

A Mössbauer Study of Basalt and Mantle Xenolith in Jeju Island

Mi-Eun Jin, Young Rang Uhm*, and Gwang Min Sun

HANARO Utilization Division, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Daejeon 34057, Korea

Yong-Joo Jwa

Dept. of Geology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received 15 July 2025, Received in final form 4 August 2025, Accepted 7 August 2025)

This study aims to compare the oxidation state and magnetic properties of iron ions in basaltic rocks and mantle xenoliths collected from the Gyoraeri area of Jeju island using X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), and Mössbauer spectroscopy. XRD results revealed that the basaltic rocks primarily consist of plagioclase, olivine, and orthopyroxene, while the mantle xenoliths are mainly composed of olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, and small amount of spinel. Mössbauer spectra shows that the $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratio is significantly higher in basalt samples (0.17~0.19) than in mantle xenoliths (0.025~0.026), indicating that the xenoliths formed under more reducing conditions. This results highlights how iron oxidation states and magnetic properties vary with formation environment. The findings in present study support the interpretation that basaltic rocks originated in a more oxidizing crustal setting than the xenoliths. In contrast, the xenoliths reflect a deeper and more reducing environment in the upper mantle. This study applies Mössbauer spectroscopy to mantle xenoliths from Jeju Island, offering a distinctive analytical approach and valuable insights into the redox state and geochemical evolution of the region's upper mantle.

Keywords : Mössbauer spectroscopy, Jeju island, Basalt, Mantle xenolith

제주도 현무암과 맨틀 포획암의 뫼스바우어 분광 특성 연구

진미은 · 엄영랑* · 선광민

한국원자력연구원 하나로이용부, 대전광역시 대덕대로989번길 111, 34057

좌용주

경상국립대학교 지질과학과, 진주시 진주대로 501, 52828

(2025년 7월 15일 받음, 2025년 8월 4일 최종수정본 받음, 2025년 8월 7일 게재확정)

본 연구는 제주도 교래리에서 산출되는 현무암과 맨틀 포획암을 대상으로 X선 형광(XRF), X선 회절(XRD), Mössbauer 분광 분석을 실시하여 시료 내 철 이온의 산화 상태 및 자기적 특성을 비교하였다. XRD 분석 결과, 현무암은 사장석, 감람석, 사방휘석을 주 구성 광물로 가지며, 맨틀 포획암은 감람석, 사방휘석, 단사휘석과 미량의 침정석이 정출되는 것으로 나타났다. 뫼스바우어 분광 분석 결과에서는 현무암 시료의 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 비율은 0.17~0.19로, 맨틀 포획암(0.025~0.026)에 비해 높은 값을 가지는 것을 확인하였으며, 이는 맨틀 포획암이 더 환원적인 환경에서 형성되었음을 시사한다. 이러한 결과는 철의 산화 상태 및 자성 특성이 암석의 형성 환경에 따라 달라짐을 보여준다. 이러한 연구는 제주도 지역의 맨틀 포획암에 대한 뫼스바우어 분광 분석을 적용하여 기존 연구와는 차별화된 분석적 접근을 시도하였으며, 그 결과는 제주 상부 맨틀의 산화 상태 및 지구화학적 진화 경향을 규명하는 데 유용한 기초 자료로 활용될 수 있다.

