

ЛЕТУЧИЕ, РЕДКИЕ И РУДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ И ПРИРОДНЫХ ФЛЮИДАХ ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ

II. ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ НА КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ¹

© 2022 г. В. Б. Наумов^a, *, А. В. Гирнис^b, **, В. А. Дорофеева^a, В. А. Коваленкер^b

^aИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^bИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

*e-mail: naumov@geokhi.ru

**e-mail: girnis@igem.ru

Поступила в редакцию 24.03.2021 г.

После доработки 06.10.2021 г.

Принята к публикации 16.10.2021 г.

Во второй части исследования рассматривается влияние кристаллизационной дифференциации на вариации содержаний элементов и их отношений, наблюдаемых в составах расплавных включений и стекол пород из главных геодинамических обстановок. Проведен анализ опубликованных экспериментальных данных по коэффициентам распределения элементов, рассматриваемых в первой части работы, между минералами (оливин, пироксены, гранат, амфибол, биотит, сульфид, апатит, шпинель, ильменит, рутил, циркон) и силикатными расплавами. Показано, что кристаллизация главных минералов незначительно влияет на отношения некогерентных элементов. Коэффициенты распределения некоторых элементов между акцессорными минералами и расплавом могут быть очень велики, но эффекты кристаллизационной дифференциации не могут быть очень большими из-за малого количества кристаллизующихся фаз. Наиболее значительные эффекты наблюдаются для халькофильных элементов (Cu, Ni и др.) при отделении сульфидов и Nb и Ta при кристаллизации рутила. Рассмотрены различия концентраций и отношений элементов к Cs в разных геодинамических обстановках. Максимальные значения отношений практически всех элементов к Cs наблюдаются в расплавах срединно-океанических хребтов. Расплавы океанических островов и задуговых бассейнов характеризуются пониженными отношениями без существенных аномалий. Минимальные отношения элементов к Cs наблюдаются в расплавах континентальных и окраинных обстановок. Для них характерны также четко выраженные геохимические аномалии, свойственные породам соответствующих обстановок (отрицательная Ta–Nb аномалия, положительная Pb аномалия и др.).

Ключевые слова: расплавное включение, коэффициент распределения, кристаллизационная дифференциация, акцессорные минералы

DOI: 10.31857/S0016752522060048

В первой части данного исследования (Наумов и др., 2022, далее Часть I) мы оценили средние составы расплавов из различных геодинамических обстановок по данным анализа расплавных включений и стекол пород. Эти оценки выявили сходство и различия расплавов из разных обстановок по содержаниям 45 летучих, редких и рудных элементов. Но, поскольку приводимые в публикациях химические анализы стекол относятся к расплавам разной степени дифференциации,

оценки средних составов и отношений элементов не могут непосредственно использоваться для суждений о геохимических характеристиках исходных магм и их источников (Коваленко и др., 2007). Поэтому в этой статье мы рассмотрим влияние процессов кристаллизационной дифференциации на геохимические характеристики расплавов, используя данные по составам включений и стекол (Часть I) и опубликованные экспериментальные данные по коэффициентам распределения элементов между минералами и силикатными расплавами.

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0016752522060048 для авторизованных пользователей.

Одна из характерных черт поведения рудных элементов при кристаллизации магм – значительное влияние акцессорных минералов, накопление которых часто является главным фактором образования промышленных руд. Мы рассмотрим возможное влияние кристаллизации акцессорных минералов (шпинель, ильменит, апатит, рутил, циркон, сульфиды) на составы магм в сравнении с влиянием порообразующих минералов. Эффекты, связанные с отделением флюидных фаз и контаминацией, в этой статье не затрагиваются.

Особая роль акцессорных минералов в процессах кристаллизации связана с двумя факторами. Во-первых, количество их ограничено из-за низкого содержания главных элементов акцессорных фаз (S для сульфидов, Ti для ильменита и рутила, P для апатита, Zr для циркона и т.п.). Максимальное количество акцессорных минералов, кристаллизующихся из первичных расплавов, можно оценить по средним содержаниям этих элементов в основных расплавах. Такие оценки варьируют от 4 мас. % для ильменита до $\ll 1$ мас. % для циркона. Отметим, что количество биотита, который обычно не относится к акцессорным минералам, лимитируется исходным содержанием калия в расплаве. При содержании K_2O в основных расплавах ~ 0.4 мас. %, общее количество кристаллизующегося биотита не превышает 4 мас. %. Поэтому мы будем рассматривать биотит вместе с акцессорными фазами. Другой особенностью акцессорных минералов является то, что коэффициенты распределения некоторых элементов между минералами и расплавом могут быть очень велики. В качестве примера можно привести значительное накопление халькофильных элементов в сульфиды или Zr и Hf в цирконе.

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ МИНЕРАЛАМИ И РАСПЛАВОМ

Оценка равновесных коэффициентов распределения элементов между минералами и расплавами различного состава – одна из важнейших задач геохимии. В литературе периодически появляются сводки экспериментальных данных по распределению редких элементов между минералами и силикатными расплавами (Irving, 1978; Green, 1994; Wood, Blundy, 2014). Однако, существующий массив данных все время пополняется, причем появляются работы, расширяющие список исследованных фаз и элементов. Поэтому мы провели анализ соответствующих публикаций вплоть до 2021 г. для элементов, рассмотренных в Части I. Список публикаций, из которых заимствованы данные по распределению элементов, приводится в Электронном приложении.

Коэффициенты распределения элементов ($D_i = C_i(\text{минерал})/C_i(\text{расплав})$, где C_i – массовая концентрация) между акцессорными и главными минералами и расплавом приведены в табл. 1. Поскольку мы рассматриваем общие тенденции поведения элементов, для оценок коэффициентов распределения были использованы все имеющиеся данные для силикатных расплавов при значительных вариациях условий, составов расплавов и концентраций примесей. При определении коэффициентов распределения некогерентных элементов один из основных источников ошибок – контаминация анализов синтетических минералов материалом закаленного расплава (стеклом). Поэтому небольшая часть экспериментов с высокими содержаниями некогерентных элементов в минералах была отброшена. Для минимизации влияния контаминированных анализов в качестве оценки D_i использовались медианные значения. Коэффициенты распределения когерентных элементов (Ni, Cr, Co и др.) могут сильно варьировать в зависимости от состава расплава и термодинамических условий. Но эти вариации в данной статье не рассматривались, и для этих элементов также были определены только медианные значения D_i (табл. 1).

Таблица 1 показывает, что значения D_i некоторых элементов между акцессорными минералами и расплавом могут быть очень велики ($D_{Ag, Au, Ni, Cu, Se} > 100$ для сульфида; $D_{Cr} > 100$ для шпинели; $D_{Nd} > 200$ для апатита; $D_{Pr, Y} > 20$ для апатита; и $D_{Ta} > 70$ для рутила). В то же время значения D_i для порообразующих минералов, как правило, не превышают 10 (табл. 1). Из-за этого отделение даже небольших количеств акцессорных фаз может существенно изменять отношения элементов в остаточных расплавах. Для анализа поведения элементов при кристаллизации расплава удобно рассматривать отношения содержаний элемента к содержанию одного из наиболее некогерентных элементов, который практически целиком остается в расплаве. Из рассматриваемых элементов таким является, например, Cs. Почти для всех главных и акцессорных минералов $D_{Cs} < 0.1$ и только для биотита $D_{Cs} \sim 0.5$. Кроме того, Cs проанализирован в большом количестве образцов (Часть I), поэтому его удобно использовать в качестве референсного элемента. Изменение отношения содержания элемента в расплаве к содержанию Cs при кристаллизации минерала описывается уравнениями $(C_i/C_{Cs}) : (C_i/C_{Cs})^0 = (1 - \alpha + D_{Cs}\alpha)/(1 - \alpha + D_i\alpha)$ для равновесной кристаллизации и $(C_i/C_{Cs}) : (C_i/C_{Cs})^0 = (1 - \alpha)^{(D_i - 1)}/(1 - \alpha)^{(D_{Cs} - 1)}$ для фракционной кристаллизации, где C_i^0 – содержание элемента в исходном расплаве в мас. %, C_i – содержание в дифференцированном расплаве в мас. %, и α – массовая доля выде-

Таблица 1. Коэффициенты распределения элементов между минералами и расплавом по данным опубликованных экспериментальных работ

