

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ ОЛИВИНОМ И РАСПЛАВОМ: ОБОБЩЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ¹

© 2023 г. А. В. Гирнис*

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Староменетный пер., 35, Москва, 119017 Россия*

**e-mail: girmis@igem.ru*

Поступила в редакцию 18.08.2022 г.

После доработки 25.09.2022 г.

Принята к публикации 29.10.2022 г.

Знание коэффициентов распределения элементов (D) между минералами и расплавом необходимо для моделирования геохимических особенностей образования и эволюции магм. Основным источником данных являются эксперименты по равновесию минералов и силикатных расплавов. Существующая база данных постоянно расширяется, что позволяет уточнять значения коэффициентов распределения и выявлять наиболее важные факторы, влияющие на них. В данной работе проведен анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных по распределению элементов между оливином и расплавом (использовано более 7000 экспериментов из 587 публикаций). На основании статистической обработки массива данных оценены зависимости D от состава расплава и оливина, а также P–T условий. Установлено, что для большинства несовместимых элементов вариации этих параметров оказывают пренебрежимо малое или умеренное влияние. Наиболее заметный эффект связан с концентрацией CaO в расплаве. Показано, что для уточнения оценок D важно использовать отношения значений для разных элементов. Отношения значений D часто не зависят от экспериментальных параметров и характеризуются значительно меньшей вариативностью по сравнению с значениями для отдельных элементов. Оценки D для базальтовых составов варьируют в пределах 6 порядков, от $<10^{-5}$ (U, Th, La) до ~ 5 –10 для Co и Ni. Низкие значения D (<0.1) для большинства элементов свидетельствуют о том, что отношения концентраций в расплавах слабо меняются даже при высоких степенях кристаллизации оливина из расплава. Проведено сравнение с данными по распределению элементов между высокобарными модификациями $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ (вадслеит и рингвудит) и силикатным расплавом, а также оливином и карбонатно-силикатным расплавом. В обоих случаях наблюдается близкое соответствие с данными по распределению между оливином и силикатным расплавом. Исключение составляют редкоземельные элементы. Значения D для систем вадслеит/рингвудит-расплав и оливин-карбонатный расплав примерно на порядок ниже, чем средние значения для пары оливин-силикатный расплав.

Ключевые слова: коэффициент распределения, равновесие оливин–расплав, эксперимент, согласование данных

DOI: 10.31857/S0016752523040052, **EDN:** JIQYSP

ВВЕДЕНИЕ

Редкие элементы являются важнейшими индикаторами происхождения и эволюции магм. Для интерпретации геохимических данных необходимо знание особенностей распределения элементов между минералами и расплавами. Главный источник такой информации — экспериментальные исследования. Начиная с 1960-х гг., проведены многочисленные исследования в этом направлении (обзоры Irving, 1978; Green, 1994; Wood, Blundy, 2014). Широкую известность получила база данных

GERM (Geochemical Earth Reference Model; <https://earthref.org/GERM>), включающая компиляцию экспериментальных и природных данных по коэффициентам распределения элементов между минералами и расплавами. Предпринимались многочисленные попытки систематизации коэффициентов распределения для надежного выбора оптимальных значений в зависимости от условий и составов фаз (Navrotsky, 1978; Nielsen, 1988; Colson et al., 1988; Allan et al., 2003). Значительный прогресс связан с применением модели деформации кристаллической решетки, в которой основная роль отводится разнице размеров основного и примесного катионов (Blundy, Wood, 1994, 2003 и др.). Этот подход позволяет описать

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0016752523040052 для авторизованных пользователей.

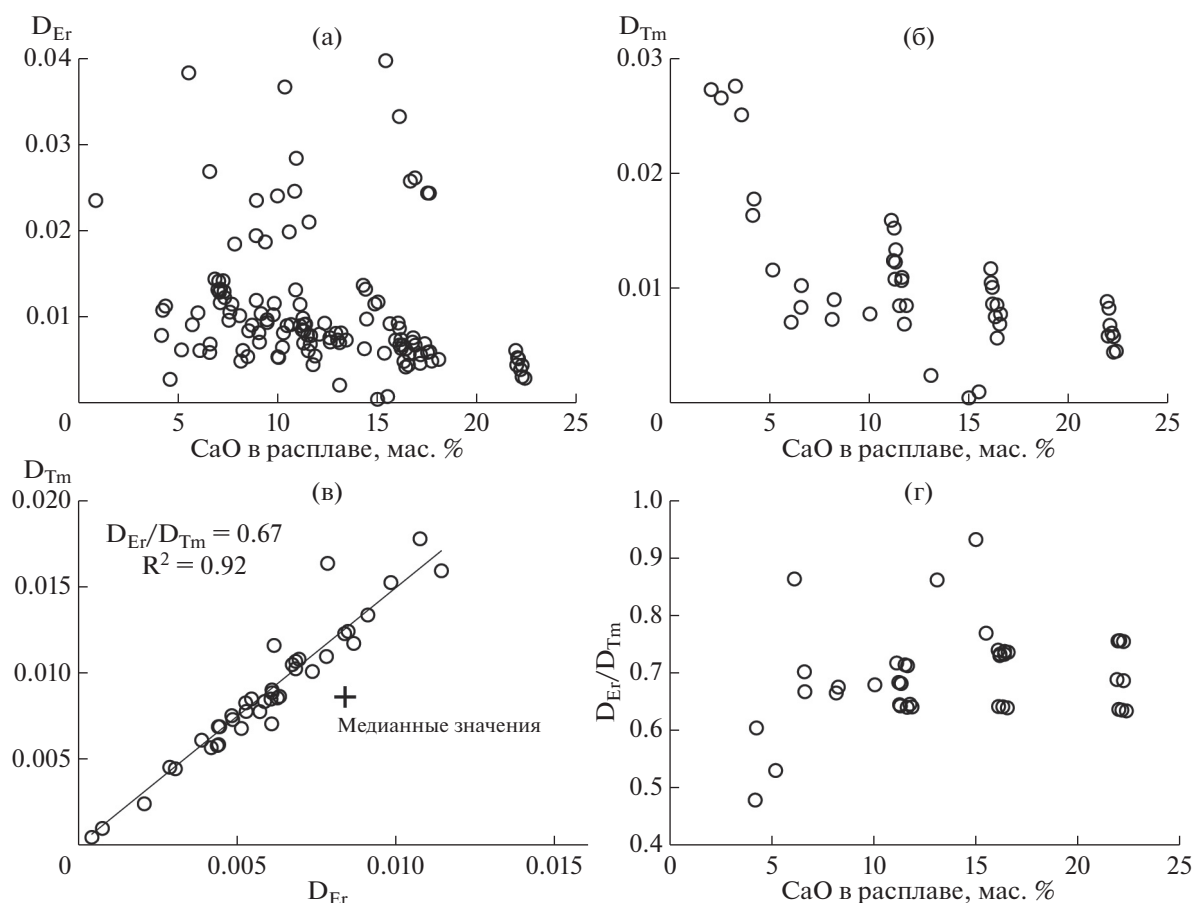


Рис. 1. Корреляция коэффициентов распределения элементов между оливином и расплавом на примере Er и Tm. (а) Зависимость D_{Er} от содержания CaO в расплаве. Если отбросить высокие значения D_{Er} (>0.015), отрицательная корреляция параметров становится очевидной. (б) Отрицательная корреляция D_{Tm} и CaO в расплаве. Характерны значительные вариации D_{Er} и D_{Tm} , превышающие один порядок. (в) Корреляция D_{Er} и D_{Tm} . Медианные значения коэффициентов распределения рассчитаны для всей выборки, включая опыты, где проанализирован только один элемент. Очевидно, что отношение медианных значений (~ 1) значительно отличается от среднего значения $D_{Er}/D_{Tm} = 0.67$. (г) Независимость отношения D_{Er}/D_{Tm} от состава расплава (содержания CaO). Отметим значительно меньшие вариации D_{Er}/D_{Tm} (от ~ 0.5 до 0.9), причем большая часть точек попадает в интервал 0.6–0.8.

простыми уравнениями с небольшим количеством параметров зависимости коэффициентов распределения от ионного радиуса (диаграммы Онумы; Onuma et al., 1968) для многих минералов.

В литературе существует ряд обзоров экспериментальных данных по распределению редких элементов между минералами (в том числе оливином) и силикатными и иными расплавами (Colson et al., 1988; Beattie, 1994; Bedard, 2005). Появление новых обобщений мотивируется, в первую очередь, накоплением экспериментальных данных и совершенствованием экспериментальных и аналитических подходов. Кроме того, расширение базы данных и интервала условий и составов расплавов и минералов позволяет уточнить зависимость и выявлять новые важные факторы, которые ранее не могли быть количественно оценены из-за малого количества измерений.

В данной статье оценивается влияние термодинамических условий и составов фаз на коэффициенты распределения редких элементов между оливином и расплавом на основании анализа имеющегося экспериментального материала. Важной особенностью нашего подхода является использование в качестве исходных данных не только коэффициентов распределения, но и их отношений, что позволяет уточнить характеристики распределения для многих элементов.