주제어 : 뫼스바우어 분광법, 제주도, 현무암, 맨틀 포획암

I. 서 론

제주도는 신생대 제4기 동안의 네 차례에 걸친 화산 분출에 의해 형성된 화산섬으로, 현무암(basalt)과 조면암(trachyte)을 포함한 다양한 화산암으로 구성되어 있다. 이 중 현무암은 제주 전역에 널리 분포하고 있는데, 평균 10~14 wt.%로 철 함량($Fe_2O_3(t)$)이 높으며, 감람석(olivine), 휘석(pyroxene), 각섬석(amphibole) 뿐만 아니라 철 이온을 포함한 자철석(magnetite), 적철석(hematite), 티탄철석(ilmenite)과 같은 철 산화광물을 다량 함유하는 특징이 있다. 특히 제주도 일부 지역에서는 초염기성 암석인 맨틀 포획암(mantle xenolith)이 산출된다. 이들 맨틀 포획암은 빠르게 상승하던 현무암질 마그마에 의해 상부 맨틀에서 포획되어 지표에 노출된 암석[1-3]으로, 상부 맨틀의 물리적, 화학적 성질을 직접적으로 파악할 수 있는 중요한 지질학적 자료로 활용되고 있다[4-6]. 국내의 맨틀 포획암은 제주도 뿐만 아니라 백령도, 강원도 고성군, 충북 보은군 일대에서 산출된다고 알려져 있으며, 제주도 내에서는 신산리, 산굼부리, 송악산 등에서 현무암에 포획되어 나타난다고 보고되고 있다[6-10].

지질시료 내 포획된 철 이온의 원자가 상태와 자기적 특성은 해당 지질시료의 암석학적 기원과 생성 환경을 파악하는 데 핵심적인 지표가 된다. 특히 철의 산화·환원 상태나 자성 특성은 암석이 형성된 당시의 온도 및 압력, 산소 분압(oxygen fugacity, fO_2), 유체의 거동 특성 등을 반영하기 때문에, 이를 정밀하게 분석하는 것은 지구 내부 환경을 추정하는 데 있어 매우 중요하다[4-6]. 이러한 분석에 효과적인 방법 중 하나인 뫼스바우어 분광(Mössbauer spectroscopy)은 ^{57}Fe 의 감마선공명 현상을 이용하여, 시료 내 존재하는 철 이온의 자기적 특성을 정량적으로 파악할 수 있는 고감도의 분석법이다. 최근에는 이러한 뫼스바우어 분광 특성을 이용하여 맨틀 포획암 내 철 광물들의 산화 상태(oxidation state)를 분석함으로써 암석의 결정화 조건(암석 형성 온도, 압력 및 산소 분압)을 평가하는 연구가 활발히 진행되고 있다[11-13]. 국내에서는 제주도 화산암을 대상으로 한 뫼스바우어 분광분석 연구는 일부 진행된 바 있으나[14-17], 맨틀 포획암을 대상으로 한 연구는 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 제주도 교래리 지역의 현무암과 현무암 내에 포획되어 산출되는 맨틀 포획암을 대상으로 X-선 형광 분석(X-ray Fluorescence, XRF), X-선 회절 분석(X-ray Diffraction analysis, XRD) 그리고 뫼스바우어 분광 분석을 실시하였다. 이를 통해 시료 내에 존재하는 철의 함량, 철 화합물의 종류 및 산화 상태 등을 분석함으로써 두 암석 간의 자기적 특성 차이를 규명하고자 한다. 이러한 비교분석을 통해 제주도 지역 화산암의 철 거동 특성을 밝히고, 상부 맨틀 조성 및 제

주 화산활동의 기원을 이해하는 데 필요한 지구화학적 정보를 파악할 수 있는 기반을 확보하고자 한다.

II. 시료 채취 및 연구방법

본 연구에 사용된 시료는 제주시 조천읍 교래리 지역 인근에서 산출된 현무암질 암체를 대상으로 하였으며, 채취 지점을 기준으로 현무암과 그 내에 포함된 맨틀 포획암을 각각 분리하여 확보하였다(Fig. 1). 맨틀 포획암 시료는 가능한 한 표면 풍화의 영향을 받지 않은 부분을 선별하여 분석에 활용하였으며, 이러한 부분은 원래의 맨틀 포획암의 특성을 잘 보존하고 있어 상부 맨틀의 지구화학적 특성을 보다 정확하게 반영한다.

교래리 지역의 현무암 시료인 1-B과 2-B는 전체적으로 세립질의 암흑색을 띠며, 0.5 cm 내외의 감람석 반정을 가지는 것이 특징이다. 그 외의 기질부에는 휘석과 사장석(plagioclase)이 정출되어 나타난다. 맨틀 포획암인 1-Xe와 2-Xe는 현무암 내에 연녹색을 띠는 거정질 포획암편으로 관찰되며, 감람석과 휘석, 그리고 침정석(spinel) 광물로 구성된다.

