

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/298790709>

Николаев и др2016

Dataset · March 2016

READS

59

5 authors, including:



[Georgy S. Nikolaev](#)

Russian Academy of Sciences

43 PUBLICATIONS 154 CITATIONS

SEE PROFILE



[Alexey Ariskin](#)

Lomonosov Moscow State University

148 PUBLICATIONS 1,105 CITATIONS

SEE PROFILE



[M. A. Nazarov](#)

Russian Academy of Sciences

308 PUBLICATIONS 1,285 CITATIONS

SEE PROFILE



[Renat R. Almeev](#)

Leibniz Universität Hannover

45 PUBLICATIONS 474 CITATIONS

SEE PROFILE

ТЕСТИРОВАНИЕ *Ol–Orx–Sp* ОКСИБАРОМЕТРА БАЛЛЬХАУСА–БЕРРИ–ГРИНА И КАЛИБРОВКА НОВОГО УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ РАСПЛАВОВ, НАСЫЩЕННЫХ ОЛИВИНОМ И ШПИНЕЛИДОМ

© 2016 г. Г. С. Николаев*, А. А. Арискин**, *, Г. С. Бармина*, М. А. Назаров*, Р. Р. Альмеев***

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
119991 Москва, ул. Косыгина, 19

e-mail: gsnikolaev@rambler.ru, nazarov@geokhi.ru

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Геологический факультет

119991 Москва, Ленинские горы, 1

e-mail: ariskin@rambler.ru

***Университет Ганновера, Институт минералогии
30167 Ганновер, Каллинитрассе 3, Германия

e-mail: r.almeev@mineralogie.uni-hannover.de

Поступила в редакцию 26.05.2014 г.

Принята к печати 09.02.2015 г.

Тестированием на независимых экспериментальных данных *Ol–Orx–Sp* оксибарометра Балльхауса–Берри–Грина (BBG) установлено, что в умеренно-восстановительных условиях (близких буферу C–CO) его использование приводит к завышению оценок на 0.6–1.3 лог. ед., а в восстановительных условиях (буфер IW и ниже) завышение может достигать 2–3 лог. ед. Для минимизации этого эффекта и расширения возможностей редоксометрии низкобарических минеральных ассоциаций, включая магматические расплавы не насыщенные ортопироксеном (*Orx*), предложен новый оксибарометр. Это эмпирическое уравнение может быть использовано для широкого круга мафит-ультрамафитовых магм нормальной щелочности, включая земные, лунные и метеоритные системы в диапазоне давлений 0.001–25 кбар и окислительно-восстановительных условий от IW-3 до NNO + 1. Полученная регрессионная зависимость воспроизводит значения ΔQFM в калибровочной выборке (154 опыта) в среднем с точностью ~ 0.5 лог. ед. Новый оксибарометр позволяет избежать систематических погрешностей при оценке редокс-условий в восстановительной области (от IW-3 до C–CO) и при кристаллизации магм, на ликвидусе которых отсутствует *Orx*. Эффективность предложенной модели продемонстрирована на природных объектах, представленных: 1) низкотитанистыми лунными базальтами; 2) толеитовыми базальтами океанического плато хребта Шатского; 3) Сибирскими траппами; 4) породами расслоенной серии ультрамафит-мафитового Йоко-Довыренского интрузива и 5) мантийными ксенолитами Южной Сибири, Монголии, Китая и Приморья. Показано, что к оценкам, полученным при применении подобных оксибарометров для интрузивных пород, прошедших длительную историю остывания и посткумулусного переуравновешивания, надо относиться с осторожностью.

Ключевые слова: оливин, хромшпинелид, оксибарометр, окислительно-восстановительный потенциал, фугитивность кислорода, эксперименты в графитовых капсулах, лунный базальт, мантийные нодулы, вулканические породы, интрузивные породы.

DOI: 10.7868/S0016752516040075

ВВЕДЕНИЕ. ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Для оценки летучести кислорода при зарождении и кристаллизации мафит-ультрамафитовых магм часто применяются оливин-шпинелевые (*Ol–Sp*) оксибарометры, калиброванные по результатам равновесных экспериментов в синтетических и природных системах. Широкое распространение они получили, начиная с конца 80-х гг. прошлого столетия (O'Neill, Wall, 1987), и к настоящему времени стали важным инструмен-

том исследований в области магматической петрологии и геохимии (Базылев и др., 2013; Barnes et al., 2013; Рябчиков, Когарко, 2010). Благодаря простоте использования, одним из популярных на сегодня является *Ol–Orx–Sp* оксибарометр Балльхауса–Берри–Грина (Ballhaus et al., 1991), который в дальнейшем для краткости будем называть “уравнением BBG”. Несмотря на то, что этот оксибарометр изначально калибровался для оценки условий плавления шпинелевых лерцо-

литов и гарцбургитов в верхней мантии (Ballhaus, 1993), из-за отсутствия альтернативы его стали применять и для других геологических объектов, в том числе – для продуктов дифференциации базальтовых магм в относительно низкобарических условиях. За прошедшие 20 лет накоплен большой опыт использования оксигарометра для оценки летучести кислорода при кристаллизации кимберлитовых, известково-щелочных и толеитовых магм (Fedortchouk, Canil, 2004; Портнягин и др., 2005; Krivolutskaia et al., 2012), а также условий формирования ультрамафитов и хромититов в расслоенных массивах (Чашухин и др., 2002; Пушкарев и др., 2004). Вместе с тем, постановка современных петролого-геохимических задач требует более тщательной оценки точности уравнения ВВГ, чему благоприятствует появление новых экспериментальных данных.

Важное значение такого тестирования подчеркивают проблемы оценки окислительного потенциала для высокобарных опытов, результаты которых являются эмпирическим базисом для последующих калибровок термодинамических моделей и эмпирических уравнений для расчета петрологических параметров (Ariskin, Varmina, 2004; Ghiorso et al., 2002). Это обусловлено тем, что подавляющее большинство экспериментов с перидотитами при высоких давлениях проводятся в графитовых контейнерах в аппаратах цилиндр-поршень. Из-за конструктивных особенностей этих установок в них нет возможности контролировать фугитивность кислорода, которую приходится оценивать косвенно, опираясь на термодинамические расчеты и аппроксимации. Оливин и хромшпинелид – типичные фазы подобных экспериментов. Поэтому для решения проблемы оценки фугитивности кислорода в этих опытах логично использовать именно $Ol-Sp$ уравнение ВВГ.

С формальной точки зрения, оксигарометр ВВГ – это полуэмпирическое уравнение, базирующееся на экспериментальных данных по составам равновесных Ol и Sp . Оно имеет вид¹:

$$\begin{aligned} \Delta QFM = & 0.27 + \frac{2505}{T} - \frac{400P}{T} - \\ & - 6 \lg \left(\frac{X_{Fe^{2+}}^{Ol}}{X_{Fe^{2+}}^{Ol} + X_{Mg}^{Ol}} \right) - 3200 \left(1 - \frac{X_{Fe^{2+}}^{Ol}}{X_{Fe^{2+}}^{Ol} + X_{Mg}^{Ol}} \right)^2 / T + \\ & + 2 \lg \left(\frac{X_{Fe^{2+}}^{Sp}}{X_{Fe^{2+}}^{Sp} + X_{Mg}^{Sp}} \right) + 4 \lg \left(\frac{X_{Fe^{3+}}^{Sp}}{X_{Al}^{Sp} + X_{Cr}^{Sp} + X_{Fe^{3+}}^{Sp}} \right) + \\ & + 2630 \left(\frac{X_{Al}^{Sp}}{X_{Al}^{Sp} + X_{Cr}^{Sp} + X_{Fe^{3+}}^{Sp}} \right)^2 / T, \end{aligned} \quad (1)$$

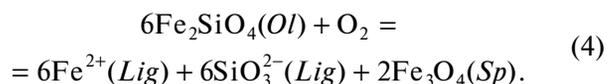
¹ В первоисточнике (Ballhaus et al., 1990, Ballhaus et al., 1991) была допущена ошибка; уравнение приведено в откорректированном виде согласно (Ballhaus et al., 1994).

где T – температура в К, P – давление в ГПа, X – катионные доли, в случае шпинелида пересчет проводится на 4-х кислородную формульную единицу. Под ΔQFM здесь и далее будем понимать разность $\lg(f_{O_2}^{набл}) - \lg(f_{O_2}^{QFM})$. Часть коэффициентов этого уравнения определяются стехиометрией буферной реакции фаялит–ферросилит–магнетит и разницей между ее температурным эффектом и эффектом буферной реакции QFM. Другие получены методом линейной регрессии. Основанная на интегральном выражении изобары Вант-Гоффа², модель ВВГ предполагает, что все эмпирические поправки относятся к энтальпийному члену уравнения. Поэтому, в зависимости от составов сосуществующих оливина и шпинелида, значение коэффициента при обратной температуре и нормальном давлении может варьировать от –695 в случае чистого форстерита в ассоциации с безглиноземистым шпинелидом до +5135 в случае чистого фаялита с благородной шпинелью.

В основе оксигарометра ВВГ лежит реакция окисления фаялита, которая для гетерогенных равновесий перидотит – расплав допускает несколько выражений:



или с учетом ионно-полимерного строения силикатной жидкости:



Допускается и более реалистичное описание возможных кремнекислородных комплексов (Арискин и др., 2011). Выбор химической или структурно-химической реакции для калибровки геобарометра произволен. Однако, с учетом планируемого применения к субсолидным равновесиям мантийных перидотитов, Баллхаус с соавторами (Ballhaus et al., 1991) использовали реакцию (2), включающую три твердофазовых минеральных компонента и газовую фазу. Это предопределило выбор термодинамической формы калибровочного уравнения (1). В последующем, для упрощения расчетов железистость Opx была принята равной железистости Ol . Такое допущение позволяет не учитывать в полученной зависимости состав ортопироксена, но вносит в расчет f_{O_2} незначительную систематическую погрешность, значение которой может быть

$$\begin{aligned} \ln K_a = & - \frac{\Delta G_T^{0(R)} + \Delta G_P^{0(R)}}{RT} = \\ = & - \frac{\Delta H_T^{0(R)} - T\Delta S_T^{0(R)} + P\Delta V_P^{0(R)}}{RT} = \\ = & - \frac{\Delta H_T^{0(R)} + P\Delta V_P^{0(R)}}{RT} + \frac{\Delta S_T^{0(R)}}{R} = \frac{A + \alpha P}{T} + B. \end{aligned}$$

компенсировано вариациями свободного члена в уравнении ВВГ. При этом оптимальные условия применения данного оксидометра предполагают расплавно-кристаллические и субсолидусные системы, включающие ортопироксен. Термодинамический анализ уравнения (2) приводит к выводу, что при отсутствии этой фазы в составах ликвидусных ассоциаций использование оксидометра ВВГ должно приводить к завышенным оценкам летучести кислорода.

Полезно также напомнить, что экспериментальную основу уравнения ВВГ составляет серия опытов по плавлению трех модельных составов, отвечающих модифицированным пиролиту и гарцбургиту. Характерная особенность этих экспериментальных систем – далекие от природных концентраций содержания хрома, которые находятся в интервале 6.63–16.08 мас. % Cr_2O_3 . Серия опытов включает 31 эксперимент в интервале давлений от 3–9 (4 опыта) до 10–27 (27 опытов) кбар. Диапазон их окислительно-восстановительных условий ограничен буферными реакциями железо-вюстит (IW) и магнетит–гематит (MH). Летучесть кислорода задавалась с использованием буферных смесей по методике двойных капсул (Huebner, 1971). Все опыты проведены в водонасыщенных условиях, при этом содержание воды в закалочных стеклах не оценивалось.

Уравнение ВВГ было создано как эмпирическая альтернатива оливин-ортопироксен-шпинелевым оксидометрам (O'Neill, Wall, 1987; Mattioli, Wood, 1988) и впоследствии (Nell, Wood, 1991; Wood et al., 1990). Эти оксидометры основаны на экстраполяции экспериментальных и термодинамических данных, полученных для краевых миналов, с использованием более совершенных моделей твердых растворов минералов и мессбауэровских определений редокс состояния железа в исследуемых образцах. Необходимо отметить, что в отличие от $Ol-Opx-Sp$ оксидометров, калиброванных с учетом мессбауэровских данных, уравнение ВВГ допускает тестирование на независимых экспериментах. Для тестовых расчетов мы использовали информацию из базы экспериментальных данных INFOREX (Арискин, Бармина, 2000; Ariskin, Barmina, 2004), которая в последней версии включает информацию о 15357 опытах из 442 экспериментальных исследований.