Проиллюстрируем это на примере двух редкоземельных элементов (РЗЭ) – Er и Tm. На рис. 1 приводятся зависимости коэффициентов распределения ($D_i = C_i^{Ol}/C_i^L$, где C_i^{Ol} и C_i^L – массовые концентрации элемента i в оливине и расплаве, соответственно) от содержания CaO в расплавах и корреляция между D_{Er} и D_{Tm} . Имеется всего 129 экспериментальных определений D_{Er} и 46 D_{Tm} .

В 40 опытах определены оба элемента. Средние (медианные) значения коэффициентов распределения практически одинаковы: $\bar{D}_{Er} = 0.0084$ и $\bar{D}_{Tm} = 0.0086$. Для обоих элементов наблюдается значительный разброс значений (более чем на порядок) и значимая корреляция с содержанием CaO в расплаве. На диаграмме $D_{Er} - D_{Tm}$ наблюдается четкая линейная зависимость с наклоном примерно 0.7, что однозначно указывает на большую некогерентность Er по сравнению с Tm. Отношение D_{Er}/D_{Tm} значительно менее вариативно, чем значения D_{Er} и D_{Tm} , и не зависит от состава расплава (во всяком случае, от содержания CaO). Приведенное сопоставление приводит к важному выводу: в общем случае, отношение средних значений D_i и D_j не равно среднему значению D_i/D_j .

Важность использования отношений коэффициентов распределения связана со следующими обстоятельствами. (1) Вариации отношений D_i/D_j часто значительно меньше, чем вариации D_i и D_j . Это обстоятельство давно известно и успешно используется для описания распределения Fe и Mg между оливином и расплавом. Значения D_{Fe} и D_{Mg} меняются очень значительно в зависимости от многих параметров, в то время как их отношение $K_D = D_{Fe}/D_{Mg}$ сохраняется на уровне 0.3 ± 0.03 в очень большом интервале условий и составов (Roeder, Emslie, 1970). Корреляции коэффициентов распределения, не зависящие от температуры и состава, были отмечены также для Mg, Fe, Mn и Ni (Jones, 1984). То же самое наблюдается и для многих пар редких элементов. (2) По сравнению с D_i и D_j , значения D_i/D_j значительно менее чувствительны к аналитическим ошибкам и, вероятно, отклонениям от равновесия в экспериментах. Последнее обстоятельство важно, поскольку для редких элементов практически никогда не используется поход к равновесию с двух сторон, и единственными критериями равновесности являются однородный состав минералов и расплава и независимость коэффициента распределения от длительности опытов.

БАЗА ДАННЫХ

Существуют различные подходы к анализу экспериментальных данных по коэффициентам распределения редких элементов между минералами и расплавом. Учитывая недостатки и неопределенности аналитических и экспериментальных методов, в некоторых случаях используются данные одного или очень ограниченного числа экспериментальных исследований, наиболее близко соответствующие рассматриваемым процессам и условиям или основанные на оптимальных экспериментальных и аналитических подходах (Borisov et al., 2008; Condamine et al.,

2022). Другой подход основан на использовании компиляций существующих экспериментальных данных и выявлении факторов, влияющих на распределение элементов (Nielsen, 1992; Beattie et al., 1991; Bedard, 2005). Первый подход позволяет получить более надежные и точные данные для заданного интервала условий и составов и, как правило, ограниченного числа элементов. Мы считаем, что для выявления общих тенденций в поведении редких элементов и оценки средних значений рационально использовать всю имеющуюся информацию. Большинство сводок, включая базу данных GERM, не дают возможности учитывать влияние разных факторов на коэффициенты распределения, поэтому проведенное нами обобщение может быть интересно специалистам по геохимии мафических и ультрамафических пород.

Предполагается, что при увеличении числа определений D выборочные средние приближаются к истинным значениям, а влияние систематических ошибок в отдельных работах снижается. Тем не менее, учитывая значительные вариации точности и надежности экспериментальных данных, на некотором этапе необходима процедура отбраковки явно ошибочных результатов.

В данной статье использовалась наша база данных MELT по составам фаз из экспериментов с расплавами. Вся база в настоящее время включает результаты ~41700 экспериментов из ~1980 публикаций. Краткая характеристика базы данных приводится в Электронном приложении. Выборка составов оливинов и сосуществующих расплавов включает 7228 опытов, опубликованных в 587 работах (табл. S1). Как можно видеть на рис. 2 и табл. S1, существующий материал перекрывает большой интервал $P-T$ условий и составов расплавов. Во всех экспериментах был определен состав расплава и хотя бы один второстепенный или редкий элемент в составе оливина, включая некоторые породообразующие элементы: Ti, Al, Mn, Ca, Na, Sr и P. Количество опытов для разных элементов варьирует от нескольких тысяч (Ti, Al, Mn, Ca и Cr) до менее 10 (Cs, Pd, Rb, Rh, Ru и S). Данные для породообразующих и некоторых второстепенных элементов получены главным образом электронно-зондовым анализом, и точность определения концентраций этих элементов в оливине (напр., Al, Na) может быть невысокой. Для редких элементов основным аналитическим методом в настоящее время является масс-спектрометрия в сочетании с лазерной абляцией. Этот метод обладает очень большой чувствительностью, но по локальности значительно уступает электронному зонду. Первоначально в расчетах использовались почти все эксперименты, за исключением совершенно очевидных выбросов (например, значения $D > 1$ для некогерентных элементов).

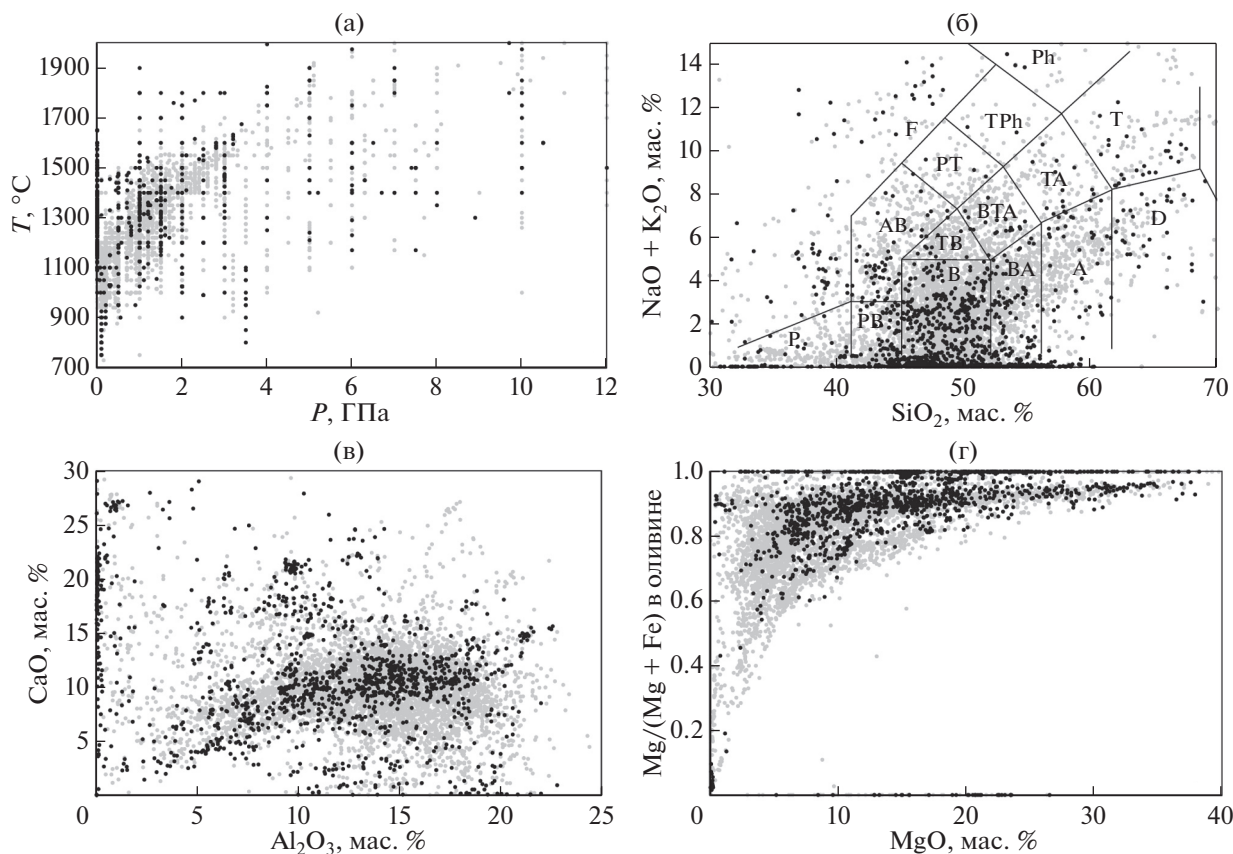


Рис. 2. Условия экспериментов и параметры состава расплавов, использованные при анализе вариаций коэффициентов распределения элементов между оливином и расплавом: (а) температура–давление; (б) сумма щелочей– SiO_2 в расплаве, линиями показаны границы полей магматических пород (Le Bas et al., 1986): P – пикриты, PB – пикробазальты, B – базальты, BA – андезибазальты, A – андезиты, D – дациты, AB – щелочные базальты, TB – трахибазальты, BTA – трахиандезибазальты, TA – трахиандезиты, T – трахиты, F – фойдиты, PhT – фототефриты, TPh – тефрофолиты, Ph – фонолиты; (в) CaO – Al_2O_3 в расплаве и (г) магнизиальность оливина– MgO в расплаве. Серые точки – эксперименты, в которых приведены только породообразующие элементы в составе оливина (Al, Ti, Mn, Ca, Na, K, P, Cr, Ni), преимущественно с помощью электронного микронзонда; черные символы – эксперименты, в которых приведен анализ хотя бы одного из оставшихся редких элементов.