표면의 불순물 등을 증류수로 세척하여 100°C로 충분히 건조한 다음 아게이트 용기에서 분말화하였다. 분말화된 시료를 이용하여 XRF, XRD, 그리고 뫼스바우어 분광 분석을 수행하였고, 대상 암석의 화학조성, 광물상 및 철 이온의 자기적 특성을 파악하였다.

X-선 형광 분석은 S8 Tiger(Bruker 社)를 활용하였으며, 40 kV, 30 mA의 조건에서, 시료 내 주성분 원소들의 함량을 정량하기 위해 측정 샘플을 글래스 비드를 제작하여 정량분

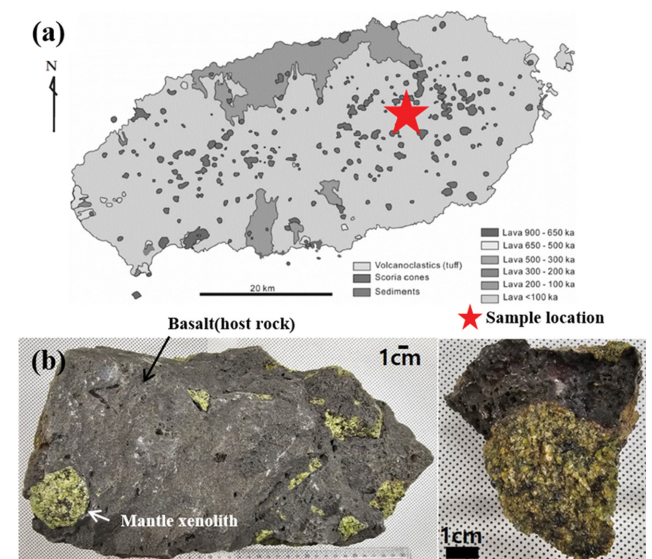


Fig. 1. (Color online) The geological map of Jeju island (a) and the photograph of basalt and mantle xenolith (b).

석을 수행하였다. X-선 회절 분석은 시료 내에 포함된 광물을 확인하기 위해 실시하였으며, D8 Advance A25(Bruker 社)를 이용하였다. 측정 조건은 40 kV, 40 mA의 Cu-K α 타겟을 사용하였고, 5~90°의 구간에서 0.02°씩 0.1초 간격으로 측정하였다. 또한 피스바우어분광 분석은 상온(290 K)에서 투과형 분광기로 측정하였으며, 선원은 30 mCi의 ⁵⁷Co/Rh를 사용하였고, α -⁵⁷Fe foil을 이용하여 스펙트럼을 교정하였다. 측정된 스펙트럼은 MossWinn 4.0 소프트웨어를 이용하여 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. X-선 형광분석

1-B, 1-Xe, 1-Xe 및 2-Xe의 주성분 정량 분석을 XRF로 실시하였으며, 그 결과는 Table I에 요약하였다. 1-B와 2-B 시료의 SiO₂의 함량은 47.68~49.08 wt.%로 염기성암으로 분류되며, K₂O의 함량이 1.92~1.93 wt.%로 칼크-알칼리 계열에 해당되고(Fig. 2a), 이는 기존에 보고된 제주도 현무암의 평균 화학 조성과의 유사한 경향을 보인다[18-20]. 알칼리 원소(Na₂O + K₂O)에 대해서는 5.39 wt.%의 함량으로 계산되며, 이 결과를 SiO₂ 함량에 대한 알칼리 원소의 상관관계를 나타내는 TAS diagram에 도시하면(Fig. 2b) 교래리 지역의 현무암은 조면 현무암(trachy-basalt)에 해당한다.