ТЕСТИРОВАНИЕ ОКСИБАРОМЕТРА БАЛЛЬХАУСА–БЕРРИ–ГРИНА

Данное тестирование проведено на трех масштабах экспериментальных данных: 1) высокобарные эксперименты по плавлению перидотитов, выполненные в графитовых капсулах, 2) высокобарные эксперименты, проведенные в железных ампулах, и 3) опыты при атмосферном давлении,

выполненные в условиях контролируемой фугитивности кислорода.

Высокобарные эксперименты в графитовых капсулах. Использование этих данных не позволяет провести полноценное тестирование и носит качественный характер. Наличие графита в системе позволяет для оценки окислительно-восстановительных условий этих экспериментов использовать буфер C-CO (COC) (Jakobsson, Oskarsson, 1994) с оговоркой, что он характеризует верхний предел редокс-потенциала. Реальная фугитивность кислорода должна быть ниже (Holloway et al., 1992). Это обусловлено тем, что в большинстве таких опытов отсутствует газовая фаза, т.е. летучесть CO ниже, чем в равновесии графит–газ. Кроме того, снижению окислительного потенциала способствует присутствие водорода. Он образуется в результате термического разложения воды, которая неизбежно, в той или иной мере, присутствует в исходном материале и экспериментальной установке, и легко диффундирует через внешний Pt контейнер во внутренние части графитовой капсулы. По оценкам Э. Медара с соавт. (Médard et al., 2008), возможные вариации f_{O_2} в установках цилиндр-поршень охватывают диапазон буферных равновесий от COC до COC-4.

Для тестирования использовались результаты 126 номинально сухих экспериментов (97 и 29 опытов при 10 и 15 кбар, соответственно) с природными и синтетическими составами нормальной щелочности с полным набором петрогенных компонентов (Takahashi, 1986; Draper, Johnston, 1992; Bartels et al., 1991; Baker, Stolper, 1994; Bertka, Holloway, 1994; Falloon et al., 1997; Robinson et al., 1998; Falloon et al., 1999; Falloon, Danyushevsky, 2000; Pickering-Witter, Johnston, 2000; Falloon et al., 2001; Schwab, Johnston, 2001; Wasylenki et al., 2003; Laporte et al., 2004; Villiger et al., 2004). Почти все эксперименты содержат сосуществующие оливин, ортопироксен и хромшпинелид. Исключение составляют 10 опытов при 10 кбар, в парагенезисе которых Opx отсутствует (Pickering-Witter, Johnston, 2000; Schwab, Johnston, 2001; Villiger et al., 2004). Используя составы равновесных Ol и Sp , при помощи уравнения ВВГ были рассчитаны значения фугитивности кислорода для каждого эксперимента. Результаты расчетов приведены на рис 1. Обращает внимание, что значительная часть расчетных величин $lg f_{O_2}$ попадает в поле выше буферной кривой COC, что противоречит общепринятым оценкам при проведении подобных опытов. Второе важное наблюдение: распределение точек, отвечающих опытам в отсутствие Opx , не показывает систематических отличий оценки f_{O_2} от лерцолитовых и гарцбургитовых парагенезисов.

Высокобарные эксперименты в железных ампулах. Тестовые расчеты для этих опытов проведены, исходя из предположения о равновесии экс-

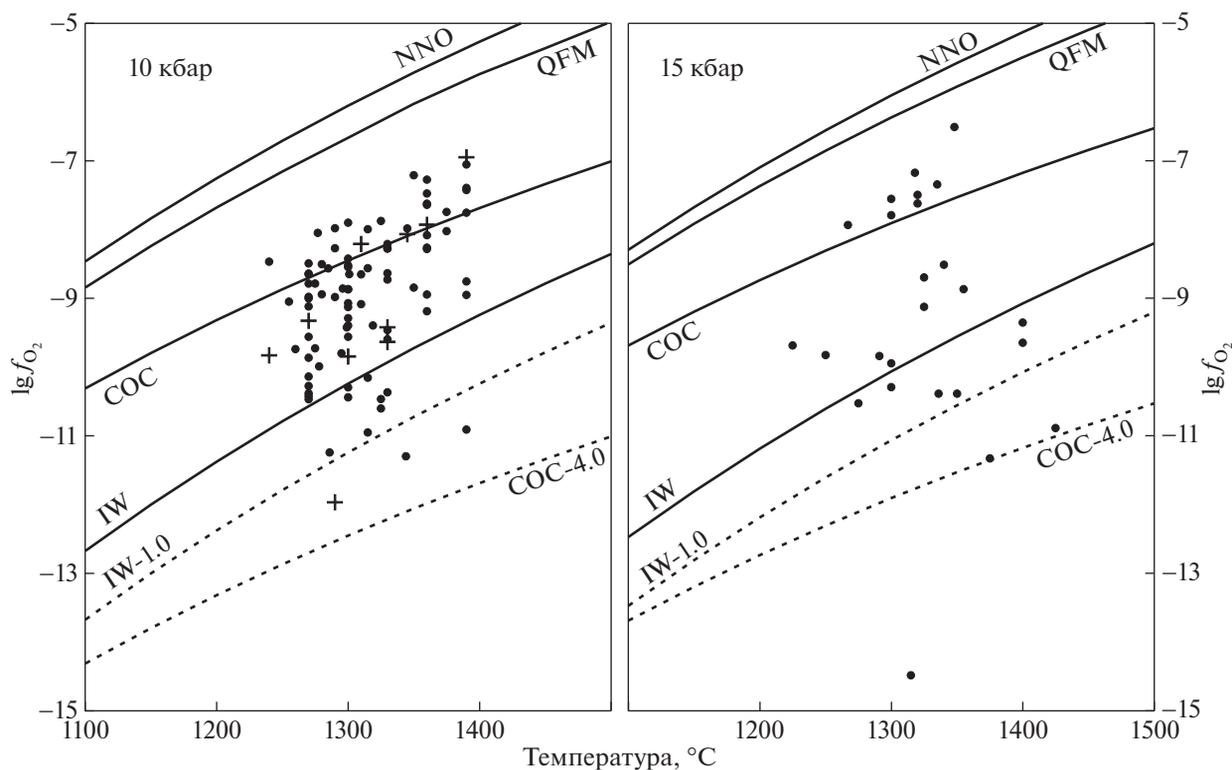


Рис. 1. Оценка f_{O_2} -условий экспериментов в графитовых капсулах по уравнению ВВГ; точки соответствуют опытам в присутствии *Orx*, кресты – ликвидусные ассоциации без *Orx*.

периментальной смеси с материалом ампулы. Так как состав экспериментального материала отличается от чистого вюститита, то потенциал кислорода в реакторе будет значительно ниже буфера IW. Для оценки условий равновесия экспериментального расплава с металлическим железом была использована модель растворимости железа в базальтовых расплавах (Borisov, Ariskin, 1996; Ariskin et al., 1997), барическая поправка принималась соответствующей поправке уравнения буфера IW (O'Neill, 1987). Тестирование проводилось на результатах 12 экспериментов двух исследований. В первом исследовались фазовые равновесия синтетических лерцолитов в интервале давлений 11–20 кбар и температур 1318–1450°C (Gudfinnsson et al., 2000) (10 опытов), где в равновесии сосуществуют *Ol*, *Sp* и *Orx*. Во втором – моделировалось плавление лунных перидотитов при 10 кбар и температуре 1300–1380°C (Ringwood, 1976) (2 опыта), в которых *Orx* в парагенезисе отсутствует. Результаты сравнения расчетов по уравнению ВВГ с оценками, полученными по модели растворимости железа, которые условно названы “экспериментальными”, представлены на рис. 2а. Как видно из этой гистограммы, для большинства тестовых экспериментов характерны высокие положительные отклонения расчетной величины ΔQFM от “экспериментальной”. Среднее превышение составляет

3.30 лог. ед. Как и в предыдущем случае, для экспериментов, в которых отсутствует *Orx*, не происходит экстремального завышения результатов относительно *Orx*-содержащих опытов.

Экспериментальные данные при 1 атм. Эта выборка включает результаты 81 опыта (Akella et al., 1976; Grove, Bryan, 1983; Tormey et al., 1987; Sack et al., 1987; Murck, Campbell, 1986; Thy, 1991; Thy et al., 1991; Thy, 1995; Kohut, Nielsen, 2003; Schwessinger, Muan, 1992). Большинство экспериментов проведено на природных базальтах и не содержит равновесного *Orx*. Он присутствует только в продуктах 12 опытов (Schwessinger, Muan, 1992), проведенных на синтетических смесях. Результаты тестовых вычислений приведены на гистограмме (рис. 2б). Эти расчеты обнаруживают систематические различия в погрешностях оценок уравнения ВВГ для экспериментов, содержащих и не содержащих *Orx*. Для *Orx*-содержащих парагенезисов среднее отклонение расчетной ΔQFM относительно экспериментальной составляет $\delta_{cp} = +0.31$ лог. ед. (по абсолютному значению $|\delta|_{cp} = 0.36$ лог. ед.), что находится в пределах заявленной точности оксидометра ВВГ. В случае “безортопироксеновых” парагенезисов, наблюдается завышение оценки ΔQFM – в среднем на 0.80 лог. ед. (по абсолютному значению $|\delta|_{cp} = 0.93$ лог. ед.). Этот сдвиг в сторону более окислительных условий коррелирует с

отсутствием Opx в составах ликвидусных ассоциаций. При этом нельзя исключать, что главная причина этих различий обусловлена номинальной безводностью тестируемых экспериментальных систем и $P-T$ параметрами, которые существенно отличаются от калибровочной выборки (Ballhaus et al., 1991).

Таким образом, тестирование оксибарометра ВВГ на результатах независимых экспериментов показало, что в случае гарцбургитовых и лерцолитовых парагенезисов $Ol-Opx-Sp \pm Crx$ уравнение ВВГ достаточно хорошо воспроизводит условия низкобарных экспериментов. Характерно, что большие вариации железистости экспериментальных систем не сказываются на погрешности расчетов: в экспериментальной серии (Schwessinger, Muan, 1992) $mg\#$ для оливина варьирует от 0.71 до 0.95.

Серьезное завышение оценок для сильно восстановленных высокобарных экспериментов естественно связать с характером экспериментальной выборки, на которой калибровалось уравнение ВВГ. При анализе этих данных установлено, что больше половины экспериментов было проведено при высоком (выше буфера QFM) потенциале кислорода, тогда как в условиях буфера IW – только два опыта. По-видимому, это и предопределило, что при декларированной точности (в среднем ± 0.4 лог. ед.) в условиях выше буфера QFM, с максимальной погрешностью воспроизводятся результаты опытов в наиболее восстановительных условиях. Минимизация этого эффекта являлась одной из основных задач при создании более универсального оливин – шпинелевого оксибарометра.

НОВАЯ КАЛИБРОВКА

Формулировка модели. С учетом того, что в магматических равновесиях всегда присутствует расплав, мы обратились к реакции (3), которая в явном виде не предполагает какой-либо зависимости от присутствия или состава ортопироксена. При этом главный композиционный эффект включает влияние активности SiO_2 в расплаве. Проблема состоит в том, что отсутствие универсальной теории строения многокомпонентных алюмосиликатных расплавов не позволяет однозначно предсказывать значение этой величины. Большинство оценок активности SiO_2 , предложенных в геохимической, металлургической и “стекольной” литературе, являются модельно зависимыми и применимы обычно к относительно узкому диапазону составов (Mysen, Richet, 2005; Анфилогов и др., 2005). В этих условиях остается рассчитывать на эмпирический подход, полагаясь на “средний эффект” в ограниченной по составу выборке. Косвенным свидетельством в пользу эффективности такого подхода могут являться оценки (Carmichael et al., 1970; Nicholls et al., 1971) для

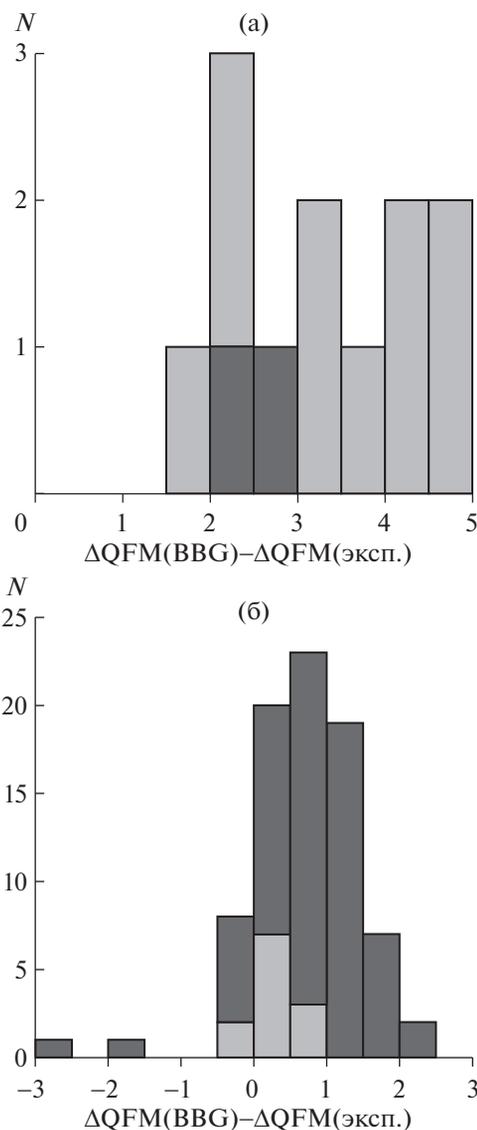


Рис. 2. Результаты тестирования уравнения ВВГ на независимых опытах: а – высокобарные (10–20 кбар) эксперименты, выполненные в железных капсулах; б – эксперименты при атмосферном давлении, выполненные в условиях контролируемой фугитивности кислорода; светло-серые столбцы – соответствуют опытам в парагенезисе которых присутствует Opx , темно-серые – парагенезисы без Opx .

