

УДК 550.4.02

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ МИНЕРАЛАМИ И РАСПЛАВОМ: ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ ОЛИВИНА, ПИРОКСЕНОВ И ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

© 2024 г. А. В. Гирнис

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

e-mail: girnis@igem.ru

Поступила в редакцию 14.08.2023 г.

После доработки 02.11.2023 г.

Принята к публикации 15.11.2023 г.

Проведен анализ экспериментальных данных по распределению микроэлементов между минералами (оливином, ортопироксеном, клинопироксеном и полевыми шпатами) и силикатными расплавами. Используемые данные охватывают широкий интервал условий (от 1 атм до 10 ГПа и ~1000–2000 °С), а также составов расплавов (от ультраосновных до ультракислых) и минералов. Зависимости логарифмов коэффициентов распределения ($\ln D_i$) от условий и составов аппроксимированы линейными функциями от $1/T$, P/T (P – давление и T – абсолютная температура) и параметров состава минералов и расплава. Установлено также, что отношения D_i/D_j для большого количества пар элементов не зависят от экспериментальных параметров и варьируют в узких пределах. Параметры зависимостей D_i от условий и составов оценены минимизацией квадратичных отклонений модельных значений D_i и D_i/D_j от экспериментальных. Полученные зависимости позволяют рассчитывать D_i для большого количества элементов с точностью примерно до множителя 1.2–2.0. Используя полученные оценки, в качестве примера рассматривается модель образования мафических расплавов базальтов срединно-океанических хребтов при плавлении перидотитового источника и кристаллизации первичных магм в коровых условиях.

Ключевые слова: база экспериментальных данных, коэффициенты распределения, силикатный расплав, перидотит, базальт срединно-океанических хребтов

DOI: 10.31857/S0016752524030012, **EDN:** KKVPZI

ВВЕДЕНИЕ

Одно из главных условий для использования редких элементов в качестве индикаторов процессов образования и эволюции магм – наличие надежных данных по распределению элементов между минералами и расплавом. Поэтому уже более 50 лет исследование межфазового распределения элементов является одним из важнейших направлений экспериментальной петрологии. За эти годы накоплен огромный фактический материал, охватывающий широкие области условий и составов фаз (см. обзоры Irving, 1978; Green, 1994; Wood, Blundy, 2014; Jones, 2016). Большое количество информации предоставляет популярная база данных GERM (Geochemical Earth Reference Model; <https://earthref.org/GERM>). Более полные компиляции экспериментальных данных по распределению элементов между расплавом и гранатом, амфиболом и клинопироксеном доступны в библиотеке EarthChem (<https://earthchem.org/>) (Nielsen, Ustunisik, 2022a, 2022b, 2022c). Несмотря на обилие эксперимен-

тальных работ, даже для наиболее распространенных минералов и традиционных индикаторных элементов существуют малоизученные области условий и составов. Поэтому сохраняется потребность в построении теоретических и эмпирических зависимостей коэффициентов распределения от условий и состава фаз. Обобщение накопленных данных позволяет также оценить достоверность результатов исследований и выявить систематические отклонения. Не удивительно, что новые модели продолжают появляться в литературе (Navrotsky, 1978; Nielsen, 1988; Colson et al., 1988; Allan et al., 2003; Bedard, 2005, 2006, 2023; и др.).

В недавней работе (Cung et al., 2023) рассмотрены разнообразие аспекты обработки и аппроксимации экспериментальных коэффициентов распределения редких элементов в системах гранат–расплав, клинопироксен–расплав/амфибол–расплав. Большое внимание авторы уделяли зависимости коэффициентов распределения от состава фаз и согласованию данных для разных элементов. Данное

исследование во многом перекликается с работой (Cung et al., 2023), но, помимо иного набора фаз, особое внимание уделено использованию отношений коэффициентов распределения разнообразных элементов. Последнее обстоятельство было рассмотрено в предыдущей работе, посвященной распределению элементов между оливином и расплавом (Гирнис, 2023). В данной статье применялся более строгий подход к обработке массива данных, была обновлена модель для оливина и получены зависимости для пироксенов и полевых шпатов. В качестве примера приложения результатов рассматривается обобщенная геохимическая модель образования и эволюции базальтовых магм срединно-океанических хребтов.

ПРИНЦИПЫ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ

Анализ экспериментальных данных по распределению элементов между минералами и расплавами выявил следующие закономерности. (1) Коэффициенты распределения элементов ($^{Min-L}D_i = C_i(\text{минерал})/C_i(\text{расплав})$ в мас. %), как когерентных ($D_i > 1$), так и некогерентных ($D_i < 1$) варьируют в широких пределах. (2) Существуют значимые корреляции D_i с термодинамическими условиями и параметрами состава минералов и расплава. (3) С большой вероятностью часть вариаций D_i связана с методическими и аналитическими проблемами. (4) Отношения значений D_i/D_j для многих пар элементов характеризуются удивительным постоянством и не зависят от условий и составов фаз. Постоянство отношений D_i элементов одинаковой валентности (например, P3Э) не удивительно (напр., Philpotts, 1978) и может быть выведено из анализа диаграмм зависимости коэффициентов распределения от ионного радиуса (диаграммы Онумы; Onuma et al., 1968). Но сходные соотношения наблюдаются и для некоторых пар элементов разной валентности.

Эти закономерности иллюстрируются на примере распределения Hf и Ho между ортопироксеном и расплавом. На рис. 1а хорошо видно, что $^{Opx-L}D_{Ho}$ и $^{Opx-L}D_{Hf}$ варьируют более чем на порядок, причем существует отчетливая зависимость обоих коэффициентов от содержания Al в ортопироксене. Рисунок 1б показывает прямую корреляцию $^{Opx-L}D_{Hf}$ и $^{Opx-L}D_{Ho}$, причем отношение D_{Hf}/D_{Ho} не зависит от экспериментальных параметров.

Применялся следующий подход к обработке экспериментальных данных. (1) Исходный массив включал все эксперименты. На первом этапе отбрасывались только наиболее явные ошибочные данные (главным образом, очень высокие значения D_i для сильно некогерентных элементов). (2) Эмпирические зависимости D_i от температуры, давления и параметров состава строились отдель-

но для каждого элемента. На этом этапе выявлялась основная часть выбросов, характеризующихся большими отклонениями от модели (обычно, не менее 3σ), но ординарными (близкими к средним) условиями и макрокомпонентными составами фаз. (3) Используя корреляционный анализ и бинарные диаграммы, выбирались пары элементов с практически постоянными отношениями коэффициентов распределения. На парных D_i-D_j диаграммах выбросы, связанные с аналитическими и экспериментальными ошибками видны наиболее отчетливо (рис. 1б). Такие эксперименты исключались в том случае, если по остальным параметрам они не выходили за рамки основного массива точек. (4) Окончательная модель строилась на основании минимизации отклонения модельных значений D_i от наблюдаемых и модельных значений отношений D_i/D_j от постоянного (среднего) значения.

Ниже процедура разбирается более детально.

БАЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ MELT

Имеющаяся экспериментальная информация по распределению элементов собрана в базе данных MELT (Гирнис, 2023), которая в настоящее время включает более 45000 экспериментов из ~2100 публикаций. Для данного исследования использовались анализы элементов-примесей в минералах и расплавах из более 1000 публикаций 1960–2020-х гг. (электронное приложение, табл. А1). Для унификации данных использовались следующие упрощения и допущения. (1) Рассматривались только элементы, входящие в состав минерала в следовых количествах (<1 мас. %). (2) Предварительный анализ показал, что влиянием летучих компонентов (H_2O и CO_2 в первую очередь) можно пренебречь (Гирнис, 2023). Влияние летучих компонентов при умеренных концентрациях (<5 мас. %) невелико. Кроме того, существуют проблемы с количественным описанием влияния летучих компонентов. В большинстве случаев концентрации летучих в расплавах не определялись или оценивались из дефицита суммы анализов стекол. Поэтому количественная оценка влияния CO_2 и H_2O является задачей будущих исследований. В данной работе все анализы расплавов приводили к суммам 100 мас. % следующих основных компонентов: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO (общее), MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , Cr_2O_3 и P_2O_5 . (3) Как и в предыдущей статье (Гирнис, 2023), влияние окислительно-восстановительного режима не рассматривалось. Для большинства элементов отсутствуют значимые корреляции D_i с летучестью кислорода (f_{O_2}), за исключением распределения V. Это касается даже таких элементов переменной валентности, как Cu, Mo или Eu. Нет сомнения, что f_{O_2} влияет на D_{Eu} (Drake, 1975

и др.), но в используемом массиве данных эта зависимость маскируется влиянием других параметров и аналитическими ошибками. В данном исследовании V не рассматривался. Кроме того, все железо в расплаве и минералах рассчитывалось в виде FeO . (4) Давление ограничивалось значениями $P \leq 10$ ГПа, чтобы исключить возможные эффекты, связанные со структурными переходами в оливине и пироксене. (5) Принималось, что значения D_i не зависят от содержания элемента в фазах (выполняется закон Генри).