Элемент	Sul	Ilm	Sp	Cr-Al-Sp	Mt	Ap	Bt	Rt	Zc	Oi	Opx	Cpx	Pl	Grt	Amph
Ag	265	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
As	10.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Au	462	—	0.08	—	—	—	—	—	—	0.002	—	—	—	0.52	—
B	—	—	0.02	—	—	—	0.44	—	0.002	0.036	0.06	0.06	0.15	0.02	1
Ba	—	0.002	0.0006	0.0006	—	0.082	2.1	0.04	0.1	0.00016	0.00077	0.00098	0.23	0.006	0.12
Be	—	—	0.09	0.09	—	0.89	0.42	0.05	0.11	0.0024	0.061	0.17	0.25	0.086	0.17
Bi	132	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.04	—
Br	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cd	29.2	—	—	—	—	—	3.1	—	—	—	—	—	1.3	0.88	—
Ce	0.025	0.001	0.007	0.043	0.004	19.2	0.016	0.0022	0.27	0.00016	0.0029	0.074	0.049	0.013	0.34
Cl	0.18	—	0.25	—	0.09	3	0.74	—	—	0.011	0.0066	0.064	0.0015	0.041	0.29
Co	47.3	2.2	5.5	4.2	9.4	14.2	6.2	0.03	0.25	1.9	1.5	1	0.036	1.5	3.4
Cr	2.9	9.9	172	198	27	1	3.4	15	0.7	0.75	2.9	5.7	0.45	6.2	4.3
Cs	0.033	—	0.034	0.034	—	0.00017	0.57	0.12	0.07	0.00087	0.01	0.0035	0.0027	0.0053	0.0025
Cu	473	1.4	0.56	0.23	0.82	5.4	1.1	0.8	0.43	0.078	0.11	0.1	0.09	0.065	0.078
F	—	—	0.05	—	0.12	11.6	3	—	—	0.0025	0.03	0.046	0.1	0.0082	1.4
Ga	0.079	0.3	3.1	4.4	1.1	0.78	1.2	0.1	0.1	0.022	0.23	0.35	0.86	0.41	0.7
Ge	0.73	—	0.26	0.26	—	—	—	—	—	0.47	0.95	0.98	0.5	0.76	—
I	1.1	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—
In	7.7	—	3.3	—	3.3	—	5.1	—	—	0.095	—	0.48	0.078	1	35
La	0.05	0.002	0.005	0.029	0.0037	4.9	0.016	0.0055	0.63	0.000065	0.0014	0.06	0.076	0.0068	0.18
Li	0.061	—	0.1	0.1	—	0.52	0.46	0.06	0.1	0.19	0.22	0.29	0.2	0.16	0.17
Mo	12	1.7	0.03	0.032	0.03	—	—	—	—	0.011	0.02	0.015	0.01	0.1	0.024
Nb	0.018	0.7	0.033	0.0006	0.066	0.0018	0.075	6.5	0.63	0.00012	0.0015	0.0054	0.002	0.013	0.45

Таблица 1. Окончание

Элемент	<i>Sul</i>	<i>Ilm</i>	<i>Sp</i>	<i>Cr-Al Sp</i>	<i>Mt</i>	<i>Ap</i>	<i>Bt</i>	<i>Rt</i>	<i>Zc</i>	<i>Ol</i>	<i>Opx</i>	<i>Cpx</i>	<i>Pl</i>	<i>Grt</i>	<i>Amph</i>
Nd	0.14	0.0008	0.01	0.05	0.01	230	0.025	0.04	1.4	0.00005	0.007	0.15	0.04	0.06	0.79
Ni	413	4	8	6.3	17	12.9	9.7	0.6	0.9	5.4	2.4	2	0.54	0.6	4
Pb	18	—	—	—	—	0.49	0.12	1.5	0.16	0.0012	0.005	0.03	0.24	0.0089	0.069
Pr	0.05	0.0004	0.007	0.03	0.006	22	0.024	0.003	1	0.00003	0.004	0.08	0.06	0.02	0.56
Rb	0.026	—	0.008	0.0078	—	0.0009	2	0.01	0.11	0.0014	0.003	0.0068	0.022	0.0088	0.037
S	124	—	—	—	—	5.6	—	—	—	0.0044	0.024	0.13	—	—	0.9
Sb	12.5	0.05	—	—	—	—	—	1.2	—	0.016	0.18	1.1	—	—	—
Sc	—	0.83	0.6	0.056	1.4	4.8	0.23	0.31	37	0.16	0.6	1.8	0.035	3.7	9.2
Se	107	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sm	0.15	0.003	0.032	0.11	0.015	10	0.04	0.003	1.8	0.0003	0.018	0.32	0.03	0.3	1.2
Sn	5.4	5	—	—	—	—	—	—	—	—	0.9	3.3	0.11	0.11	6.1
Sr	—	0.003	0.05	0.036	0.13	4.4	0.18	0.012	0.049	0.00065	0.0034	0.092	1.6	0.01	0.33
Ta	0.003	1	0.07	0.0004	0.12	0.0016	0.05	76	3.5	0.000051	0.0011	0.0095	0.001	0.019	0.34
Th	0.0036	0.0007	0.003	0.00013	0.006	0.96	0.012	0.0011	8.4	4.00E-06	0.0011	0.0046	0.00058	0.019	0.021
Tl	6.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.09	—
U	0.03	0.005	0.0001	0.00014	0.0001	0.53	0.032	0.41	16.5	6.00E-06	0.0014	0.0035	0.0013	0.038	0.016
V	0.29	5.5	2.3	3.8	0.67	18.4	3.9	6.1	0.9	0.125	0.71	1.9	0.025	2.2	4.1
W	0.05	0.057	0.0002	0.00015	0.00025	—	—	5.3	—	0.000073	0.0013	0.00027	0.00011	0.05	0.021
Y	—	0.015	0.007	0.0012	0.021	32	0.017	0.031	24	0.0067	0.045	0.35	0.0095	2.6	1.65
Zn	1.2	0.95	6.9	6.9	7	4.7	1.4	9.3	—	1.1	0.69	0.54	0.13	0.81	3
Zr	0.005	0.33	0.04	0.0012	0.055	0.041	0.018	7.8	117	0.0007	0.0066	0.1	0.0025	0.3	0.76

Примечание. Приводятся медианы опубликованных значений по каждому элементу. Курсивом показаны ориентировочные значения, основанные на малом количестве (1–4) определений или характеризирующие очень большие вариации (например, от 100 до 0.01). Символы минералов: *Sul* – сульфид (кристаллический и расплав); *Ilm* – ильменит; *Sp* – шпинель (включая магнетит и титаномагнетит); *Mt* – магнетит и титаномагнетит; *Ap* – апатит; *Bt* – биотит и титаномагнетит; *Rt* – рутит; *Zc* – циркон; *Ol* – оливин; *Opx* – ортопироксен; *Cpx* – клинопироксен; *Pl* – плагиоклаз; *Grt* – гранат; *Amph* – моноклиновый амфибол. Источники экспериментальных данных – в электронном приложении.

лившегося минерала. При этом предполагается, что коэффициент распределения не меняется при кристаллизации. Учитывая, что количества акцессорных минералов незначительны, такое упрощение является для них допустимым. Рассчитанные изменения отношений элементов к Cs при кристаллизации главных и акцессорных минералов приведены в табл. 2. В расчетах мы использовали максимальные количества акцессорных минералов, которые могут выделиться из основных расплавов со средними содержаниями критических для данного минерала элементов (S для сульфида, Ti для рутила и ильменита и т.д.) в расплавах. В большинстве случаев разница между равновесной и фракционной кристаллизацией пренебрежимо мала. Только для когерентных элементов отношение C_i/C_{Cs} в расплаве падает заметно быстрее при фракционной кристаллизации. Несмотря на высокие коэффициенты распределения, геохимические эффекты кристаллизации акцессорных минералов могут быть незначительными из-за малого количества фазы. С другой стороны, кристаллизация большого количества породообразующих минералов может существенно отражаться на поведении умеренно когерентных элементов.