дериватов толеитовой магмы. Упомянутые авторы провели термодинамический анализ серии магматических расплавов – от оливиновых базальтов до кварцевых риолитов в интервале 1150–850°C и пришли к выводу, что абсолютные значения активности кремнезема варьируют от $\sim 10^{-0.15}$ для базальтов до $\sim 10^{-0.10}$ для риолитов. При более высоких температурах эта величина должна приближаться к единице. Таким образом, близкие к нулевым значения $\lg(a_{SiO_2}^{Liq})$ позволяют в первом приближении абстрагироваться от эффектов вли-

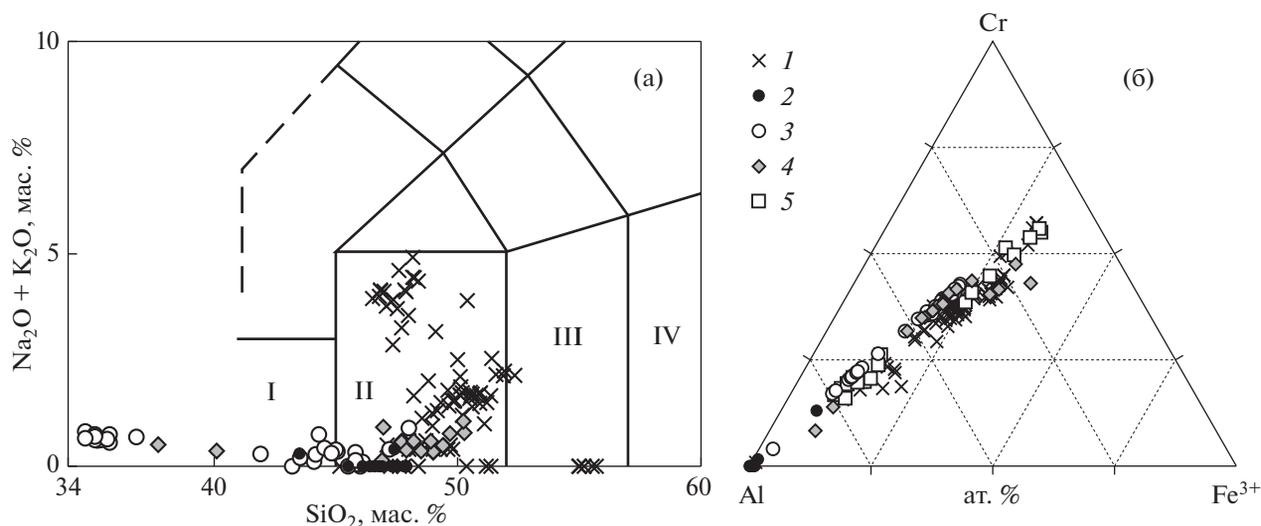


Рис. 3. Характеристика экспериментальной калибровочной выборки: а – вариации составов экспериментальных расплавов на классификационной диаграмме TAS. Римскими цифрами обозначены поля пород нормальной щелочности: I – пикриты, II – базальты, III – андезиты-базальты, IV – андезиты; б – вариации состава экспериментальных шпинелидов; 1 – атмосферные эксперименты, 2 – высокобарные эксперименты в железных ампулах, 3 – лунные породы, 4 – составы, моделирующие метеориты, 5 – эксперименты (Ballhaus et al., 1991).

нения активности кремнезема, которые при статистической обработке данных будут компенсированы (как некоторое среднее отклонение) свободным членом регрессионного уравнения.

Калибровочная выборка составлена нами из опытов, моделирующих расплавно-минеральные равновесия, которые как по химическим составам, так и по экспериментальным условиям соответствуют мафит-ультрамафитовым магмам нормальной щелочности. Вариации составов экспериментальных расплавов и шпинелидов представлены на рис. 3. Характерно, что точки составов экспериментальных шпинелидов образуют поле, которое отвечает $Sp-Ol$ и $Sp-Ol-Orx$ котектикам.

Большинство экспериментальных шпинелидов имеют стехиометричный состав. Исключение составили 14 сильно восстановленных экспериментов над высокотитанистыми лунными стеклами (Irving et al., 1978; Delano, 1980). Полученные в этих опытах шпинели демонстрируют небольшой дефицит содержания окисного железа (в мольных долях от -0.0155 до -0.0461), который сопоставим с аналитическими погрешностями при определении их состава. При обработке результатов этих экспериментов мы принимали концентрации $X^{Fe^{3+}}$ равными 10^{-5} как численное выражение бесконечно малых содержаний.

Верхний предел окислительно-восстановительного потенциала данной экспериментальной выборки был ограничен условиями буферной кривой $NNO + 1$. В силу этого, из первичного массива (Ballhaus et al., 1991) были изъяты результаты 10 экспериментов, проведенных в высоко-окислительных

условиях буфера МН. Эта выборка дополнена результатами 21 экспериментального исследования на природных и синтетических составах, моделирующих метеоритные, земные и лунные фазовые равновесия. Характеристика полного массива использованных данных представлена в табл. 1. Он включает 163 пары составов сосуществующих оливина и хромшпинелида, полученных в результате 114 опытов при 1 атм и 49 высокобарных экспериментов. Из них 115 опытов (20 высокобарных) проведены в условиях контролируемой фугитивности кислорода. Для остальных 48 опытов (29 высокобарных) окислительный потенциал непосредственно не контролировался, но оценен нами, т.к. эксперименты проводились в железных капсулах (см. выше). В итоге по степени окисленности эксперименты распределились следующим образом: 58 опытов соответствовали условиям буфера IW и ниже, 38 опытов были проведены в интервале буферных равновесий IW и QFM , 52 опыта имели окислительный потенциал равный буферу QFM и 15 отвечали интервалу от QFM до $NNO + 0.7$.

Таким образом, вновь сформированный массив данных перекрывает следующий диапазон условий: по температуре от 1015 до $1500^\circ C$, по давлению $0.001-27$ кбар, окислительно-восстановительные условия экспериментов находились в интервале между буферными кривыми $IW-3$ и $NNO + 1$, содержания хрома в системах варьировали от 0 до 16 мас. %. Содержания петрогенных элементов в экспериментальных стеклах охватывают диапазон (мас. %): $SiO_2 - 34.7-55.7$, $TiO_2 < 15.0$, $Al_2O_3 - 4.0-19.4$, $FeO - 3.6-31.4$, $MgO < 27.0$, $CaO < 16.3$.

Таблица 1. Экспериментальная база для калибровки нового *OI–Sp* оксибарометра

Число опытов	Характеристика экспериментального состава	Диапазон температур, °С	Диапазон давлений, кбар	Окислительные условия	Диапазон концентраций Cr_2O_3 в расплаве, мас. %	Источник
20	PERS	1050–1300	3–27	IW–NNO	н.о.	Ballhaus et al., 1991
2	PERS	1300–1380	10	<IW	0.2–0.4	Ringwood, 1976
10	LHRS	1318–1450	11–20	<IW	0	Gudfinnsson, Presnall, 2000
1	SYNS	1200	0.001	~IW	0.49	Akella et al., 1976
5	BAS	1201–1224	0.001	~QFM	0.07–0.12	Grove, Bryan, 1983
1	BAS	1224	0.001	QFM	0.04	Tormey et al., 1987
1	BAS	1235	0.001	QFM	0.03	Sack et al., 1987
19	8BAS + 11КОМ	1150–1500	0.001	IW–NNO+0.7	0.05–0.57	Murck, Campbell, 1986
4	BAS	1169–1242	0.001	QFM	н.о.	Thy, 1991
14	BAS	1158–1274	0.001	QFM	н.о.	Thy, Lofgren, 1991
20	КОМ	1149–1328	0.001	QFM	0.05–0.21	Thy, 1995
4	3BAS + 1HAB	1210–1260	0.001	~QFM	0.03–0.11	Kohut, Nielsen, 2003
12	SYNS	1309–1471	0.001	~QFM	0.27–0.96	Schwessinger, Muan, 1992
10	BASL	1124–1225	0.001	<IW	0.23–0.66	Walker et al., 1977,
6	BASL	1138–1225	0.001	IW–0.5	0.27–0.55	Rhodes et al., 1979
1	GGLL	1153	0.001	IW+0.5	0.21	Irving et al., 1978
13	GGLL	1219–1325	0.001–15	<IW	0.37–0.77	Delano, 1980
1	ANOL	1015	0.001	<IW	0.02	Longhi, 2003
12	EUCM	1140–1180	0.001–1	IQF	0.25–0.43	Bartels, Grove, 1991
4	SNCM	1240	0.001	QFM	0.15–0.19	Longhi, Pan, 1989
3	CHNM	1200	0.001	IW–0.5–IW+1.0	0.10–0.27	Jurewicz et al., 1993

Примечание. BAS – базальты, HAB – высокоглиноземистые базальты, КОМ – коматиты, BASL – лунные базальты, GGLL – лунные базальты, GGLL – лунные базальты, GGLL – лунные базальты, ANOL – лунный анортозит, EUCM – эвкриты, SNCM – SNC-метеориты, CHNM – CV и CM хондриты, PERS – модельные перидотиты, LHRS – модельные перидотиты, SYNS – синтетические системы, н. о. – не определялось.

Таблица 2. Регрессионные коэффициенты нового *Ol-Sp* оксибарометра и их статистики

Коэффициенты	Значения коэффициентов	1σ
<i>A</i>	4720	1720
<i>B</i>	−0.05	0.016
<i>C</i>	−2.70	0.30
<i>D</i> ₁	−0.91	0.65
<i>D</i> ₂	−1.03	0.160
<i>E</i> ₁	1.91	0.141
<i>E</i> ₂	0.12	0.011
<i>F</i>	−4.4	1.30
<i>r</i> ²	0.93	
σ _у	0.64	
<i>F</i> _{стат}	282.3	
df	146	
<i>SS</i> _{рег}	810.35	
<i>SS</i> _{резид}	59.88	

Форма нового уравнения так же, как и модель ВВГ, соответствует изобаре Вант-Гоффа, хотя и претерпела изменения. Параметры состава шпинелида представлены в виде полиномов второй степени для учета возможной нелинейной зависимости. Изменение формы модели поменяло термодинамический смысл, который придается параметрам состава минералов. Если в модели ВВГ часть из них имела смысл активностей реагентов, а часть – поправок к энтальпийному члену, то в новом уравнении их следует интерпретировать как суммарные показатели объединяющие поправки на энтропийный эффект и активности реагентов. В отличие от предыдущей модели, все предикторы, отражающие состав оливина и хромшпинели, выражены в натуральных логарифмах. Составы шпинелидов пересчитывались на ионные доли в соответствии со стехиометрией термодинамической модели Сэка (Sack, 1982). В общем виде уравнение выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned}
 \Delta QFM = & \frac{A}{T} + \frac{BP}{T} + C \ln \frac{X_{Fe^{2+}}^{Ol}}{X_{Fe^{2+}}^{Ol} + X_{Mg}^{Ol}} + \\
 & + D_1 \ln \frac{X_{Fe^{2+}}^{Sp}}{X_{Fe^{2+}}^{Sp} + X_{Mg}^{Sp}} + D_2 \left(\ln \frac{X_{Fe^{2+}}^{Sp}}{X_{Fe^{2+}}^{Sp} + X_{Mg}^{Sp}} \right)^2 + \\
 & + E_1 \ln \frac{X_{Fe^{3+}}^{Sp}}{X_{Al}^{Sp} + X_{Cr}^{Sp} + X_{Fe^{3+}}^{Sp}} + \\
 & + E_2 \left(\ln \frac{X_{Fe^{3+}}^{Sp}}{X_{Al}^{Sp} + X_{Cr}^{Sp} + X_{Fe^{3+}}^{Sp}} \right)^2 + F,
 \end{aligned} \quad (5)$$

где *T* – температура в К, *P* – давление в барах, *X*^{Ol} и *X*^{Sp} – ионные доли в оливине и шпинелиде³.