На первой стадии производился выбор факторов, которые могут влиять на коэффициенты распределения. Часть экспериментов проводилась в присутствии летучих компонентов. Анализ имеющихся данных показал, что в пределах имеющихся вариаций влияние летучих компонентов (H_2O , CO_2 , F и Cl) на коэффициенты распределения не существенно, что показано на рис. 3 на примере Na. В связи с этим, все составы расплавов приводились к суммам главных компонентов (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO общее, MnO, MgO, CaO, Na_2O , K_2O , P_2O_5 , Cr_2O_3) 100 мас. %. Соответственно корректировались и содержания редких элементов в расплавах. В ряде экспериментов H_2O и CO_2 присутствовали в значительных количествах (до 10 и более массовых процентов), но их учет в качестве компонентов затруднен. Содержания летучих определяются часто с большими неопре-

деленностями, а во многих случаях отмечается только факт присутствия их в расплаве без оценок содержания.

Ряд элементов характеризуется переменной валентностью, причем разные валентные формы могут входить в оливин в разных количествах, что подразумевает зависимость D от потенциала кислорода. Для оливина подобная зависимость, например, может наблюдаться для Cr из-за различия $D_{\text{Cr}^{2+}}$ и $D_{\text{Cr}^{3+}}$ (Hanson, Jones, 1998). Но для всей выборки зависимости D_{Cr} от f_{O_2} не наблюдается. Это может быть связано с тем, что в большинстве случаев потенциал кислорода был достаточно высок для того, чтобы большая часть Cr оставалась в форме Cr^{3+} . Отсутствие явной зависимости от f_{O_2} отмечается для большинства других элементов переменной валентности: Mn, Eu, Ce, W. Только для V наблюдается четкая зависи-

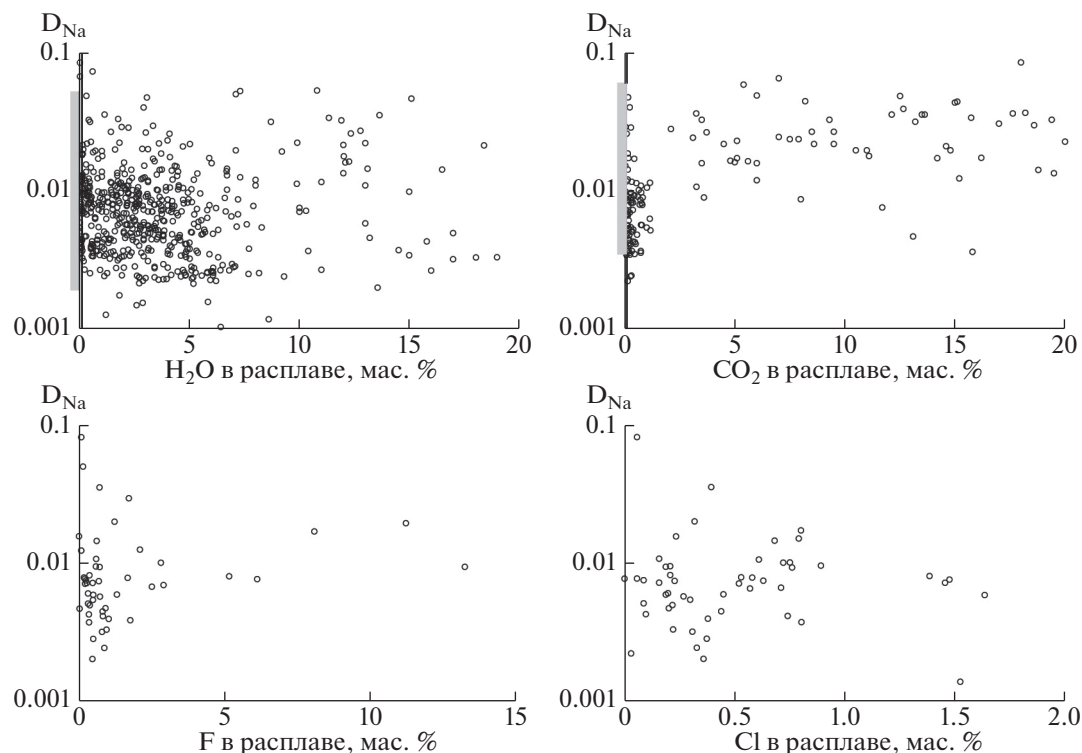


Рис. 3. Отсутствие значимой корреляции коэффициентов распределения Na между оливином и расплавом от содержания летучих компонентов в расплаве. На приведен в качестве примера, такие же соотношения характерны для других элементов. Серые прямоугольники в левой части диаграмм $D_{\text{Na}}-\text{H}_2\text{O}$ и $D_{\text{Na}}-\text{CO}_2$ показывают интервалы D_{Na} в опытах с расплавами, содержащими H_2O или CO_2 , в которых содержание летучих компонентов не определялось.

мость D от f_{O_2} , причем потенциал кислорода является, вероятно, главным фактором, контролирующим значение D_V . В зависимости от f_{O_2} , поведение V меняется от сильно некогерентного ($D_V < 0.01$) в окислительных условиях до когерентного ($D_V > 1$) в восстановительных условиях (рис. 4). Эта зависимость успешно использовалась для создания кислородных барометров (Canil, 1997; Canil, Fedortchouk, 2002; Mallmann, O'Neill, 2013). В данной работе мы не рассматриваем влияние f_{O_2} , и поэтому исключили V из числа рассматриваемых элементов. Соответствующие эффекты могут быть описаны при анализе распределения V также между другими фазами (пироксены, гранаты), что требует специального исследования.

СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ КОЭФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

В данной статье коэффициент распределения определяется как $D_i = C_i^{\text{Ol}} / C_i^{\text{L}}$, где C_i^j — массовая концентрация элемента i в фазе j , в пересчете на 100% без летучих (см. выше). В качестве первого шага, оценивались средние значения и разброс значений D для каждого элемента. При оценке

этих показателей надо учитывать следующие обстоятельства. (1) Среди опубликованных данных с большой вероятностью присутствуют значения, смещенные за счет контаминации и других аналитических ошибок (это показывает, например, рис. 1). (2) Для многих элементов мы имеем очень небольшое количество определений. (3) Распределение значений заведомо не является нормальным, хотя бы уже из-за очевидного ограничения $D > 0$. В результате, можно ожидать завышения оценок популяционных характеристик при использовании средних арифметических значений и стандартного отклонения. Для уменьшения влияния выбросов мы использовали медианы в качестве оценки популяционного среднего и межквартильный размах ($\text{IQR} = Q_3 - Q_1$, где Q_1 и Q_3 — первый и третий квартили соответственно) в качестве характеристики разброса значений. Эти параметры значительно менее чувствительны к величинам выбросов и предпочтительны для малых выборок с неизвестным распределением. В табл. S1 приведены медианы, средние арифметические, стандартные отклонения, первый и третий квартили, минимальные и максимальные значения, а также источники данных.

При обработке данных были использованы также медианы наиболее стабильных отношений

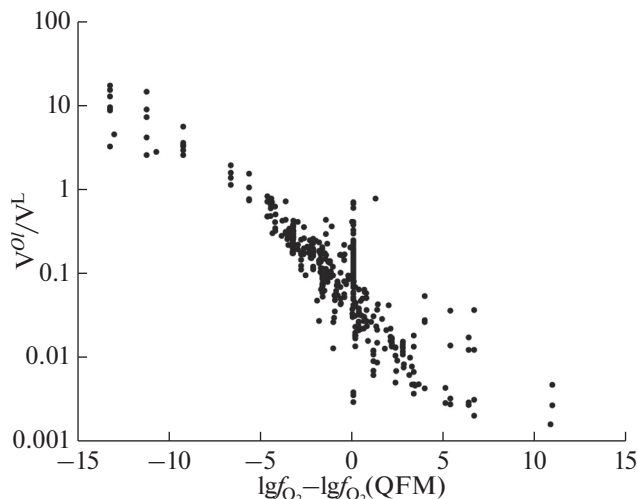


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения V от летучести кислорода, выраженной в логарифмических единицах относительно значения для буфера кварц–фаялит–магнетит (QFM). Диаграмма показывает очень значительный эффект потенциала кислорода на распределение в связи с нахождением V в разных валентных формах.