В рамках этих допущений были сформированы массивы данных, включающие полные составы фаз и термодинамические параметры. Включались составы фаз, определенные любым методом. Для некоторых элементов основное количество данных получено на электронном зонде (например, Ti , Mn , K , P), в то время как для большинства редких элементов основным методом является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором (LA ICP MS). Во многих исследованиях приводится точность анализов, но эта информация не использовалась. В качестве основного критерия достоверности информации принималась согласованность с данными других опытов.

Описание исходных массивов данных, включая список использованных источников, приведено в электронном приложении (табл. A1). В таблице приводятся статистические характеристики значений D_i , а также некоторых отношений, которые в пределах точности анализа можно считать постоянными. Кроме того, для каждого элемента приведены интервалы экспериментальных условий и содержаний главных компонентов в расплаве. Для большинства элементов и фаз интервал составов расплавов чрезвычайно велик и охватывает все разнообразие природных магм (рис. 2).

Давление в экспериментах варьирует от 1 атм до 10 ГПа, а интервал температур для многих элементов превышает 1000 °C (рис. 2). Но надо иметь в виду, что в этих рамках эксперименты распределены крайне неравномерно. *Cung et al.* (2023) обратили внимание на то, что средние составы экспериментальных расплавов для разных элементов могут существенно различаться; это необходимо учитывать при использовании средних значений D_i для геохимических приложений. Отметим также, что присутствие экстремальных составов расплавов (например, $SiO_2 < 30$ мас. %, Al_2O_3 до 38 мас. %, FeO , MgO и CaO 30 мас. % и даже больше) связано с наличием экспериментов в модельных системах, не имеющих близких аналогов среди природных составов. Для использования этой информации оптимальный подход заключается в построении моделей зависимости D_i от составов фаз и термодинамических условий (*Cung et al.*, 2023).

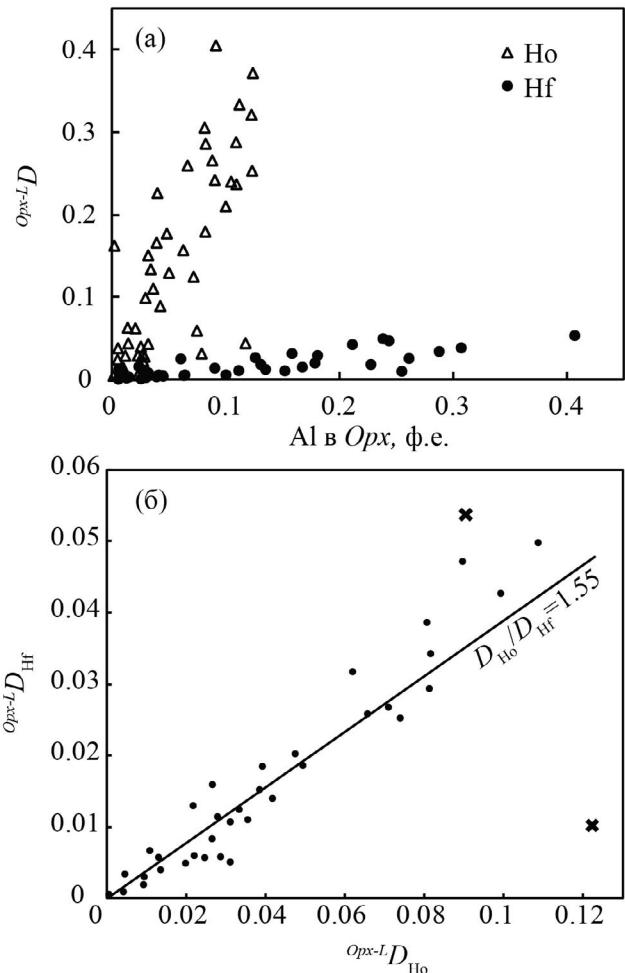


Рис. 1. Корреляция коэффициентов распределения элементов разной валентности на примере распределения Ho и Hf между ортопироксеном и расплавом. Диаграммы показывают экспериментальные данные для разных температур, давлений и составов фаз (табл. A1, электронное приложение). (а) Корреляция $Opx-L D_{Hf}$ и $Opx-L D_{Ho}$ с содержанием Al в пироксене. (б) Прямая корреляция значений $Opx-L D_{Hf}$ и $Opx-L D_{Ho}$ с наклоном ~ 1.55 . Два эксперимента, отмеченные крестиками, выбиваются из общей зависимости, хотя по обоим элементам не выходят за пределы интервалов значений, полученных в других опытах. Такие точки отбрасывались при обработке массивов данных, если в отношении остальных параметров они не выходили за пределы экспериментально изученной области.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для описания зависимости коэффициентов распределения от термодинамических параметров и составов фаз предложены различные эмпирические и полуэмпирические уравнения (*Bedard*, 2005, 2006; *Cung et al.*, 2023 и др.). В настоящее время не существует общепринятой обоснованной модели. Весьма перспективной представляется теория де-