Параметры регрессионной зависимости рассчитывались путем минимизации квадратичных отклонений. Вслед за (Арискин, Бармина, 2000; Ariskin, Barmina, 2004) регрессионные коэффициенты уравнения рассчитывались в два этапа. Сначала регрессионный анализ проводился для полной выборки в 163 пары исходных составов. Затем при помощи полученного прогнозного уравнения решалась обратная задача оценки ΔQFM, в результате которой точки, выходящие за интервал 2σ, исключались из выборки. Затем регрессионные коэффициенты рассчитывались повторно. Окончательная выборка включала результаты 154 экспериментов. Значения соответствующих регрессионных коэффициентов и их статистики, приведены в табл. 2.

Попытки ввести в состав уравнения предиктор, отражающий вариации активности кремнезема в расплаве (например, Si/O, (Si + Al)/O, (Si + Al)/Si), успеха не имели. Это связано с отсутствием информации о составах экспериментальных стекол в работе (Ballhaus et al., 1991), данные которой представляют широкий диапазон окислительно-восстановительных условий и принципиально важны для последующих калибровок.

ТЕСТИРОВАНИЕ НОВОГО УРАВНЕНИЯ

Результаты решения обратной задачи расчета ΔQFM для финальной калибровочной выборки показаны на рис. 4а. Эти данные показывают, что, несмотря на значительное расширение калибровочного массива и смещение его *f*_{O₂}-диапазона в область более восстановительных условий, новый *Ol-Sp* оксибарометр с удовлетворительной и примерно одинаковой точностью предсказывает редокс-условия во всем калибровочном диапазоне. Среднее отклонение расчетного значения ΔQFM от экспериментального составляет 0.51 лог. ед.

Кроме того, полученное регрессионное уравнение тестировалось на результатах независимо экспериментального исследования (Wan et al., 2008), проведенного при нормальном давлении (рис. 4б). Эта серия опытов состояла из 31 кристаллизационного эксперимента со смесями в различных пропорциях природного базальта и синтетических оливина, хромита и благородной шпинели. Температура варьировала между 1250–1450°C, а окислительно-восстановительные условия между 1.5–1.8 лог. ед. ниже буфера QFM обеспечивались продувом смеси CO–CO₂. Предложенный оксибарометр воспроизводит эти результаты с отклонениями, практически не превышающими точность регрессионной зависимости: |δ|_{ср} = 0.53 и

³ Состав шпинелида приводился к единице по 5 катионам: Mg, Fe, Al, Cr, Ti. Разделение железа проводилось по соотношениям: Fe³⁺ = 2/3 – Al – Cr – 2Ti и Fe²⁺ = 1/3 – Mg + Ti.

$\delta_{\text{cp}} = -0.16$ лог. ед. Тогда как тестирование уравнения BVG на той же выборке дает сильно завышенные оценки ($|\delta|_{\text{cp}} = \delta_{\text{cp}} = +0.99$ лог. ед.).

Для оценки возможности применения нового оксибарометра к водосодержащим магмам проведено тестирование на результатах двух экспериментальных исследований, которые по отношению к регрессионному уравнению оксибарометра являются независимыми. Результаты расчетов представлены на рис. 4в.

Первое исследование (Feig et al., 2010) представляет серию кристаллизационных экспериментов с примитивными толеитами для оценки влияния фугитивности кислорода и воды на фазовые равновесия. Для тестирования использованы результаты 9 опытов, в насыщенных и ненасыщенных относительно воды условиях. Они проводились при давлении 2 кбар, в температурном интервале 1060–1180°C и широком диапазоне редокс условий (от QFM – 2.67 до QFM + 2.17). Предлагаемый оксибарометр с высокой точностью воспроизводит экспериментальные значения. Без учета данных опыта, “отскочившего” за 2σ , средние отклонения составляют $\delta_{\text{cp}} = -0.13$ и $|\delta|_{\text{cp}} = 0.32$ лог. ед.

Вторая работа посвящена дифференциации известково-щелочных магм (Pichavant, McDonald, 2007). Для тестирования использовались данные 6 экспериментов с высокомагнезильными водосодержащими базальтами. Их фракционирование контролировалось оливин-клинопироксен-шпинелевой ассоциацией. Водоненасыщенные эксперименты проводились в температурном диапазоне 1050–1155°C при давлении 4 кбар и в условиях повышенного потенциала кислорода от $\text{NNO} + 0.1$ до $\text{NNO} + 0.7$. Результаты расчетов привели к завышенным оценкам ΔQFM в среднем на одну лог. ед. ($|\delta|_{\text{cp}} = 1.00$ и $\delta_{\text{cp}} = +0.53$ лог. ед.), хотя и укладываются в пределы интервала 2σ . Увеличение погрешности и появление некоторого систематического сдвига вероятно связано с химизмом экспериментальной системы, при дифференциации которой в кристаллизационной последовательности появляется клинопироксен вместо ортопироксена.

Таким образом, тестирование нового оксибарометра на независимых водосодержащих экспериментах показало, что влияние воды на расчет

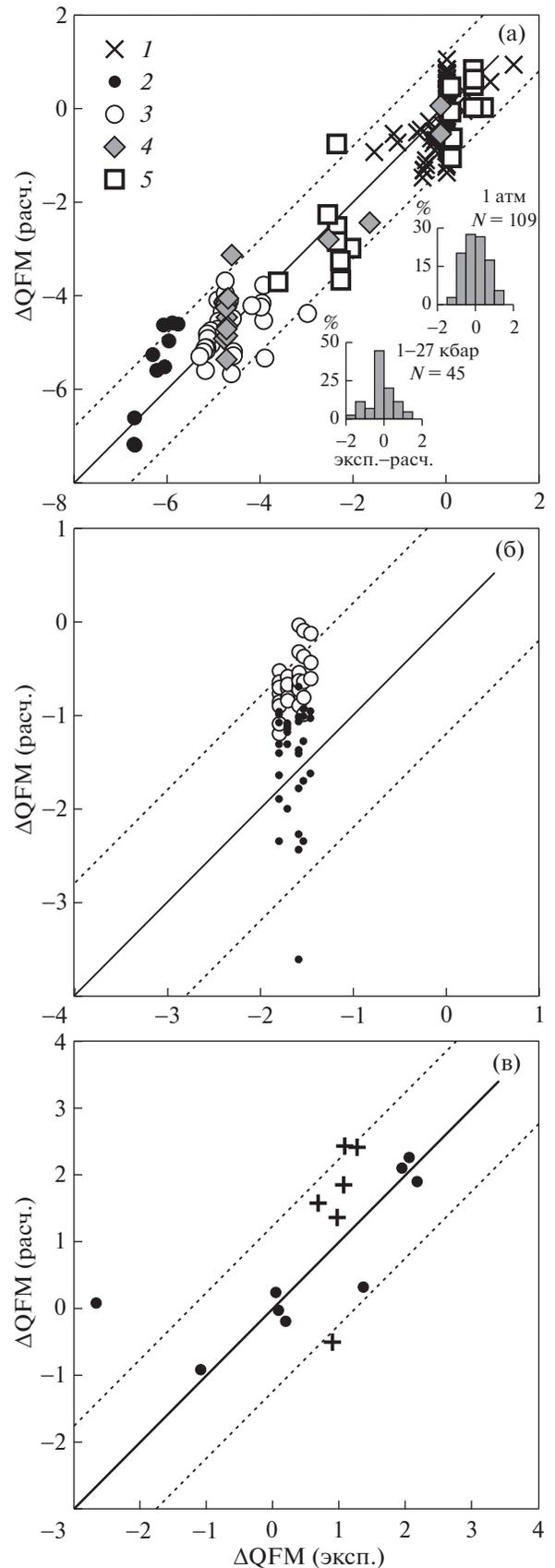


Рис. 4. Результаты тестирования нового оксибарометра: а – путем решения обратной задачи для финальной калибровочной выборки; 1 – атмосферные эксперименты, 2 – высокобарные эксперименты в железных ампулах, 3 – лунные породы, 4 – составы, моделирующие метеориты, 5 – эксперименты (Ballhaus et al., 1991); б – на независимых экспериментах (Wan et al., 2008) (черные символы). Для сравнения нанесены результаты расчета по оксибарометру BVG (белые символы); в – на независимых водосодержащих экспериментах: (Feig et al., 2010) – черные кружки, (Pichavant, Macdonald, 2007) – кресты; пунктирными линиями на графиках показан интервал $\pm 2\sigma$.

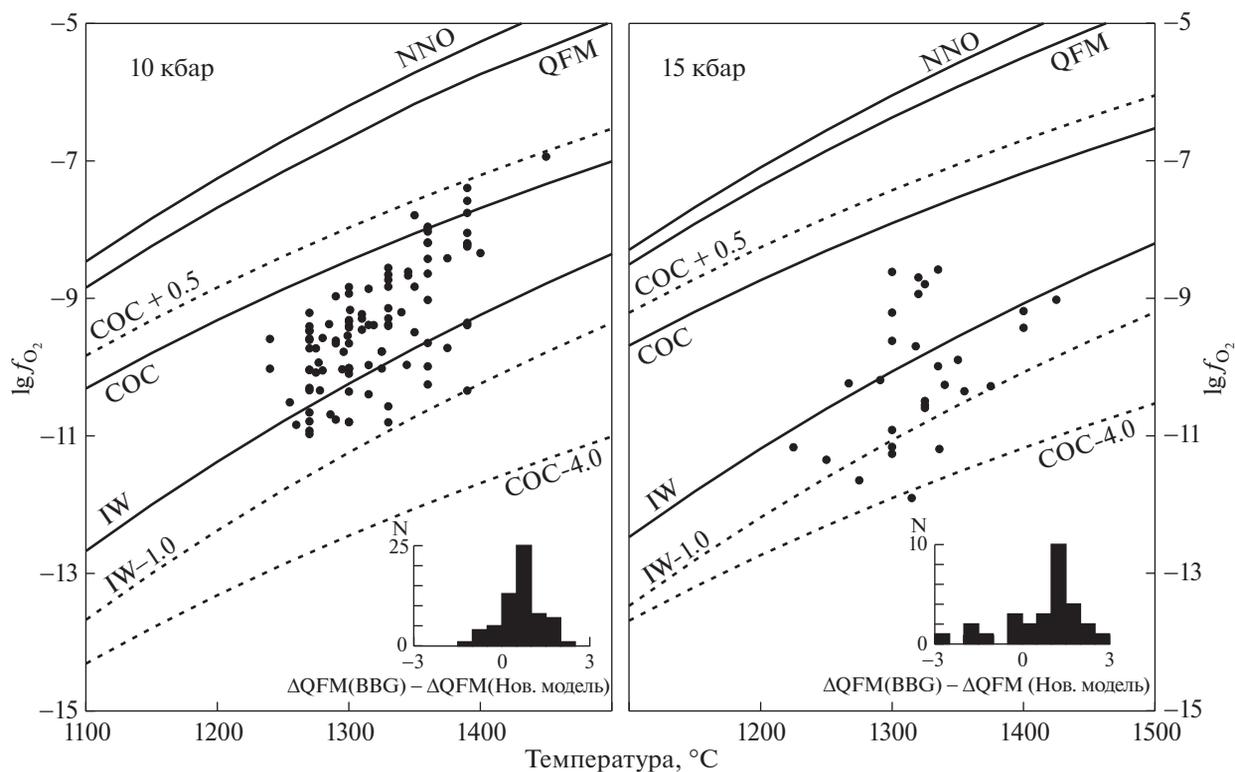


Рис. 5. Оценка окислительно-восстановительных условий высокобарных экспериментов, выполненных в графитовых капсулах с помощью нового оксидометра. На гистограммах показаны результаты сопоставления оценок, полученных по новому оксидометру, и уравнению ВВГ.