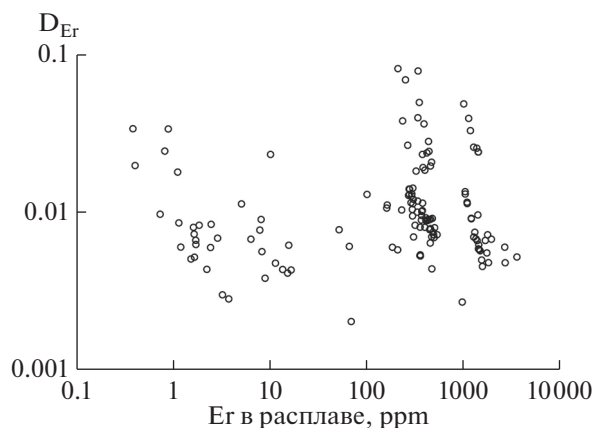


Рис. 5. Отсутствие значимой корреляции коэффициента распределения D_{Er} между оливином и расплавом с концентрацией C_{Er} в расплаве. Диаграмма показывает, что закон Генри соблюдается в интервале содержания элемента более 4 десятичных порядков. Аналогичные соотношения были получены для других некогерентных элементов.

коэффициентов распределения. Для определения таких отношений составлялась корреляционная матрица значений D_i , и выбирались пары элементов с коэффициентами корреляции более 0.5. После этого на основании парных диаграмм отсеивались те пары элементов, для которых высокие степени корреляции могут быть связаны с контаминацией анализов минералов включениями расплава. Случаи контаминации выявляются до-

статочно просто, поскольку это приводит к завышенным значениям D для обоих элементов, причем наклон трендов на графике составляет примерно 1 : 1. Статистические характеристики выбранных отношений также приведены в электронном приложении (табл. S1).

В ранней литературе по распределению элементов между минералами и расплавом большое внимание уделялось соблюдению закона Генри, т.е. независимости D_i от содержания элемента. Значимая зависимость была установлена для ряда минералов и элементов в области низких (Harrison, Wood, 1980; Harrison, 1981) и высоких (Guo, Green, 1989; Horn et al., 1994; Prowatke, Klemme, 2006) концентраций. Наблюдаемые отклонения от закона Генри при низких концентрациях во многих случаях, вероятно, связаны с аналитическими ошибками (Beattie, 1993). В нашей выборке отклонения от закона Генри отсутствовали для всех некогерентных элементов. В качестве примера рис. 5 показывает независимость D_{Er} от концентрации C_{Er} в расплаве в интервале от <1 до >1000 ppm. Поэтому, в дальнейшем мы считаем, что для рассматриваемых элементов закон Генри соблюдается.

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОТ УСЛОВИЙ И СОСТАВА

Распределение элемента i между оливином и расплавом можно представить в виде простой химической реакции

$$i^L = i^{Ol}. \quad (1)$$

При этом вопрос о механизме вхождения элемента в структуру оливина мы не рассматриваем. Термодинамическое условие равновесия для реакции (1) можно записать в следующем виде:

$$\Delta G_{T,P}^0 + RT \ln(a_i^{Ol}/a_i^L) = 0, \quad (2)$$

где $\Delta G_{T,P}^0$ — изменение свободной энергии реакции (1), T — температура, P — давление, a_i^{Ol} и a_i^L — активности i в оливине и расплаве, соответственно.

Предполагая независимость энтропийного (ΔS) и объемного (ΔV) эффектов реакции от температуры и давления, свободную энергию реакции можно записать в виде

$$\Delta G_{T,P}^0 = \Delta G_{298.16}^0 - (T - 298)\Delta S + (P - 1)\Delta V. \quad (3)$$

Отношение a_i^{Ol}/a_i^L можно представить в виде отношения массовых концентраций ($C_i^{Ol}/C_i^L = D_i$) с поправками на состав оливина и расплава. В ре-

зультате получаем следующее выражение для аппроксимации коэффициента распределения:

$$\ln D = A(1/T) + B + C(P/T) + \phi_1(Y^{Ol}) + \phi_2(Y^L), \quad (4)$$

где ϕ_1 и ϕ_2 – функции параметров состава оливина (Y^{Ol}) и расплава (Y^L). В качестве характеристики состава оливина использовалось мольное отношение $Mg\# = MgO/(MgO + FeO)$, а для расплава – атомные доли петрогенных катионов (X_j). Для Fe использовалось только общее железо в форме FeO. Вид функций ϕ_1 и ϕ_2 не известен. Мы принимали, что вклады разных параметров независимы, и использовали для каждого параметра полином второго порядка.

$$\begin{aligned} \phi_1 &= a_1 + bMg\# + cMg\#^2 \\ \text{и } \phi_2 &= a_2 + \sum d_j X_j + \sum e_j X_j^2. \end{aligned} \quad (5)$$

Использование в качестве характеристик состава расплава других параметров (напр., NBO/T или $Al/(Na + K)$) не приводит к заметному улучшению моделей.

Для наглядности уравнение (3) было преобразовано к выражению, включающему среднее значение \bar{D} и поправки на отклонение от средних значений T , P и параметров составов, $\Delta M = M - \bar{M}$, где \bar{M} – среднее (медианное) значение параметра M .

$$\begin{aligned} \ln D &= \ln(\bar{D}) + g\Delta(1000/T) + h\Delta(P/T) + \\ &+ k\Delta(Mg\#) + m\Delta(Mg\#^2) + \sum r_i \Delta(X_i) + \sum q_i \Delta(X_i^2). \end{aligned} \quad (6)$$

Отметим, что средние значения P , T и параметров состава различные для разных элементов.

Значения неизвестных коэффициентов уравнения (6) оценивались методом наименьших квадратов. При этом в итоговой модели большая часть коэффициентов уравнения обнулялась, поскольку имеющиеся данные не выявляют значимые зависимости D от параметров состава. Отбор значимых параметров осуществлялся методом пошаговой регрессии, начиная с наиболее сложной модели. Учитывая большую неопределенность исходных данных и возможность систематических ошибок, в модели оставляли только коэффициенты значимые на уровне не менее 99% (стандартное отклонение не более 1/3 от значения соответствующего параметра). На этом этапе проводилась наиболее значительная отбраковка анализов. Отбрасывались опыты со значениями D , отклоняющимися более чем на 3σ от модели. После этого модель снова пересчитывалась. Окончательные результаты представлены в электронном приложении (табл. S2).

Для некоторых элементов принимались постоянные значения D , поскольку значимых корреляций с другими параметрами не было обнаружено. Для большинства элементов зависимости

D от температуры и давления не являются значимыми. Из параметров состава расплава, наиболее существенное влияние на D оказывает X_{Ca} . Значительное влияние этого параметра отмечалось и другими исследователями (Di Stefano et al., 2019). Для некоторых элементов значимо также влияние Na, Si и др. Теоретически показано, что коэффициент распределения Ni между оливином и расплавом должен зависеть от основности расплава (Френкель и др., 1988; Beattie et al., 1991). Нелинейная зависимость от содержания SiO_2 в расплаве подтверждается результатами нашего исследования (табл. S2) и Li, Ripley (2010).

Состав оливина ($Mg\#$) в большинстве случаев не оказывает заметного влияния на D . Следует иметь в виду, что некоторые зависимости могут быть кажущимися. Так, возможно, что влияние X_{Ca} на самом деле связано с эффектом кальциево-оливина. Корреляции значений D с содержанием Ca в оливине действительно существуют для некоторых элементов, но они значительно слабее, чем корреляции с содержанием Ca в расплаве. Это может быть результатом того, что содержания Ca в расплаве определяются на электронном зонде значительно точнее, чем Ca в оливине. В некоторых случаях, влияние компонентов может быть существенным для экспериментальных выборок, но пренебрежимо малым для практических приложений. Так, для некоторых элементов устанавливается значимая корреляция D с X_{Ti} (Zr, Hf, PЗЭ). Но надо иметь в виду, что в ряде экспериментальных исследований использовались искусственные смеси с очень высоким содержанием TiO_2 (до 30 мас. %). Значимые корреляции, полученные для всего интервала содержаний Ti оказываются несущественными для составов природных магм (<5 мас. % TiO_2).

На последнем этапе средние значения коэффициентов распределения были скорректированы с учетом оценок медианных значений отношений \bar{D}_i/\bar{D}_j . Для этого была минимизирована функция

$$\begin{aligned} &\sum [(D_i - \bar{D}_i) * n_i^{0.5}/IQR_i]^2 + \\ &+ \sum [(\bar{D}_i/\bar{D}_j) * n_{ij}^{0.5}/IQR_{ij}]^2, \end{aligned} \quad (7)$$

где n_i и n_{ij} – количество точек для соответствующих коэффициентов распределения и отношений, IQR – межквартильный размах. Множитель $n^{0.5}/IQR$ важен для приведения вкладов D_i и \bar{D}_i/\bar{D}_j к одному масштабу, поскольку сами значения для разных элементов могут различаться на много порядков. Наибольший вклад в целевую функцию обеспечивают значения с небольшими относительными вариациями и опирающиеся на большое количество опытов.