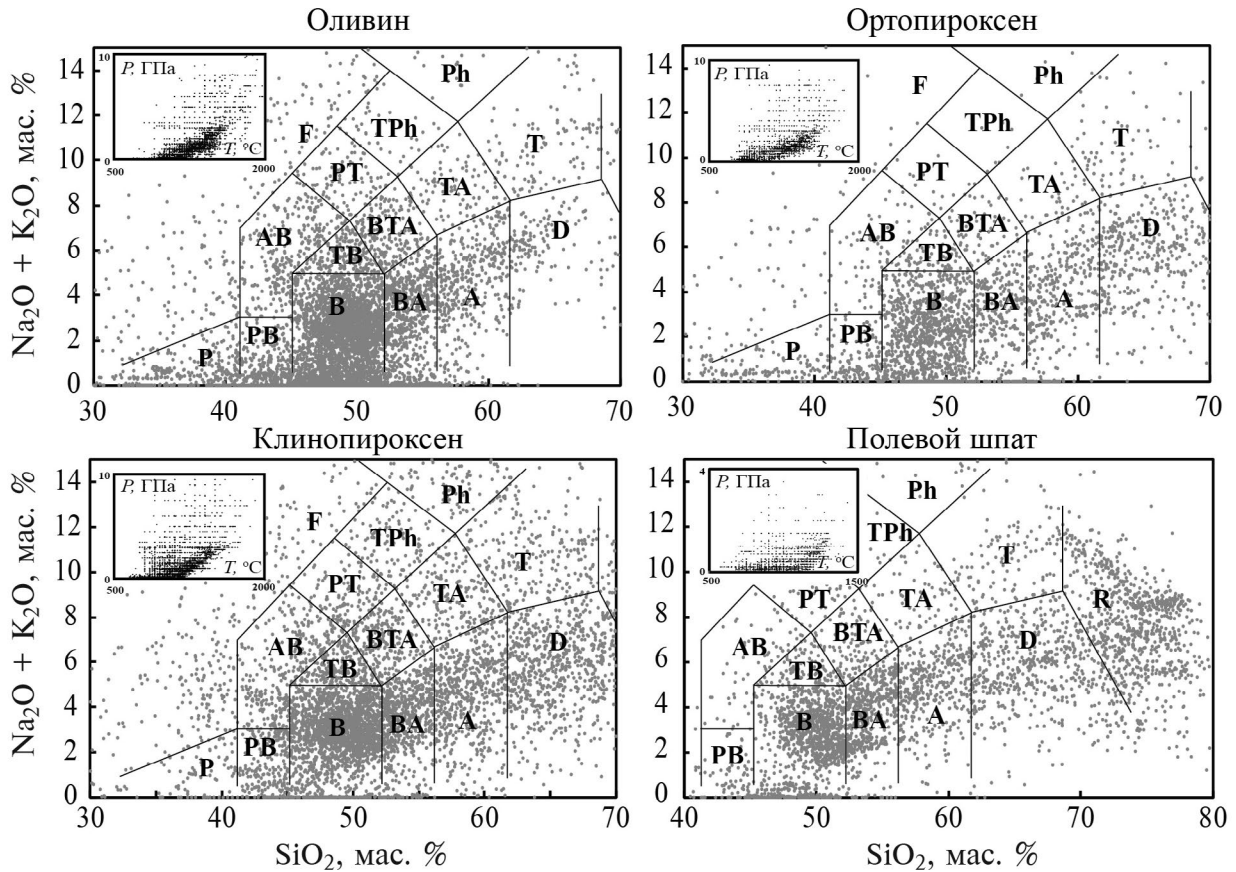


Рис. 2. Составы экспериментальных расплавов на классификационной диаграмме $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ и $P-T$ параметры экспериментов (на врезках), использованных при анализе коэффициентов распределения элементов между минералами и расплавом. Линиями показаны границы полей магматических пород (Le Bas et al., 1986): P – пикриты, PB – пикробазальты, B – базальты, BA – андезитобазальты, A – андезиты, D – дациты, R – риолиты, AB – щелочные базальты, TB – трахибазальты, BTA – трахиандезитобазальты, TA – трахиандезиты, T – трахиты, F – фойдиты, PhT – фонотефриты, TPh – тетрофонолиты, Ph – фонолиты.

формации кристаллической решетки (Nagasawa, 1966; Blundy, Wood, 1994; и др.), которая очень хорошо описывает зависимость D_i от размера иона для однотипных элементов (одной валентности и расположенных в эквивалентных позициях). Но этот подход предполагает отсутствие явной зависимости от состава расплава. В то же время, распределение редких элементов между несмешивающимися силикатными расплавами (Watson, 1976; Veksler et al., 2006) свидетельствует о том, что такая зависимость существует. Необходимость учета влияния состава расплава на коэффициенты распределения редких элементов подчеркивалась в ряде экспериментальных работ (Miller et al., 2006; Schoneveld, O'Neill, 2019).

В данной статье не ставилась задача вывести «наилучшее» уравнение, а использовалась простая линейная зависимость:

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

где $\phi_1(Y^{Min})$ и $\phi_2(Y^L)$ – функции параметров состава минерала и расплава, соответственно. В качестве параметров состава расплава использовались атомные доли главных компонентов, т.е. отношения количества грамм-атомов элемента к сумме ($\text{Si} + \text{Ti} + \text{Al} + \text{Fe} + \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca} + \text{Na} + \text{K} + \text{Cr} + \text{P}$). Влияние второстепенных элементов (Ti, Mn, Cr, P) на D_i не значительно (особенно в интервале природных составов) и игнорировалось. Для описания влияния щелочей использовался параметр $(\text{Na} + \text{K})/\text{Al}$. Составы минералов задавались следующими параметрами: оливин: $\text{Mg}\# = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$; ортопироксен: Al и Ca в формульных единицах при расчете на 6 атомов O и $\text{Mg}\#$; клинопироксен: Al, Na и Ca в формульных единицах и $\text{Mg}\#$; полевой шпат: $X_{\text{Na}} = \text{Na}/(\text{Na} + \text{K} + \text{Ca})$ и $X_{\text{K}} = \text{K}/(\text{Na} + \text{K} + \text{Ca})$.

Значения D_i полевых шпатов достаточно хорошо описываются едиными зависимостями для плагиоклазов и K–Na полевых шпатов с учетом влияния X_{K} .

Вследствие значительных корреляций между параметрами, вычисление всех коэффициентов уравнения (1) не целесообразно. Более того, многие параметры не оказывают значимого влияния на значения D_i . Поэтому для каждого элемента предварительно подбиралась модель с небольшим количеством параметров методом пошаговой регрессии. Помимо определения вида уравнения, предварительная модель использовалась для определения весовых множителей (см. ниже).

Постоянство значений D_i/D_j для большого количества пар элементов можно использовать для согласования параметров модели, рассчитывая одновременно коэффициенты уравнений для всех элементов (или элементов, которые входят в отношения). Процедура расчета состояла из следующих последовательных операций.

(1) После формирования исходной матрицы и отбраковки заведомо неправильных значений, для каждого элемента подбиралась оптимальная модель (уравнение 1), которая включала от 0 до 4–6 параметров состава. Для каждого элемента определялась остаточная дисперсия $\sigma^2(x_i) = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (x_i^{exp} - x_i^m)^2$. (x^{exp} и x^m – экспериментальные и модельные значения $\ln D$ соответствующего элемента, n – количество использованных экспериментов, p – количество параметров в уравнении).

(2) На основании корреляционного анализа выбирались значения D_i/D_j , которые можно считать постоянными. Анализ диаграмм D_i-D_j (рис. 1б) позволял выявить и отбросить “сомнительные” эксперименты. Для отношений элементов рассчитывалась дисперсия отклонения модельного значения $\ln(D_i/D_j)$ от среднего.

(3) Расчет окончательной модели проводился одновременно для всех элементов минимизацией следующей целевой функции:

$$Y = \sum_{p=1}^k \sum_{i=1}^n \left[(\ln D_p)^{exp} - (\ln D_p)^m \right]_i^2 w_p + \sum_{uv} \sum_{q=1}^r \left[\left(\ln \frac{D_u}{D_v} \right)^m - \overline{\left(\ln \frac{D_u}{D_v} \right)} \right]^2 w_{uv}. \quad (2)$$

Суммирование в первом слагаемом производится по всем экспериментам (i меняется от 1 до n , где n – число опытов для данного элемента), а во втором слагаемом суммируются квадраты отклонений расчетного значения логарифмов каждого $\left(\ln \frac{D_u}{D_v} \right)$ из выбранных отношений от среднего значения для всех экспериментов, в которых данное отношение определено (r – количество экспериментов для данного отношения). Надстрочные индексы: exp –

измеренное значение, m – расчетное значение. w_p и w_{uv} – весовые множители, применение которых обусловлено двумя факторами. (1) Необходимость масштабирования, учитывающего большой интервал значений D_i (от $\sim 10^{-5}$ до 10^3) и D_i/D_j . В большой степени эта разница нивелируется при переходе к логарифмическим величинам, но и в этом случае измеренные значения различались более чем на порядок. (2) Использование весов позволяет до некоторой степени учесть разную достоверность используемых данных. Эта задача заслуживает более подробного обсуждения.

Используемые массивы данных характеризуются значительной качественной и количественной неоднородностью. (1) В разных работах используются разные аналитические методы, обладающие разной точностью, во многих случаях неизвестной. (2) Помимо исследований, специально посвященных распределению определенного элемента, во многих случаях значения D_i получены в качестве “побочного продукта”. Достоверность таких данных может быть сомнительной. (3) Количество экспериментов для разных элементов варьирует от единичных измерений до нескольких тысяч (табл. А1). Использование всех имеющихся данных неизбежно приводит к тому, что выборки содержат измерения с низкой точностью и систематическими ошибками. Поэтому остаточная дисперсия не может полностью характеризовать достоверность результатов при одновременной оптимизации данных для разных элементов и отношений. В предыдущей работе (Гирнис, 2023) предполагалось, что количество измерений является благоприятным фактором, и весовой коэффициент был пропорциональным корню из количества опытов. Но такое предположение не вполне оправдано. Очевидно, что в публикациях, содержащих большое количество определений, также могут присутствовать систематические ошибки. В этом случае увеличение вклада исследований с большим количеством измерений может приводить к смещенным оценкам. Более важным представляется не число отдельных измерений, а согласованность результатов, полученных разными авторами и на разных приборах. Для оценки такой согласованности использовалась межгрупповая остаточная дисперсия (σ_g^2) значений D_i и D_i/D_j , которая рассчитывалась, как дисперсия средних отклонений от модельных значений для отдельных работ. Весовые множители рассчитывались для каждого элемента и отношения и включали полную и межгрупповую остаточную дисперсию: $w = 1/(\sigma^2 + \sigma_g^2)$, вычисленную для предварительной модели, основанной на обработке данных отдельно по каждому элементу и отношению. Значения w варьировали в пределах примерно одного порядка.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученные коэффициенты уравнений (1) для всех элементов представлены в электронном приложении (табл. А2). Коэффициенты распределения для базальта показаны на рис. 3. На этой диаграмме элементы отсортированы в порядке возрастания значений $C_{px-L}D_i$. Интервал значений $C_{px-L}D_i$ составляет примерно 3 порядка – от ~ 0.0003 для Ba и Cs до >1 для Zn, Ge, Ni и Sc. Коэффициенты распределения для ортопироксена и оливина возрастают примерно в той же последовательности, но значения, как правило, на один порядок ниже. Для большинства элементов значения $f_{sp-L}D_i$ также ниже $C_{px-L}D_i$, но есть отклонения, связанные с обогащением полевых шпатов щелочными и щелочноземельными элементами (Ba, Cs, Rb, Sr, Be), а также, в меньшей степени, Pb и Ga.

