов Zr, Hf, Nb и Ta, их концентрация (г/г) и отношения Zr/Hf и Nb/Ta в хондрите CI и примитивной мантии PM (Palme et al., 2003)

Элемент, соотношение	Электронная структура	Валентность	Ионный радиус, Å (CN6)	Масса атома	CI	PM
Zr	[Kr]4d ² 5s ²	4, 3, 2, 1	0,72	91,22	3,86	10,81
Hf	[Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	4, редко 3, 2	0,71	178,49	0,107	0,300
Zr/Hf	—	—	—	—	36,07	36,03
Nb	[Kr]4d ⁴ 5s ¹	5, 4, 3, 2, 1	0,64	92,91	0,247	0,588
Ta	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	5	0,64	180,95	0,014	0,040
Nb/Ta	—	—	—	—	17,4	14,7

Примечание: CN6 — координационное число 6.

В ксенолитах мантийных перидотитов и в абиссальных перидотитах наблюдается положительная зависимость между содержанием Nb и Ta, Zr и Hf (рис. 1). Перидотиты из мантии Каапваальского, Североамериканского и Сибирского кратонов (*T* — от 900–1000 до 1350–1400 °С, *P* — от 1,5–2,0 до 5–6 ГПа, фугитивность кислорода $\Delta \log f_{\text{O}_2}^{\text{FMQ}}$ — от –5 до –3) обогащены Nb и Ta относительно хондрита CI и PM, тогда как перидотиты из мантии Северокитайского кратона близки к CI

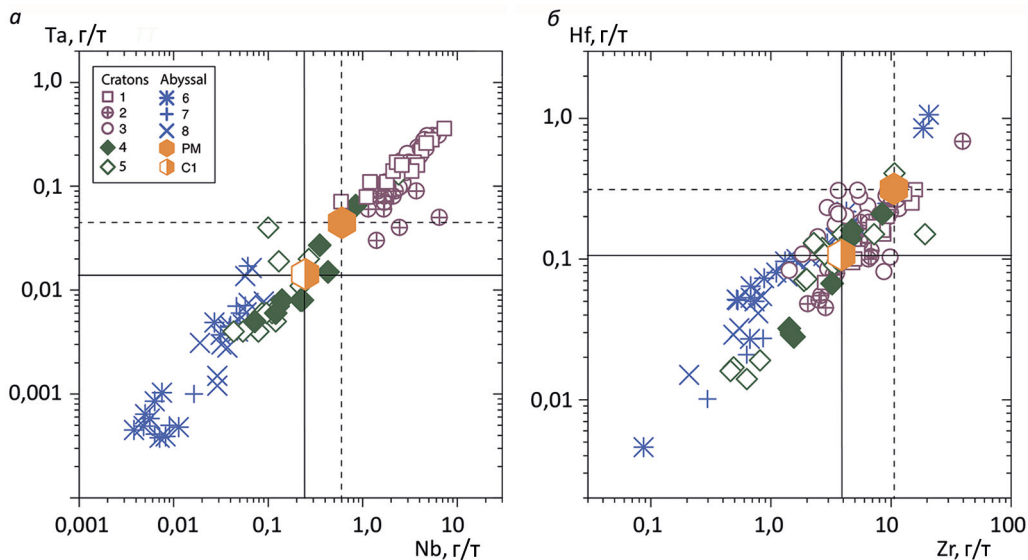


Рис. 1. Соотношение Nb и Ta (а), Zr и Hf (б) в перидотитах кратонов:

1 — Каапваальский (Grégoire et al., 2003), 2 — Северо-Американский (Schmidberger et al., 2001), 3 — Сибирский (Goncharov et al., 2012; Ionov et al., 2010), 4 — Хинган-Монгольский пояс, 5 — Северокитайский (Wu et al., 2003); в абиссальных перидотитах массивов: 6 — Балмуссию (Weyer et al., 2003), 7 — Рондо (Lenoir et al., 2001), 8 — Хороман (Takazawa et al., 2000); хондрит CI и примитивная мантия PM здесь и далее на рисунках — по (Palme et al., 2003)

или обеднены по сравнению с ним. Перидотитовым ксенолитам свойственны широкие колебания содержания Zr и Hf, выше и ниже хондритовых, и в основном ниже PM. Суперхондритовые значения и для Nb/Ta, и Zr/Hf установлены в большинстве перидотитовых ксенолитов. Пределы значений Nb/Ta и Zr/Hf в перидотитах из мантии под Каапваальским кратоном соответственно равны 14,7–23,8 и 35,7–58,0; под Североамериканским — 14,8–26,4 и 29,6–65,0; под Сибирским — 16,1–25,3 и 40,1–63,1 (табл. 2, рис. 2). В мантии, подстилающей Северокитайский кратон (Лонгоинг, Вангонг), средние значения Nb/Ta и Zr/Hf близки к хондритовым (табл. 2).

Таблица 2. Пределы и средние значения соотношений Nb/Ta и Zr/Hf в ксенолитах перидотитов и эклогитов субкратонической мантии и в абиссальных перидотитах

Структура	Nb/Ta	Zr/Hf	Среднее значение		Источник
			Nb/Ta	Zr/Hf	
Перидотиты субкратонической мантии					
Каапваальский	14,7–23,8	35,7–58,0	18,3	46,2	Grégoire et al., 2003
Северо-Американский	14,8–26,4	29,6–65,0	19,1	46,8	Schmidberger et al., 2001
Сибирский	16,1–25,3	40,1–63,1	19,3	52,5	Goncharov et al., 2012; Ionov et al., 2010

Структура	Nb/Ta	Zr/Hf	Среднее значение		Источник
			Nb/Ta	Zr/Hf	
Северо-Китайский Лонгоинг	10,8–24,0	22,0–33,0	17,7	36	Wu et al., 2003
Северо-Китайский, Вангонг	12,3–28,8	29,4–55,4	18,7	39,7	Wu et al., 2003
Абиссальные перидотиты					
Балмуссио	5,5–23,5	5,5–26,0	10,9	16,4	Weyer et al., 2003
Ронда	6,6–18,0	28,4–36,6	10,8	32,7	Lenoir et al., 2001
Хороман	4,1–26,9	13,9–26,9	11,6	21,2	Takazawa et al., 2000
Эклогиты субкратонической мантии					
Кассаи (Катоку)	16,8–36,5	33,2–46,1	23,6	38,1	Nikitina et al., 2014
Мен (Койду)		27–36		31,6	Barth et al., 2001
Слейв (Еричо)	27–73		50,2		Heaman et al., 2002

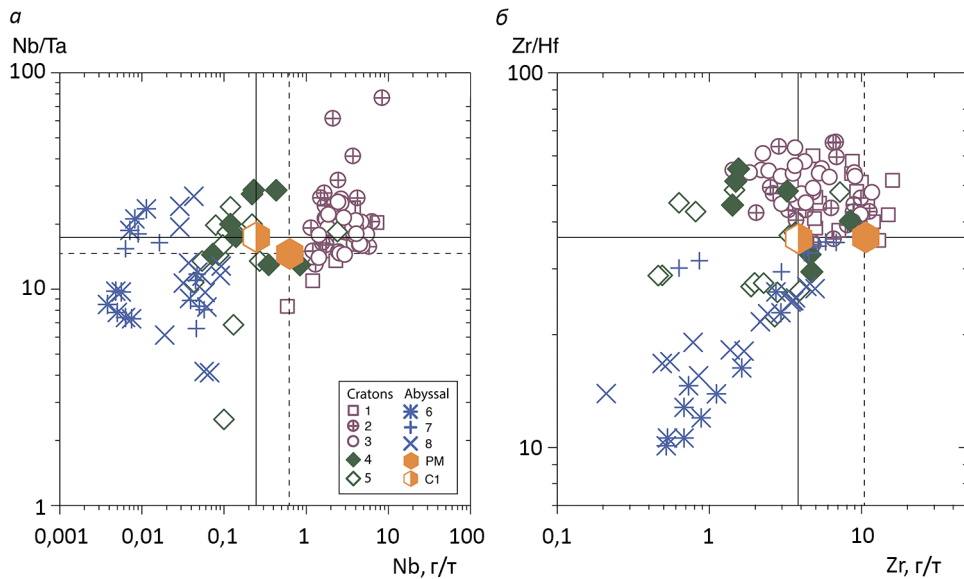


Рис. 2. Зависимость значения Nb/Ta от содержания Nb (а) и значения Zr/Hf от содержания Zr (б) в перидотитах.