Таблица 1. Составы модельных расплавов, использованные в качестве примеров для оценки вариаций коэффициентов распределения элементов между оливином и расплавом в природных системах

| Параметр | MORB (White, Klein, 2014) | Коматиит (Green et al., 1975) | OI мелилитит (Keller et al., 2006) |
|--------------------------------|------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| мас. % | | | |
| SiO ₂ | 50 | 46 | 37.7 |
| TiO ₂ | 1.5 | 0.2 | 4.5 |
| Al ₂ O ₃ | 15 | 3.7 | 7.4 |
| FeO | 10.4 | 11.3 | 13.6 |
| MgO | 7.7 | 32.8 | 15.2 |
| CaO | 11.5 | 5.4 | 14.4 |
| Na ₂ O | 2.5 | 0.4 | 3.7 |
| K ₂ O | 0.2 | 0.2 | 2.5 |
| P ₂ O ₅ | 0.16 | 0 | 1 |
| Mg# OI | 0.9 | 0.94 | 0.9 |
| T°С | 1200 | 1600 | 1300 |
| P, бар | 1 | 1 | 1 |
| Атомные доли | | | |
| Si | 0.46 | 0.4 | 0.34 |
| Ti | 0.01 | 0.001 | 0.03 |
| Al | 0.17 | 0.04 | 0.08 |
| Fe | 0.08 | 0.08 | 0.1 |
| Mg | 0.11 | 0.42 | 0.21 |
| Ca | 0.12 | 0.05 | 0.14 |
| Na | 0.05 | 0.007 | 0.06 |
| K | 0.002 | 0.002 | 0.03 |
| P | 0.001 | 0 | 0.008 |

Полученные зависимости и средние значения соответствуют средним составам расплава и средним P – T параметрам, которые для разных элементов существенно различаются. Для сопоставления результатов и оценки значимости полученных зависимостей для практических приложений, значения D были рассчитаны для трех составов расплава (табл. 1): среднего состава базальтов срединно-океанических хребтов (MORB), коматиита, как наиболее магнезиального и горячего природного расплава с низкими концентрациями ряда главных элементов (Al, Ti, Ca, Na, K), и оливинового мелилитита с высокими содержаниями ряда второстепенных компонентов – TiO₂, Na₂O, K₂O, P₂O₅ и умеренными содержаниями MgO и SiO₂. Рассчитанные коэффициенты распределения для этих составов, а также зависимости коэффициентов распределения от состава приведены в табл. 2 и S2. Разница между оцененными коэффициентами распределения для этих трех составов для большинства элементов не превышает одного стандартного отклонения модели. Таким обра-

зом, в очень многих случаях для расчетов поведения элементов при кристаллизации оливина коэффициенты распределения можно считать постоянными. Существенные вариации получены для Na и наиболее когерентных элементов – Ni и Co, коэффициенты распределения которых зависят от температуры.

В дополнительных материалах (табл. S3) приведен также модуль для расчета D для произвольных значений температуры, давления и состава расплава. Следует иметь в виду, что, поскольку полученные зависимости являются эмпирическими, их применение должно быть ограничено экспериментально исследованной областью (табл. S1).

На основании значений D_i для состава MORB все элементы можно условно разбить на три группы (рис. 6). В первую попадают наиболее некогерентные элементы с $D < 0.001$: легкие PЗЭ, U, Th, Ba, W, Ta, Nb, Zr, Hf и др. Отношения этих элементов не меняются даже при очень высоких степенях кристаллизации оливина. Во вторую группу попадают средние PЗЭ, Rb, Y, Mo, Al, Ti, Na и

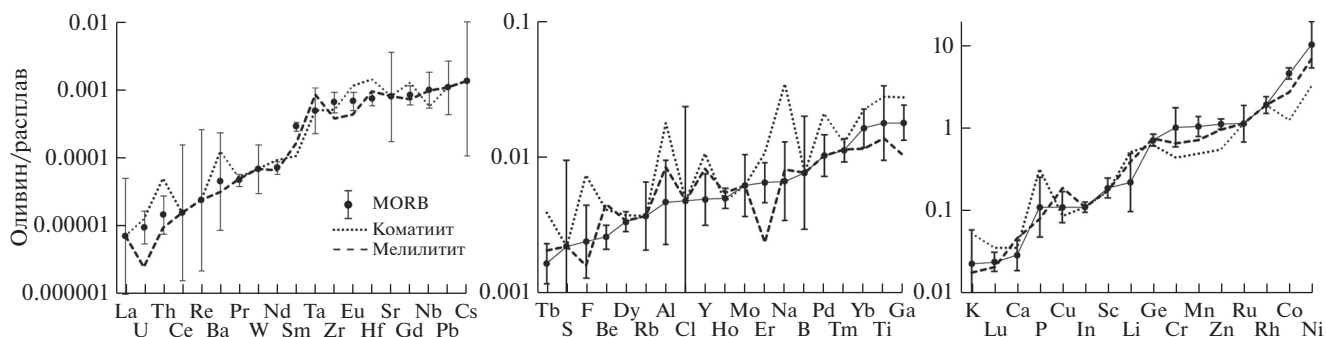


Рис. 6. Коэффициенты распределения элементов между оливином и расплавом для трех составов расплавов, приведенных в табл. 1. Вертикальные линии показывают стандартные отклонения значений D для состава MORB.

Таблица 2. Коэффициенты распределения элементов между оливином и силикатным расплавом для трех модельных расплавов (табл. 1)

| Элемент | n | MORB | +1σ | -1σ | Коматиит | Ol мелилитит | Элемент | n | MORB | +1σ | -1σ | Коматиит | Ol мелилитит |
|---------|------|----------|----------|----------|----------|-----------------|---------|------|--------|--------|--------|----------|-----------------|
| La | 22 | 7.30E-06 | 4.40E-05 | 6.20E-06 | 7.30E-06 | 7.30E-06 | Y | 257 | 0.0049 | 0.0027 | 0.0017 | 0.011 | 0.0082 |
| U | 24 | 9.70E-06 | 7.00E-06 | 4.00E-06 | 1.30E-05 | 2.50E-06 | Ho | 40 | 0.005 | 0.0009 | 0.0008 | 0.0047 | 0.0054 |
| Th | 28 | 1.50E-05 | 1.40E-05 | 7.00E-06 | 5.00E-05 | 9.60E-06 | Mo | 15 | 0.0062 | 0.004 | 0.0025 | 0.0062 | 0.0062 |
| Ce | 13 | 1.60E-05 | 1.40E-04 | 1.40E-05 | 1.60E-05 | 1.60E-05 | Er | 123 | 0.0065 | 0.0026 | 0.0019 | 0.011 | 0.0023 |
| Re | 7 | 2.40E-05 | 2.40E-04 | 2.20E-05 | 2.40E-05 | 2.40E-05 | Na | 1652 | 0.0066 | 0.0063 | 0.0032 | 0.035 | 0.0081 |
| Ba | 30 | 4.60E-05 | 1.90E-04 | 3.70E-05 | 1.30E-04 | 3.20E-05 | B | 13 | 0.0076 | 0.012 | 0.0047 | 0.0076 | 0.0076 |
| Pr | 20 | 4.80E-05 | 1.10E-05 | 8.80E-06 | 5.20E-05 | 5.00E-05 | Pd | 9 | 0.01 | 0.0044 | 0.0031 | 0.021 | 0.01 |
| W | 21 | 7.00E-05 | 8.90E-05 | 4.00E-05 | 7.00E-05 | 7.00E-05 | Tm | 40 | 0.011 | 0.0024 | 0.002 | 0.013 | 0.011 |
| Nd | 27 | 7.30E-05 | 1.80E-05 | 1.40E-05 | 9.50E-05 | 6.70E-05 | Yb | 170 | 0.016 | 0.0062 | 0.0045 | 0.022 | 0.011 |
| Sm | 36 | 0.0003 | 0.000047 | 0.000041 | 0.00011 | 0.00017 | Ti | 3081 | 0.018 | 0.016 | 0.008 | 0.028 | 0.014 |
| Ta | 35 | 0.0005 | 0.00059 | 0.00027 | 0.0005 | 0.00085 | Ga | 51 | 0.018 | 0.0062 | 0.0046 | 0.028 | 0.01 |
| Zr | 230 | 0.00067 | 0.00028 | 0.0002 | 0.0005 | 0.00038 | K | 880 | 0.023 | 0.036 | 0.014 | 0.052 | 0.018 |
| Eu | 44 | 0.00069 | 0.00025 | 0.00018 | 0.0012 | 0.00043 | Lu | 57 | 0.024 | 0.0072 | 0.0055 | 0.035 | 0.021 |
| Hf | 96 | 0.00075 | 0.00019 | 0.00015 | 0.0014 | 0.00095 | Ca | 6377 | 0.029 | 0.015 | 0.01 | 0.035 | 0.046 |
| Sr | 37 | 0.00081 | 0.0029 | 0.0006 | 0.0008 | 0.00081 | P | 701 | 0.11 | 0.14 | 0.06 | 0.32 | 0.08 |
| Gd | 45 | 0.00085 | 0.0003 | 0.0002 | 0.0013 | 0.00073 | Cu | 48 | 0.11 | 0.06 | 0.04 | 0.09 | 0.19 |
| Nb | 62 | 0.001 | 0.0008 | 0.0005 | 0.00057 | 0.00098 | In | 18 | 0.11 | 0.018 | 0.015 | 0.11 | 0.11 |
| Pb | 10 | 0.0011 | 0.0016 | 0.0007 | 0.0011 | 0.0011 | Sc | 412 | 0.19 | 0.06 | 0.045 | 0.17 | 0.17 |
| Cs | 9 | 0.0014 | 0.016 | 0.0013 | 0.0014 | 0.0014 | Li | 92 | 0.22 | 0.27 | 0.12 | 0.51 | 0.39 |
| Tb | 121 | 0.0016 | 0.0007 | 0.0005 | 0.0039 | 0.0021 | Ge | 30 | 0.71 | 0.13 | 0.11 | 0.63 | 0.76 |
| S | 5 | 0.0022 | 0.007 | 0.0017 | 0.0022 | 0.0022 | Cr | 2770 | 1.02 | 0.74 | 0.43 | 0.44 | 0.65 |
| F | 23 | 0.0024 | 0.002 | 0.001 | 0.0073 | 0.0016 | Mn | 4463 | 1.05 | 0.34 | 0.25 | 0.49 | 0.72 |
| Be | 24 | 0.0026 | 0.0006 | 0.0005 | 0.0041 | 0.0045 | Ru | 83 | 1.12 | 0.18 | 0.15 | 0.55 | 0.96 |
| Dy | 33 | 0.0033 | 0.0006 | 0.0005 | 0.0037 | 0.0034 | Zn | 4 | 1.14 | 0.78 | 0.46 | 1.14 | 1.14 |
| Rb | 8 | 0.0037 | 0.0028 | 0.0016 | 0.0037 | 0.0037 | Rh | 7 | 1.9 | 0.51 | 0.4 | 1.9 | 1.9 |
| Al | 4540 | 0.0047 | 0.005 | 0.0024 | 0.018 | 0.0085 | Co | 388 | 4.6 | 0.8 | 0.68 | 1.25 | 2.7 |
| Cl | 18 | 0.0048 | 0.019 | 0.0038 | 0.0048 | 0.0048 | Ni | 1131 | 10.3 | 9.5 | 5 | 3.3 | 7.1 |