Как показывает табл. А2, наибольший эффект на коэффициенты распределения оказывают следующие параметры состава минералов и расплава: Ca и Al в расплаве для оливина; Al и Ca в ортопироксене; Al, Ca и Na в клинопироксене; K в полевом шпате, а также Al, Fe и Mg в расплаве для полевых шпатов. Зависимость от температуры и давления устанавливается только для 20–30 % элементов. Большинство элементов не чувствительны к замещению $Fe^{2+} \leftrightarrow Mg$ в оливине и пироксене, а также к вариациям щелочности расплавов. Более подробно характер полученных зависимостей здесь не рассматривается, поскольку все они являются чисто эмпирическими. Кроме того, значительные корреляции между измеренными значениями условий экспериментов и параметрами составов приводят к тому, что полученные зависимости мо-

гут быть ложными (наведенными). Так, существует положительная корреляция между содержаниями Ca в оливине и расплаве, особенно при незначительных вариациях температуры и давления. С другой стороны, устанавливается зависимость $ol-L D_i$ от X_{Ca} в расплаве для многих элементов, включая Ba, Nb, P3Э и др. (табл. А2). На самом деле, вполне вероятно, что эта зависимость связана с эффектом кальциевости оливина, который не учитывался при расчетах. Для проверки этого предположения надо провести опыты с разными содержаниями Ca в оливине при постоянных прочих условиях, включая содержание Ca в расплаве. Очевидно, это практически не достижимо. Важно также, что при микрозондовом анализе Ca в расплаве определяется точнее, чем в оливине, поэтому использование в качестве независимого параметра содержания Ca в оливине вместо X_{Ca} в расплаве увеличивает ошибки аппроксимации.

В табл. А2 приводятся стандартные отклонения модельных значений D_i от экспериментальных, характеризующие точность воспроизведения экспериментальных измерений предложенными выражениями. Среднеквадратичные отклонения (1σ для значений $\ln D_i$ почти никогда не превышают 1, а в большинстве случаев попадают в интервал 0.2–0.7. Это означает, что модели аппроксимируют экспериментальные значения D_i с точностью до множителя 1.2–2.0. Учитывая, что для многих элементов значения $D_i \ll 0.01$, ошибка в 2 раза не скажется существенно при геохимическом моделировании.

Анализ диаграмм корреляции экспериментальных и модельных значений D_i выявил интересную

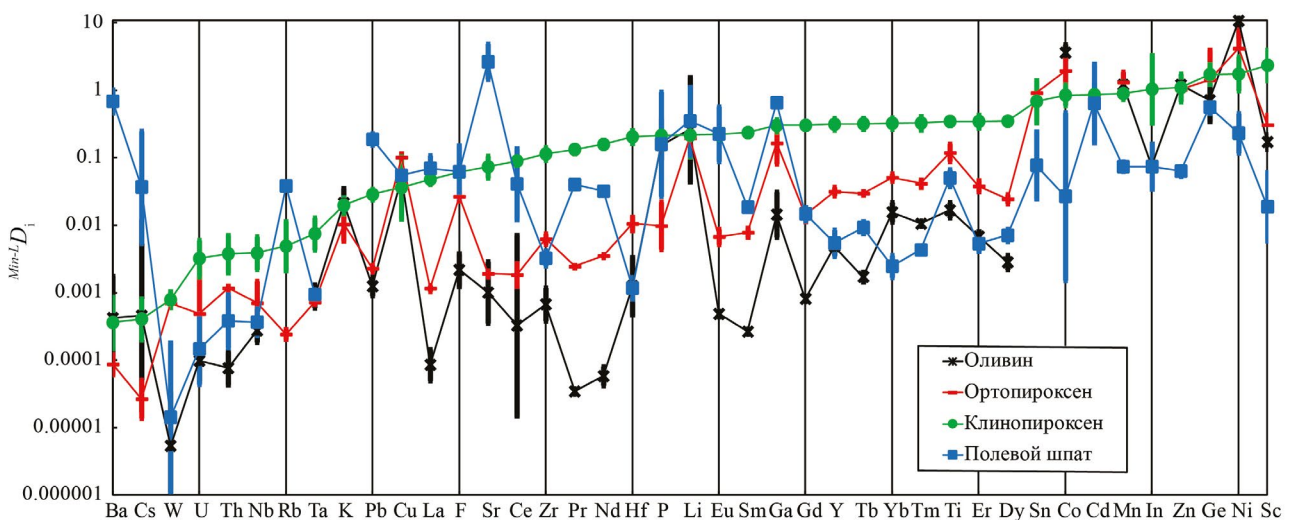


Рис. 3. Рассчитанные коэффициенты распределения элементов для базальта при 1 атм и 1200 °С. Вертикальные отрезки соответствуют одному стандартному отклонению значений $\ln D_i$. Элементы отсортированы в порядке возрастания значений $C_{px-L}D_i$.

особенность (рис. 4). При построении модели для одного элемента методом наименьших квадратов, точки на подобной диаграмме выстраиваются строго вдоль линии 1:1. Расчет по использованной схеме с привлечением данных по отношениям элементов изменяет наклон зависимостей, так, что интервал расчетных значений становится несколько меньше интервала исходных экспериментальных данных. Этот эффект особенно заметен для распределения РЗЭ между оливином и расплавом и ортопироксеном и расплавом (рис. 4б). Подобный эффект отмечали и Sung et al. (2023). Интересно, что сходный результат будет получен при отбрасывании точек с максимальными и минимальными значениями D_i , среди которых весьма вероятно находятся измерения с высокими аналитическими ошибками. Можно предположить, что использованная процедура расчета снижает до некоторой степени влияние аналитических и экспериментальных погрешностей.

Таблица А2 предназначена также для расчета D_i для произвольного давления, температуры и параметров состава расплава и минералов. Для каждого коэффициента модели приводится также стандартное отклонение. Используя эти значения, в табл. А2 рассчитываются также точность оценки D_i для произвольного состава и P – T условий на основании общей формулы стандартного отклонения произвольной функции $F(x_1...x_k)$ при известных стандартных отклонениях аргументов (Bevington, Robinson, 2003):

$$\sigma_F^2 = \sum_{i=1}^k \sigma_{x_i}^2 \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \sigma_{x_i x_j}^2 \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial F}{\partial x_j} \right), \quad (3)$$

где $\sigma_{x_i x_j}$ – ковариация x_i и x_j .

В качестве одного из возможных критериев правильности модельных зависимостей значений D_i от состава расплава логично использовать упоминавшиеся выше экспериментальные данные по распределению элементов между двумя несмешивающимися силикатными расплавами, поскольку оба расплава равновесны с кристаллическими фазами одинакового состава. Результаты таких экспериментов предоставляют уникальную возможность наблюдать “в чистом виде” влияние состава расплава на коэффициенты распределения. Попытка провести сравнение экспериментальных и расчетных данных дала скорее отрицательный результат. К сожалению, данные по распределению редких элементов между двумя силикатными расплавами пока очень ограничены, и составы расплавов далеки от области, в которой получены данные для равновесия расплавов с оливином и пироксенами. Тем не менее, для отдельных элементов наблюдается прямая корреляция между экспериментальными и расчетными значениями. Пример такой корреляции для распределения Hf и Zr показан на рис. 5.