Условные обозначения см. рис. 1

В абиссальных перидотитах орогенических массивов наблюдается сильное обеднение не только Nb и Ta, но и Zr и Hf (см. рис. 1). Значения Nb/Ta и Zr/Hf в этих перидотитах преимущественно ниже, чем в хондрите (табл. 2, рис. 2 и 3). Значение Nb/Ta в перидотитах массивов Балмуссио, Ронда и Хороман колеблется в пределах 5,5–23,5 (среднее 11,5), 6,6–18,0 (среднее 10,8) и 4,1–26,9 (среднее 11,6)

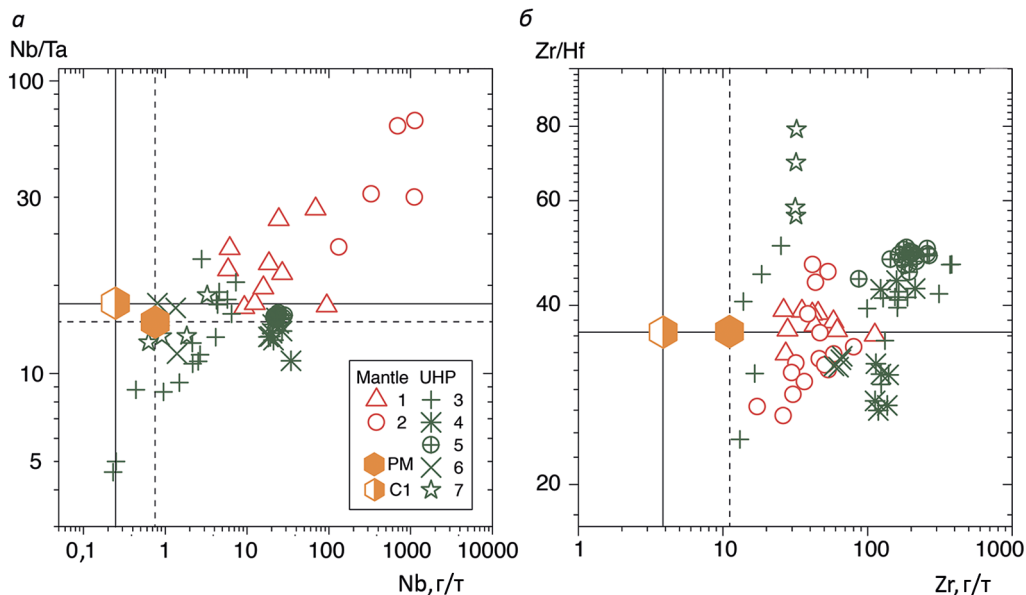


Рис. 3. Зависимость отношения Nb/Ta от содержания Nb (а) и отношения Zr/Hf от содержания Zr (б) в эклогитах из мантии кратонов:

1 — Кассаи (Nikitina et al., 2014), 2 — Мэн (Barth et al., 2001) и в эклогитах высокобарических метаморфических комплексов орогенных поясов (UHP): 3 — Сулу (Sulu) (Liang, 2008; Zhang et al., 2008), 4 — Юкахе (Yukahe) (Chen et al., 2009), 5 — С. Тибет (Zhai et al., 2011), 6 — Иберия (Iberia) и 7 — Вандее (Vandee) (Schmidt et al., 2009)

соответственно, а значение Zr/Hf для тех же массивов имеет следующие пределы: 5,5–26,0 (среднее 17,8), 28,4–36,6 (среднее 32,7) и 13,9–26,9 (среднее 21,2).

3.2. Nb, Ta, Zr и Hf в мантийных эклогитах и эклогитах высокобарических и ультравысокобарических метаморфических поясов

В ксенолитах мантийных эклогитов из кимберлитовых трубок архейских кратонов (Кассаи, Мен, Слейв) содержание Nb значительно больше, чем в хондрите и РМ (рис. 3, а), а значение Nb/Ta (табл. 3) колеблется от хондритовых до суперхондритовых значений. В эклогитах из мантии кратона Кассаи они равны 16,8–36,5, кратона Слейв — 27–36. Содержание Zr в эклогитах, на порядок превышающее его содержание в перидотитах, соответственно, выше, чем в С1 и РМ (см. рис. 3). Значение Zr/Hf характеризуется значениями от субхондритовых до хондритовых, но в общем они не отличаются от таковых в перидотитах. Однако, в отличие от перидотитов, с увеличением Zr/Hf в эклогитах значение Nb/Ta практически не изменяется (рис. 4).

Концентрация и отношения Nb и Ta, Zr и Hf в эклогитах высокобарических и ультравысокобарических метаморфических комплексов существенно отличаются от таковых в мантийных эклогитах из алмазоносных кимберлитов архейских кратонов. Коровые эклогиты Северного Китая (Liang et al., 2009; Schmidt et al., 2011; Zhang et al., 2008), Северного Тибета (Zhai et al., 2011), массивов Иберийский Кабо-

Таблица 3. Коэффициенты распределения элементов между рутилом и расплавом (Foley et al., 2000)

Условия эксперимента: <i>P</i> , ГПа / <i>T</i> , °С	Sr	Zr	Hf	Ta	V	Nb
1,8/900	0,047	3,79	4,61	24,9	124	540
1,8/1025	0,036	3,07	4,98	8,3	118	136
2,5/1100	0,06	4,24	5,32	39	46,5	102

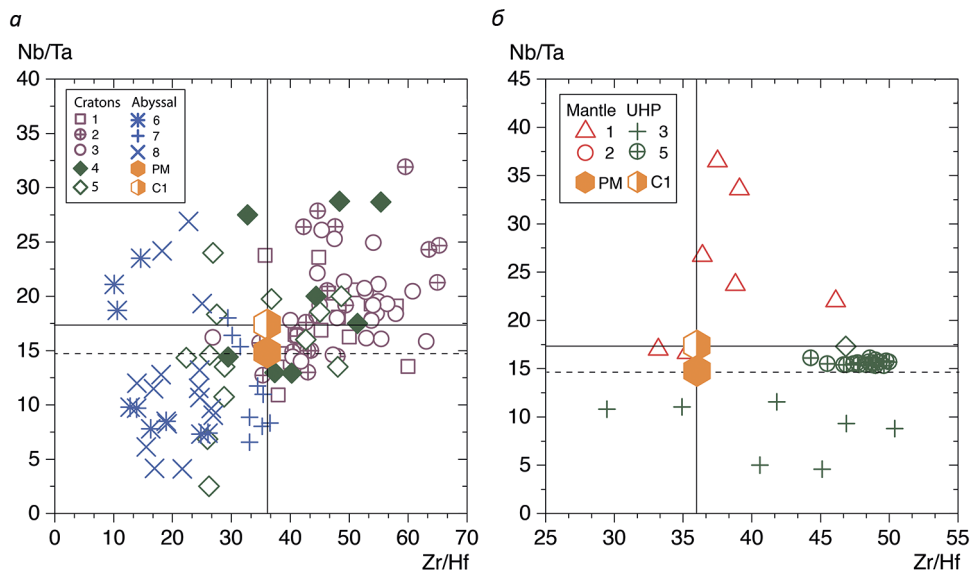


Рис. 4. Значения Nb/Ta и Zr/Hf в перидотитах субкратонической мантии и в абиссальных перидотитах (а); в мантийных и коровых эклогитах высокобарических метаморфических комплексов (UHP) (б) орогенических поясов.