1-Xe와 2-Xe의 SiO₂의 함량은 43.78 wt.%, Al₂O₃ 0.77~0.78 wt.%, Fe₂O₃(t)의 함량은 11.43~11.49 wt.%(는 FeO가 아닌 Fe₂O₃로 계산된 총량) 그리고 MgO의 함량은 39.97~40.06 wt.%를 가진다. 이들 맨틀 포획암 시료의 조성은 기존에 연구된 제주도 산굼부리 및 신산리 지역의 맨틀 포획암과

Table I. Whole-rock major element compositions (wt.%) of Jeju basalt and mantle xenolith (*t: Total Fe as Fe₂O₃).

Sample	1-B	1-Xe	2-B	2-Xe
SiO ₂	49.1	43.8	48.5	47.7
TiO ₂	2.35	0.12	2.34	2.32
Al ₂ O ₃	15.2	0.77	15.0	14.7
Fe ₂ O ₃ (t)*	11.9	11.5	11.8	11.7
MgO	7.11	40.1	7.07	7.00
MnO	0.16	0.16	0.16	0.16
CaO	7.67	2.54	7.60	7.55
Na ₂ O	3.47	0.26	3.46	3.47
K ₂ O	1.92	0.05	1.93	1.92
P ₂ O ₅	0.58	0.02	0.58	0.56
Total	99.4	99.3	98.4	97.1

비교하였을 때, SiO₂, Al₂O₃ 및 CaO의 함량은 더 낮은 반면, Fe₂O₃(t)와 MgO의 함량이 더 높게 나타난다. 이러한 조성 차이는 교래리 지역 부근의 상부 맨틀 마그마의 조성이 다른 지역의 마그마 조성보다 Si, Al, Ca 등의 현무암질 성분이 더 결핍되었다는 것을 의미한다[21].

2. X-선 회절 분석

제주 교래리 지역의 현무암과 맨틀 포획암에 대한 X-선 회절 분석 결과는 Fig. 3과 같다. 현무암인 1-B 및 2-B의 구성광물은 회장석(anorthite) 조성의 사장석(CaAl₂Si₂O₈)과 감람석(MgFeSiO₄), 그리고 사방휘석(Ortho-Pyroxene, OPX, MgFeSiO₃)이 검출된다. 맨틀 포획암 시료인 1-Xe와 2-Xe는 포스테라이트(forsterite) 조성의 감람석, 엔스테타이트(enstatite) 조성의 사방휘석, 투휘석(diopside) 조성의 단사휘석(Clino-Pyroxene, CPX, (CaMgFe)SiO₃), 그리고 미량의 침정석

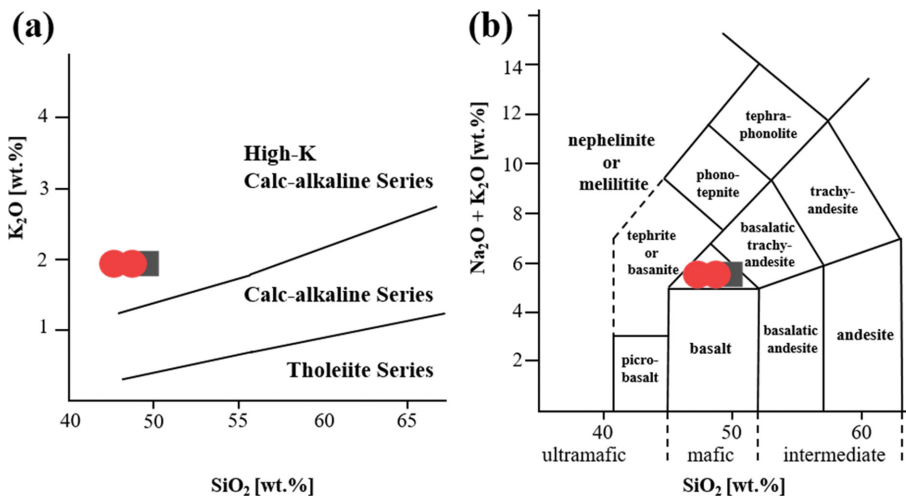


Fig. 2. (Color online) (a) The geochemical classification diagram of K₂O-SiO₂ [26] (b) total alkali vs. silica (TAS) diagram [27] basalt (1-B, 2-B) from the Jeju Island. Sample symbols: black square = 1-B; red circle = 2-B.