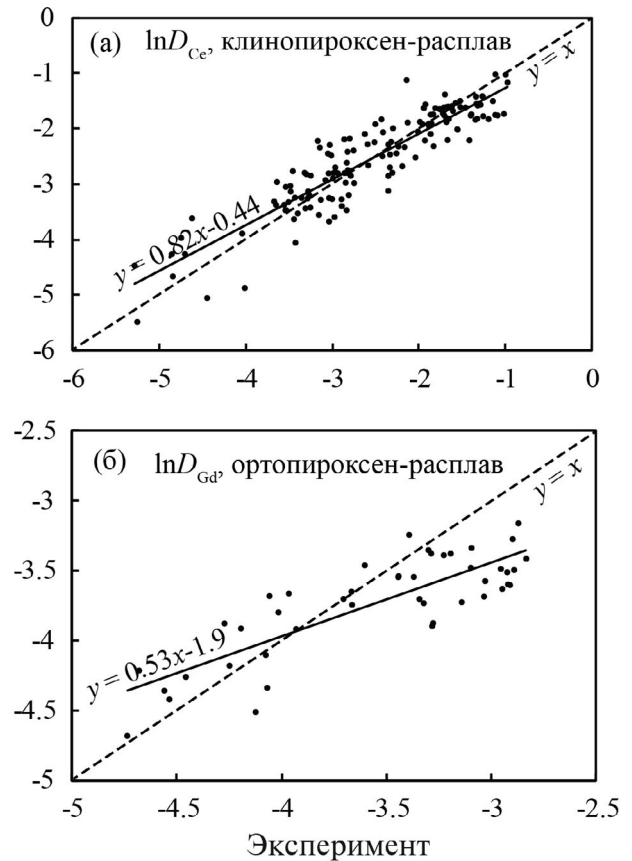


Рис. 4. Корреляция экспериментальных и модельных значений $\ln D_i$ на примере (а) $Cpx-L D_{Cc}$ и (б) $Opx-L D_{Gd}$. Отклонение зависимостей от идеального наклона 1:1 связано с тем, что в моделях минимизируются отклонения не только $\ln D_i$, но и $\ln(D_i/D_j)$. В результате, отклонение для отдельного элемента может быть больше, чем при расчете зависимости для каждого элемента по отдельности, но при этом достигается лучшая согласованность результатов для разных элементов.

Но и в этом случае для некоторых точек не соблюдается соответствие направления фракционирования элементов – экспериментальные значения могут быть >1 , а расчетные <1 . Отметим, что эти точки получены для кислых расплавов с высокими содержаниями F (Yang, van Hinsberg, 2019), что может вносить свой вклад в наблюдаемое противоречие. Но надо признать, что для большинства других элементов надежных данных еще меньше, а соответствие экспериментальных и расчетных величин часто даже хуже. Поэтому, можно считать, что сам по себе рассмотренный критерий интересный и заслуживает внимания, но имеющиеся в настоящее время данные не достаточны для его широкого применения. Оптимальным было бы использование составов двух расплавов в равновесии с соответствующим минералом, но такие эксперименты на сегодняшний день попросту отсутствуют.

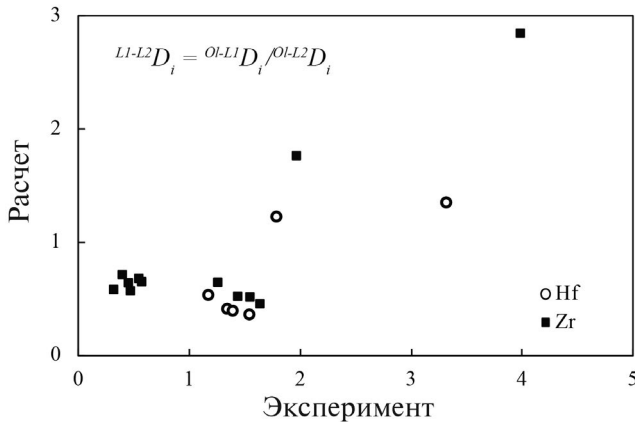


Рис. 5. Один из возможных способов проверки правильности полученных зависимостей D_i от состава расплава — согласованность с экспериментальными данными по распределению элементов между двумя несмешивающимися силикатными расплавами. Диаграмма показывает пример такого сравнения для распределения Zr и Hf (данные Honour et al., 2019; Schmidt et al., 2006; Yang, van Hinsberg, 2019). В целом, наблюдается значимая корреляция между экспериментальными значениями и расчетными, полученными с использованием полученных выражений для $^{0.1-L}D_{Zr}$ и $^{0.1-L}D_{Hf}$, но для некоторых экспериментов измеренные и расчетные значения принципиально различаются.

ПРИЛОЖЕНИЕ: ОЦЕНКА ГЕОХИМИЧЕСКОГО РАЗНООБРАЗИЯ ИСТОЧНИКОВ MORB

Рассмотрим теперь пример приложения полученных зависимостей (табл. А2) к петролого-геохимическим проблемам. Учитывая набор минералов и элементов, в качестве объекта разумно выбрать базальты срединно-океанических хребтов (MORB). Составы расплавов MORB в отношении главных элементов характеризуются умеренными вариациями во всех океанах. Обобщение данных по составам стекол пород и расплавных включений, приведенное Наумовым и др. (2022), показывает, что вариации содержаний редких элементов могут превышать один порядок. Рассмотрим следующий вопрос, в какой степени геохимическое разнообразие MORB может быть следствием вариаций условий выплавления и эволюции магм при постоянном составе источника?

Подчеркнем, что проведенное рассмотрение ни в коей мере не претендует на построение модели образования MORB. Предполагается, что такая модель в общих чертах известна. Поскольку рассматривается весь интервал вариаций содержаний редких элементов в MORB, необходимо учитывать разнообразие условий генерации и эволюции магм. Поэтому задаются широкие рамки возможных ва-

риаций модельных параметров, перекрывающие вероятные интервалы природных значений.

Рассматривается следующая обобщенная модель. Первичные магмы MORB образуются при частичном плавлении ультрамафического источника в мантийных условиях при сохранении в рестите оливина, ортопироксена и клинопироксена. Первичный расплав перемещается в коровый очаг, где происходит частичная кристаллизация и удаление оливина, клинопироксена и плагиоклаза. Образуются в разной степени дифференцированные расплавы, которые доступны для исследования в виде расплавных включений в минералах и закалочных стекол вулканических пород (Наумов и др., 2022).

Для количественных оценок задаются широкие интервалы допустимых значений модельных параметров, которые рассматриваются ниже. В качестве исходных мантийных расплавов использовались составы высокомагнезиальных стекол из базальтов Атлантического океана (компиляция Presnall, Hoover, 1987). Из сводки этих авторов выбирались средние составы с относительно низкими и высокими содержаниями MgO, и предполагалось, что они служат естественными рамками составов реальных магм (табл. 1). Параметры равновесия этих расплавов с реститовой ассоциацией оценены на основании эмпирических зависимостей температуры и давления одновременного насыщения расплава оливином и ортопироксеном от состава расплава (Гирнис, 2003). Степень плавления (массовая доля расплава) варьировала от 0.05 до 0.15, а пропорции твердых фаз в рестите составляли: 0.1–0.3 ортопироксен, 0.05–0.15 клинопироксен и 0.55–0.85 оливин. Эти интервалы в большой степени произвольны и не относятся к какой-либо конкретной ситуации. Существует большое количество оценок степеней плавления и пропорций фаз в природных перидотитах — источниках и реститах MORB. Принятые рамки достаточно широки для того, чтобы перекрыть области значений, основанных на природных наблюдениях.