Условные обозначения для перидотитов см. рис. 1, для эклогитов — см. рис. 3

Ортегаль (Cabo Ortegal Iberian) (Испания) и Венди, Арморикан (Vendee, Armorican) (Франция) (Schmidt et al., 2009) характеризуются хондритовыми или ниже их значениями Nb/Ta (а также Nb/La), но значения Zr/Hf колеблются от субхондритовых до суперхондритовых.

4. Обсуждение

4.1. Фракционирование HFSE в СКЛМ и его роль в глобальном бюджете Nb, Ta, Zr, Hf

Очевидно, что характер и степень фракционирования высокозарядных элементов в мантийных породах не могут не зависеть от их химического состава и термальных условий в мантии.

Результаты исследования коэффициентов распределения D_{Nb} и D_{Ta} между рутилом и расплавами различного состава (от риолитов до базальтов), выполненные

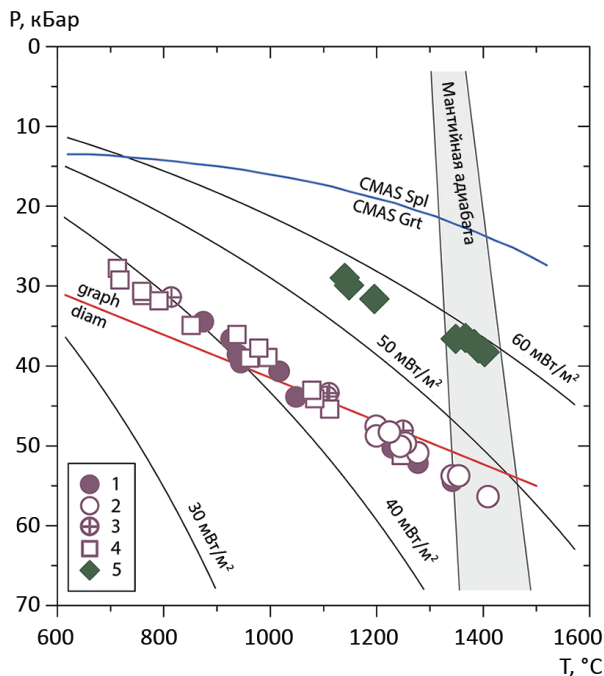


Рис. 5. Термобарические условия равновесия минералов в ксенолитах неизменных перидотитов субкратонической мантии, в валовых пробах которых были исследованы HFS-элементы:

кратоны: Сибирский (1 и 2 — перидотиты гранобластовой и катаклазированной структуры соответственно), Северо-Американский (3), Каапваальский (4) и Северо-Китайский (5); кривая перехода шпинелевых лерцолитов в гранатомы в системе CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂ (CMAS) — по (Robinson and Wood, 1998; Walter et al., 2002); кривая фазового равновесия графит — алмаз — по (Bundy et al., 1996); модельные континентальные геотермы с мощностью поверхностного теплового потока в 30, 40, 50, 60 мВт/м² и положение мантийной адиабаты с потенциальной температурой 1350 °С — по (Hasterok and Chapman, 2011)

при 1,7–2,5 ГПа, 950–1300 °С и $\Delta \log f_{O_2}^{FMQ}$ от –2,0 до +3,5 (Schmidt et al., 2004), показывают увеличение их значений почти на порядок с возрастанием содержания SiO₂ и степени полимеризации расплава, но уменьшением содержания TiO₂. Соотношение коэффициентов D_{Nb}/D_{Ta} для базальтовых расплавов составляет 0,45–0,55, для андезитовых — около 0,6 (и 0,8–1,0 для более богатых SiO₂ расплавов). При этом корреляции с составом рутила не наблюдается. Значения $D_{Nb}/D_{Ta} < 1,0$ авторы работы (Schmidt et al., 2004) объясняют незначительно меньшим радиусом Ta⁵⁺, чем Nb⁵⁺, и, как следствие, — предпочтительным вхождением Ta в рутил. По-видимому, зависимость коэффициентов распределения Nb и Ta между реститом и расплавом от содержания SiO₂ объясняется несколько различным характером фракционирования Nb относительно Ta в перидотитах и эклогитах.

На термобарической диаграмме (рис. 5) фигуративные точки большинства рассмотренных ксенолитов из мантии Сибирского, Каапваальского и Североамериканского кратонов относятся к области стабильности алмаза («алмазная фация

глубинности») или находятся на границе фазового перехода графит — алмаз (Bundy et al., 1996). Эта фация характеризуется высокой температурой (от 900–1000 до 1350–1400 °С) и давлением (от 1,5–2,0 до 5–6 ГПа) в сочетании с низкой фугитивностью кислорода ($\Delta \log f_{O_2}^{FMQ}$ от –3,0 до –5,0), при которой в системе С—О—Н существуют свободный углерод, углеводороды и H₂O (Goncharov et al., 2012). В то же время термобарические условия для перидотитов из мантии Северокитайского кратона соответствуют области стабильности графита, и фракционирование HFSE в них проявлено слабо: им свойственны хондритовые и субхондритовые значения Nb/Ta и Zr/Hf. Как показано в работе (Nikitina et al., 2016), в шпинелевых перидотитах мантии С3 Шпицберген, представляющих самые верхние горизонты мантии (shallow mantle) и кристаллизовавшихся в условиях относительно низких температур и давлений (вблизи границы фазового перехода шпинелевых перидотитов в гранатовые в системе CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂ (CMAS), фракционирование Nb, Ta, Zr и Hf проявлено слабо или вообще не происходит.

Термобарические условия для ксенолитов мантийных эклогитов из кимберлитовых трубок кратонов Кассаи, Мен, Слейв также соответствуют алмазной фации глубинности (Barth et al., 2002; Heaman et al., 2002; Korolev, 2015; Nikitina et al., 2014). В рутилсодержащих эклогитах этой фации фракционирование Nb относительно Ta, а также Zr относительно Hf проявлено особенно интенсивно. Так, в высокомагнетизальных эклогитах из мантии кратона Кассаи на глубинах свыше 150–180 км ($P=5,0\dots7,0$ ГПа, $T=1300\dots1400$ °С) в краевых зонах зерен рутила установлено (Korolev, 2015; Nikitina et al., 2014) уникально высокое содержание Nb₂O₅ (до 20–25 % масс.) и Ta₂O₅ (до 4 % масс.). Высокое содержание этих окислов наблюдается и во включениях рутилов в алмазах (Haggerty and Ribbe, 1991; Rudnick et al., 2000; Sobolev et al., 2011; Sobolev and Yefimova, 2000).

Можно заключить, что в мантийных перидотитах и эклогитах, относящихся к алмазной фации глубинности, Nb интенсивно фракционировался относительно Ta, а Zr — относительно Hf. Определяющую роль во фракционировании играло сочетание на этом уровне литосферы высоких значений температуры и давления и низкой фугитивности кислорода. Именно эта зона СКЛМ является резервуаром с суперхондритовыми значениями Nb/Ta и Zr/Hf.