По поведению в процессах кристаллизации рассматриваемые элементы различаются (табл. 2). Наиболее некогерентные элементы (Ba, Be, Cl, Li, Mo, Nb, Th, U и W) характеризуются очень незначительными изменениями отношений к цезию при кристаллизации ($(C_i/C_{Cs}) : (C_i/C_{Cs})^0 > 0.95$). Отношения этих элементов к Cs и друг к другу должны в наибольшей степени соответствовать источнику расплавов в том случае, если в остаточном материале не сохраняется значительное количество акцессорных минералов. Есть элементы, отношения которых к Cs существенно меняются при кристаллизации только одного минерала, в то время как влияние остальных минералов пренебрежимо мало. Это означает, что отношение их к Cs (либо другому некогерентному элементу) является индикатором кристаллизации одного акцессорного или главного минерала. Это — Ce и Nd для апатита, Cu для сульфида, Sr для плагиоклаза и Ta для рутила. Наконец, некоторые элементы проявляют умеренно и сильно когерентные свойства по отношению к нескольким минералам, как главным, так и акцессорным. Относительные содержания таких элементов (Co, Cr, In, Ni, Sc, V, Y) в наибольшей степени изменяются в процессах кристаллизации. Так, отношение Ni/Cs заметно падает при осаждении даже очень небольших количеств сульфида, и кристаллизация значительных количеств оливина и пироксенов приводит к соизмеримому эффекту. Кобальт входит в заметных количествах в состав практически всех рассматриваемых минералов. Поведение Y и Sc определяется двумя минералами — гранатом и амфиболом. Кроме того кристаллизация клинопироксена может суще-

ственно понижать отношение Sc/Cs, а кристаллизация апатита влияет заметно на значение Y/Cs.

ВАРИАЦИИ ОТНОШЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСПЛАВАХ

Различие в поведении элементов отражается на ковариациях отношений к Cs, что иллюстрируют диаграммы на рис. 1–4.

Подобно Cs, Ba и La относятся к наиболее некогерентным элементам. Поэтому отношения Ba/Cs и La/Cs должны отражать состав источника и не меняться при кристаллизационной дифференциации. В этом случае возможные корреляции на диаграмме Ba/Cs-La/Cs должны проходить через 0. Диаграммы на рис. 1 демонстрируют значительные вариации обоих отношений. Для обстановки I (срединно-океанические хребты) наблюдаются наиболее значительные вариации отношения La/Cs и отсутствие корреляций с Ba/Cs. Это отражает, вероятно, вариации составов источников от значений отношения Ba/La ~ 12, что близко к примитивной мантии (~10; Palme, O'Neill, 2014), до Ba/La ~ 2, что намного меньше, чем предполагается для обедненной мантии (~5.1; Salters, Stracke, 2004). Некоторое смещение составов может быть связано с кристаллизацией апатита и биотита, но эти эффекты значительно меньше, чем наблюдаемые вариации (рис. 1).

Отношение La/Cs в основных расплавах обстановки II (океанические острова) значительно более выдержано и демонстрирует отчетливую корреляцию с Ba/Cs (рис. 1). Эта корреляция не связана с кристаллизационной дифференциацией и соответствует постоянному отношению Ba/La, близкому к отношению в примитивной мантии (~10). Прослеживается также менее отчетливый тренд в направлении состава обедненного мантийного источника (DM). С другой стороны, составы кислых расплавов заметно отклоняются от этой корреляции и характеризуются примерно постоянным отношением La/Cs ~ 80. Это может быть связано со значительной долей биотита при кристаллизации средних и кислых расплавов и (или) влиянием флюидного переноса и контаминации.

Обстановки III (островные дуги) и IV (активные континентальные окраины) обнаруживают низкие отношения La/Cs при значительных вариациях Ba/Cs (рис. 1). Отношения Ba/La, как правило, выше 20, причем очевидно имеется ряд источников с различными значениями этого отношения. Влияние процессов кристаллизационной дифференциации незначительно, причем поля основных и кислых пород практически совпадают.

Основные расплавы обстановки V (внутриконтинентальные рифты и горячие точки) также характеризуются высокими отношениями Ba/La,

Таблица 2. Модельные изменения отношения C_i/C_s (мас. %) при кристаллизации минералов из исходного расплава с $C_i^0/C_s^0 = 1$

Элемент	<i>Sul</i>	<i>Ilm</i>	<i>Sp</i>	Cr-Al <i>Sp</i>	<i>Mt</i>	<i>Ap</i>	<i>Bt</i>	<i>Rt</i>	<i>Zc</i>	<i>Ol</i>	<i>Opx</i>	<i>Cpx</i>	<i>Pl</i>	<i>Grt</i>	<i>Amph</i>
α	0.0033	0.04	0.01	0.001	0.01	0.01	0.04	0.01	0.00025	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Ag	0.53–0.42	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
As	0.97	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Au	0.4–0.22	–	1	–	–	–	–	–	–	1	–	–	–	0.95	–
B	–	–	1	1	–	–	1	–	1	0.99	0.99	0.99	0.98	1	0.9
Ba	–	1	1	1	–	1	0.94	1	1	1	1	1	0.98	1	0.99
Be	–	–	1	1	–	0.99	1	1	1	0.99	0.99	0.98	0.97	0.99	0.98
Bi	0.70–0.65	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1	–
Br	1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Cd	0.91	–	–	–	–	–	0.9	–	–	–	–	–	0.87	0.91	–
Ce	1	1	1	1	1	0.84–0.82	1.02	1	1	1	1	0.99	0.99	1	0.96
Cl	1	–	1	–	1	0.97	0.99	–	–	1	1	0.99	1	1	0.97
Co	0.86	0.92	0.95	1	0.91	0.87	0.81–0.79	1	1	0.82	0.85	0.9	1	0.85	0.72–0.7
Cr	0.99	0.71–0.67	0.37–0.18	0.83	0.79–0.76	0.99	0.89	0.87–0.86	1	0.92	0.76–0.74	0.61–0.55	0.95	0.59–0.52	0.68–0.64
Cu	0.39–0.21	0.94	0.99	1	0.99	0.95	0.98	0.99	1	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
F	–	–	1	–	1	0.89	0.91	–	–	1	1	1	0.99	1	0.87–0.86
Ga	1	0.99	0.97	1	0.99	0.99	0.98	1	1	1	0.98	0.96	0.91	0.96	0.93
Ge	1	–	1	1	–	–	–	–	–	0.95	0.91	0.9	0.95	0.92	–
I	1	–	–	–	–	–	0.98	–	–	–	–	–	–	–	–
In	0.98	–	0.97	–	0.97	–	0.84–0.83	–	–	0.99	–	0.95	0.99	0.9	0.21–0.03
La	1	1	1	1	1	0.95	1.02	1	1	1	1	0.99	0.99	1	0.98
Li	1	–	1	1	–	0.99	1	1	1	0.98	0.98	0.97	0.98	0.98	0.98
Mo	0.96	0.93	1	1	1	–	–	–	–	1	1	1	1	0.99	1

Таблица 2. Окончание

Элемент	Sul	Ilm	Sp	Cr-Al Sp	Mt	Ap	Bt	Rt	Zc	Ol	Opx	Cpx	Pl	Grt	Amph
Nb	1	0.97	1	1	1	1	1.02	0.94	1	1	1	1	1	1	0.95
Nd	1	1	1	1	0.1–0.3	1.02	1.02	1	1	1	1	0.98	1	0.99	0.92
Ni	0.42–0.26	0.85	0.92	0.99	0.85–0.84	0.88	0.73–0.69	1	1	0.62–0.56	0.79–0.78	0.82–0.81	0.94	0.94	0.69–0.66
Pb	0.94	–	–	–	1	1	1.02	0.99	1	1	1	1	0.97	1	0.99
Rb	1	–	1	1	1	0.94	0.94	1	1	1	1	1	1	1	1
S	0.71–0.66	–	–	–	–	0.95	–	–	–	1	1	0.99	–	–	0.91
Sb	0.96	1	–	–	–	–	–	0.99	–	1	0.98	0.89	–	–	–
Se	0.70–0.73	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Sm	1	1	1	1	0.9	1.02	1.02	1	1	1	1	0.97	1	0.97	0.87
Sc	–	0.97	0.99	1	0.95	1.01	1.01	1	0.99	0.98	0.94	0.83	1	0.71–0.68	0.50–0.38
Sn	0.98	0.83–0.81	–	–	–	–	–	–	–	–	0.91	0.73–0.71	0.99	0.99	0.60–0.52
Sr	–	1	1	1	0.96	1.02	1.02	1	1	1	1	0.99	0.85	1	0.97
Ta	1	0.96	1	1	1	1.02	1.02	0.57–0.47	1	1	1	1	1	1	0.96
Th	1	1	1	1	0.99	1.02	1.02	1	1	1	1	1	1	1	1
Tl	0.98	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.99	–
U	1	1	1	1	0.99	1.02	1.02	1	1	1	1	1	1	1	1
V	1	0.81–0.80	0.98	1	0.99	0.84–0.83	0.88	0.94	1	0.99	0.93	0.82	1	0.80–0.79	0.69–0.65
W	1	1	1	1	1	1	1	0.95	1	1	1	1	1	0.99	1
Y	–	1	1	1	0.76–0.73	1.02	1.02	1	0.99	1	1	0.96	1	0.78–0.76	0.84
Zn	1	0.96	0.93	0.99	0.95	0.97	0.97	0.91	–	0.89	0.93	0.94	0.99	0.92	0.75–0.73
Zr	1	0.99	1	1	1	1.02	1.02	0.93	0.97	1	1	0.99	1	0.97	0.92

Примечание. Массовая доля кристаллизующегося минерала (α) основана на содержаниях критических элементов в средних составах расплавов для аксессуарных минералов (Zr для циркона, Ti для рутила и т.п.). Для главных минералов принималось $\alpha = 0.1$. В большинстве случаев равновесная и фракционная кристаллизация приводят к практически идентичным значениям. В случае высоких значений D фракционная кристаллизация может давать существенно меньшие значения отношений по сравнению с равновесной кристаллизацией. Для таких приводится интервал значений от максимального для равновесной кристаллизации до минимального для фракционной кристаллизации.