В качестве дифференцированного расплава принимается средний состав MORB, оцененный в работе Gale et al., 2013 (табл. 1). Составы стекол из базы данных Наумова и др. (2022) могут соответствовать разным степеням дифференциации мантийного расплава, от глубинного первичного расплава, захваченного наиболее ранними зонами минералов, до дифференцированного остаточного расплава, представленного включениями в краевых зонах вкрапленников и минералов основной массы, а также межзерновым стеклом. Поэтому в качестве состава расплава в приповерхностной камере использовалась линейная комбинация первичного и дифференцированного расплавов. Массовые доли минералов, удаленных в ходе дифференци-

Таблица 1. Составы базальтовых расплавов (мас. %), использованные при моделировании образования и эволюции MORB

Компонент	Исходный мантийный расплав*		Дифференцированный расплав**
	Высокое давление	Низкое давление	
SiO ₂	47.14	49.21	50.5
TiO ₂	0.72	0.73	1.7
Al ₂ O ₃	15.80	16.16	14.7
FeO(общ.)	9.00	9.00	10.4
MnO	0.1	0.10	0.2
MgO	13.80	11.11	7.6
CaO	11.40	11.46	11.4
Na ₂ O	1.90	2.09	2.79
K ₂ O	0.02	0.07	0.16
Cr ₂ O ₃	0	0.00	0
P ₂ O ₅	0.10	0.00	0.2
Сумма	99.98	99.93	99.65
P, ГПа***	0.17	0.12	0.001
ToC***	1400	1320	1200

*Средние составы примитивных стекол Срединно-Атлантического хребта (Presnall, Hoover, 1987);

**Средний состав MORB (Gale et al., 2013);

***Давление и температура равновесия исходных мантийных расплавов с оливином и ортопироксеном (Гирнис, 2003).

ции, менялись в следующих пределах: 0.02–0.18 оливин, 0–0.06 клинопироксен и 0.01–0.1 плагиоклаз. Как и ранее, рамки заданы произвольно и достаточно широко, так, чтобы перекрыть вариации соответствующих параметров в природных объектах. Составы минералов выбирались из экспериментов с близкими условиями и составами расплавов. Надо сказать, что составы минералов и расплавов, использовавшиеся в моделировании, необходимы только для оценки коэффициентов распределения элементов и слабо влияют на результаты расчетов.

Возможны разные механизмы отделения расплава от исходного материала и приповерхностной кристаллизации минералов – от равновесных, когда расплав находится все время в равновесии с полной минеральной ассоциацией, до фракционных, когда новообразованный расплав или кристаллизующиеся минералы непрерывно удаляются и накапливаются в изолированном резервуаре. В природных условиях реализуются, скорее всего, промежуточные варианты, поэтому составы расплава рассчитывались, как линейные комбинации значений, полученных для крайних вариантов – равновесного и фракционного.

Содержания редких элементов в источнике изначально считались неизвестными, расчеты проведены для условных безразмерных концентраций

$C_i = 1$, что эквивалентно нормализации составов расплавов к содержаниям в мантийном источнике.

Расчеты проводились методом Монте Карло, при условии случайных и независимых вариаций рассматриваемых параметров в определенных выше пределах. Для каждого испытания определялся состав исходного расплава, как произвольная комбинация высоко- и низко-барных составов (табл. 1), и состав конечного расплава, как смесь первичного и дифференцированного расплавов (табл. 1). Для обоих расплавов рассчитывались коэффициенты распределения элементов и случайным образом задавались пропорции фаз рестита (оливин и два пироксена) и фаз, кристаллизующихся в приповерхностных условиях (оливина, клинопироксена и плагиоклаза). Далее, используя уравнения баланса, рассчитывались концентрации элементов в двух расплавах, полученных при равновесной и фракционной кристаллизации исходного расплава. Окончательный состав получался смещением в случайных пропорциях этих составов. Метод Монте Карло был выбран, учитывая большое количество переменных параметров. В результате ~1000 испытаний выявляются устойчивые интервалы концентраций редких элементов в расплавах, нормализованных к составу источника (рис. 6). Для наиболее некогерентных элементов (W–Ce) нормализованные

содержания в расплаве варьируют от ~8 до 25. Минимальные и максимальные значения постепенно снижаются от Ce до Lu до ~5 и 12, причем интервал также несколько сужается. Для более когерентных элементов (от P до Ni) снижение содержаний становится более заметным (вплоть до 0.03–0.18 для Ni). По содержаниям Ge, Zn и Mn расплавы примерно соответствуют составу источника.

На рис. 6 приведены также содержания элементов, нормированные к содержанию гипотетического идеально некогерентного элемента, Z , для которого значения $^{Min-L}D_Z$ равны 0 для всех минералов. На диаграмме выделяется группа максимально некогерентных элементов (от W до Pb) со значениями $D_i/D_Z \sim 1$, независимо от вариаций параметров модели. Эти элементы практически целиком находятся в расплаве на всех стадиях процесса. Отношения содержаний этих элементов друг к другу в точности равны отношениям в источнике. При увеличении степени когерентности нормализованные содержания постепенно снижаются, и разница между различными вариантами модели также возрастает. Это означает, что даже из однородного источника можно получить расплавы с переменными отношениями элементов, включая такие отношения, как Zr/Hf, Nd/Sm (выше, чем в источнике примерно в 1.2 раза).

Реальный состав источника вычисляется, как частное от деления концентраций в природном со-

ставе расплава MORB на полученные выше нормированные модельные концентрации. При этом, поскольку был определен интервал возможных значений нормированных концентраций, для каждого конкретного состава расплава вычисляется интервал возможных составов источника. В качестве природных составов используются концентрации элементов в расплавных включениях и закалочных стеках пород из работы Наумова и др. (2022). Поскольку среди опубликованных анализов могут присутствовать экзотические составы, образование которых может выходить за рамки модели, а также ошибочные данные, был использован не весь интервал, а только часть, включающая примерно 90 % составов. Составы источников рассчитывались для крайних составов природных расплавов – с минимальным и максимальным содержанием некогерентных элементов. Для каждого из этих составов получен интервал концентраций элементов в источнике, связанный с влиянием вариаций коэффициентов распределения и пропорций твердых фаз в рестите и смеси кристаллизующихся минералов. Рассчитанные составы источников, нормированные теперь уже к примитивной мантии (Palme, O'Neill, 2014), показаны на рис. 7. Интервалы, соответствующие модельным вариациям, рассчитывались для наиболее и наименее обогащенных составов природных стекол. Как видно на рис. 7, интервал составов источников природных составов

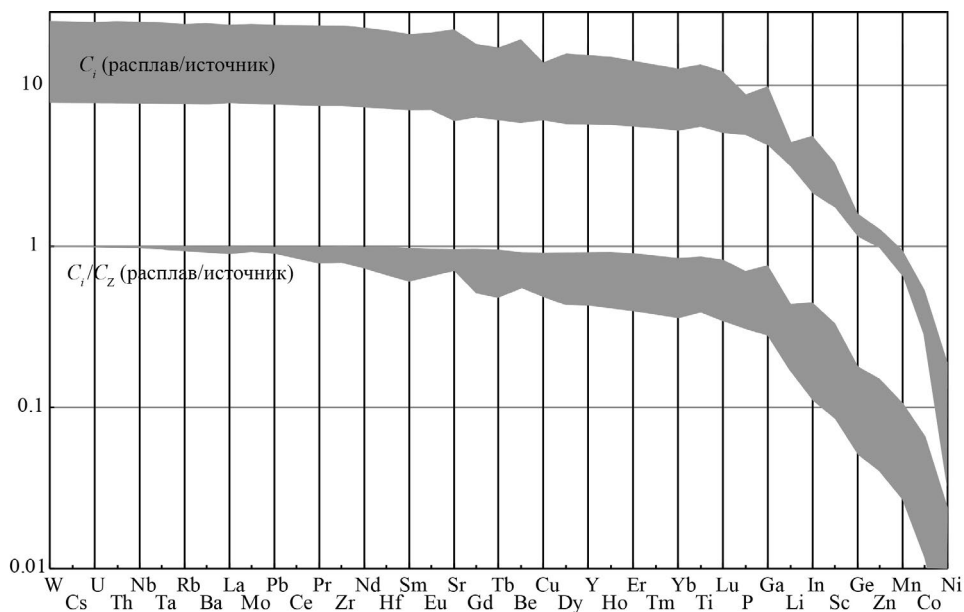


Рис. 6. Вариации содержаний редких элементов в модельных расплавах MORB, нормированные к содержаниям в источнике. Показаны составы расплавов (верхняя область), рассчитанные для широких интервалов условий выплавления в мантии и кристаллизации расплавов в коровых условиях при участии переменных количеств оливина, ортопироксена, клинопироксена и плагиоклаза (см. текст), используя коэффициенты распределения элементов из табл. A2. Нижняя область показывает концентрации, нормированные к содержанию идеально некогерентного элемента Z , для которого коэффициенты распределения для всех минералов приближаются к 0.