4.2. Механизм фракционирования HFSE в СКЛМ

Можно предполагать, что парциальное плавление (интенсивность которого в СКЛМ зависит от температуры, давления и от фугитивности кислорода (Glebovitsky et al., 2009; 2007; Goncharov et al., 2012)) — главный механизм фракционирования HFSE в литосферной мантии. Как известно, в результате плавления HFSE перераспределяется между реститами (мантийные породы) и расплавами, что связано с температурной зависимостью коэффициентов распределения этих элементов между минералами и расплавом ($D_i^{\text{min-melt}}$, где i — элемент). Экспериментальные исследования распределения высокозарядных элементов между рутилом (Rt) и расплавом (Foley et al., 2000) показывают, что их коэффициенты существенно различаются (см. табл. 3), возрастая в последовательности:

$$D_{\text{Sr}} < D_{\text{Zr}} < D_{\text{Hf}} < D_{\text{Ta}} < D_{\text{V}} < D_{\text{Nb}}.$$

Кроме того, установлено, что коэффициент $D_{Nb}^{Rt-melt}$ значительно больше коэффициентов распределения этого элемента между гранатом и расплавом, клинопироксеном и расплавом. Однако рутил вряд ли играет главную роль в накоплении ниобия, если принять во внимание, что это акцессорный минерал и его модалное содержание в перидотитах — десятые-сотые доли процента. Рост концентрации Nb в главных породообразующих минералах мантийных эклогитов, гранатах и клинопироксенах при повышении температуры (Nikitina et al., 2016) позволяет предполагать, что именно в них этот элемент концентрируется при высоких температурах. Исследования распределения редких элементов между оливином, ортопироксеном и клинопироксеном в шпинелевых перидотитах при температуре 1150–1500 К и давлении 1,5 ГПа (Witt-Eickschen and O'Neill, 2005) также демонстрировали перераспределение HFSE из клинопироксенов в ортопироксены и оливины при повышении температуры. На этом основании авторами цитируемого исследования был сделан вывод, что ортопироксен и оливин могут быть главными носителями несоместимых элементов в магматическом процессе.

Учитывая все вышеуказанное, можно вполне разумно объяснить различную степень фракционирования HFSE в перидотитах мантии, подстилающей Каапвальский, Североамериканский и Сибирский кратоны, с одной стороны, и Северокитайский кратон, с другой (см. рис. 2), разной интенсивностью процессов их парциального плавления (рис. 6). Преобладающая степень плавления пород в мантии первых — от 20 до 50 %, тогда как в мантии Северокитайского кратона она ниже — от 10 до 30 %. Однако нельзя исключать влияния на фракционирование элементов метасоматических процессов. Результаты экспериментов рутил/флюид в отношении коэффициентов распределения HFSE между ними, в общем, подобны полученным в экспериментах рутил/расплав:

$D_{Nb, Ta} > D_{Zr}$ хотя степень фракционирования меньше (Ayers, 1998; Ayers and Watson, 1993; Brennan et al., 1994; Stalder et al., 1998). Мультикомпонентные диаграммы нормализованного к РМ распределения редких элементов в мантийных перидотитах Сибирского и Каапвальского кратонов (рис. 7) свидетельствуют о проявлении метасоматоза в мантии этих кратонов, в то время как такие свидетельства отсутствуют в перидотитах Северокитайского кратона. Распределение элементов в перидотитах из мантии под Сибирским и Каапвальским кратонами имеет асимметричный характер: перидотиты относительно РМ обогащены Rb, Ba, Th, U, Nb, Ta, легкими REE и обеднены Sm, Zr, Hf, Ti, редкоземельными элементами от Eu до Lu. Обогащение перидотитов легкими редкоземельными элементами наиболее вероятно связано с метасоматозом. Иной характер распределения редких элементов имеет место в мантийных перидотитах Северокитайского кратона. В этих перидоти-

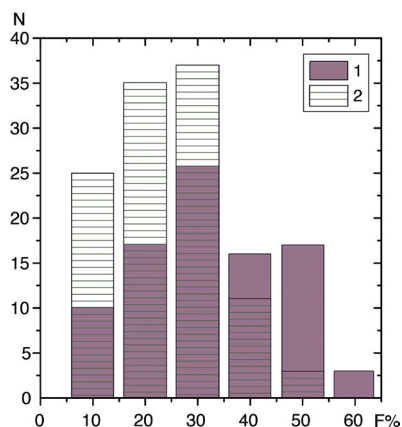


Рис. 6. Степень парциального плавления перидотитов в субконтинентальной литосферной мантии кратонов:

1 — Каапвальский, Североамериканский и Сибирский; 2 — Северо-Китайский кратон; источники данных о химическом составе валовых проб перидотитовых ксенолитов те же, что и для данных рис. 1

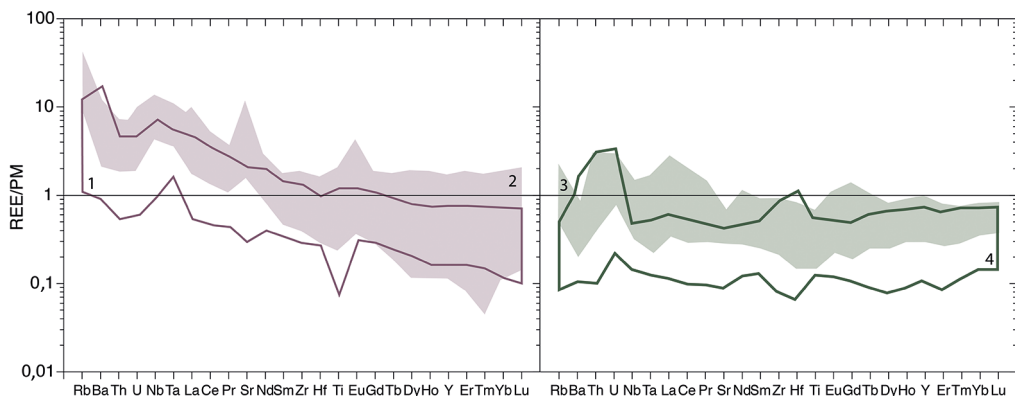


Рис. 7. Области нормализованного к примитивной мантии распределения редких элементов в перидотитах мантии, подстилающей кратоны:

1 — Каапваальский (Grégoire et al., 2003); 2 — Сибирский (Goncharov et al., 2012; Ionov et al., 2010); 3 и 4 — Северо-Китайский, Вангонг (Wangqiong) и Лонгоинг (Longgang) соответственно (Wu et al., 2003)

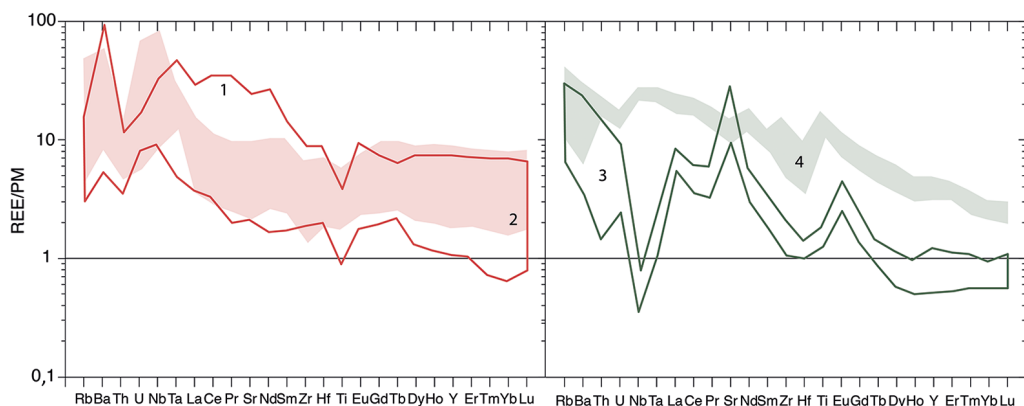


Рис. 8. Области нормализованного к примитивной мантии распределения редких элементов в мантийных и коровых эклогитах:

слева — эклогиты из мантии кратонов: Кассаи (1) (Nikitina et al., 2014) и Мен (2) (Barth et al., 2001); справа — эклогиты высокобарических метаморфических поясов Северо-Китайского кратона Сулу (3) (Liang, 2008; Zhang et al., 2008) и Северного Тибета (4) (Zhai et al., 2011)

тах отсутствует асимметрия распределения элементов и их содержание ниже, чем в РМ, и близко к хондритовому.