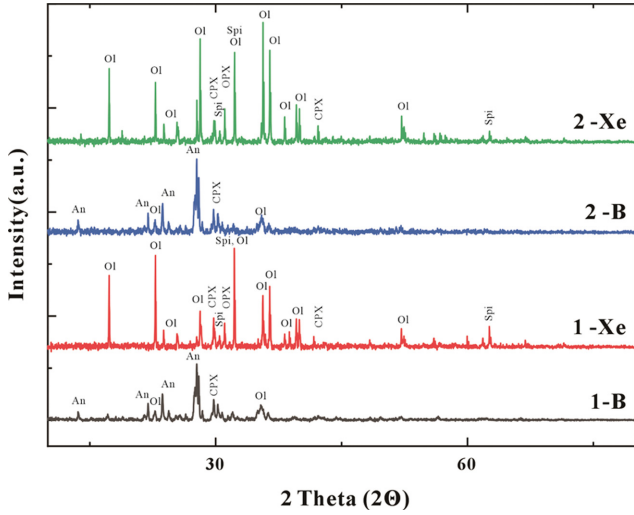


Fig. 3. (Color online) The results of XRD of basalt (1-B and 2-B) and mantle xenolith (1-Xe and 2-Xe) in Jeju island. Ol, olivine; CPX, Clino-pyroxene; OPX, Ortho-pyroxene; Spi, Spinel; An, Anorthite (plagioclase).

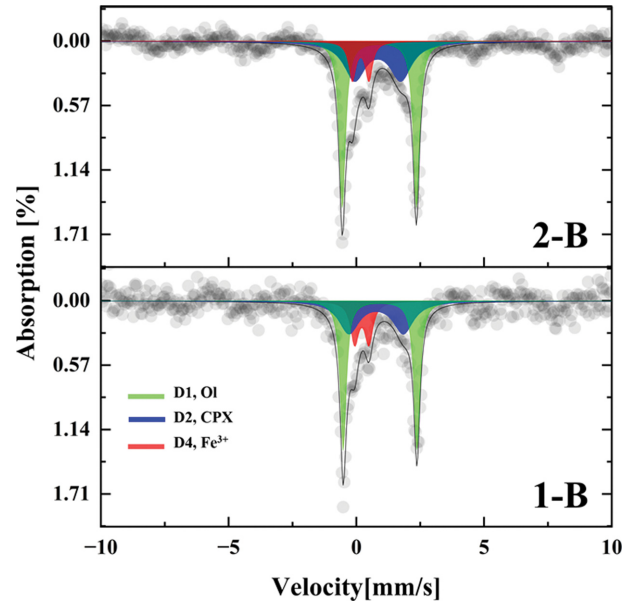


Fig. 4. (Color online) The Mössbauer spectra for basalt on Jeju Island.

(Mg,Fe)(Al,Cr)₂O₄ 광물이 검출된다. 이러한 광물 조성은 맨틀 포획암이 주로 감람석, 사방회석, 단사회석 및 침정석으로 구성된 상부 맨틀 기원의 초염기성 암석의 특징을 반영함을 보여준다[22,23].

3. 뫼스바우어 분광 분석

시료 내 철 이온의 자기적 특성은 뫼스바우어 분광을 통해

측정하였으며 각 시료에서 얻은 스펙트럼의 주요 파라미터들은 Table II에 요약하였다. 뫼스바우어 스펙트럼은 여러 개의 이중주선(doublet)으로 구성되어 있으며, 이들은 XRD 분석 결과를 바탕으로 분석하였다. 1-B, 2-B, 1-Xe, 그리고 2-Xe의 뫼스바우어 스펙트럼은 Fig. 4와 Fig. 5에 제시하였다. 스펙트럼들은 세 개 혹은 네 개의 이중주선으로 구성되며, 적철석이나 자철석에 의한 육중주선(sixtet)은 관찰되지 않았다.