Примечания. n – число экспериментальных точек, использованное при расчете заключительной модели.
 1σ – стандартное отклонение, отрицательные и положительные отклонения отличаются, поскольку в уравнении (6) определяется логарифм коэффициента распределения.
 Элементы расположены в порядке возрастания D для состава MORB.

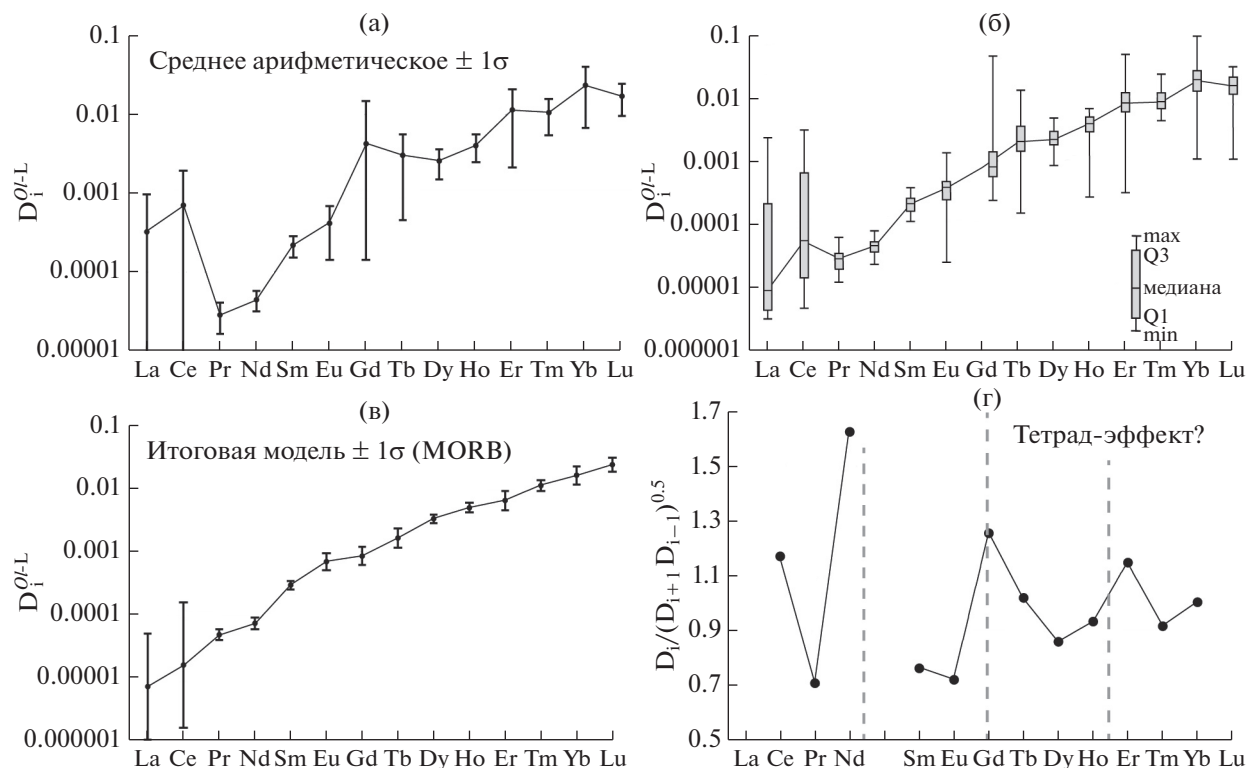


Рис. 7. Коэффициенты распределения РЗЭ между оливином и расплавом, полученные на разных стадиях анализа. (а) Средние арифметические значения и стандартное отклонение для всех значений выборки. (б) Медианы, межквартильный размах, минимальные и максимальные значения для всех значений выборки. (в) Оптимизированные значения коэффициентов распределения для состава MORB (табл. 1) после введения зависимости коэффициентов от состава расплава, отбраковки выбросов и учета постоянства отношений коэффициентов распределения ряда элементов (табл. S1). (г) Отклонение коэффициентов распределения от линейности по отношению к двум соседним элементам. Пунктирные линии разделяют тетрады РЗЭ. Периодичность изменения параметра указывает на возможность проявления тетрад-эффекта (Masuda et al., 1987) в вариациях коэффициентов распределения.

другие, характеризующиеся значениями $0.001 < D < 0.01$. Отношения таких элементов друг с другом, а также с содержаниями элементов первой группы также очень слабо меняются при кристаллизации оливина. Умеренно некогерентные ($0.01 < D < 1$: Lu, Ca, P, Sc, Li, Cr) и когерентные ($D > 1$: Mn, Zn, Co, Ni) элементы могут испытывать значительное фракционирование при кристаллизации оливина.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Распределение РЗЭ между оливином и расплавом

Рассмотрим подробнее результаты, полученные для РЗЭ, для того, чтобы наглядно продемонстрировать особенности нашего подхода.

Существует довольно большое количество измерений РЗЭ в сосуществующих оливине и расплавах, но распределены они неравномерно (табл. S1). Для некоторых элементов (Tb, Er, Yb) имеется более 100 определений, а для легких РЗЭ общее количество точек не превышает 30, что связано с очень низкими содержаниями этих эле-

ментов в оливине. На рис. 7 показаны средние значения D и стандартные отклонения для всей выборки. В целом наблюдается повышение D с увеличением атомной массы, но есть отклонения от этого тренда. В первую очередь это — высокие средние значения D для La и Ce, превышающие значения для Pr. Менее значительное нарушение общего тренда наблюдается для других пар элементов: Gd–Tb, Tb–Dy, Er–Tm, Yb–Lu. Некоторые из этих нарушений (в частности, для La и Ce) связаны, скорее всего, с захватом стекла при анализе оливина. Переход от средних значений и стандартных отклонений к медианам и межквартильным интервалам заметно улучшает ситуацию (рис. 7). В частности, La становится наиболее некогерентным элементом, хотя аномальное положение Ce сохраняется.