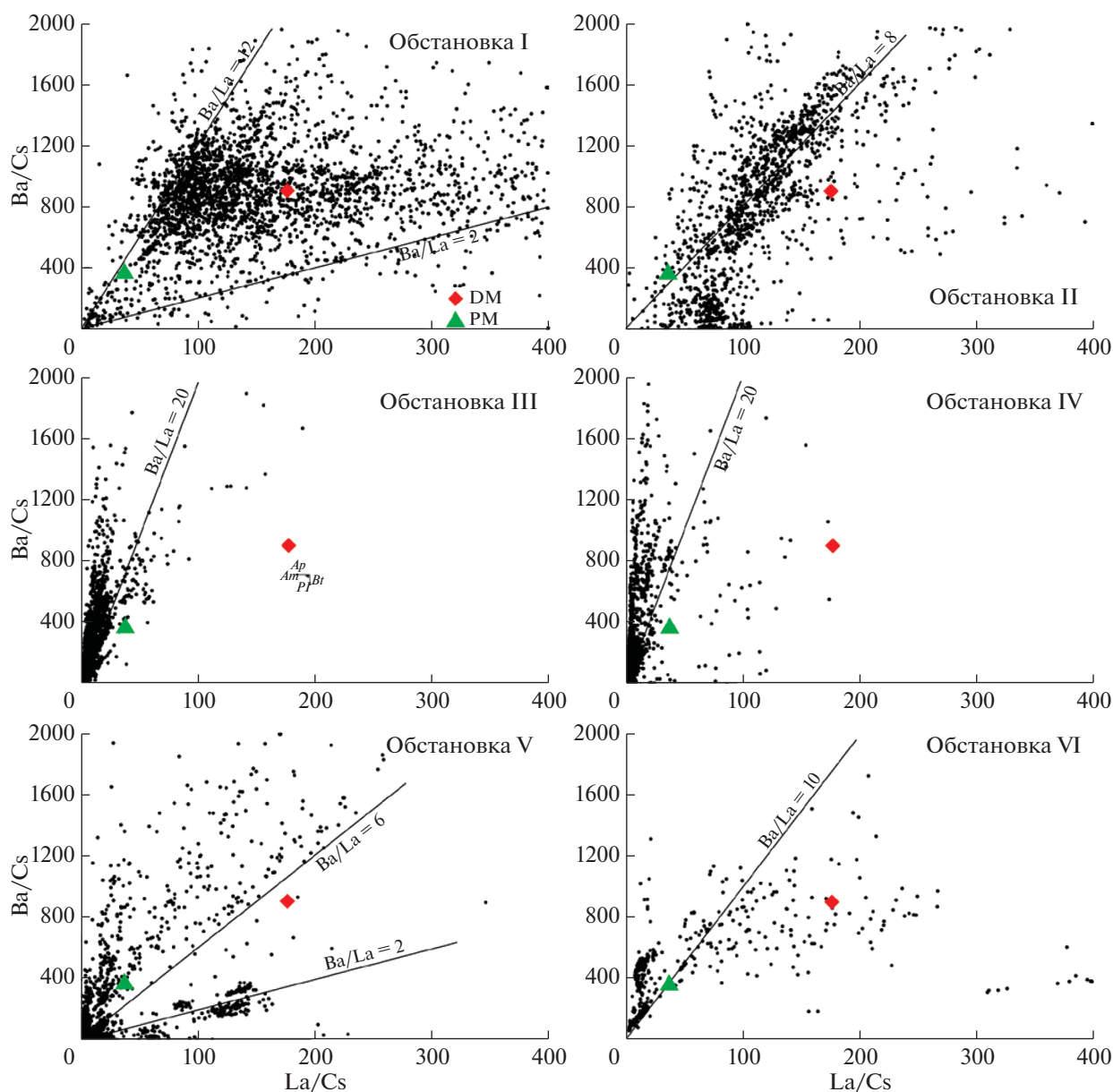


Рис. 1. Ковариации отношений La/Cs – Ba/Cs в расплавных включениях и стеклах пород главных геодинамических обстановок. Показаны также составы примитивной мантии (PM по Palme, O’Neill, 2014), обедненной мантии (DM по Salters, Stracke, 2004) и континентальной коры (CC по Rudnick, Gao, 2014). Стрелками показаны изменения отношений при кристаллизации из расплава заданного количества породообразующих и акцессорных минералов: 10 мас. % амфибола (*Am*), 1 мас. % апатита (*Ap*), 4 мас. % биотита (*Bt*), 10 мас. % граната (*Grt*), 4 мас. % ильменита (*Ilm*), 10 мас. % клинопироксена (*Cpx*), 10 мас. % оливина (*Ol*), 10 мас. % ортопироксена (*Opx*), 10 мас. % плагиоклаза (*Pl*), 1 мас. % рутила (*Rt*) и 0.33 мас. % сульфида (*Sul*). Показаны только те минералы, которые вызывают заметное изменение хотя бы одного отношения.

но для кислых расплавов (которые в данном случае доминируют) наблюдается ряд трендов со значительно меньшими значениями Ba/La , вплоть до ~ 2 . Основные расплавы обстановки VI (задуговые бассейны) характеризуются значительными и незакономерными вариациями отношения Ba/La , сопоставимыми с таковыми обстановки I (при значительно меньшем количестве наблюдений) (рис. 1).

Другой пример вариаций компонентов, контролируемых главным образом составом источника, представляет диаграммы Th/Cs – Nb/Cs (рис. 2). На этих диаграммах влияние фракционирования главных и второстепенных минералов пренебрежимо мало. Для обстановки I наблюдается высокая корреляция отношений при значении $Nb/Th \sim 15$, что близко к оценке состава деплетированной мантии (Salters, Stracke, 2004).