Table II. Results of Mössbauer spectra for samples of 1-B, 1-Xe, 2-B, and 2-Xe (*Ol: Olivine, CPX: Clino-pyroxene, OPX: Ortho-pyroxene, Spi: Spinel).

Sample	Type	I.S. [mm/s] δ	Q.S. [mm/s] Δ	Area [%]	Attributions
1-B	D1	0.92	2.86	46.7	Ol (Fe ²⁺)
	D2	1.01	1.79	33.9	CPX (Fe ²⁺)
	D4	0.45	1.35	19.4	Fe ³⁺
1-Xe	D1/D3	0.94	3.06	43.8	Ol/OPX (Fe ²⁺)
		0.91	2.89	36.6	
	D2	0.95	2.17	17.1	CPX (Fe ²⁺)
2-B	D1	0.93	2.89	47.8	Ol (Fe ²⁺)
	D2	0.78	2.13	34.4	CPX (Fe ²⁺)
	D4	0.21	0.55	17.8	Fe ³⁺
2-Xe	D1/D3	0.94	2.99	44.5	Ol/OPX (Fe ²⁺)
		0.85	2.95	28.0	
	D2	0.91	2.17	24.8	CPX (Fe ²⁺)
	D5	0.17	0.68	2.68	Spi (Fe ³⁺)

이러한 결과는 기존의 제주 지역의 화산암에서 철산화광물에 의한 육중선이 나타나는 것과는 상반된 결과를 보여주고 있으며[16,17], XRD 분석 결과에서 철 산화광물에 의한 회절 피크가 거의 나타나지 않는 결과와도 일치한다.

피스바우어 스펙트럼에서 이중주선으로 나타나는 감람석과 단사휘석은 현무암 및 맨틀 포획암에 공동으로 포함되어 있는 광물이다. 이들의 피스바우어 파라미터들의 측정값을 기 보고된 참고문헌 값과 비교하여 상(phase)을 결정지었다[11-13,24]. Fig. 4의 현무암 시료(1-B, 2-B)의 피스바우어 스펙트럼은 감람석에 의한 이중주선(D1, $\delta = 0.92\text{-}0.93$ mm/s, $\Delta = 2.86\text{-}2.88$ mm/s), 단사휘석에 의한 이중주선(D2, $\delta = 0.78\text{-}0.92$ mm/s, $\Delta = 1.79\text{-}2.13$ mm/s), 그리고 Fe³⁺에 기인한 이중주선(D4, $\delta = 0.21\text{-}0.45$ mm/s, $\Delta = 0.55\text{-}1.35$ mm/s)으로 분석된다. 감람석과 단사휘석의 이중주선은 각각 Fe²⁺에 기인한 것으로 해석되며, Fe³⁺ 이온의 이중주선은 감람석, 휘석 또는 미량의 철 산화광물에 기인한 것으로 판단된다[11-13,24].

그에 반해 맨틀 포획암인 1-Xe와 2-Xe 시료의 경우 4개의 이중주선이 나타난다(Fig. 5). 감람석 혹은 사방휘석 내 Fe²⁺에 의한 이중주선(D1/D3)과 단사휘석 내 Fe²⁺에 의한 이중주선(D2), 그리고 침정석에 의한 이중주선(D5, $\delta = 0.17\text{-}0.28$ mm/s, $\Delta = 0.68\text{-}0.82$ mm/s)이 분석된다. 특히 휘석은 (Ca,Mg,Fe)₂Si₂O₆ 조성을 갖는 고용체(solid solution)로, 구성 원소의 종류 및 비율은 피스바우어 파라미터 값에 영향을 준