фугитивности кислорода незначительно и гораздо меньше влияния вариаций силикатной составляющей системы.

Оценка окислительно-восстановительных условий экспериментов в графитовых капсулах. Используя полученное уравнение, была проведена повторная оценка фугитивности кислорода для высокобарных экспериментов в графитовых капсулах – аналогично данным, показанным на рис. 1. Результаты новых расчетов показаны на рис. 5 и демонстрируют, что общий размах оценок $\lg f_{O_2}$ посредством нового оксидометра заметно сузился, причем расчетные значения с учетом погрешности ± 0.51 лог. ед. не выходят за верхний допустимый предел буфера СОС. Различия результатов расчета по новому оксидометру и модели ВВГ показаны на гистограммах (рис. 5). Уравнение ВВГ приводит к систематически более высоким оценкам потенциала кислорода: для выборки опытов при давлении 10 кбар среднее отклонение составляет 0.64 ± 0.66 лог. ед., а для экспериментов при 15 кбар оно составляет 0.74 ± 1.27 лог. ед. (при максимуме на гистограмме в 1.25 лог. ед.).

Анализ влияния ошибок определения T , P , $X_{Fe^{3+}}^{Sp}$ на погрешность расчетов. Предикторами нового оксидометра являются температура, давление и

параметры химического состава минералов. Характеристики состава можно оценить по микрозондовым данным, однако для T , P , $X_{Fe^{3+}}^{Sp}$ возможны только косвенные оценки. Поэтому важно провести анализ влияния этих параметров на результаты расчета, чтобы иметь представление о погрешности, которую будут вносить ошибки при их определении. Вклад каждого из этих параметров в погрешность расчета ΔQFM определяется произведением частной производной функционала оксидометра по исследуемому параметру⁴ и заданной погрешностью этого параметра в абсолютных величинах, т.е.

$\delta(\Delta QFM)_x = \frac{\partial(\Delta QFM)}{\partial x} \delta x$. При расчете частных производных варьировались значения входящих в них параметров. Графики демонстрирующие

$${}^4 (\Delta QFM)'_T = -\frac{A + BP}{T^2}; (\Delta QFM)'_P = \frac{B}{T};$$

$$(\Delta QFM)'_{Fe^{3+}} = \frac{X_{Al}^{Sp} + X_{Cr}^{Sp}}{X_{Fe^{3+}}^{Sp} (X_{Al}^{Sp} + X_{Cr}^{Sp} + X_{Fe^{3+}}^{Sp})} \times$$

$$\times \left\{ E_1 + E_2 \ln \left(\frac{X_{Fe^{3+}}^{Sp}}{X_{Al}^{Sp} + X_{Cr}^{Sp} + X_{Fe^{3+}}^{Sp}} \right)^2 \right\}.$$

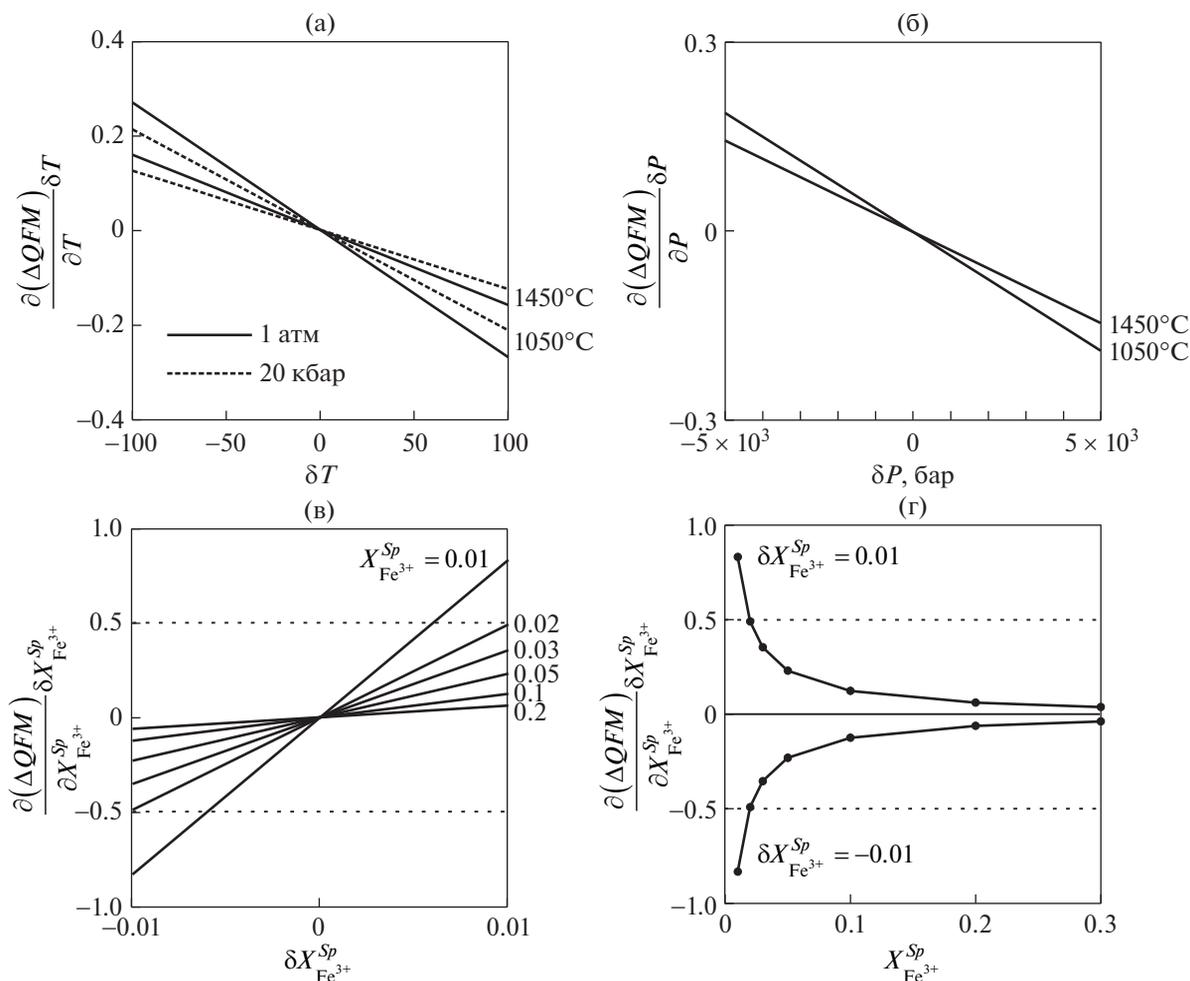


Рис. 6. Оценки влияния ошибок определения температуры, давления и мольной доли Fe^{3+} на результат расчета ΔQFM с помощью нового оксибарометра.

значения погрешностей оценки ΔQFM , порождаемые ошибками в определении $T, P, X_{Fe^{3+}}^{Sp}$, приведены на рис. 6.

Температурная ошибка пропорциональна $1/T^2$, что определяет очень небольшой ее вклад в итоговый результат расчета (рис. 6а). Так недооценка температуры равновесия на 100 градусов при 1050°C и давлении 1 атм. приводит к завышению конечного результата на 0.27 лог. ед., что меньше погрешности регрессионного уравнения. Ошибка в определении давления не зависит от его величины и определяется отношением соответствующего регрессионного коэффициента к температуре. Недооценка давления на 5 кбар ведет к завышению итоговой оценки лишь на 0.19 лог. ед. (рис. 6б). Вклад ошибки оценки $X_{Fe^{3+}}^{Sp}$ демонстрируют графики на рис. 6в, г. Она не зависит от температуры и давления, но зависит от состава рав-

новесного шпинелида, и, прежде всего, от концентрации Fe^{3+} .

Тестовые расчеты проводились для погрешности определения содержания Fe^{3+} в шпинелиде ($\delta X_{Fe^{3+}}^{Sp}$), равной ± 1 мол. %. Занижение концентраций окисного железа приводит к занижению окислительного потенциала и тем более сильному, чем меньше содержание Fe^{3+} . Так, если концентрация иона Fe^{3+} в шпинелиде составляет 1 мол. %, то ошибка в расчете фугитивности кислорода составит 0.83 лог. ед. При увеличении доли Fe^{3+} в шпинелиде влияние ошибки определения доли Fe^{3+} ($\delta X_{Fe^{3+}}^{Sp} = 0.01$) уменьшается и, начиная с содержания в 2 мол. %, обуславливает погрешность расчета ΔQFM в пределах погрешности оксибарометра, а при содержаниях более 10 мол. % ею можно пренебрегать.

Вариации других компонентов шпинелида (например, Ti до 5 мол. %) приводили к сдвигу ΔQFM в сотых долях лог. единицы.

ПЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Ниже приводятся примеры петрологического использования нового *Ol-Sp* оксибарометра для различных природных объектов. Там, где это было возможно, проводилось сравнительное тестирование нового уравнения с уже существующими оксибарометрами. Этот ряд включает: 1) образец лунного базальта, 2) абиссальные толеиты океанического плато хр. Шатского в Тихом океане, 3) продукты траппового магматизма Сибирской платформы, 4) породы Йоко-Довыренского ультрамафит-мафитового расслоенного массива в Северном Прибайкалье, 5) мантийные ксенолиты Южной Сибири, Монголии, Китая и Приморья. При выборе этих объектов мы старались охватить наиболее типичные классы объектов, к которым обычно применяется уравнение ВВГ. При этом задействованы оригинальные данные авторов и информация из литературных источников. Важным условием проведения этих расчетов является наличие независимых оценок температуры и давления; в случае использования литературных данных мы опирались на авторские оценки.

Оценка окислительно-восстановительных условий кристаллизации базальтов Луны. В качестве образца лунных пород был использован лунный метеорит Dhofar 287A, который представляет низкотитанистый морской базальт (Anand et al., 2003; Demidova et al., 2003). Он состоит из пироксен-плагиоклазовой тонкозернистой матрицы с зональными фенокристаллами оливина и пироксена. Акцессорные минералы представлены ильменитом, хромитом, ульвошпинелью, троилитом и Fe-Ni металлом. Хромит характеризуется наличием ульвошпинелевых рубашек. По результатам численного моделирования равновесной кристаллизации при нормальном давлении ликвидусная температура базальтовой расплава оценена в 1314°C (Demidova et al., 2003).

Для расчетов были выбраны две пары сосуществующих *Ol-Sp*, принадлежащие разным фрагментам метеорита. Первая пара охарактеризована тремя измерениями состава оливина (fo_{67-68}) и двумя составами хромшпинелида ($mg\#_{22-26}$, $al\#_{29}$, $fe3\#_{0.4-0.7}$)⁵. Для второй пары имеется один анализ оливина (fo_{64}) и два измерения состава шпинели-

да ($mg\#_{18-23}$, $al\#_{28}$, $fe3\#_{0.1-0.7}$). Из этих составов для каждой пары были составлены возможные комбинации составов *Ol* и *Sp* (6 и 2 комбинаций анализов для первой и второй пары минералов, соответственно). Эти восемь парных комбинаций послужили исходными данными для оценки фугитивности кислорода.

Расчетные значения фугитивности кислорода показывают незначительные вариации: от -11.92 до -13.10 лог. ед. Причем семь полученных значений попадают в узкий интервал от -11.92 до -12.33 при среднем значении $\lg f_{O_2}$ равным -12.13 ± 0.20 , что соответствует буферной кривой IW-1.7. Этот результат хорошо согласуется с оценками окислительного потенциала насыщения расплава металлическим железом по модели (Borisov, Ariskin, 1996), который для 1314°C и нормального давления составляет -11.99 лог. ед.

Оценка окислительно-восстановительных условий кристаллизации толеитовых базальтов океанического плато хр. Шатского. В качестве еще одного объекта приложения тестируемых уравнений был выбран образец мелового абиссального базальта из ядра 12R-4 скважины U-1349 (интервал 37–39, глубина 207.37 м), пробуренной в рамках программы IODP на массиве Ори поднятия Шатского в Тихом океане (Sager et al., 2010; Sano et al., 2012). В большинстве своем, породы ядра сильно изменены, и только редкие интервалы представлены неизменными лавами с сохранившимся оливином (fo_{84-87}) (Almeev et al., 2011). Как правило, хромшпинелид представлен мелкими до 100 мкм идиоморфными, часто со скелетными каймами кристаллами, включенными в псевдоморфозы оливина размером до 1 мм. Кроме того, шпинелид встречается в виде больших, около 0.2 мм, самостоятельных фенокристаллов в основной массе. Для оценки редокс-условий было использовано 39 пар составов сосуществующих оливина и хромшпинелида, представленного в виде включений в оливине. Расчеты проводились для температуры 1213°C, оцененной по составу реликта закаленного стекла по геотермометру Форда (Ford et al., 1991), постулируя давление равным 1 кбар.