В мантийных и коровых эклогитах, в отличие от перидотитов, содержание редких элементов от Rb до Lu выше, чем в РМ. Их мультикомпонентные диаграммы не указывают на интенсивное проявление метасоматоза (рис. 8). Однако на диаграммах мантийных эклогитов, как и на диаграммах перидотитов, наблюдаются положительные аномалии для Nb и Ta и отрицательная для Ti, отсутствующие на диаграммах для коровых эклогитов.

На рубеже XX и XXI вв. в геологической литературе стали рассматривать «рефертилизацию» мантии как механизм фракционирования элементов в ней, в том числе и высоkozарядных. Однако «рефертилизация» — результат взаимодействия

ранее деплетированного мантийного вещества с просачивающимися сквозь него расплавами и/или флюидами, т. е. с метасоматозом реститов (Bodinier and Godard, 2003; Downes, 2001; Lenoir et al., 2001; Niu, 2004; Viljoen et al., 2009; Zhang et al., 2008). На основе данных о содержании главных и редких элементов в 130 образцах абиссальных перидотитов из срединно-океанических хребтов Тихого и Индийского океанов (Niu, 2004) показано, что рефертилизация происходит в «холодном» тепловом пограничном слое под срединно-океаническими хребтами в результате взаимодействия перидотитовых реститов с поднимающимися поровыми расплавами, но масштабы этого процесса ограничены.

Превалирующее значение парциального плавления и метасоматоза пород в ходе фракционирования HFSE в мантии кажется вполне приемлемым, чтобы объяснить, почему содержания Nb, Ta, Zr и Hf и значения Nb/Ta и Zr/Hf в перидотитах мантии Северокитайского кратона отличаются от таковых в других рассмотренных кратонах, и они близки к хондритовым характеристикам. Однако эта гипотеза не позволяет ответить на следующие вопросы:

- 1) почему перидотиты из мантии Сибирского, Каапваальского и Североамериканского кратонов (в общепринятом представлении — реститы плавления) обогащены Nb и Ta и характеризуются суперхондритовыми значениями Nb/Ta и Zr/Hf по сравнению с коматиитами, представляющими собой продукты кристаллизации расплавов высокой степени плавления;
- 2) почему они отличаются от абиссальных перидотитов, сильно обедненных Nb, Ta, Zr и Hf и рассматриваемых большинством исследователей комплементарными коматиитам реститами.

Мы рассчитали соотношения Nb/Ta и Zr/Hf в коматиитах зеленокаменных провинций Супериор (Hollings, 2002) и Абитиби (Kerrick and Xie, 2002) Канадского щита, Сандур кратона Дарвар (Manikyamba et al., 2008) и Барбертон Каапваальского кратона (Chavagnac, 2004). Возраст коматиитов раннедокембрийский: 2750–3660 млн лет. Средние значения Nb/Ta и Zr/Hf в них колеблются соответственно от 13,5 до 17,3 и от 31,6 до 36,1 (см. табл. 4 и рис. 9), т. е. они либо ниже, либо близки к хондритовым. Объяснить эти противоречия может следующая гипотеза.

После завершения кратковременного этапа аккреции хондритового материала и сегрегации ядра (4,568–4,40 млрд лет (Bennet, 2003; Tolstikhin et al., 2006)), в Хадейскую эру (4,4–4,0 млрд лет назад) происходит кристаллизация магматического океана при повышающихся с глубиной температурой и давлением и понижающейся фугитивностью кислорода. В современных гипотезах предполагается, что Земля была первоначально редуцирована и становилась более окисленной по мере ее аккреции (O'Neill, 1991; Wood et al., 2009). Поэтому упомянутая кристаллизация, вероятнее всего, должна была сопровождаться фракционированием элементов, в первую очередь переменной валентности, и приводить к изменению химического состава продуктов кристаллизации по вертикали. Предполагается, что Nb (для которого возможны пять степеней окисления от +5 до +1) в условиях низкой фугитивности кислорода будет находиться в низковалентном состоянии и его атомный радиус будет больше, чем при максимально окисленном состоянии, что должно способствовать его накоплению в расплаве более высоких горизонтов, возможно, в низах верхней мантии. При этом Ta, имеющий предпочтительно одну степень

Таблица 4. Пределы и средние значения Nb/Ta и Zr/Hf в раннедокембрийских коматиитах

Коматиит	Nb/Ta	Zr/Hf	Среднее значение		Источник
			Nb/Ta	Zr/Hf	
Сьюпериор, Канадский щит	14,7–20,1	32,1–46,3	17,3	36,1	Hollings, 2002
Сьюпериор, Канадский щит	14,6–17,0	33,2–37,1	16,1	34,5	Tomlinson et al., 1999
Барбертон, Каапваал	12,5–20,0	32,6–38,9	15,1	35,2	Chavagnac, 2004
Дарвар	13,3–25,7	27,2–40,7	17,2	31,6	Manikyamba et al., 2008
Абитиби, Слейв	8,2–30,9	18,1–42,6	13,5	31,6	Kerrich and Xie, 2002

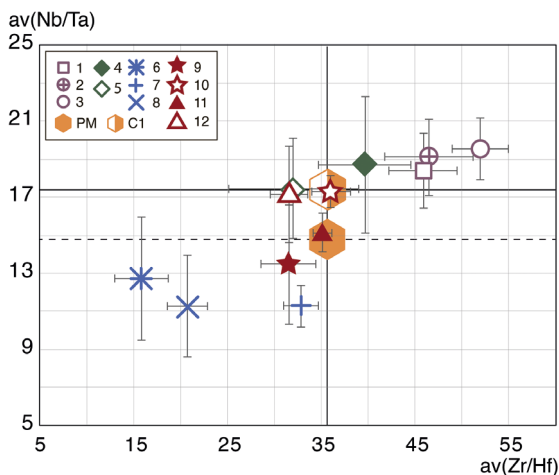


Рис. 9. Соотношение средних значений Nb/Ta и Zr/Hf в мантийных перидотитах кратонов (1–5), в абиссальных перидотитах (6–8) и коматиитах (9–12):

1 — Каапваальский (Grégoire et al., 2003); 2 — Северо-Американский (Schmidberger et al., 2001); 3 — Сибирский (Goncharov et al., 2012; Ionov et al., 2010); 4 и 5 — Северо-Китайский: Вангонг и Лонгоинг соответственно (Wu et al., 2003); 6 — Балмуссио (Weyer et al., 2003); 7 — Ронда (Lenoir et al., 2001); 8 — Хороман (Takazawa et al., 2000); 9 — Абитиби (Kerrich and Xie, 2002); 10 — Сьюпериор (Hollings, 2002; Tomlinson et al., 1999); 11 — Барбертон (Chavagnac, 2004), 12 — Дарвар (Manikyamba et al., 2008); значения CI и PM — по (Palme et al., 2003)

окисления (+5), не должен зависеть от фугитивности кислорода. Поэтому более высокая концентрации Nb и повышенные относительно хондрита значения Nb/Ta в перидотитах, образовавшихся в глубоких горизонтах верхней мантии, могли возникнуть еще на этапе кристаллизации магматического океана.

Чтобы объяснить, почему мантия под Северокитайским кратоном отличается от мантии под другими рассмотренными кратонами и близка к хондриту по

концентрации Nb и отношениям Nb/Ta и Zr/Hf, нельзя исключать того, что «магматический океан» не был полностью гомогенным и в нем могли сохраниться участки не полностью расплавленного хондритового вещества. В этом сценарии мантийные перидотиты Северокитайского кратона можно рассматривать как реликты хондритового материала. Этому не противоречит и нахождение в мантии некоторых регионов Северокитайского кратона (Zhang et al., 2008) перидотитов, характеризующихся наиболее низкими из известных для мантийных перидотитов значениями $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (от 0,106 до 0,115), близких к первичному значению (для возраста 4,56 млрд лет) в хондрите CI (Meisel et al., 2001; Walker et al., 2002). Кроме того, особенностью перидотитов мантии этого кратона является и низкие значения $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ (до 0,65) по сравнению с мантийными перидотитами других кратонов (до 2,0). Эти значения также близки к рассчитанному первичному отношению $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ в хондрите: 0,422.