다. 맨틀 포획암 시료에서는 단사휘석과 사방휘석이 동시에 검출되며, 각각에 기인한 Fe²⁺ 이중주선이 구분되어 나타난다. 이러한 피스바우어 분석 결과는 현무암과 맨틀 포획암의 철 이온의 산화 상태 및 광물학적 조성이 상이함을 시사하며, 특히 맨틀 포획암 내 철 이온의 대부분이 Fe²⁺ 형태로 존재하는 것으로 보아 맨틀 포획암이 생성된 상부 맨틀은 환원적인 상부 맨틀 환경에서 형성되었음을 나타낸다. 한편, 감람석과 사방휘석의 피스바우어 공명흡수선은 측정값의 범위가 유사하여 구분이 어렵기 때문에[25], 각 광물 조성에 따른 피스바우어 파라미터의 초미세사자장 값을 확인할 수 있는 저온 측정 수행 등의 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 제주 교래리 지역의 현무암과 그에 포함되어 산출되는 맨틀 포획암의 지구화학적 분석 및 피스바우어 분광 분석을 수행하였다. 현무암에서는 사장석, 휘석, 감람석이 주구성광물로 확인되었고, 맨틀 포획암에서는 감람석, 단사휘석, 사방휘석, 그리고 미량의 침정석이 검출되었다. 피스바우어 분광 분석 결과, 현무암의 Fe³⁺/ΣFe 비는 0.17~0.19%로 나타나는 반면, 맨틀 포획암은 0.025~0.026%로 더 낮은 값을 보인다. 이러한 결과는 해양지각의 부분 용융으로 형성된 현무암과 달리, 맨틀 포획암이 상부 맨틀 기원의 암석[3]으로 보다 깊은 환원적 환경에서 형성되었음을 시사한다. 이는 두 암석이 형성된 깊이와 산화 조건의 차이를 반영한다.

마그마의 산화·환원 상태를 지시하는 산소분압은 철 이온의 산화 상태에 직접적인 영향을 주며, 이에 따라 정출되는 광물의 종류와 조성이 결정된다. 본 연구에서 확인된 Fe의 산화 상태 차이는, 하부 지각 기원의 마그마에서 형성된 현무암이 상대적으로 산소에 노출된 산화 환경에서 결정화된 반면, 맨틀 포획암은 상부 맨틀의 더 깊고 환원적인 환경에서 기원하였음을 보여준다. 이러한 결과는 피스바우어 분석을 통해 제주 화산암의 산화 상태 및 형성 환경을 평가할 수 있는 유효한 도구임을 제시하며, 향후 제주 화산활동의 진화 및 맨틀 기원 암석 연구에 중요한 지질학적 단서를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국원자력연구원의 기본사업(MSIT)(1711078071)과 2025년도 경상국립대학교 연구년제 연구교수(좌용주) 연구지원비의 지원을 받아 수행되었습니다. 세심한 검토와 유익한 의견을 주신 심사위원들께 깊이 감사드립니다.

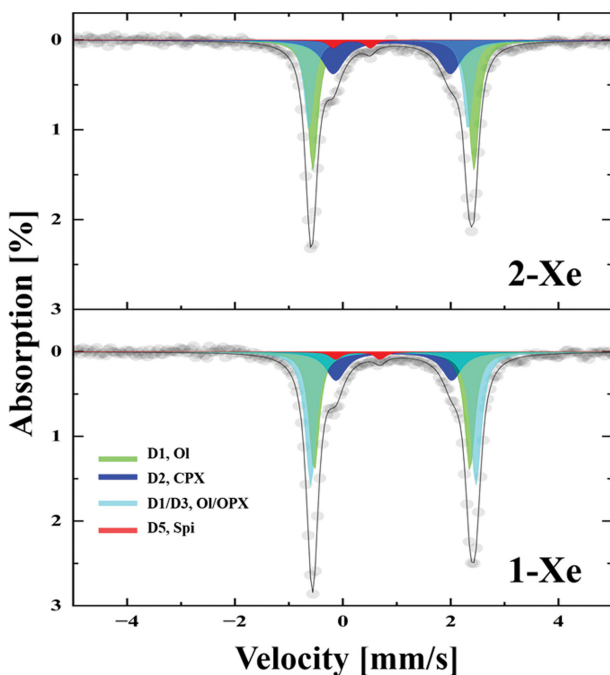


Fig. 5. (Color online) The Mössbauer spectra for mantle xenolith on Jeju Island.