значительно больше, чем модельные интервалы, обусловленные вариациями условий выплавления и кристаллизации. Особенно значительно расхождение интервалов составов источников наиболее и наименее обедненных расплавов в области сильно некогерентных элементов. Это означает, что источники магм, различающихся по степени обеднения (таких, как N-MORB и E-MORB), не могли быть идентичными, и вариации параметров выплавления и дифференциации расплавов могут объяснить только часть наблюдаемых вариаций природных магм. Необходимо существование источников, сильно обедненных некогерентными элементами и источников, близких к примитивной мантии. На рис. 7 показан также состав деплетированной мантии по оценке (Salters, Stracke, 2004). Этот состав хорошо согласуется с обедненными составами MORB, но, очевидно, среди источников магм должны присутствовать и более обедненные составы. Отметим, что геохимические и изотопные данные для базальтов и перидотитов предполагают наличие источников более деплетированных, чем обедненная мантия, из которой образуются магмы N-MORB (Michael, Graham, 2015; Warren et al., 2009; Stracke et al., 2019). Что касается менее обедненных составов, то существование резервуара, соответствующего по составу примитивной мантии (рис. 7), не обязательно. Возможно смешение деплетированного источника с обогащенным материалом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключительном разделе обсудим вопрос, с которого, казалось, было бы логично начинать — нужно ли вообще подобное исследование? Вопрос законный. Существуют уже несколько моделей, аппроксимирующих экспериментальные данные для распределения редких элементов между минералами и расплавом. Многие исследователи предпочитают целенаправленный выбор экспериментов с параметрами, близкими к рассматриваемым проблемам. Такой подход достаточно распространен, поскольку в интернете имеются базы данных по распределению элементов (<https://earthref.org/GERM>, <https://earthchem.org/>). Поэтому вероятность того, что предложенные в данной работе уравнения будут широко использоваться геохимическим сообществом, не велика. Но надо иметь в виду следующее. Нет оснований рассчитывать на то, что в ближайшее время появится “окончательная” расчетная модель, хотя бы для наиболее информативных редких элементов. Судя по динамике появления публикаций по распределению элементов, накопление новых экспериментальных данных будет продолжаться в ближайшие годы с увеличивающейся скоростью. В такой ситуации важной проблемой становится разработка универсального подхода к обработке и обобщению данных. Данную работу можно считать промежуточной ступенью

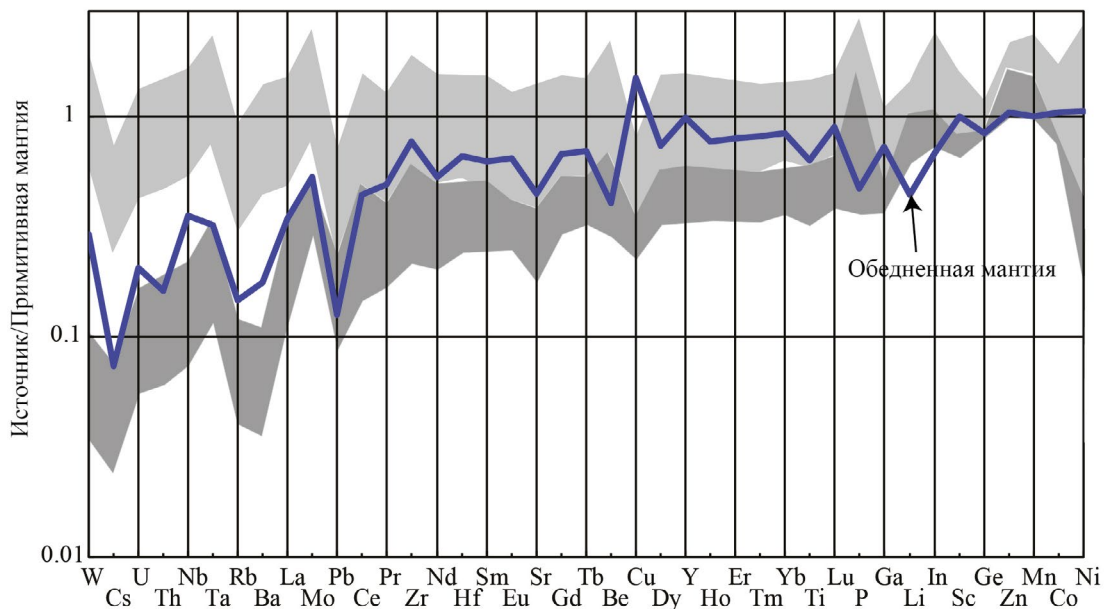


Рис. 7. Составы источников базальтов срединно-океанических хребтов, рассчитанные для вариаций нормализованных составов, показанных на рис. 5. Верхнее и нижнее серые поля соответствуют наиболее и наименее обогащенным составам расплавных включений и стекол пород (Наумов и др., 2022) соответственно. Жирная линия в центральной части — состав обедненной мантии по (Salters, Stracke, 2004). Все составы нормализованы к содержаниям в примитивной мантии (Palme, O'Neill, 2014).

в решении общей задачи описания поведения элементов в магматических процессах. Рассмотрены некоторые аспекты этой проблемы, в частности, возможность совместной обработки неоднородного по точности и достоверности материала. Показано, что большое значение имеет постоянство отношений коэффициентов распределения ряда элементов, и предложен простой алгоритм учета этого обстоятельства.

Анализ имеющегося экспериментального материала выявил несколько проблем. (1) Несмотря на обилие фактического материала, для некоторых элементов данных пока нет или имеются только единичные измерения. Помимо экзотических элементов (инертные газы, редкие металлы), сравнительно малоисследованными остаются распределение В, In, Pb, Sn, W для оливина; В, Be, Ge, Mo, Pb, Sn, Zr для ортопироксена; В, Be, Cd, Cs, In, Sn для клинопироксена; В, Be, Cd, Cu, Ge, In, Mo, Ni, Sn, W для полевых шпатов. Отсутствуют данные для Hg. (2) Необходимо учитывать влияние окислительно-восстановительного режима, что важно не только для элементов переменной валентности (V, Eu, Ce и пр.), но и, возможно, для других элементов из-за влияния степени окисления железа в расплаве и минералах. (3) В данной статье игнорировались летучие компоненты, но при их высоком содержании это может приводить к ошибкам. В частности, для некоторых элементов коэффициенты распределения между оливином и карбонатно-силикатным расплавом отличаются от коэффициентов распределения в системах без летучих (Гирнис, 2023). (4) Учитывая сложность получения точных оценок, было бы полезно рассмотреть возможность использования данных с существенными систематическими ошибками. В частности, возможны варианты, когда экспериментальные данные хорошо воспроизводят зависимость D_i от какого-либо параметра, но включают большую систематическую ошибку. Такие результаты обычно отбрасываются, но в принципе, часть информации могла бы быть использована. (5) Проблема равновесности экспериментальных данных для редких элементов, как правило, не обсуждается. Для распределения главных элементов между минералами разработаны методы подхода к равновесию с разных сторон, которые позволяют более надежно определить интервал, включающий равновесный состав (напр. Grey et al., 1990). Такие приемы редко используются для редких элементов. Предполагается, что однородный состав фаз и согласованность с другими опытами достаточны для доказательства равновесности. Однако большой разброс значений для близких составов и условий говорит о том, что, возможно, это не всегда так. К сожалению, эта проблема требует специальных экспериментальных и аналитических ухищрений, и вряд ли можно рассчитывать на су-

щественный прогресс в этом плане в обозримом будущем.

Для практических приложений не все вышеперечисленные проблемы существенны. Большая часть редких элементов относится к некогерентным по отношению к рассмотренным минералам и концентрируется в расплаве во время образования и эволюции магм. Для общих вопросов, таких как разобранный выше пример, зависимости от условий и составов имеют второстепенное значение. В модели были использованы эти зависимости, но практически такой же результат был бы получен для средних значений D_i . Точное знание коэффициентов распределения важно в том случае, если доля расплава соизмерима с коэффициентом распределения (т.е. $\ll 0.1$ для сильно некогерентных элементов). В качестве возможного такого объекта можно указать проблему распределения элементов при низких степенях плавления источника, например, при образовании щелочных магм и агентов мантийного метасоматоза. Точное знание зависимостей D_i становится важным также при исследовании вариаций отношений элементов с близкой степенью некогерентности, таких как Sm/Nd, Th/U и т.п.

Автор благодарен Т.А. Шишкиной, Г.С. Николаеву (ГЕОХИ РАН) и Р. Альмееву (Институт минералогии, Университет им. Лейбница, Ганновер, ФРГ) за внимательный анализ рукописи и ценные замечания и советы.