Расчетные значения $\lg f_{O_2}$ варьируют в достаточно узком диапазоне от -9.19 до -7.86, и разброс (1σ) от среднего не велик, составляя -8.69 ± 0.27 . Аналогичные расчеты по уравнению ВВГ дают в среднем -7.51 ± 0.37 . Таким образом, как и в случае экспериментов, при использовании оксибарометра ВВГ проявляется систематическое завышение $\lg f_{O_2}$ – в среднем на 1.18 лог. ед. Установленные различия при использовании этих уравнений демонстрирует график на рис. 7.

Оценка окислительно-восстановительных условий формирования Сибирских траппов проводи-

$$^5 \quad mg\# = \frac{X_{Mg}^{Sp}}{X_{Fe^{2+}}^{Sp} + X_{Mg}^{Sp}}; \quad al\# = \frac{X_{Al}^{Sp}}{X_{Al}^{Sp} + X_{Cr}^{Sp} + X_{Fe^{3+}}^{Sp}};$$

$$fe3\# = \frac{X_{Fe^{3+}}^{Sp}}{X_{Al}^{Sp} + X_{Cr}^{Sp} + X_{Fe^{3+}}^{Sp}}.$$

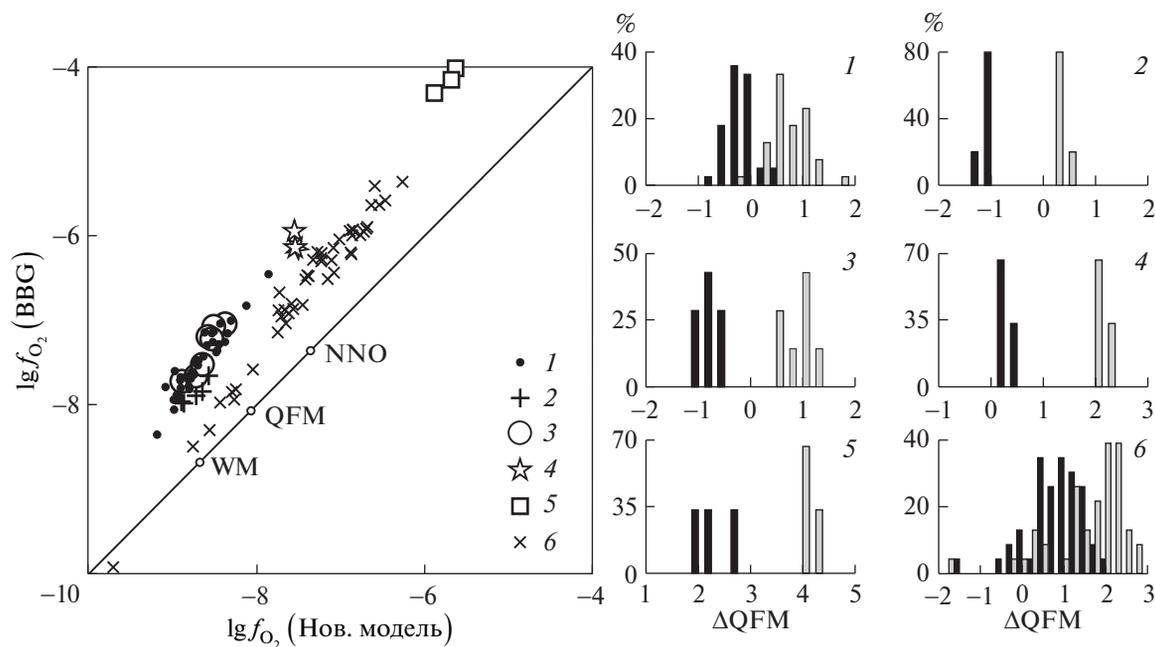


Рис. 7. Сравнение результатов оксидометрии (при 1213–1215°C и 1 кбар), рассчитанных по новому уравнению и по модели BBG, для пород океанических базальтов с поднятия Шатского в Тихом океане, продуктов магматизма Норильского района Сибирской трапповой провинции и кумулятов Йоко-Довыренского расслоенного массива. На гистограммах черное – результаты расчетов по новому оксидометру, серое – по уравнению BBG; номера графиков соответствуют легенде. 1 – толеитовые базальты из керна скв. U-1349 (IODP Expedition 324), 2 – пикриты Гудчихинской свиты, 3 – базальты Микчангинского лавового потока Надеждинской свиты, 4 – долериты Черногорского интрузива, 5 – долериты Нижнеталнахского интрузива, 6 – троктолиты и плагиоперидотиты Йоко-Довыренского массива.

лась по данным и вслед за авторами (Krivolutskaya et al., 2012), которые для своих расчетов воспользовались моделью BBG. Для расчета фугитивности кислорода были использованы составы 18 пар субидiomорфных зерен-включений шпинелида и их минерала-хозяина оливина из вулканитов и интрузивных пород Норильского района Сибирской трапповой провинции. Вулканиты представлены данными по пикритам Гудчихинской свиты (5 пар), венчающей разрез более ранних высоко-Ti базальтов и пикритам Микчангинского лавового потока (7 пар) Надеждинской свиты, которая принадлежит более поздней низко-Ti части разреза. Интрузивные породы формации представлены данными по долеритам Черногорского и Нижнеталнахского интрузивов. Вслед за авторами на основании определений температуры гомогенизации расплавных включений в оливинах, температура равновесия для всех природных объектов принималась равной 1215°C, а давление – равным 1 кбар.

В случае базальтов Гудчихинской свиты расчетные значения $\lg f_{O_2}$ варьируют в узком диапазоне (рис. 7), составляя в среднем -8.75 ± 0.14 . Для Микчангинского лавового потока размах оценок несколько шире – от -8.90 до -8.38 (в среднем -8.62 ± 0.17). При этом оценки для всех вулканитов отвечают умеренной и низкой окислен-

ности магм \ll QFM. Интрузивные породы указывают на более окислительные условия: примерно от NNO для Черногорского интрузива (-7.55 ± 0.01) и NNO + 1.5 для Нижнеталнахского (-5.73 ± 0.13).

Сравнение наших расчетов с результатами расчетов по модели BBG на рис. 7 вновь подтверждает вывод, что уравнение BBG систематически завышает оценку фугитивности кислорода. Так, по пикритам Гудчихинской свиты среднее отклонение достигает 0.77 ± 0.06 лог. ед., по породам Микчангинского лавового потока эти различия составляют в среднем 1.17 ± 0.14 лог. ед., а для Черногорского и Нижнеталнахского интрузивов – 1.37 ± 0.12 и 1.47 ± 0.04 , соответственно.

В связи с высокой окисленностью пород Нижнеталнахского интрузива следует заметить, что наша оценка редокс-условий его формирования сильно выходит за пределы калибровочного интервала предложенного нами оксидометра и, в принципе, здесь можно ожидать увеличения погрешности расчетов. Оценки для остальных объектов попадают в интервал условий калибровки, и у нас нет оснований предполагать существование значимых ошибок, связанных с экстраполяцией регрессионной зависимости.

Оценка редокс-условий формирования кумулятов Йоко-Довыренского интрузива (Сев. Прибайкалье). Этот мафит-ультрамафитовый расслоенный мас-

сив (Арискин и др., 2003, 2009) формировался в составе рифтогенного вулcano-плутонического комплекса в юго-западной части Олокито-Бодайбинского прогиба 728 млн лет назад (Арискин и др., 2013). Массив имеет размеры 26×3 км и слагает гольцы Йоко и Довырен Сыннырского хребта. Разрез центральной части массива включает придонный горизонт плагиоперидотитов, который сменяется последовательностью кумулятивных пород (снизу вверх): дуниты, троктолиты и габброиды — от оливиновых габброноритов до кварц-пижонитовых габбро.

Для редоксометрии условий формирования расслоенных пород мы выбрали 14 свежих образцов плагиодунитов и троктолитов, отобранных на гольце Йоко. Для всех кумулятов характерны незначительные вариации состава оливина по разрезу — в среднем $Fo_{84.0 \pm 0.4}$, что указывает на температуру исходной магмы около 1200°C (Арискин и др., 2003). В этих породах были изучены составы 46 включений хромита в зернах кумулюсного оливина, которые использованы для последующих расчетов (рис. 7). Результаты оценки окислительно-восстановительного потенциала при $T = 1215^\circ\text{C}$ и $P = 1$ кбар составляет -7.4 ± 0.69 лог. ед. Это среднее значение на 0.7 лог. ед. выше буфера QFM при заданной температуре. Стандартное отклонение соответствует точности предложенной регрессионной зависимости. Относительно нового оксидометра уравнение BGG завышает значения фугитивности кислорода в среднем на 0.76 ± 0.26 лог. ед.

Оценка окислительно-восстановительных условий образования пород мантийных нодулей проводилась на примере ксенолитов из Южной Сибири, Монголии и Приморья по данным (Ionov, Wood, 1992) и Восточного Китая по данным (Нао, Li, 2013). Выбор этих работ был обусловлен возможностью провести дополнительные сравнения с другими оксидометрами (Wood et al., 1990; Brindzia, Wood, 1990; Luth, Canil, 1993), использованными авторами этих исследований. Результаты расчетов представлены на диаграммах рис. 8.

Из опубликованных в работе (Ionov, Wood, 1992) 48 пар составов Ol и Sp пять представляли нестехиометричный шпинелид и из дальнейшего анализа были исключены. Географически оставшиеся 43 ксенолита распределились следующим образом. Ксенолиты шпинелевых и гранатовых лерцолитов Витимского и Бартойского вулканических полей в Забайкалье представлены 10 и 7 образцами соответственно. 9 образцов составляют коллекцию шпинелевых лерцолитов вулканического поля Дариганга в Ю.-В. Монголии. Тариатская впадина Ц. Монголии представлена 13 образцами шпинелевых лерцолитов и гранатовых вебстеритов и лерцолитов. 4 пары составов характеризуют ксенолиты шпинелевых лерцолитов из вулканитов Сихотэ-

Алиньской рифтогенной структуры. Для определения температуры субсолидусных равновесий при формировании этих пород в мантии использовали дупироксеновый геотермометр (Wells, 1977), а давление принималось равным 15 кбар.

Мы применили к этой выборке новый оксидометр и уравнение BGG, сравним рассчитанные значения с оценками при помощи оксидометра (Wood et al., 1990), которые представлены в работе (Ionov, Wood, 1992).

Распределение точек на рис. 8а демонстрирует, что на всем температурном интервале ($800\text{--}1100^\circ\text{C}$) расчетные значения, полученные по всем трем уравнениям, находятся в одинаковых соотношениях друг относительно друга. Результаты расчетов по уравнению Вуда с соавторами дает систематически более высокие значения, тяготея к буферной кривой QFM. Расчеты по модели BGG и новому оксидометру показывают более восстановленные значения. Характерно, что, как и в случае с расчетами для экспериментов, проведенных в графитовых капсулах, уравнение BGG по сравнению с новым оксидометром обнаруживает больший разброс значений. Причем некоторые из них находятся ниже буферной кривой IW-1.0, где с учетом высокой магнезиальности рассматриваемых систем должно наблюдаться металлическое железо, что явно не реалистично.

Сопоставление расчетов по новому оксидометру с оценками, полученными по уравнениям BGG и Вуда с соавт., демонстрирует рис. 8б. Относительно новой модели оксидометра BGG завышает значения на 0.70 ± 0.55 лог. ед. (при расчете среднего отклонения были исключены три точки, имеющие максимальное отклонение). В случае использования уравнения Вуда с соавт. оценки еще большим систематическим сдвигом в сторону более окислительного потенциала, который составляет 1.39 ± 0.61 лог. ед.

13 ксенолитов шпинелевого лерцолита из кайнозойских щелочных базальтов Восточного Китая были исследованы в работе (Нао, Li, 2013). Эти авторы использовали для расчетов шпинель-оливин-ортопироксеновый оксидометр (Brindzia, Wood, 1990) и два оливин-дупироксеновых оксидометра, основанных на образовании эссенейтового (Eq. 2) и акмитового (Eq. 3) компонентов клинопироксена (Luth, Canil, 1993). Температура оценивалась по дупироксеновому геотермометру (Brey, Köhler, 1990), а давление принималось равным 15 кбар, вслед за предыдущими исследованиями. Результаты расчетов представлены на рис. 8в, г.