References

- [1] I. Kushiro, H. S. Yoder, and B. O. Mysen, *J. Geophys. Res.* **81**, 6351 (1976).
- [2] J. C. C. Mercier, Peridotite xenoliths and the dynamics of kimberlite intrusion, Am. Geophys. Union, Washington. D.C. (1979) pp. 197.
- [3] Y. O. Suzanney and W. L. Graffin, *J. Tectonophysics* **111**, 41 (1985).
- [4] Y. Xu, A. M. Martin, V. Pieter, J. C. C. Mercier, and C. Lin, *J. Petro.* **39**, 469 (1998).
- [5] K. Hidas, G. Falus, C. Szabo, J. S. Peter, K. Kovacs, and T. Földes, *J. Geochmatics* **43**, 484 (2007).
- [6] S. H. Yoon, J. S. Ko, and J. Y. Ahn, *J. Eco and Env. Geo.* **31**, 447 (1998).
- [7] C. K. Won, *J. Sci., Kon-kuk Univ.* **1**, 7 (1975).
- [8] H. Y. Lee, *J. Pet. Soc.* **4**, 104 (1995).
- [9] K. C. Na and M. W. Lee, *Geology of Baekryeongdo Island. Comprehensive Report on Natural Conditions* **7**, 33 (1987).
- [10] Y. G. Kim, D. S. Lee, Y. G. Song, and S. E. Kim, *J. Geo. Soc.* **24**, 57 (1988).
- [11] K. Mariola, W. Marcin, and K. Joanna, *J. Mineralogia* **53**, 10 (2022).
- [12] A. G. Goncharov and A. K. Saltykova, *Hyperfine Interact* **186**, 187 (2008).
- [13] M. Dariusw, J. Martyna, Z. Jerzy, B. Artur, R. Krzysztof, and D. Maria, *Nukleonika* **62**, 145 (2017).
- [14] S. R. Hong, *J. Cheju Nat'l Univ.* **24**, 53 (1987).
- [15] W. J. Choi, J. D. Ko, and S. R. Hong, *J. Basic Sci. Cheju Nat'l Univ.* **17**, 89 (2004).
- [16] J. D. Ko and I. S. Yoon, *J. Mag. Soc.* **27**, 234 (2017).
- [17] J. D. Ko and I. S. Yoon, *J. Mag. Soc.* **28**, 225 (2018).
- [18] S. H. Choi, J. I. Lee, C.-H. Park, and M. Jacques, *J. Island Arc* **11**, 221 (2002).
- [19] J.-S. Koh, S.-H. Yun, and E.-J. Jeong, *J. Kor. Earth Science Society* **28**, 324 (2007).
- [20] J. Yu, K. Yang, and H. Jeong, *J. Geo.* **48**, 299 (2012).
- [21] S.-H. Choi, *J. Geosci.* **4**, 211 (2000).
- [22] S.-H. Choi, *J. Petrol. Soc. Korea* **21**, 235 (2012).
- [23] P. J. Wyllie, *J. Mineral Soc. Ame. Spec.* **3**, 3 (1970).
- [24] J. G. Stevens, A. M. Khasanov, J. W. Miller, H. Pollak, and Z. Li, *Mössbauer Mineral Handbook, Mössbauer Effect Data Center, Dalian* (2002) pp. 740.
- [25] M. Dyar, R. L. Klima, A. Fleagle, and S. E. Peel, *J. Ame. Mineral.* **98**, 1172 (2013).
- [26] A. Peccerillo and S. R. Taylor, *Contrib. Mineral. Petrol.* **58**, 63 (1976).
- [27] M. J. Lebas, R. W. Le Maitre, A. Strecksein, and B. Zanettin, *J. Petrol.* **27**, 745 (1986).