Работа выполнена в рамках темы Государственного задания ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гирнис А. В. (2003) Равновесие оливин-ортопироксен-расплав как термобарометр для мантийных магм. *Петрология*. **11**(2), 115–127.
- Гирнис А. В. (2023) Распределение редких элементов между оливином и расплавом: обобщение экспериментальных данных. *Геохимия*. **61**(4), 327–340.
- Girnis A. V. (2023) Trace element partitioning between olivine and melt: Analysis of experimental data. *Geochem. Int.* **61**(4), 311–323.
- 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*. **67**(4), 318–338.
- Naumov V. B., Dorofeeva V. A., Girnis A. V., and Kovalenker V. A. (2022) Volatile, trace, and ore elements in magmatic melts and natural fluids: evidence from mineral-hosted inclusions. I. Mean concentrations of 45 elements in the main geodynamic settings of the Earth. *Geochem. Int.* **60**(4), 325–344.
- 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.
- Bedard J. H. (2005) Partitioning coefficients between olivine and silicate melts. *Lithos*. **83**, 394–419.

- Bedard J. H. (2006) Trace element partitioning in plagioclase feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **70**, 3717–3742.
- Bedard J. H. (2023) Trace element partitioning coefficients between terrestrial silicate melts and plagioclase feldspar: Improved and simplified parameters. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **350**, 69–86.
- Bevington P. R., Robinson D. K. (2003) *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. 3rd ed., Boston et al., McGraw-Hill.
- Blundy J., Wood B., (1994) Prediction of crystal–melt partition coefficients from elastic moduli. *Nature.* **372**, 452–454.
- Brey G. P., Koehler T., Nickel K. G. (1990) Geothermobarometry in four-phase lherzolites I. Experimental results from 10 to 60 kbar. *J. Petrol.* **31**, 1313–1352.
- 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.
- Cung E. W., Ustunisik G. K., Wolf A. S., Nielsen R. L. (2023). The influence of database characteristics on the internal consistency of predictive models of trace element partitioning for clinopyroxene, garnet, and amphibole. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* **24**, e2023GC010876. <https://doi.org/10.1029/2023GC010876>
- Drake M. J. (1975) The oxidation state of europium as an indicator of oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **39**, 55–64.
- Gale A., Dalton C. A., Langmuir C. H., Su Y., Schilling J.-G. (2013) The mean composition of ocean ridge basalts. *Geochem., Geophys., Geosyst.* **14**, 489–518.
- Green T. H. (1994) Experimental studies of trace-element partitioning applicable to igneous petrogenesis – Sedona 16 years later. *Chem. Geol.* **117**, 1–36.
- Honour V. C., Holness M. B., Partridge J. L., Charlier B. (2019) Microstructural evolution of silicate immiscible liquids in ferrobasalts. *Contrib. Mineral. Petrol.* **174**, 77.
- Irving A. J. (1978) A review of experimental studies of crystal/liquid trace element partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **42**, 743–770.
- Jones J. H. (2016) Thoughts and reminiscences on experimental trace element partitioning. *Geochemical Perspectives.* **5**(2), 1–251.
- Kessel R., Schmidt M. W., Ulmer P., Pettko T. (2005) Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120–180 km depth. *Nature.* **437**, 724–727.
- 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.
- Michael P. J., Graham D. W. (2015) The behavior and concentration of CO₂ in the suboceanic mantle: Inferences from undegassed ocean ridge and ocean island basalts. *Lithos.* **236–237**, 338–351. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.08.020>.
- Miller S. A., Asimow P. D., Burnett D. S. (2006) Determination of melt influence on divalent element partitioning between anorthite and CMAS melts. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **70**, 4258–4274.
- Nagasawa H. (1966) Trace element partition coefficient in ionic crystals. *Science.* **152**, 767–769.
- 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., Ustunisik, G.K. (2022a) Amphibole/melt partition coefficient experiments v. 2, Version 1.0. Interdisciplinary Earth Data Alliance (IEDA). <https://doi.org/10.26022/IEDA/112324>.
- Nielsen R. L., Ustunisik G. K. (2022b) Clinopyroxene/melt partition coefficient experiments v. 2, Version 1.0. Interdisciplinary Earth Data Alliance (IEDA). <https://doi.org/10.26022/IEDA/112325>.
- Nielsen R. L., Ustunisik G. K. (2022c) Garnet/melt partition coefficient experiments v. 2, Version 1.0. Interdisciplinary Earth Data Alliance (IEDA). <https://doi.org/10.26022/IEDA/112323>.
- Onuma N., Higuchi H., Wakita H., Nagasawa H. (1968) Trace element partition between two pyroxenes and the host lava. *Earth Planet. Sci. Lett.* **5**, 47–51.
- Palme H., O’Neill H. St.C. (2014) Cosmochemical estimates of mantle composition. *Treatise on Geochemistry.* 2nd ed. **3**, 1–39.
- Presnall D. C., Hoover J. D. (1987). High pressure phase equilibrium constraints on the origin of mid-ocean ridge basalts. In: Mysen, B. O. (ed.) *Magmatic Processes: Physicochemical Principles.* *Geochemical Society, Spec. Publ.* **1**, 75–89.
- Philpotts J. A. (1978) The law of constant rejection. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 909–920.
- Rustioni G., Audetat A., Keppler H. (2019) Experimental evidence for fluid-induced melting in subduction zones. *Geochem. Persp. Lett.* **11**, 49–54.
- Salters V.J.M., Stracke A. (2004) Composition of the depleted mantle. *Geochemistry Geophysic. Geosystem.* **5**(5), 1–27.
- Schoneveld L., O’Neill H. St.C. (2019) The influence of melt composition on the partitioning of trace elements between anorthite and silicate melt. *Contrib. Mineral. Petrol.* **173**, 13. <https://doi.org/10.1007/s00410-019-1548-8>
- Schmidt M. V., Connolly J. A. D., Gunther D., Bogaerts M. (2006) Element partitioning: The role of melt structure and composition. *Science.* **312**, 1646–1650.
- Stracke A., Genske F., Berndt J., Koornneef J. M. (2019) Ubiquitous ultra-depleted domains in Earth’s mantle. *Nat. Geosci.* **12**, 851–855.
- Veksler I. V., Dorfman A. M., Danyushevsky L. V., Jakobsen J. K., Dingwell D. B. (2006) Immiscible silicate liquid partition coefficients: implications for crystal–melt element partitioning and basalt petrogenesis. *Contrib. Mineral. Petrol.* **152**, 685–702.
- Warren J. M., Shimizu N., Sakaguchi C., Dick H. J. B., Nakamura E. (2009) An assessment of upper mantle heterogeneity based on abyssal peridotite isotopic compositions. *J. Geophys. Res.* **114**, B12203.
- Watson E. B. (1976) Two-liquid partition coefficients: experimental data and geochemical implications. *Contrib. Mineral. Petrol.* **56**, 119–134.
- 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.
- Yang L., van Hinsberg V. J. (2019) Liquid immiscibility in the CaF₂-granite system and trace element partitioning between the immiscible liquids. *Chem. Geol.* **511**, 28–41.

TRACE ELEMENT PARTITIONING BETWEEN MINERALS AND MELT: PARAMETERIZATION OF EXPERIMENTAL DATA FOR OLIVINE, PYROXENES, AND FELDSPARS

A. V. Girnīs

*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences,
Staromonetny, 35, Moscow, 119017 Russia*

e-mail: girnis@igem.ru

Experimental data were analyzed on the partitioning of trace elements between minerals (olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, and feldspars) and silicate melts. The data span over a wide range of conditions (from 1 atm to 10 GPa and ~1000–2000 °C) and compositions of melt (from ultrabasic to ultrasilicic) and minerals. The dependence of logarithms of partition coefficients ($\ln D_i$) on conditions and compositions was approximated by linear functions of $1/T$, P/T (P is pressure, and T is absolute temperature) and compositional parameters of mineral and melt. It was found that D_i/D_j values for a number of element pairs are independent of experimental parameters and vary within narrow ranges. The coefficients of D_i dependencies on conditions and compositions were estimated by minimization of quadratic deviations of model D_i and D_i/D_j values from experimental values. The obtained equations can be used to calculate D_i values for a number of elements with an accuracy of approximately a factor of 1.2–2.0. The obtained values were applied as an example for a model of formation of mafic melts of mid-ocean ridges through melting of a peridotite source and crystallization of primary magmas under crustal conditions.

Keywords: experimental database, partition coefficient, silicate melt, peridotite, mid-ocean ridge basalt