Существенное уточнение параметров в итоговой модели (рис. 7) связано с тремя факторами. (1) Учтена зависимость значений D от состава расплава, (2) отброшены данные, явно выпадающие из общей зависимости, и (3) проведена оптимизация с учетом отношений коэффициентов

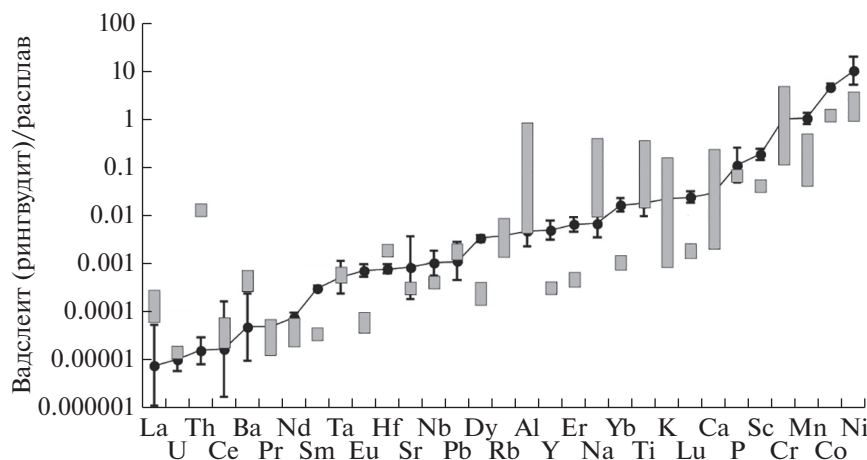


Рис. 8. Сравнение коэффициентов распределения элементов между высокобарными модификациями $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ (в основном по Mibe et al., 2006) (серые прямоугольники показывают интервал значений) с данными для распределения элементов между оливином и расплавом для состава MORB (табл. 1), показанные залитыми кружками (вертикальные линии показывают стандартное отклонение значений).

распределения. Заключительная модель характеризуется очень небольшими стандартными отклонениями для большинства элементов. Значительные ошибки для La и Ce связаны с тем, что для этих элементов не удалось выявить достоверные зависимости D от состава расплава.

Форма спектра на рис. 7в является плавной, но некоторые изломы все же наблюдаются. С учетом неопределенностей модели этими отклонениями можно было бы пренебречь (во всяком случае, на уровне 2σ), но представляется интересным рассмотреть вопрос о возможной связи отклонений с лантаноидным тетрад-эффектом. Этот эффект связан с особенностями заполнения электронных оболочек и проявляется в тонких отличиях распределения РЗЭ в 4-элементных группах: La–Ce–Pr–Nd, Pm–Sm–Eu–Gd, Gd–Tb–Dy–Ho и Er–Tm–Yb–Lu (Masuda et al., 1987). Тетрад-эффект был установлен как в геохимических характеристиках пород и растворов (Vau, 1996; Irber, 1999), так и в эксперименте по распределению РЗЭ между фазами (Kagi et al., 1993; Veksler et al., 2005). Надо отметить, что все эти данные относятся к сравнительно низкотемпературным взаимодействиям минералов с растворами или солевыми расплавами. Возможность обнаружения тетрадного эффекта в разнородном большом массиве данных по распределению элементов между оливином и расплавом при высокой температуре вызывает сомнение. Однако для проверки такого предположения благоприятны высокая воспроизводимость значений $D_{\text{РЗЭ}}$ (рис. 7в) и незначительные вариации отношений D разных РЗЭ (табл. S1).

Для выявления тетрадного эффекта мы использовали отклонение от линейных соотношений по сравнению с двумя соседними элементами: $TE_i = D_i / (D_{i+1}^* D_{i-1})^{0.5}$. Результаты для значе-

ний для расплавов состава MORB приведены на рис. 7г. Полученная картинка представляется любопытной. Значения TE_i меняются в пределах тетрад однотипно, с минимумом вблизи центра тетрады (для 1, 3 и 4 тетрады, вторая тетрада представлена только двумя элементами). Наверное, было бы преждевременно делать вывод о влиянии тетрад эффекта на распределение РЗЭ между оливином и расплавом. В качестве осторожного вывода, можно говорить о том, что экспериментальные данные по распределению РЗЭ между оливином и расплавом не противоречат возможности проявления тетрадного эффекта.

Сравнение с данными для высокобарных модификаций $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$

Эксперименты, использованные для анализа распределения элементов, ограничены давлением ~ 12 ГПа, поскольку при более высоком давлении оливин переходит в высокобарные фазы того же состава – вадслеит и рингвудит (Jacobs et al., 2019). Данные по распределению редких элементов между этими фазами и расплавом скудны. Для большинства редких элементов существуют только единичные определения (Mibe et al., 2006). Сравнение этих данных с результатами для оливина показано на рис. 8. Несмотря на радикальное изменение структуры, коэффициенты распределения не очень значительно отличаются от данных для оливина для большинства элементов. Учитывая ограниченность данных, высокие значения D_{La} и D_{Th} могут быть результатом контаминации. С другой стороны, высокие D_{Al} и D_{Ti} могут быть связаны с особенностями шпинелевой структуры. Интересны сравнительно низкие значения D для редкоземельных элементов. Интерпретация этого наблюдения требует дополни-

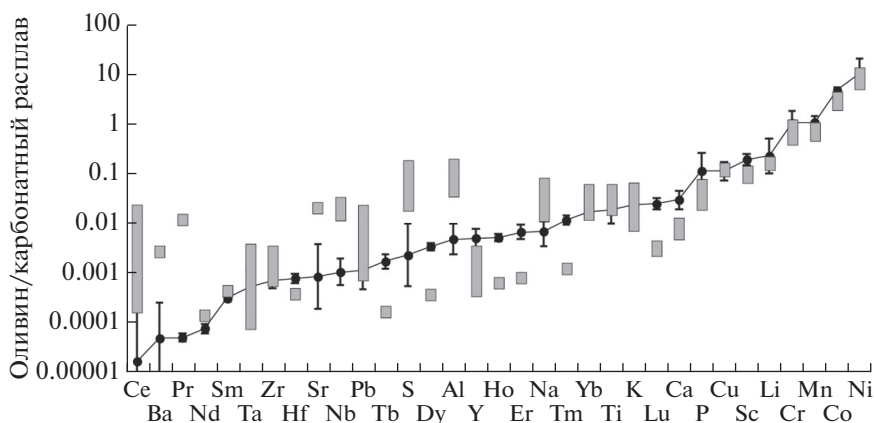


Рис. 9. Сравнение коэффициентов распределения элементов между оливином и карбонатно-силикатным расплавом (Blundy, Dalton, 2000; Girnits et al., 2013; Woodland et al., 2018; и др.) (серые прямоугольники показывают интервал значений) с данными для распределения элементов между оливином и расплавом для состава MORB (табл. 1), показанные залитыми кружками (вертикальные линии показывают стандартное отклонение значений).

тельного экспериментального подтверждения. Если такой эффект действительно существует, он может приводить к образованию обогащенных РЗЭ зон в мантии на границе перехода оливин – вадслеит.

Сравнение с распределением элементов между оливином и карбонатным расплавом

Сравнение полученных значений D с данными по распределению оливин – карбонатный расплав интересно в связи с предполагаемым участием карбонатных расплавов в процессах мантийного метасоматоза (Green, Wallace, 1988; Yaxley et al., 1991; и др.). По мнению многих исследователей, “карбонатный” метасоматоз отличается от “силикатного” вследствие разной растворимости некоторых элементов в силикатных и карбонатно-силикатных расплавах (Rudnick et al., 1993; Dupuy et al., 1992). Данные по распределению элементов между оливином и карбонатным расплавом немногочисленны (Blundy, Dalton, 2000; Girnits et al., 2013; и др.). Это связано с тем, что содержания редких элементов в оливине очень низки, и во многих экспериментальных работах по распределению элементов в карбонат-содержащих перидотитовых системах результаты для оливина не приводятся. Имеющиеся данные показаны на рис. 9 в сравнении с результатами для силикатных расплавов. Большой разброс и иногда завышенные значения наблюдаются для некоторых наиболее некогерентных элементов (Ce, Ba, Pr), но для большинства из максимально некогерентных элементов разница между значениями D в силикатных и карбонатно-силикатных системах не является статистически значимой на уровне вероятности 95%. Низкие значения $D_{\text{РЗЭ}}$ были получены для карбонатных расплавов. Разница с дан-

ными для расплавов MORB составляет около одного порядка. Это свидетельствует об эффективном переносе РЗЭ карбонатными расплавами и подтверждает возможность изменения отношений высоkozарядных элементов к РЗЭ (напр. Ti/Eu) при карбонатном метасоматозе (Rudnick et al., 1993). Для умеренно некогерентных и когерентных элементов значения D для карбонатно-силикатных расплавов практически идентичны значениям для силикатных расплавов. Учитывая малое количество данных для карбонатно-силикатных расплавов, вопрос о специфических метках карбонатного метасоматизма нужно решать с анализом данных для других минералов – в первую очередь, пироксенов и граната.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных по распределению редких элементов между оливином и расплавом планировался, как первая часть обобщения экспериментальных данных по поведению редких элементов при плавлении мантии и кристаллизации мантийных расплавов. Это определило особенности данного сообщения. С одной стороны, приведено подробное описание нашего подхода к отбору и систематизации экспериментальных данных. При этом большое значение придается отношениям коэффициентов распределения, которые определяются значительно надежнее, чем сами коэффициенты распределения. С другой стороны, в статье уделяется сравнительно мало внимания сравнению полученных оценок с другими моделями. Также за рамками исследования остались приложения полученных значений к проблемам магматической петрологии и геохимии. Эти вопросы будут более подробно рассмотрены в последующих публикациях по-

сле оценки коэффициентов распределения между другими мантийными минералами и расплавом.