В зависимости от геобарометра, использованного при расчетах, исследованные образцы демонстрируют разный диапазон вариаций окислительно-восстановительных условий относительно буферной кривой QFM. Максимальные вариации

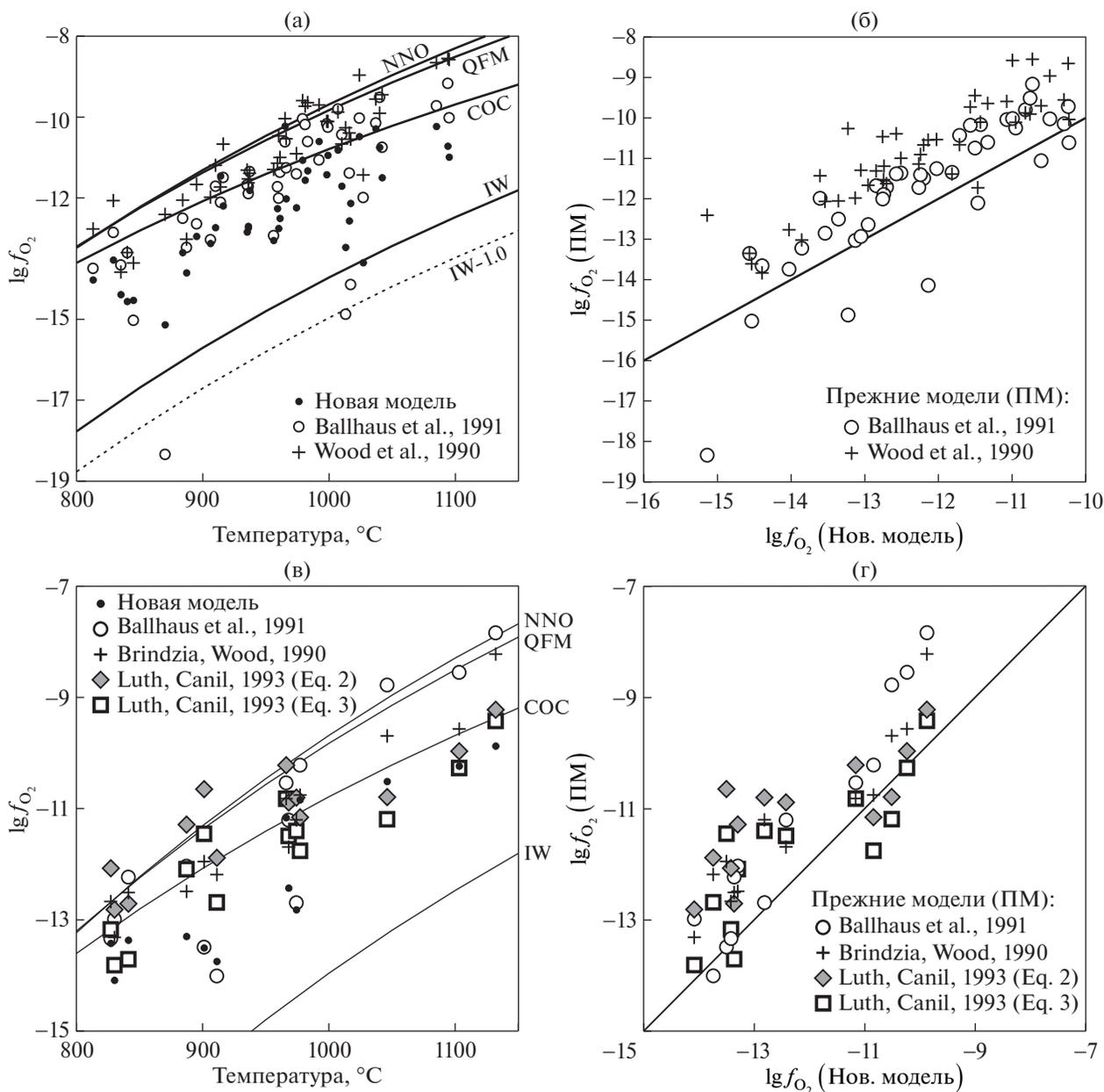


Рис. 8. Сопоставление результатов окситермобарометрии мантийных ксенолитов, рассчитанных по разным оксибарометрам: а, б – Центральной Азии по данным (Ionov, Wood, 1992); в, г – Восточного Китая по данным (НАО, Ли, 2013).

характерны для уравнения ВВГ: от +0.4 до -2.8 лог. ед. Вновь предлагаемый оксибарометр показывает значения от -0.7 до -2.6, а зависимость Бриндзи-Вуда от 0 до -1.4 (рис. 8в). При этом относительно нового оксибарометра оба $Ol-Sp$ уравнения имеют систематическое отклонение в сторону большей окисленности: их среднее отклонение (δ_{cp}) составляет -0.88 и -0.94 для уравнений ВВГ и Бриндзи-Вуда, соответственно. Абсолютное среднее отклонение ($|\delta|_{cp}$) составляет, соответственно, 0.91 и 0.94 лог. ед., что превосходит точность новой регрессионной зависимости. Эти

взаимоотношения наглядно демонстрирует рис. 8г, и в целом, они согласуются с результатами тестирования на материалах исследования (Ionov, Wood, 1992) (рис. 8а, б).

Двупироксеновые оксибарометры “ведут” себя по-разному. “Акмитовое” (Eq.3) уравнение обнаруживает хорошую согласованность с предлагаемым $Ol-Sp$ оксибарометром ($\delta_{cp} = -0.47$, $|\delta|_{cp} = 0.77$), тогда как “эссенеитовый” (Eq.2) оксибарометр ниже 1000°C дает систематически завышенную оценку.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Уравнение ВВГ. Проведенное сравнительное тестирование уравнений на экспериментальном и природном материале позволяет сделать вывод, что оксидометр ВВГ в умеренно-восстановительных условиях (близких буферу СОС) завышает ΔQFM на 0.6–1.3 лог. ед., а в случае восстановительных условий (буфер IW и ниже) завышение может достигать 2–3 лог. ед. При низких содержаниях окисного железа в шпинелиде этот оксидометр сильно занижает оценки фугитивности кислорода. Поскольку низкие значения $X_{Fe^{3+}}^{Sp}$ характерны для восстановительных условий, сочетание этих двух факторов приводит к разбросу оценок ΔQFM , который расширяется с понижением кислородного потенциала. Это объясняет сильный разброс оценок редокс условий экспериментов в графитовых капсулах (рис. 1).

Новый оксидометр. Для калибровки нового оксидометра была использована экспериментальная выборка, перекрывающая более широкие диапазоны условий и составов. Диапазон окислительно-восстановительных условий (от IW-3 до NNO + 1) был приближен к условиям кристаллизации природных расплавов; при этом увеличена доля экспериментальных данных, полученных в восстановительных условиях (31% опытов ниже IW). Интервал давлений (0.001–27 кбар) увеличен за счет включения опытов, проведенных при атмосферном давлении (70% выборки). Диапазон составов расширен не только за счет экспериментов с земными базальтами, но также более железистых лунных и метеоритных составов. При этом наряду с *Орх*-содержащими системами, в калибровочную выборку были включены результаты опытов, в которых ортопироксен отсутствовал. По содержанию хрома большинство экспериментальных расплавов соответствует природному диапазону.

Важно, что использованная нами выборка представляет результаты экспериментов как в номинально сухих, так и в водосодержащих системах (88 и 12%, соответственно). Это принципиально отличает данный массив от экспериментов (Ballhaus et al., 1991), проведенных в водонасыщенных условиях. Такая выборка позволяет судить о влиянии воды на фазовые соответствия *Ol* и *Sr*. Несмотря на отсутствие в оксидометре параметра, учитывающего количество воды в системе, ее наличие никак не повлияло на результат расчета фугитивности кислорода. Этот вывод можно наглядно проиллюстрировать: 1) отсутствием систематических различий для водонасыщенных экспериментов (Ballhaus et al., 1991) относительно номинально сухой остальной части выборки (рис. 4а) и 2) высокой точностью расчетов для водосодержащих толеитов (Feig et al., 2010) (рис. 4в).

В результате новой калибровки удалось: 1) без существенного понижения точности адаптировать оксидометр к *Ol*–*Sr* парагенезисам, не содержащим *Орх*, 2) в условиях низкого потенциала кислорода понизить разброс оценок ΔQFM и избежать его систематического завышения при использовании уравнения ВВГ (сравните рис. 1 и 5).

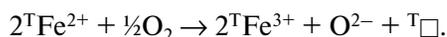
При практическом использовании новой модели необходимо учитывать, что предлагаемый оксидометр является эмпирической регрессионной зависимостью. Как и любое другое эмпирическое уравнение, оно показывает оптимальные результаты в пределах условий и составов калибровочного диапазона. За пределами этого диапазона к результатам расчетов надо относиться с осторожностью. Кроме того, необходимо обратить внимание, что предлагаемый оксидометр, так же как и уравнение ВВГ, калибровался на 5-компонентных составах шпинелида без учета микропримесей. При включении в расчет содержания микрокомпонентов (V, Ni, Mn и т.п.), сдвиг атомных соотношений состава шпинелида может быть сопоставим с содержаниями окисного железа, что повлечет за собой ошибки в итоговых оценках фугитивности кислорода.

Сопоставление оценок фугитивности кислорода для пород верхней мантии Центральной Азии, полученных по уравнениям Вуда с соавторами, ВВГ и предлагаемого нами, приводит к выводу о том, что первая модель дает значительно более узкий диапазон значений, тяготеющий к буферной кривой QFM. При интерпретации этого результата надо учитывать, что необходимость инструментального определения степени окисления железа в шпинели делает практически невозможным тестирование метода на независимых экспериментальных данных.

Мёссбауэровские определения степени окисления железа дают систематически более высокие оценки относительно стехиометрического базиса. Это явилось основанием для утверждения о необходимости учета нестехиометричности шпинели при калибровке оксидометров (Wood, Virgo, 1989). Чтобы уменьшить объем мёссбауэровских исследований, эти авторы предложили метод вторичных стандартов, основанный на получении регрессионной зависимости между мёссбауэровскими и стехиометрическими оценками степени окисления железа шпинелида в зависимости от его состава. Однако при этом надо учитывать, что такие зависимости нельзя считать универсальными, и для каждого геологического объекта необходим свой набор вторичных стандартов (Чашухин и др., 1998).

В этой связи надо заметить, что “реальная” (по результатам мёссбауэровских исследований) окисленность шпинелидов допускает альтернативное объяснение. В частности, исследуя хроми-

стые шпинели албанских офиолитов Бози с соавторами (Bosi et al., 2004) пришли к заключению, что их окисление происходило на субсолидусной стадии. При этом повышенное содержание Fe^{3+} в шпинелиде связано не с реакцией окисления оливина по уравнению (1), а с переходом тетраэдрического Fe^{2+} в Fe^{3+} с появлением соответствующих катионных вакансий:



Это эквивалентно “образованию” новых фиктивных миналов, в частности гипотетического компонента $\text{Fe}_{0.67}\square_{0.33}\text{Cr}_2\text{O}_4$ (Bosi et al., 2004). Таким образом, нарушается стехиометрия шпинелида, причем количество Fe^{3+} , образующегося в субсолидусе, определяется степенью протекания процессов окисления и не отражает характеристики первично-магматического шпинелида.

В свете вышесказанного, интересно рассмотреть распределение Fe и Mg между сосуществующими оливином и шпинелидом различного генезиса. На графике (рис. 9), построенном вслед за (Schwessinger, Muan, 1992), нанесены все экспериментальные данные, которые использовались в настоящей работе (309 опытов), данные по вулканитам (Almeev et al., 2011; Krivolutskaya et al., 2012), мантийным нодулям (Ionov, Wood, 1992; Hao, Li, 2013), лунному базальту метеорита Dhofar 287A (Anand et al., 2003; Demidova et al., 2003), интрузивным траппам (Krivolutskaya et al., 2012), Йоко-Довыренскому плутону и ультрамафитам интрузивных массивов платиноносного пояса Урала (Чашухин и др., 2002). Характерно, что точки экспериментальных составов формируют отчетливый тренд корреляции составов оливина и шпинелида. На этот же тренд ложатся точки, соответствующие вулканитам, мантийным нодулям, лунным базальтам, т.е. породам, которые в силу быстрого охлаждения сохранили близкие к равновесным составы минералов.