Кристаллизация магматического океана завершилась приблизительно 4 млрд лет назад. В последующий период, продолжающийся до настоящего времени, в субконтинентальной литосферной мантии происходят интенсивные процессы плавления мантийных перидотитов и их метасоматоза, которые протекают в различных термодинамических условиях и приводят к значительной по масштабам химической неоднородности этой геосферы (Glebovitsky et al., 2007; Glebovitsky et al., 2009). При этом в зонах алмазной фации глубинности перидотиты и эклогиты дополнительно обогащаются ниобием и незначительно обедняются цирконием.

В завершение подчеркнем, что в течение столь длительного периода — около 4 млрд лет — не происходит химическая гомогенизация верхней мантии: она эволюционирует в направлении увеличения неоднородности.

5. Заключение

Анализ концентрации и отношений HFS-элементов в ксенолитах мантийных перидотитов и эклогитов свидетельствует о проявлении фракционирования Nb, Ta, Zr и Hf в глубинных зонах СКЛИМ, где стабилен алмаз и имело место интенсивное плавление и метасоматическое преобразование пород. Эти зоны могут рассматриваться как один из резервуаров в силикатной Земле с суперхондритовыми значениями Nb/Ta и Zr/Hf отношений. В верхних зонах СКЛИМ, характеризующихся низкой степенью плавления и параметрами температуры и давления, близкими к условиям фазового перехода шпинелевых перидотитов в гранатовые в системе CMAS, фракционирование проявляется заметно менее интенсивно. В высокобарических (P около 2,0 ГПа, T от 550–600 до 800 °С) и ультравысокобарических (P более 2,5 ГПа, T от 800 °С и выше) метаморфических эклогитах орогенных поясов Nb, Ta, Zr, Hf, Ti имеют в среднем одинаковую мобильность, и фракционирование Nb и Ta на этом уровне не происходит.

Зарождение зон с суперхондритовыми соотношениями Nb/Ta и Zr/Hf в субконтинентальной литосферной мантии, вероятно, происходило еще на этапе кристаллизации «магматического океана».

При рассмотрении проблемы дисбаланса масс Nb и Ta и недостающего Nb в Земле необходимо учитывать, что часть его находится в субконтинентальной литосферной мантии, в зонах, соответствующих области стабильности алмаза.

Авторы благодарны А. Б. Вревскому, А. Г. Гончарову, Н. М. Королеву, К. И. Лохову за внимательное прочтение рукописи статьи и ценные рекомендации по ее улучшению.

Литература/References

- Ayers, J. C., 1998. Trace element modeling of aqueous fluid — peridotite interaction in the mantle wedge of subduction zones. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 132, 390–404.
- Ayers, J. C., Watson, E. B., 1993. Rutile solubility and mobility in supercritical aqueous fluids. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 114, 321–330.
- Barth, M. G., McDonough, W. F., Rudnick, R. L., 2000. Tracking the budget of Nb and Ta in the continental crust. *Chemical Geology* 165, 197–213.
- Barth, M. G., Rudnick, R. L., Horn, I., McDonough, W. F., Spicuzza, M. J., Valley, J. W., Haggerty, S. E., 2002. Geochemistry of xenolithic eclogites from West Africa, pt 2: origins of the high MgO eclogites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 4325–4345.
- Barth, M. G., Rudnick, R. L., Horn, I., McDonough, W. F., Spicuzza, M. J., Valley, J. W., Haggerty, S. E., 2001. Geochemistry of xenolithic eclogites from West Africa, pt I: A link between low MgO eclogites and Archean crust formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 1499–1527.
- Bennett, V. C., 2003. Compositional Evolution of the Mantle. Cosmochemical estimates of mantle composition, in: *Treatise on Geochemistry*. Vol. 2. The Mantle and Core / Carlson, R. W. (ed.). Elsevier, 493–519.
- Bodinier, J.-L., Godard M., 2003. Orogenic, ophiolitic, and abyssal peridotites, in: *Treatise on Geochemistry*. Vol. 2. The Mantle and Core / Carlson, R. W. (ed.). Elsevier, 103–170.
- Brenan, J. M., Shaw, H. F., Phinney, D. L., Ryerson, F. J., 1994. Rutile-aqueous fluid partitioning of Nb, Ta, Hf, Zr, U and Th: implications for high field strength element depletions in island-arc basalts. *Earth and Planetary Science Letters* 128, 327–339.
- Bundy, F. P., Bassett, W. A., Weathers, M. S., Hemley, R. J., Mao, H. U., Goncharov, A. F., 1996. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon* N. Y. 34, 141–153. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00170-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00170-4)
- Chavagnac, V., 2004. A geochemical and Nd isotopic study of Barberton komatiites (South Africa): implication for the Archean mantle. *Lithos* 75, 253–281. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.03.001>
- Chen, B., Suzuki, K., Tian, W., Jahn, B., Ireland, T., 2009. Geochemistry and Os–Nd–Sr isotopes of the Gaoisai Alaskan-type ultramafic complex from the northern North China craton: implications for mantle–crust interaction. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 158, 683–702.
- Downes, H., 2001. Formation and modification of the shallow sub-continental lithospheric mantle: a review of geochemical evidence from ultramafic xenolith suites and tectonically emplaced ultramafic massifs. *Journal of Petrology* 42, 233–250.
- Foley, S. F., Barth, M. G., Jenner, G. A., 2000. Rutile/melt partition coefficients for trace elements and an assessment of the influence of rutile on the trace element characteristics of subduction zone magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 933–938.
- Glebovitskii, V. A., Nikitina, L. P., Khiltova, V. Ya, Ovchinnikov, N. O., 2004. The Thermal Regimes of the Upper Mantle beneath Precambrian and Phanerozoic Structures up to the Thermobarometry data of Mantle Xenoliths. *Lithos* 74, 1–26.
- Glebovitsky, V. A., Nikitina, L. P., Saltykova, A. K., Ovchinnikov, N. O., Babushkina, M. S., Egorov, K. N., Ashchepkov, I. V., 2007. Compositional heterogeneity of the continental lithospheric mantle beneath the Early Precambrian and Phanerozoic structures: Evidence from mantle xenoliths in kimberlites and alkaline basalts. *Geochemistry International* 45, 1077–1102.
- Glebovitsky, V. A., Nikitina, L. P., Vrevskii, A. B., Pushkarev, Y. D., Babushkina, M. S., Goncharov, A. G., 2009. Nature of the chemical heterogeneity of the continental lithospheric mantle. *Geochemistry International* 47, 857–881. <https://doi.org/10.1134/S001670290909002X>
- Goncharov, A. G., Ionov, D. A., Doucet, L. S., Pokhilenko, L. N., 2012. Thermal state, oxygen fugacity and C—O—H fluid speciation in cratonic lithospheric mantle: New data on peridotite xenoliths from the Udachnaya kimberlite, Siberia. *Earth and Planetary Science Letters* 357–358, 99–110. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.09.016>