Автор благодарен А.А. Арискину (МГУ) и Г.С. Николаеву (ГЕОХИ РАН) за внимательный анализ рукописи и полезные замечания и советы.

Работа выполнена в рамках темы Государственного задания ИГЕМ РАН (ФММН-2021-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Френкель М.Я., Ярошевский А.А., Арискин А.А., Бармина Г.С., Коптев-Дворников Е.В., Киреев Б.С. (1988) *Динамика внутрикамерной дифференциации базитовых магм*. М.: Наука. 214 с.
- Allan N.L., Du Z., Lavrentiev M.Y., Blundy J.D., Purton J.A., van Westrenen W. (2003) Atomistic simulation of mineral–melt trace-element partitioning. *Phys. Earth Planet. Int.* **139**, 93–111.
- Bau M. (1996) Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contrib. Mineral. Petrol.* **123**, 323–333.
- Beattie P. (1993) On the occurrence of apparent non-Henry's Law behaviour in experimental partitioning studies. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **57**, 47–55.
- Beattie P. (1994) Systematics and energetics of trace-element partitioning between olivine and silicate melts: implications for the nature of mineral/melt partitioning. *Chem. Geol.* **117**, 57–71.
- Beattie P., Ford C., Russell D. (1991) Partition coefficients for olivine–melt and orthopyroxene–melt systems. *Contrib. Mineral. Petrol.* **109**, 212–224.
- Bedard J.H. (2005) Partitioning coefficients between olivine and silicate melts. *Lithos.* **83**, 394–419.
- Blundy J., Dalton J. (2000) Experimental comparison of trace element partitioning between clinopyroxene and melt in carbonate and silicate systems, and implications for mantle metasomatism. *Contrib. Mineral. Petrol.* **139**, 356–371.
- Blundy J.D., Wood B.J. (1994) Prediction of crystal–melt partition coefficients from elastic moduli. *Nature.* **372**, 452–454.
- Blundy J., Wood B. (2003) Partitioning of trace elements between crystals and melts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **210**, 383–397.
- Borisov A., Pack A., Kropf A., Palme H. (2008) Partitioning of Na between olivine and melt: An experimental study with application to the formation of meteoritic Na₂O-rich chondrule glass and refractory forsterite grains. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **72**, 5558–5573.
- Canil D. (1997) Vanadium partitioning and the oxidation state of Archean komatiite magmas. *Nature.* **389**, 842–845.
- Canil D., Fedortchouk Y. (2001) Olivine–liquid partitioning of vanadium and other trace elements, with applications to modern and ancient picrites. *Can. Mineral.* **39**, 319–330.
- Colson R.O., McKay G.A., Taylor L.A. (1988) Temperature and composition dependencies of trace element partitioning: Olivine/melt and low-Ca pyroxene/melt. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **52**, 539–553.
- Condamine P., Couzinie S., Fabbriozio A., Devidal J.-L., Medard E. (2022) Trace element partitioning during incipient melting of phlogopite–peridotite in the spinel and garnet stability fields. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **327**, 53–78.
- Di Stefano F., Mollo S., Blundy J., Scarlato P., Nazzari M., Bachmann O. (2019) The effect of CaO on the partitioning behavior of REE, Y and Sc between olivine and melt: Implications for basalt–carbonate interaction processes. *Lithos.* **326–327**, 327–340.
- Dupuy C., Liotard J.M., Dostal J. (1992) Zr/Hf fractionation in intraplate basaltic rocks: carbonate metasomatism in the mantle source. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **56**, 2417–2423.
- Girnis A.V., Bulatov V.K., Brey G.P., Gerdes A., Höfer H.E. (2013) Trace element partitioning between mantle minerals and silico–carbonate melts at 6–12 GPa and applications to mantle metasomatism and kimberlite genesis. *Lithos.* **160–161**, 183–200.
- Green D.H., Wallace M.E. (1988) Mantle metasomatism by ephemeral carbonatite melts, *Nature.* **336**, 459–462.
- Green T.H. (1994) Experimental studies of trace-element partitioning applicable to igneous petrogenesis—Sedona 16 years later. *Chem. Geol.* **117**, 1–36.
- Guo J., Green T.H. (1989) Barium partitioning between alkali feldspar and silicate liquid at high temperature and pressure. *Contrib. Mineral. Petrol.* **102**, 328–335.
- Hanson B., Jones J.H. (1998) The systematics of Cr³⁺ and Cr²⁺ partitioning between olivine and liquid in the presence of spinel. *Am. Mineral.* **83**, 669–684.
- Harrison W.J. (1981) Partition coefficients for REE between garnets and liquids: implications of non-Henry's law behaviour for models of basalt origin and evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **45**, 1529–1544.
- Harrison W.J., Wood B.J. (1980) An Experimental investigation of the partitioning of REE between garnet and liquid with reference to the role of defect equilibria. *Contrib. Mineral. Petrol.* **72**, 145–155.
- Horn I., Foley S.F., Jackson S.E., Jenner G.A. (1994) Experimentally determined partitioning of high field strength and selected transition elements between spinel and basaltic melt. *Chem. Geol.* **117**, 193–218.
- Irber W. (1999) The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **63**, 489–508.
- Irving A.J. (1978) A review of experimental studies of crystal/liquid trace element partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **42**, 743–770.
- Jacobs M.H.G., Schmid-Fetzer R., van den Berg A.P. (2019) Thermophysical properties and phase diagrams in the system MgO–SiO₂–FeO at upper mantle and transition zone conditions derived from a multiple-Einstein method. *Phys. Chem. Minerals.* **46**, 513–534.
- Jones J.H. (1984) Temperature- and pressure-independent correlations of olivine–liquid partition coefficients and their application to trace element partitioning. *Contrib. Mineral. Petrol.* **88**, 126–132.
- Kagi H., Dohmoto Y., Takano S., Masuda A. (1993) Tetrad effect in lanthanide partitioning between calcium sulfate crystal and its saturated solution. *Chem. Geol.* **107**, 71–82.
- Le Bas, M.J., Le Maitre, R.N., Streckeisen, A. and Zanettin, B. (1986) *A Chemical Classification of Volcanic Rock Based on Total Silica Diagram*. *Journal of Petrology*, **27**, 745–750.

- Le Bas, M.J., Le Maitre, R.N., Streckeisen, A. and Zanettin, B. (1986) A Chemical Classification of Volcanic Rock Based on Total Silica Diagram. *Journal of Petrology*, **27**, 745-750.
- Le Bas M.J., Le Maitre R.N., Streckeisen A., Zanettin B. (1986) A Chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *J. Petrol.* **27**, 745-750.
- Li C., Ripley E.M. (2010) The relative effects of composition and temperature on olivine-liquid Ni partitioning: Statistical deconvolution and implications for petrologic modeling. *Chem. Geol.* **275**, 99-104.
- Mallmann G., O'Neill H.St.C. (2013) Calibration of an empirical thermometer and oxybarometer based on the partitioning of Sc, Y and V between olivine and silicate melt. *J. Petrol.* **54**, 933-949.
- Masuda A., Kawakami O., Dohmoto Y., Takenaka T. (1987) Lanthanide tetrad effects in nature: Two mutually opposite types W and M. *Geochem. J.* **21**, 119-124.
- Mibe K., Orihashi Y., Nakai S., Fujii T. (2006) Element partitioning between transition-zone minerals and ultramafic melt under hydrous conditions. *Geophys. Res. Lett.* **33**, L16307.
<https://doi.org/10.1029/2006GL026999>
- Navrotsky A. (1978) Thermodynamics of element partitioning: (1) Systematics of transition metals in crystalline and molten silicates and (2) defect chemistry and "the Henry's law problem". *Geochim. Cosmochim. Acta.* **42**, 887-902.
- Nielsen, R.L. (1988) A model for the simulation of combined major and trace element liquid lines of descent. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **52**, 27-38.
- Nielsen R.L. (1992) BIGD.FOR: A Fortran program to calculate trace-element partition coefficients for natural mafic and intermediate composition magmas. *Comput. Geosci.* **18**, 773-788.
- Prowatke S., Klemme S. (2006) Rare earth element partitioning between titanite and silicate melts: Henry's law revisited. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **70**, 4997-5012.
- Roeder P.L., Emslie R.F. (1970) Olivine-liquid equilibrium. *Contrib. Mineral. Petrol.* **29**, 275-289.
- Rudnick R.L., McDonough W.F., Chappell B.W. (1993) Carbonatite metasomatism in the northern Tanzanian mantle: petrographic and geochemical characteristics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **114**, 463-475.
- Veksler I.V., Dorfman A.M., Kamenetsky M., Dulski P., Dingwell D.B. (2005) Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **69**, 2847-2860.
- 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.
- Woodland A.B., Bulatov V.K., Brey G.P., Girnits A.V., Höfer H.E., Gerdes A. (2018) Subduction factory in an ampoule: Experiments on sediment-peridotite interaction under temperature gradient conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **223**, 319-349.
- Yaxley G.M., Crawford A.J., Green D.H. (1991) Evidence for carbonatite metasomatism in spinel peridotite xenoliths from western Victoria, Australia. *Earth Planet. Sci. Lett.* **107**, 305-317.