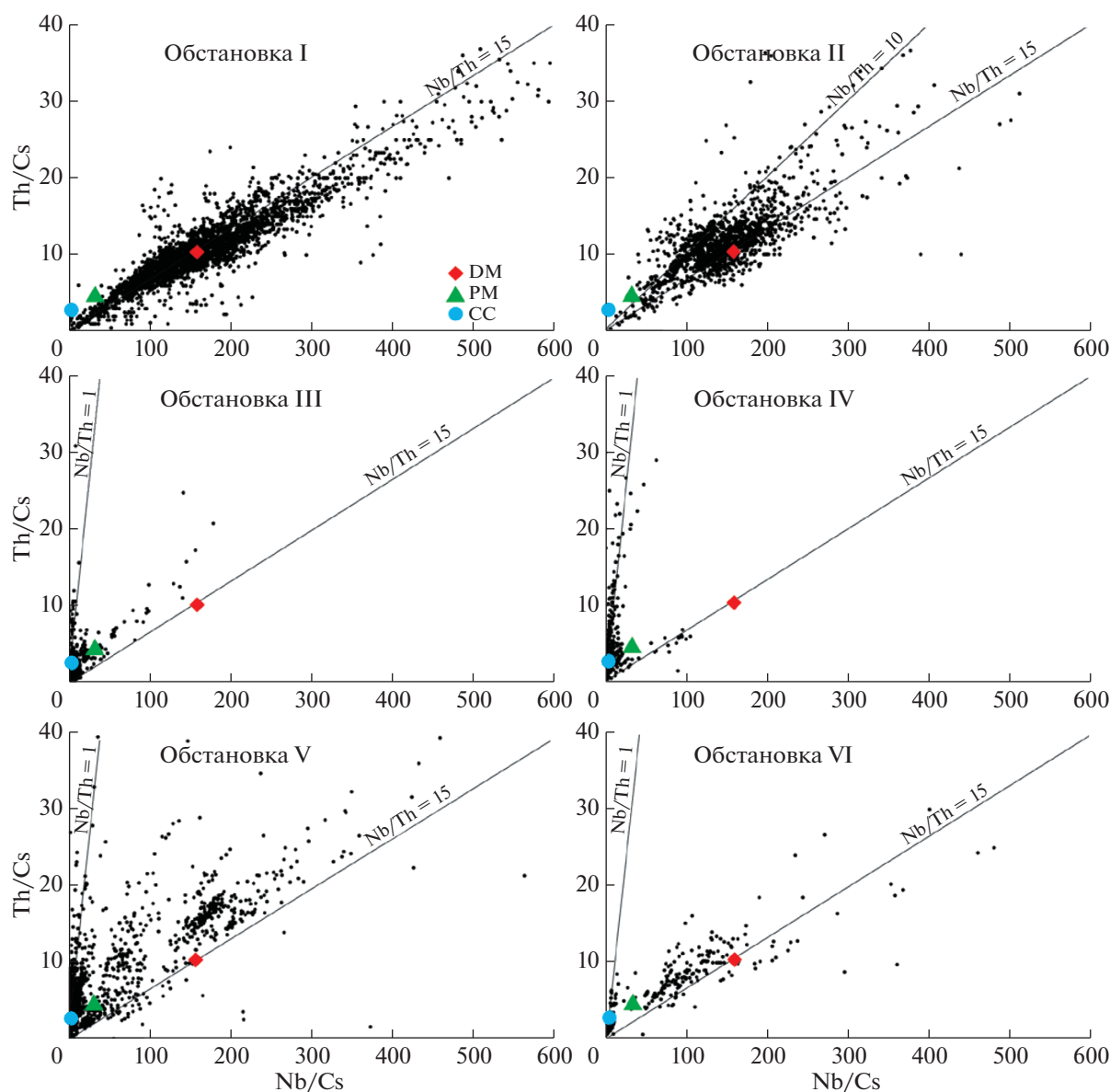


Рис. 2. Ковариации отношений Nb/Cs–Th/Cs в расплавных включениях и стеклах пород главных геодинамических обстановок. Условные обозначения – на рис. 1.

Средние значения отношений Th/Cs и Nb/Cs также близки к DM, но для них характерны значительные вариации. Вклады источников, сходных по составу с примитивной мантией (PM) или континентальной корой (CC), в данном случае незначительны. При переходе к обстановке II вариации отношения Nb/Th заметно увеличиваются и, в дополнении к DM (Nb/Th ~ 15), появляется источник со значительно меньшим Nb/Th, близким к значению, принимаемому для примитивной мантии (7; Palme, O'Neill, 2014). При этом наблюдаются и все промежуточные составы, что может свидетельствовать о существовании смешанного источника с переменными пропорциями материала DM и PM.

Для всех остальных обстановок (III–VI) определяющим является вклад источников с Nb/Th отношением близким к значению для континентальной коры (1.4; Rudnick, Gao, 2014). Наиболее однородным составом характеризуется источник обстановок III и IV, в то время, как для расплавов обстановок V и VI проявляется вклад материала, сходного с DM, а возможно также и PM (рис. 2).

Совершенно иные соотношения наблюдаются на диаграммах, включающих элементы, чувствительные к процессам кристаллизации, например, Cu/Cs–Ta/Cs (рис. 3). Первое отношение меняется при отделении сульфидного расплава или кристаллизации сульфидов, а второе – при кристаллизации рутила. Эти два отношения не чувстви-

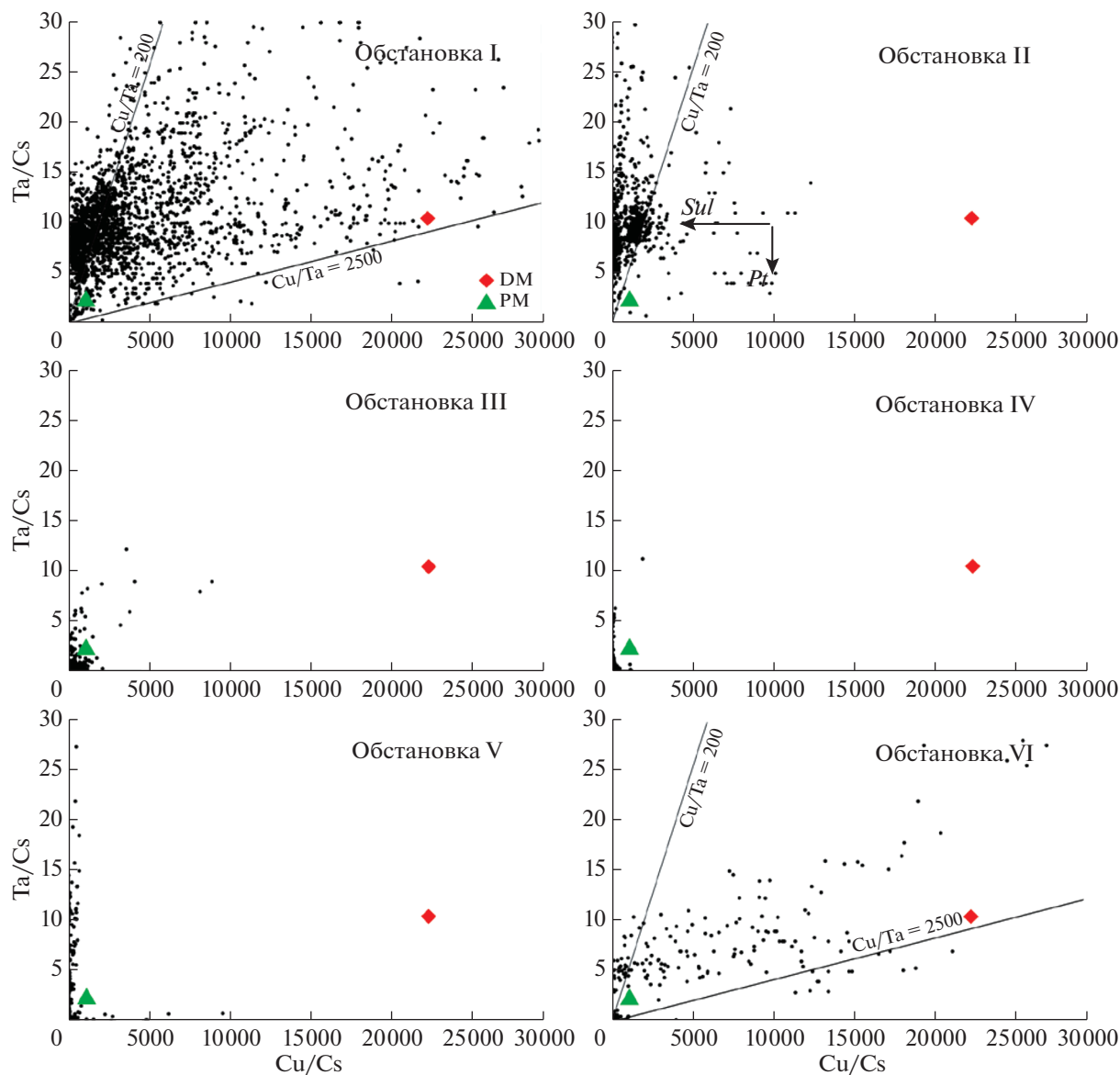


Рис. 3. Ковариации отношений Cu/Cs–Ta/Cs в расплавных включениях и стеклах пород главных геодинамических обстановок. Условные обозначения – на рис. 1.

тельны к удалению или добавлению других аксессуарных или породообразующих минералов. Для обстановки I наблюдаются значительные незакономерные вариации обеих отношений, причем Cu/Ta меняется от значений, соответствующих DM (~2200; Salters, Stracke, 2004) до значений существенно ниже значения Cu/Ta = 465, характерного для примитивной мантии (Palme, O'Neill, 2014). Отсутствие корреляции отношений Cu/Cs и Ta/Cs свидетельствуют о том, что разброс значений по каждому отношению связан с независимым процессом. Как показывают расчеты (рис. 3), отделение даже небольшого количества рутила и сульфидов снижает отношения Ta/Cs и Cu/Cs почти в два раза (табл. 2). Таким

образом, наблюдаемые вариации для обстановки I могут быть связаны с этими минералами.