- Goncharov, A. G., Nikitina, L. P., Borovkov, N. V., Babushkina, M. S., Sirotkin, A. N., 2015. Thermal and redox equilibrium conditions of the upper-mantle xenoliths from the Quaternary volcanoes of NW Spitsbergen, Svalbard Archipelago. Russian. Geology and Geophysics 56, 1578–1602. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2015.10.006>
- Grégoire, M., Bell, D. R., Le Roex, A. P., 2003. Garnet lherzolites from the Kaapvaal Craton (South Africa): trace element evidence for a metasomatic history. Journal of Petrology 44, 629–657.
- Haggerty, S. E., Ribbe, P. H., 1991. Oxide mineralogy of the upper mantle, in: Lindsley, D. H. (ed.), Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance. Mineral. Soc. Amer., 355–416.
- Hasterok, D., Chapman, D. S., 2011. Heat production and geotherms for the continental lithosphere. Earth and Planetary Science Letters 307, 59–70. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.04.034>
- Heaman, L. M., Creaser, R. A., Cookenboo, H. O., 2002. Extreme enrichment of high field strength elements in Jericho eclogite xenoliths: A cryptic record of Paleoproterozoic subduction, partial melting, and metasomatism beneath the Slave craton, Canada. Geology 30, 507–510.
- Hollings, P., 2002. Archean Nb-enriched basalts in the northern Superior Province. Lithos 64, 1–14.
- Ionov, D. A., Doucet, L. S., Ashchepkov, I. V., 2010. Composition of the lithospheric mantle in the Siberian craton: New constraints from fresh peridotites in the Udachnaya-East kimberlite. Journal of Petrology 51, 2177–2210.
- Johnson, J. S., Gibson, S. A., Thompson, R. N., Nowell, G. M., 2005. Volcanism in the Vitim volcanic field, Siberia: geochemical evidence for a mantle plume beneath the Baikal rift zone. Journal of Petrology 46, 1309–1344.
- Kerrick, R., Xie, Q., 2002. Compositional recycling structure of an Archean super-plume: Nb—Th—U—LREE systematics of Archean komatiites and basalts revisited. Contributions to Mineralogy and Petrology 142, 476–484. <https://doi.org/10.1007/s004100100301>
- Klemme, S., Prowatke, S., Hametner, K., Günther, D., 2005. Partitioning of trace elements between rutile and silicate melts: implications for subduction zones. Geochimica et Cosmochimica Acta 69, 2361–2371.
- König, S., Schuth, S., 2011. Deep melting of old subducted oceanic crust recorded by superchondritic Nb/Ta in modern island arc lavas. Earth and Planetary Science Letters 301, 265–274.
- Korolev, N. M., 2015. Eclogites of the Lithospheric Mantle of the Kasai Craton (Northeastern Angola): Petrology and Model of Formation. URL: <https://search.rsl.ru/ru/record/01008094346> (access date: 05.05.2019). (In Russian)
- Lenoir, X., Garrido, C. J., Bodinier, J.-L., Dautria, J.-M., Gervilla, F., 2001. The recrystallization front of the Ronda peridotite: Evidence for melting and thermal erosion of subcontinental lithospheric mantle beneath the Alboran Basin. Journal of Petrology 42, 141–158.
- Liang, J. L., Ding, X., Sun, X. M., Zhang, Z. M., Zhang, H., Sun, W. D., 2009. Nb/Ta fractionation observed in eclogites from the Chinese Continental Scientific Drilling Project. Chemical Geology 268, 27–40. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.07.006>
- Liang, Y., 2008. Simple models for dynamic melting in an upwelling heterogeneous mantle column: Analytical solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 3804–3821.
- Manikyamba, C., Kerrich, R., Khanna, T. C., Keshav Krishna, A., Satyanarayanan, M., 2008. Geochemical systematics of komatiite — tholeiite and adakitic-arc basalt associations: The role of a mantle plume and convergent margin in formation of the Sandur Superterrane, Dharwar craton, India. Lithos 106, 155–172. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2008.07.003>
- Mann, U., Frost, D. J., Rubie, D. C., 2009. Evidence for high-pressure core-mantle differentiation from the metal–silicate partitioning of lithophile and weakly-siderophile elements. Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 7360–7386. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.006>
- Meisel, T., Walker, R. J., Irving, A. J., Lorand, J.-P., 2001. Osmium isotopic compositions of mantle xenoliths: a global perspective. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 1311–1323.
- Münker, C., 2003. Evolution of Planetary Cores and the Earth-Moon System from Nb/Ta Systematics. Science 301, 84–87. <https://doi.org/10.1126/science.1084662>
- Nakamura, D., 2009. A new formulation of garnet — clinopyroxene geothermometer based on accumulation and statistical analysis of a large experimental data set. Journal of Metamorphic Geology 27(7), 495–508. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2009.00828.x>
- Nebel, O., van Westrenen, W., Vroon, P. Z., Wille, M., Raith, M. M., 2010. Deep mantle storage of the Earth's missing niobium in late-stage residual melts from a magma ocean. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 4392–4404.

- Nikitina, L. P., Babushkina, M. S., Goncharov, A. G., 2016. Geochemistry of ree and hfse in the mantle peridotite and pyroxenite xenoliths from quaternary volcanoes of north-west spitsbergen. Proceedings of Russian Mineralogical Society CXLV, 26–47.
- Nikitina, L. P., Bogomolov, E. S., Krymsky, R. Sh., Belyatsky, B. V., Korolev, N. M., Zinchenko, V. N., 2017. Nd—Sr—Os systems of eclogites in the lithospheric mantle of the Kasai Craton (Angola). Russian Geology and Geophysics 58, 1307–1318.
- Nikitina, L. P., Korolev, N. M., Zinchenko, V. N., Felix, J. T., 2014. Eclogites from the upper mantle beneath the Kasai Craton (Western Africa): Petrography, whole-rock geochemistry and UPb zircon age. Precambrian research 249, 13–32. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2014.04.014>.
- Niu Ya., 2004. Bulk-rock major and trace element compositions of abyssal peridotites: Implications for mantle melting, melt extraction and post-melting processes beneath Mid-Ocean Ridges. Journal of Petrology 45, 2423–2458.
- O'Neill, H. St. C., 1991. The origin of the Moon and the early history of the Earth—a chemical model. 2. The Earth. Geochimica et Cosmochimica Acta 55(4), 1159–1172.
- Palme, H., O'Neill, H. S. C., Holland, H. D., Turekian, K. K., 2003. Cosmochemical estimates of mantle composition, in: Treatise on Geochemistry. Vol. 2. The Mantle and Core / Carlson, R. W. (ed.). Elsevier, 1–38.
- Pfänder, J. A., Jung, S., Münker, C., Stracke, A., Mezger, K., 2012. A possible high Nb/Ta reservoir in the continental lithospheric mantle and consequences on the global Nb budget — Evidence from continental basalts from Central Germany. Geochimica et Cosmochimica Acta 77, 232–251. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.017>
- Pfänder, J. A., Münker, C., Stracke, A., Mezger, K., 2007. Nb/Ta and Zr/Hf in ocean island basalts — Implications for crust-mantle differentiation and the fate of Niobium. Earth and Planetary Science Letters 254, 158.
- Robinson, J. A. C., Wood, B. J., 1998. The depth of the spinel to garnet transition at the peridotite solidus. Earth and Planetary Science Letters 164, 277–284.
- Robinson, J. A. C., Wood, B. J., Blundy, J. D., 1998. The beginning of melting of fertile and depleted peridotite at 1.5 GPa. Earth Planet. Sci. Lett. 155, 97–111.
- Rudnick, R. L., Barth, M., Horn, I., McDonough, W. F., 2000. Rutile-bearing refractory eclogites: missing link between continents and depleted mantle. Science 287(5451), 278–281.
- Schmidberger, S. S., Simonetti, A., Francis, D., 2001. Sr—Nd—Pb isotope systematics of mantle xenoliths from Somerset Island kimberlites: Evidence for lithosphere stratification beneath Arctic Canada. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 4243–4255.
- Schmidt, M. W., Dardon, A., Chazot, G., Vannucci, R., 2004. The dependence of Nb and Ta rutile-melt partitioning on melt composition and Nb/Ta fractionation during subduction processes. Earth and Planetary Science Letters 226, 415–432.
- Schmidt, A., Mezger, K., O'Brien, P. J., 2011. The time of eclogite formation in the ultrahigh pressure rocks of the Sulu terrane. Constraints from Lu-Hf garnet geochronology. Lithos 125, 743–756. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2011.04.004>
- Schmidt, A., Weyer, S., John, T., Brey, G. P., 2009. HFSE systematics of rutile-bearing eclogites: New insights into subduction zone processes and implications for the earth's HFSE budget. Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 455–468. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.028>
- Schwab, B. E., Johnston, A. D., 2001. Melting Systematics of Modally Variable, Compositionally Intermediate Peridotites and the Effects of Mineral Fertility. Journal of Petrology 1789–1811.
- Sobolev, N. V., Logvinova, A. M., Lavrent'ev, Y. G., Karmanov, N. S., Usova, L. V., Koz'menko, O. A., Ragozin, A. L., 2011. Nb-rutile from eclogite microxenolith of the Zagadochnaya kimberlite pipe. Doklady of RAS 439, 970–973. <https://doi.org/10.1134/S1028334X11070099>
- Sobolev, N. V., Yefimova, E. S., 2000. Composition and Petrogenesis of Ti-Oxides Associated with Diamonds. Journal of Petrology 42, 758–767. <https://doi.org/10.1080/00206810009465110>
- Stalder, R., Foley, S. F., Brey, G. P., Horn, I., 1998. Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900–1200 degrees C and 3.0–5.7 GPa: New experimental data for garnet, clinopyroxene, and rutile, and implications for mantle metasomatism. Geochimica et Cosmochimica Acta 62(10), 1781–1801.
- Takazawa, E., Frey, F. A., Shimizu, N., Obata, M., 2000. Whole rock compositional variations in an upper mantle peridotite (Horoman, Hokkaido, Japan): are they consistent with a partial melting process? Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 695–716.