Для обстановки II влияние накопления сульфидов было несущественным, поскольку для этих расплавов почти нет составов с высокими отношениями Cu/Cs. Большая часть составов характеризуются отношениями Cu/Ta ниже, чем в примитивной мантии. Очень низкие значения Cu/Ta < 200 могут быть следствием отделения сульфидов. Для обстановок III–V наблюдаются низкие отношения Cu/Cs и значительные вариации Ta/Cs, что может говорить о значительной роли рутила в эволюции этих магм. Вариации составов в обстановке VI напоминают ситуацию, наблюдаемую для обстановки I при значительно меньшем объе-

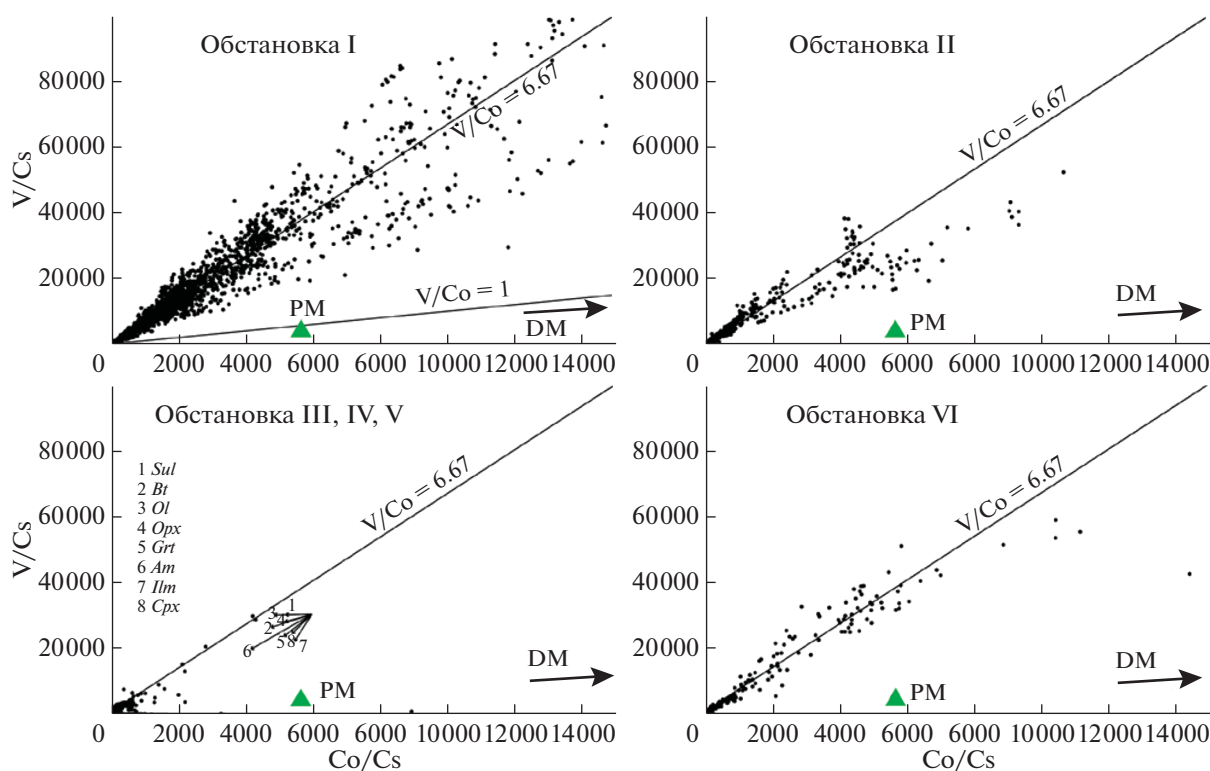


Рис. 4. Ковариации отношений $Co/Cs-V/Cs$ в расплавных включениях и стеклах пород главных геодинамических обстановок. Условные обозначения — на рис. 1.

ме данных. Довольно отчетливо проявляется тренд субпараллельный оси Co/Cs , что, вероятно, отражает влияние сульфидов на состав силикатного расплава.

Интересно также поведение элементов, входящих в значительных количествах в состав породообразующих минералов. Для примера на рис. 4 приведены диаграммы $V/Cs-Co/Cs$. И V , и Co характеризуются умеренной когерентностью по отношению к пироксенам, гранату, биотиту и амфиболу. Кобальт также когерентен по отношению к оливину и сульфидам, а V — ильмениту. Но эффекты, связанные с кристаллизацией этих фаз, менее значительны по сравнению с рассмотренным выше влиянием кристаллизации сульфидов и рутила на поведение Sr и Ta , соответственно. В результате, несмотря на изменение отношений Co/Cs и V/Cs при кристаллизации расплавов, между этими отношениями сохраняется отчетливая корреляция (рис. 4). Как и в предыдущих случаях, максимальные вариации наблюдаются для обстановки I, что в некоторой степени может быть следствием большего объема выборки. При этом в большинстве случаев отношения V/Co значительно выше, чем значения для примитивной (~ 0.85 ; Palme, O'Neill, 2014) и деплетированной мантии (0.75 ; Salters, Stracke, 2004). Причина этого вероятно заключается в большей когерент-

ности Co по отношению к оливину и ортопироксену — основным минералам мантийных реститов. Некоторый вклад может вносить также снижение отношения Co/Cs при отделении сульфидов.

Примечательно также почти точное перекрытие полей составов расплавов из разных обстановок на диаграмме $V/Cs-Co/Cs$ (рис. 4), что неожиданно, учитывая очень разную степень когерентности элементов. Такое закономерное расположение составов может быть связано с небольшими вариациями отношения V/Co в источниках, что согласуется с близкими отношениями V/Co в примитивной и обедненной мантии. С другой стороны, это также свидетельствует о сходных условиях выплавления и кристаллизации магм, поскольку отношения V/Cs и Co/Cs меняются при добавлении и удалении основных породообразующих силикатов.

Проведенный анализ позволяет выделить группу наиболее некогерентных элементов, отношения которых в расплавах отражают составы источников магм и не меняются при кристаллизации главных и второстепенных минералов: Va , Be , Cs , La , Li , Th , U , W . Специфическое поведение некоторых элементов может определяться фракционированием одного акцессорного или главного минерала. В этом случае вариации отношений таких элементов к наиболее некогерент-

ным являются чувствительными индикаторами удаления или ассимиляции соответствующих минералов. Среди таких индикаторных элементов — *Cu* для сульфидов, *Se* и *Nd* для апатита, *Nb* и *Ta* для рутила, *St* для плагиоклаза, *In* для амфибола. Кристаллизация рутила не только снижает содержания *Ta* и *Nb* в остаточных расплавах, но и приводит к эффективному фракционированию этих элементов. Удаление всего одного весового процента рутила уменьшает отношение *Ta/Nb* в 1.6–2 раза (табл. 2). Относительные концентрации многих элементов значимо меняются при кристаллизации нескольких фаз, как главных, так и аксессуарных. Среди них такие когерентные и слабо некогерентные элементы, как *Co*, *Cr*, *Ni*, *Sc*, *Sn*, *V*, *Y*, *Zn*. Интерпретация вариаций отношений таких элементов к наиболее некогерентным — сложная задача, которая должна решаться для каждого конкретного объекта.

Приведенные диаграммы отношений различных элементов к *Cs* (рис. 1–4) показывают, что наибольшими вариациями отношений некогерентных элементов характеризуются расплавы срединно-океанических хребтов (обстановка I). Эти отношения отражают составы источников расплавов, что позволяет заключить, что источники базальтов срединно-океанических хребтов варьируют по составу от модельного состава DM до примитивной мантии и более обогащенных материалов. Столь значительные вариации составов источников обстановки I могут быть связаны с тем, что в данной обстановке происходит наиболее масштабное плавление мантии, затрагивающее объемы, превышающие характерные размеры мантийной неоднородности. Образование магм в других обстановках происходит более локально, вследствие чего происходит, в основном, избирательное плавление легкоплавких зон. Наблюдаемое различие может быть связано до некоторой степени также и с максимальным объемом выборки для обстановки I. Однако в последние годы накоплен значительный материал также и по другим обстановкам (Часть I), но разница в вариациях отношений некогерентных элементов остается значительной.

СХОДСТВО И РАЗЛИЧИЕ СОСТАВОВ РАСПЛАВОВ РАЗНЫХ ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК

На рис. 5 показаны средние содержания элементов в расплавах разных геодинамических обстановок (Часть I), нормализованные к составу примитивной мантии (Palme, O'Neill, 2014). Элементы на этой диаграмме расположены в порядке возрастания валового коэффициента распределения между мантийным материалом, принятым как 0.59 оливин + 0.15 ортопироксен + 0.10 клинопироксен + 0.05 плагиоклаз + 0.10 гранат + 0.01 шпи-

нель. Очевидно, такая ассоциация не соответствует никакому реальному перидотиту, но в такой же мере средние составы расплава также не соответствуют конкретной магме, а являются интегральной характеристикой расплавов, образованных в разных условиях и подвергшихся в разной степени фракционированию. В самой левой части диаграммы порядок элементов немного изменен для того, чтобы объединить геохимические родственные пары — *U–Th* и *Nb–Ta*. Элементы, для которых надежные экспериментальные данные для вышеперечисленных фаз отсутствуют, показаны в правой части диаграммы. В основном здесь представлены летучие и халькофильные элементы (рис. 5, от *Bg* до *S*).

Рисунок 5 демонстрирует значительные вариации содержаний элементов в расплавах разных обстановок, особенно отчетливые для наиболее некогерентных элементов. Хорошо проявлено обеднение расплавов срединно-океанических хребтов (обстановка I) и обогащение расплавов краевых и континентальных обстановок III–V. Для того чтобы сделать разницу составов более отчетливой, мы снова используем отношения содержаний элементов к *Cs* и нормализуем их к соответствующим отношениям в срединных составах расплавов из обстановки I (рис. 6). На этой диаграмме расплавы обстановки I ложатся на прямую линию со значением 1. Большая часть элементов в других обстановках попадают в поле под этой линией, что отражает, в первую очередь, низкие концентрации *Cs* в расплавах срединно-океанических хребтов. В то же время наблюдается закономерное распределение большинства элементов.

Нормализованные содержания элементов в расплавах океанических островов (обстановка II) демонстрируют плавное снижение от наиболее некогерентных к когерентным элементам. Все нарушения этой закономерности не превышают соответствующих аналитических погрешностей. Такое закономерное распределение можно объяснить геохимическим сходством источников расплавов обстановок I и II при более низкой средней степени плавления для обстановки II (McKenzie, O'Nions, 1991).

Расплавы континентальных и окраинно-континентальных обстановок (III–V) демонстрируют в целом такой же тренд при значительно более низких нормированных отношениях и ряд аномалий. Первая из них — хорошо известный *Ta–Nb* минимум, проявленный в большинстве краевых обстановках (Briqueu et al., 1984) и связанный, вероятно, с участием рутила в образовании и эволюции магм (Kelemen, Høghøj, 2003) или влиянием флюидного переноса элементов (Baier et al., 2008). Обогащение *Pb* — одна из особенностей субдукционных обстановок и континентальной коры (Pearce,

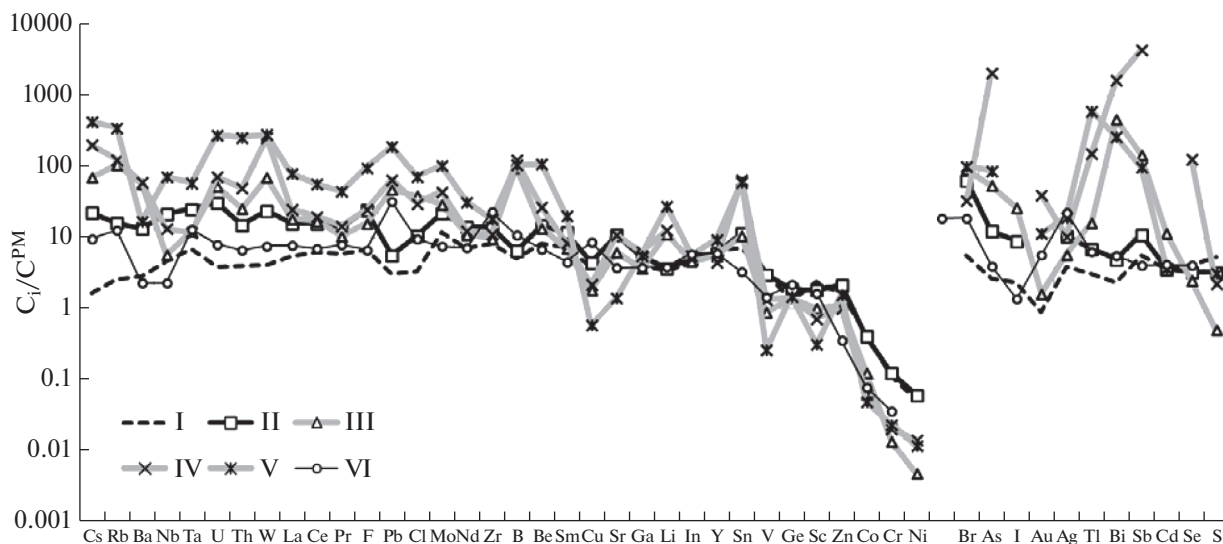


Рис. 5. Средние содержания элементов, нормализованные к составу примитивной мантии (Palme, O'Neill, 2014), в расплавах разных геодинамических обстановок (I–VI). Порядок расположения элементов в ряду от Cs до Ni соответствует увеличению валового коэффициента распределения элементов между модельным мантийным материалом и расплавом, определенном на основании обобщения опубликованных экспериментальных данных. Для элементов в правой части диаграммы (от Vg до S) соответствующие экспериментальные данные отсутствуют или слишком фрагментарны.

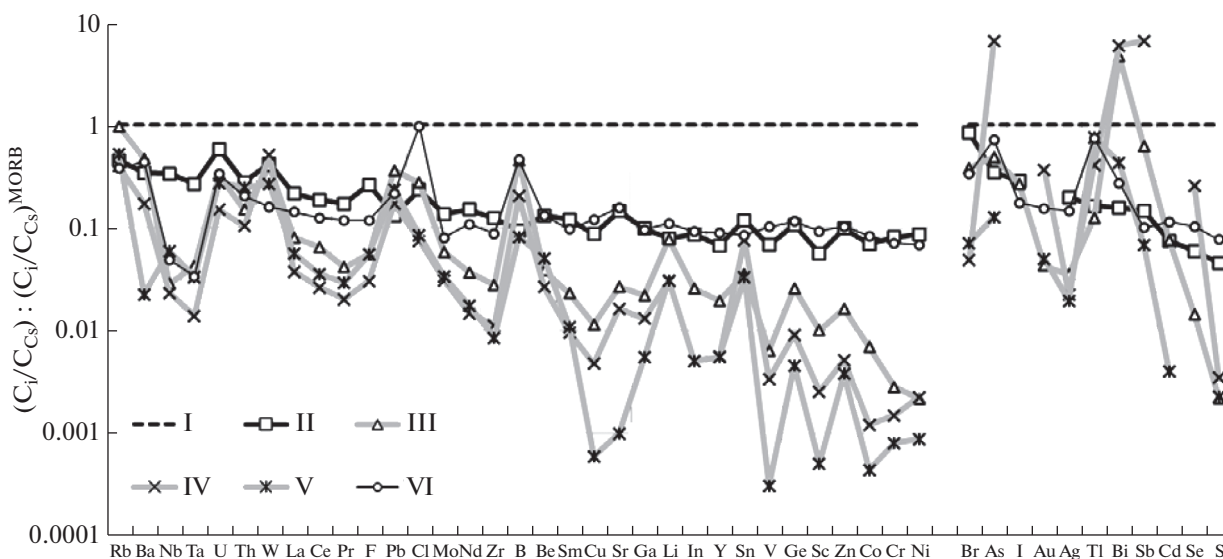


Рис. 6. Отношения содержаний элементов к содержанию Cs в средних составах расплавов из разных геодинамических обстановок (I–VI) нормализованные к среднему составу расплавов срединно-океанических хребтов (обстановка I).

Peate, 1995; Hofmann, 1988; Rudnick, Gao, 2014). На уровне расплавов оно проявляется во всех континентальных и краевых обстановках. Другие аномалии этих обстановок, четко проявленные на рис. 5, — относительное обогащение расплавов W, V, Li и Sn. Происхождение этих аномалий не однозначно. Вполне вероятно, что заметную роль в их образовании играло перемещение флюида (по крайней мере, для V; Ryan, Langmuir, 1993). Расплавы задуговых бассейнов (обстановка VI) являются

переходными — по большинству элементов они практически идентичны расплавам океанических островов (обстановка II), но при этом обнаруживают четкий Nb–Ta минимум. Вероятно, это связано с особыми условиями генерации магм под задуговыми бассейнами, приводящими к стабилизации рутила в мантийном материале и (или) промежуточных магматических камерах.