- Tolstikhin, I. N., Kramers, J. D., Hofmann, A. W., 2006. A chemical Earth model with whole mantle convection: The importance of a core-mantle boundary layer (DW) and its early formation. *Chemical Geology* 226, 79–99.
- Tomlinson, K. Y., Hughes, D. J., Thurston, P. C., Hall, R. P., 1999. Plume magmatism and crustal growth at 2.9 to 3.0 Ga in the Steep Rock and Lumby Lake area, Western Superior Province. *Lithos* 46, 103–136.
- Viljoen F., Dobbe R., Smit B., 2009. Geochemical processes in peridotite xenoliths from the Premier diamond mine Africa: Evidence for the depletion and re-equilibration of subcratonic lithosphere. *Lithos* 1125, 1133–1142.
- Vrevskii, A. B., Glebovitsky, V. A., Goncharov, A. G., Nikitina, L. P., Pushkarev, Y. D., 2010. Continental lithospheric mantle beneath the crust structure of various age: chemical composition, thermal state, evolution. *Vestnik ONZ. RAN*, 2, NZ6009. <https://doi.org/10.2205/2010NZ000027>
- Wade, J., Wood, B. J., 2001. The Earth's "missing" niobium may be in the core. *Nature* 409, 75–78. <https://doi.org/10.1038/35051064>
- Walker, R. J., Prichard, H. M., Ishiwatari, A., Pimentel, M., 2002. The osmium isotopic composition of convecting upper mantle deduced from ophiolite chromites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 329–345.
- Walter, M., Katsura, T., Kubo, A., Shinmei, T., Nishikawa, O., Ito, E., Leshner, C., Funakoshi, K., 2002. Spinel-garnet lherzolite transition in the system CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂ revisited: an in situ X-ray study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 2109–2121.
- Walter, M. J., 1998. Melting of garnet peridotite and the origin of komatiite and depleted lithosphere. *Journal of Petrology* 39, 29–60.
- Weyer, S., Münker, C., Mezger, K., 2003. Nb/Ta, Zr/Hf and REE in the depleted mantle: implications for the differentiation history of the crust-mantle system. *Earth and Planetary Science Letters* 205, 309–324.
- Witt-Eickchen, G., O'Neill, H. S. C., 2005. The effect of temperature on the equilibrium distribution of trace elements between clinopyroxene, orthopyroxene, olivine and spinel in upper mantle peridotite. *Chemical Geology* 221, 65–101.
- Wood, B. J., Wade, J., Kilburn, M. R., 2009. Core formation and the oxidation state of the Earth: Additional constraints from Nb, V and Cr partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 1415–1426
- Wu, F.-Y., Walker, R. J., Ren, X., Sun, D., Zhou, X., 2003. Osmium isotopic constraints on the age of lithospheric mantle beneath northeastern China. *Chemical Geology* 196, 107–129.
- Zhai, Q. G., Jahn, B. M., Zhang, R. Y., Wang, J., Su, L., 2011. Triassic Subduction of the Paleo-Tethys in northern Tibet, China: Evidence from the geochemical and isotopic characteristics of eclogites and blueschists of the Qiangtang Block. *Journal of Asian Earth Sciences* 42, 1356–1370. <https://doi.org/10.1016/j.jseas.2011.07.023>
- Zhang, Z. M., Shen, K., Sun, W. D., Liu, Y. S., Liou, J. G., Shi, C., Wang, J. L., 2008. Fluids in deeply subducted continental crust: Petrology, mineral chemistry and fluid inclusion of UHP metamorphic veins from the Sulu orogen, eastern China. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 3200–3228. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.04.014>

Статья поступила в редакцию 31 мая 2018 г.
Статья рекомендована в печать 18 марта 2019 г.

Контактная информация:

Никитина Лариса Петровна — lpnik@mail.ru
Бабушкина Мирьям Самуиловна — msbab@mail.ru

Superchondritic Nb/Ta and Zr/Hf ratios in peridotites and eclogites of the subcontinental lithospheric mantle: data from mantle xenoliths

L. P. Nikitina, M. S. Babushkina

Institute of Precambrian Geology and Geochronology,
Russian Academy of Sciences,
2, nab. Makarova, St. Petersburg, 199034, Russian Federation

For citation: Nikitina, L. P., Babushkina, M. S. (2019). Superchondritic Nb/Ta and Zr/Hf ratios in peridotites and eclogites of the subcontinental lithospheric mantle: data from mantle xenoliths. *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences*, 64 (2), 294–314. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2019.208> (In Russian)

The analysis of author's and literary data on concentrations of Nb, Ta, Zr and Hf and on Nb/Ta and Zr/Hf relations in eclogite and peridotite xenoliths from a subcontinental lithospheric mantle (SCLM) beneath Pcm cratons allowed us to establish the following: (1) Xenoliths of mantle peridotites from the kimberlites of Kaapvaal, North American and Siberian cratons (temperature from 900–1000 to 1350–1400 °C, pressure from 1.5–2.0 to 5–6 GPa, $\Delta \log fO_2^{FMQ}$ from –5 to –3) are enriched with Nb and Ta relative to chondrite CI and primitive mantle PM, whereas peridotites from the mantle of the North China craton are close to CI in their content or depleted in comparison to it; (2) Despite significant fluctuations, superchondritic values of Nb/Ta (> 17.4) and Zr/Hf (> 36.0) are characteristic of most peridotite xenoliths from the subcratonic mantle, with the exception of North China craton mantle xenoliths, where they are close to or below CI; (3) In the xenoliths of eclogites from the mantle of the Kasai, Man, Slave cratons (temperature from 900–1000 to 1400–1500 °C, pressure from 3 to 5–6 GPa), the content of Nb is 2–3 orders of magnitude higher than those in CI and PM, and the ratio of Nb/Ta ranges from chondritic to superchondritic values. The results of the analysis thus indicate that the SCLM zones, corresponding to the area of diamond stability, are one of the tanks in BSE with superchondritic Nb/Ta and Zr/Hf values.

Keywords: subcontinental lithospheric mantle, peridotites, eclogites, Nb, Ta, Zr и Hf fractionation.

Received: May 31, 2018
Accepted: March 18, 2019

Author's information:

Larisa P. Nikitina — lpnik@mail.ru
Miriam S. Babushkina — msbab@mail.ru