Распределение содержаний летучих и халькофильных элементов в правой части диаграмм

(рис. 5, 6) позволяет сделать некоторые предположения об их поведении в процессах образования магм. Для этого мы расположили элементы в порядке убывания нормализованных отношений к Cs в среднем составе расплавов обстановки II (рис. 5, 6). Это дает возможность сопоставлять элементы, для которых нет надежных экспериментальных данных, с другими элементами из главной последовательности на рис. 5, 6. Летучие элементы – Br, As и I – определенно сопоставимы с наиболее некогерентными литофильными элементами (Rb, Ba и др.). Умеренно халькофильные и умеренно летучие Bi, Sb, Cd сопоставимы с некогерентными элементами из средней части спектра на рис. 5, 6, например, средние РЗЭ и Zr, что не противоречит имеющимся фрагментарным экспериментальным данным. Интересны низкие значения S/Cs и Se/Cs, сходные с отношениями значительно более когерентных элементов, таких как V, Sc, Zn. Такое поведение S и Se, вероятно, свидетельствует о присутствии сульфидов в зоне генерации и кристаллизации магм. Но при этом обращает на себя внимание более некогерентное поведение Au и Ag по сравнению с S, хотя средние экспериментально определенные коэффициенты распределения Ag и Au между сульфидом и расплавом значительно выше, чем коэффициент распределения S (табл. 1). Можно предположить, что экспериментальные значения, приводимые для Au и Ag, в значительной степени завышены из-за контаминации сульфидов металлической фазой. В этом случае, минимальные значения коэффициентов распределения могут быть более правильными. Можно предположить, что коэффициенты распределения Ag и Au не превышают 100 (Li, Audetat, 2012, 2013, 2015), и эти элементы действительно более некогерентны при плавлении мантии в присутствии следов сульфидов, по сравнению с S (и Se).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В Части I мы оценили средние содержания элементов в расплавах главных геодинамических обстановок. Отмечались специфические особенности обстановок и большие вариации концентраций элементов в отдельных обстановках, которые характеризуются стандартными отклонениями, приведенными в таблицах Части I. В данной статье более детально показаны вариации некоторых когерентных и некогерентных элементов. Построенные диаграммы (рис. 1–4) показывают, что отношения элементов значительно варьируют в каждой отдельной обстановке. Кристаллизационная дифференциация – один из главных процессов, влияющих на составы расплавов в отношении главных породообразующих элементов. Совместное рассмотрение природных и экспериментальных данных показало, что вли-

яние кристаллизационной дифференциации на отношения элементов оказывается существенно меньше, чем наблюдаемые вариации этих отношений в анализах расплавных включений и стекол пород. Таким образом, совокупность данных по составам природных стекол свидетельствует о гетерогенности источников расплавов. Такая гетерогенность устанавливается также на основании геохимических и изотопных данных для пород (Hofmann, 2003; Stracke, 2012). Данные по составам включений и стекол позволяют оценить степень гетерогенности расплавов, захваченных в разные стадии эволюции магматических систем. В ряде исследований отмечалась более высокая вариабельность составов расплавных включений, по сравнению с составами пород (Sobolev, Shimizu, 1993; Gurenko, Chaussidon, 1995; MacLennan, 2008; Jackson et al., 2015). Это свидетельствует о том, что расплавные включения могут сохранять информацию о мелкомасштабной гетерогенности источников и вариациях условий образования расплавов, которая теряется вследствие смешения небольших порций расплавов, поступающих в приповерхностные магматические резервуары. В этом отношении было бы интересно провести детальное сопоставление составов пород и расплавных включений, но эта – предмет будущих исследований.

Работа выполнена в рамках тем Государственного задания ГЕОХИ РАН и ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Коваленко В.И., Наумов В.Б., Гирнис А.В., Дорофеева В.А., Ярмолюк В.В. (2007) Летучие компоненты в базальтовых магмах и мантийных источниках океанических островов: II. Оценка содержаний в мантийных резервуарах. *Геохимия* (4), 355–369.
- Kovalenko V.I., Naumov V.B., Girnis A.V., Dorofeeva V.A., Yarmolyk V.V. (2007) Volatiles in basaltic magmas of ocean islands and their mantle sources: II. Estimation of content in mantle reservoirs. *Geochem. Int.* **45** (4), 313–326.
- Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Гирнис А.В., Коваленкер В.А. (2022) Летучие, редкие и рудные элементы в магматических расплавах и природных флюидах по данным изучения включений в минералах I. Средние концентрации 45 элементов в главных геодинамических обстановках Земли. *Геохимия*
- Baier J., Audetat A., Keppler H. (2008) The origin of the negative niobium tantalum anomaly in subduction zone magmas. *Earth Planet. Sci. Lett.* **267**, 290–300.
- Briqueu L., Bougault H., Joron J.L. (1984) Quantification of Nb, Ta, Ti and V anomalies in magmas associated with subduction zones: petrogenetic implications. *Earth Planet. Sci. Lett.* **68**, 297–308.
- Green T.H. (1994) Experimental studies of trace-element partitioning applicable to igneous petrogenesis – Sedona 16 years later. *Chem. Geol.* **117**, 1–36.
- Gurenko A.A., Chaussidon M. (1995) Enriched and depleted primitive melts included in olivine from Icelandic tholei-

- ites: Origin by continuous melting of a single mantle column. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2905-2917.
- Hofmann A.W. (1988) Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **90**, 297-314.
- Hofmann A.W. (2003) Sampling mantle heterogeneity through oceanic basalts: Isotopes and trace elements. *Treatise on Geochemistry* **2**, 61-101.
- Irving A.J. (1978) A review of experimental studies of crystal/liquid trace element partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 743-770.
- Jackson M.G., Cabral R.A., Rose-Koga E.F., Koga K.T., Price A., Hauri E.H., Michael P. (2015) Ultra-depleted melts in olivine-hosted melt inclusions from the Ontong Java Plateau. *Chem. Geol.* **414**, 124-137.
- Kelemen P.B., Hanghøj K. (2003) One view of the geochemistry of subduction-related magmatic arcs, with an emphasis on primitive andesite and lower crust. *Treatise on Geochemistry* **3**, 593-659.
- Li Y., Audetat A. (2012) Partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between sulfide phases and hydrous basanite melt at upper mantle conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **355-356**, 327-340.
- Li Y., Audetat A. (2013) Gold solubility and partitioning between sulfide liquid, monosulfide solid solution and hydrous mantle melts: Implications for the formation of Au-rich magmas and crust-mantle differentiation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **118**, 247-262.
- Li Y., Audetat A. (2015) Effects of temperature, silicate melt composition, and oxygen fugacity on the partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between sulfide phases and silicate melt. *Geochim. Cosmochim. Acta* **162**, 25-45.
- MacLennan J. (2008) Lead isotope variability in olivine-hosted melt inclusions from Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 4159-4176.
- McKenzie D., O'Nions R.K. (1991) Partial melt distributions from inversion of rare earth element concentrations. *J. Petrol.* **32**, 1021-1091.
- Palme H., O'Neill H.St.S. (2014) Cosmochemical estimates of mantle composition. *Treatise on Geochemistry* **2nd Ed.** **3**, 1-39.
- Pearce J.A., Peate D.W. (1995) Tectonic implications of the composition of volcanic arc magmas. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **23**, 251-285.
- Rudnick R.L., Gao S. (2014) Composition of the continental crust. *Treatise on Geochemistry* **2nd Ed.** **4**, 1-51.
- Ryan J.G., Langmuir C.H. (1993) The systematics of boron abundances in young volcanic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1489-1498.
- Salters V.J.M., Stracke A. (2004) Composition of the depleted mantle. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **5** (5), 1-27.
- Sobolev A.V., Shimizu N. (1993) Ultra-depleted primary melt included in an olivine from the mid-Atlantic ridge. *Nature* **363**, 151-154.
- Stracke A. (2012) Earth's heterogeneous mantle: A product of convection-driven interaction between crust and mantle. *Chem. Geol.* **330-331**, 274-299.
- Wood B.J., Blundy J.D. (2014) Trace element partitioning: The influences of ionic radius, cation charge, pressure, and temperature. *Treatise on Geochemistry*, **2nd Ed.** **3**, 421-448