В то же время интрузивные породы содержат систематически более железистую шпинель, и соответствующие им точки (рис. 9) образуют серию сублинейных трендов, отклоняющихся от экспериментального. Так как интрузивные породы имеют гораздо более продолжительную термическую историю, такое изменение состава шпинелида естественно связать с посткумулясным переравновешиванием на позднемагматическом этапе. Несмотря на то, что оценки окислительного потенциала, полученные для интрузивных траппов и Йоко-Довыренского массива, выглядят достаточно правдоподобно, необходимо признать, что они являются смещенными. Очевидно, что зависимость, откалиброванная на экспериментальных составах, не может корректно использоваться для объектов, составы оливина и шпинелида которых не соответствуют экспериментальным соотно-

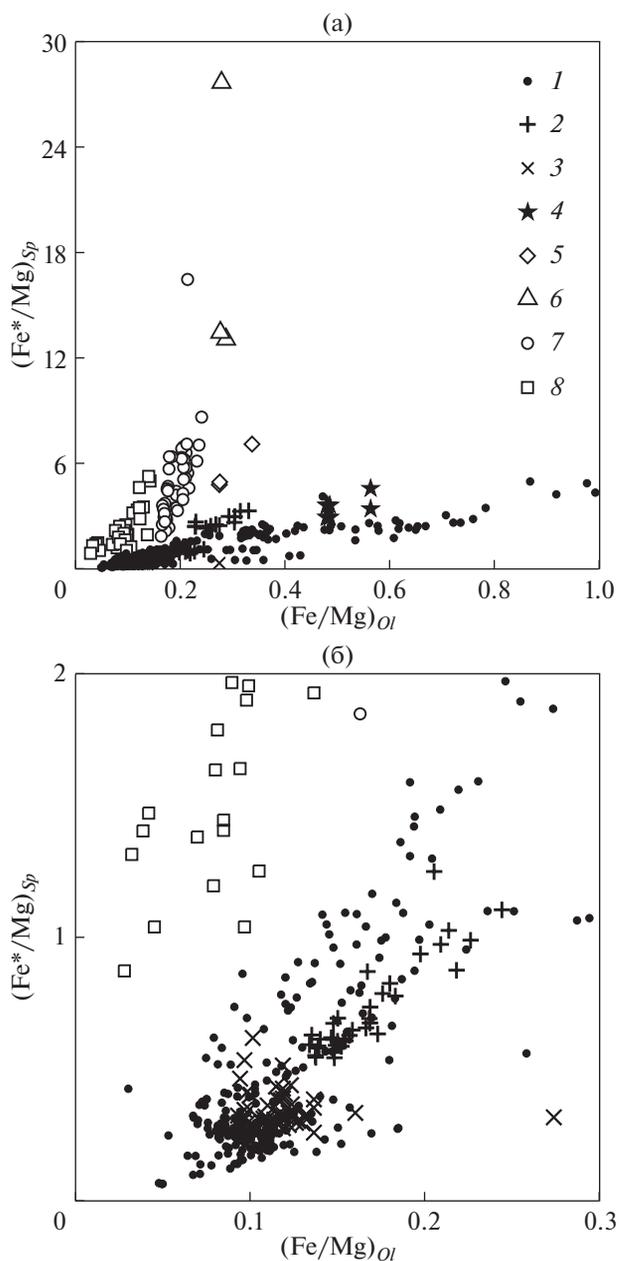


Рис. 9. Распределение Fe и Mg между сосуществующими оливином и шпинелидом различного генезиса (а); фрагмент того же графика в увеличенном масштабе (б). 1 – экспериментальные данные; 2 – данные по вулканитам (Almeev, et al., 2011; Krivolutskaya et al., 2012); 3 – данные по мантийным нодулям (Ionov, Wood, 1992; Hao, Li, 2013); 4 – лунные базальты метеорита Dhofar 287A (Anand et al., 2003; Demidova et al., 2003); 5 – Черногорский интрузив (Krivolutskaya et al., 2012); 6 – Нижнеталнахский интрузив (Krivolutskaya et al., 2012); 7 – Йоко-Довыренский интрузив; 8 – ультрамафиты платиноносного пояса Урала (Чашухин и др., 2002).

шениям. По нашему мнению, проверка составов сосуществующих оливина и шпинелида на соответствие первично-магматическому тренду должна

быть обязательна перед применением как нового оксидометра, так и уравнения ВВГ. Для оксидометрии интрузивных пород как с помощью уравнения ВВГ, так и нового оксидометра, по видимому, необходимо искать способ реконструкции первичномагматического состава шпинелида.

По своей форме новый оксидометр является эмпирическим и многое унаследовал от уравнения ВВГ. Этот формализм предполагает нелинейную зависимость ΔQFM от предикторов, отражающих параметры состава оливина и шпинелида. На наш взгляд, путь, предложенный К. Балльхаусом, Р. Берри и Д. Гринем для решения проблемы оценки редокс потенциала на основе экспериментального определения фазового соответствия оливина и шпинелида, является наиболее перспективным. Его дальнейшее развитие связано с расширением диапазонов температур и химического состава магматических систем, перекрытых экспериментальными данными, с последующей перекалибровкой эмпирической зависимости на расширенной выборке. В то же время мы считаем некорректной практику (Вотяков и др., 1998, Чашухин и др., 1998) использования данных мессбауэровских определений степени окисления железа при расчетах по регрессионному уравнению ВВГ, откалиброванному на стехиометрических данных.

По запросу авторы готовы предоставить файл в виде MS Excel-таблицы для расчета легучести кислорода по предложенному оксидометру.

ВЫВОДЫ

В результате тестирования на независимых экспериментах $Ol-Sp$ оксидометра Балльхауса–Берри–Грина (ВВГ) установлено, что в умеренно-восстановительных условиях (близких буферу СОС) его использование приводит к завышению оценок на 0.6–1.3 лог. ед., а в случае восстановительных условий (буфер IW и ниже) завышение ΔQFM может достигать 2–3 лог. ед.

Предложен новый эмпирический $Ol-Sp$ оксидометр, который откалиброван на экспериментальных данных по природным метеоритным, земным и лунным базальтовым и близким к ним синтетическим системам в широких интервалах давления (0.001–25 кбар) и окислительно-восстановительных условий (от IW-3 до NNO + 1). Калибровочная выборка представлена Orx -содержащими и безортопироксеновыми парагенезисами. Полученное регрессионное уравнение (5) имеет точность ~0.5 лог. ед., а его использование позволяет избежать систематических погрешностей при оценках ΔQFM в восстановительных условиях и расширить диапазон его применения для магм не насыщенных по ортопироксену.

Как и в случае уравнения ВВГ, для калибровки нового оксидометра разделение железа в шпинелиде проводилось по стехиометрии. Это выгодно отличает предлагаемое уравнение от оксидометров, основанных на мессбауэровском определении степени окисленности шпинелида, не только отсутствием необходимости в этих исследованиях, но и широкими возможностями тестирования на экспериментальных данных.

Тестирование нового оксидометра на независимых водосодержащих экспериментах продемонстрировало, что наличие воды в системе заметно не влияет на результат расчета фугитивности кислорода.

Показано, что новый оксидометр, как и уравнение ВВГ, не применим к интрузивным кумулятивным породам, т.е. к системам, имеющим долгую термическую историю на позднемагматическом этапе, на котором происходит окисление шпинелида, сопровождающееся нарушением его стехиометрии. Вопрос о применимости к этим объектам других оливин-шпинелевых оксидометров остается открытым.

Авторы благодарят д. г.-м. н. А.А. Борисова (ИГЕМ РАН) за критику и рекомендации при обсуждении первоначального варианта статьи, Е.В. Забалуеву (ГЕОХИ РАН) за консультации при проведении расчетов и рецензента д. г.-м. н. А.В. Гирниса (ИГЕМ РАН) за доброжелательные и конструктивные замечания, которые позволили сделать статью более строгий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 11-05-00268, 14-05-00216.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анфилов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. (2005) Силикатные расплавы. М.: Наука/Интерпериодика, 357 с.
- Арискин А.А., Бармина Г.С. (2000) Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. М.: Наука/Интерпериодика, 363 с.
- Арискин А.А., Конников Э.Г., Данюшевский Л.В., Костицын Ю.А., Меффре С., Николаев Г.С., Мак-Нил Э., Кислов Е.В., Орсов Д.А. (2013) Геохронология Довыренского интрузивного комплекса в Неопротерозое (Северное Прибайкалье, Россия). *Геохимия* **51**(11), 955–972.
- Арискин А.А., Конников Э.Г., Данюшевский Л.В., Кислов Е.В., Николаев Г.С., Орсов Д.А., Бармина Г.С., Бычков К.А. (2009) Довыренский интрузивный комплекс: проблемы петрологии и сульфидно-никелевой минерализации. *Геохимия* **47**(5), 451–480.
- Арискин А.А., Конников Э.Г., Кислов Е.В. (2003) Моделирование равновесной кристаллизации ультрамафитов в приложении к проблемам формирования фазовой расслоенности Довыренского плутона (Северное Прибайкалье, Россия). *Геохимия* **41**(2), 131–155.

- Арискин А.А., Шильдт А.В., Поляков В.Б. (2011) Моделирование молекулярно-массовых распределений Si-анионов на ликвидусе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ с учетом диспропорционирования Q-структонов. *Геохимия* **49**(4), 373–393.
- Базылев Б.А., Леднева Г.В., Ишиватари А. (2013) Высокобарические ультрамафиты в нижнекоровых породах Пекульнейского комплекса, Центральная Чукотка. 2. Внутреннее строение блоков комплекса и тел ультрамафитов, геологическая и геодинамическая обстановка формирования пород. *Петрология* **21**(4), 372–388.
- Вотяков С.Л., Чашухин И.С., Уймин С.Г., Быков В.Н. (1998) Окситермобарометрия хромитоносных ультрамафитов (на примере Урала) I. ЯГР-спектроскопия хромшпинелидов и проблемы оливин-хромшпинелевой геотермометрии. *Геохимия* **36**(8), 791–802.
- Портнягин М.В., Плечов П.Ю., Матвеев С.В., Осипенко А.Б., Миронов Н.Л. (2005) Петрология “авачитов” - высокомагнезиальных базальтов Авачинского вулкана (Камчатка). I. Общая характеристика, состав пород и минералов. *Петрология* **13**(2), 115–138.
- Пушкарев Е.В., Вотяков С.Л., Чашухин И.С., Кислов Е.В. (2004) Оливин-хромшпинелевая окситермобарометрия ультрамафитов Йоко-Довыренского расслоенного массива. *Докл. РАН*, **395**(1), 108–112.
- Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н. (2010) Окислительно-восстановительный потенциал мантийных магматических систем. *Петрология* **18**(3), 1–14.
- Чашухин И.С., Вотяков С.Л., Уймин С.Г. (1998) Окситермобарометрия хромитоносных ультрамафитов (на примере Урала) II. Состояние окисленности ультрамафитов и состав рудообразующих флюидов. *Геохимия* **36**(9), 877–885.
- Чашухин И.С., Вотяков С.Л., Пушкарев Е.В., Аникина Е.В., Миронов А.Б., Уймин С.Г. (2002) Окситермобарометрия ультрамафитов платиноносного пояса Урала. *Геохимия* **40**(8), 846–863.
- Akella J., Williams R.J., Mullins O. (1976) Solubility of Cr, Ti and Al in co-existing olivine, spinel and liquid at 1 atm. *Proc. Lunar Sci. Conf. 7th* **2**, 1179–1194.
- Almeev R.R., Portnyagin M.V., Wengorsch T., Sano T., Natland J.H., Garbe-Schönberg D. (2011) Highly depleted melt inclusions in olivine from Shatsky Rise. *Mineralogical Magazine* **75**(3 (Goldschmidt Abstracts 2011)), 426.
- Ariskin A.A., Petaev M.I., Borisov A.A., Barmina G.S. (1997) METEOMOD: A numerical model for the calculation of melting-crystallization relationships in meteoritic igneous systems. *Meteoritics & Planetary Science* **32**, 123–133.
- Ariskin A.A., Barmina G.S. (2004) COMAGMAT: Development of a Magma Crystallization Model and Its Petrological Applications. *Geochemistry International* **42**(Suppl.1), S1–S157.
- Anand M., Taylor L.A., Misra K.C., Demidova S.I., Nazarov M.A. (2003) KREEPy lunar meteorite Dhofar 287A: A new lunar mare basalt. *Meteoritics & Planetary Science* **38**(4), 485–499.
- Baker M.B., Stolper E.M. (1994) Determining the composition of high-pressure mantle melts using the diamond aggregates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**(13), 2811–2827.
- Ballhaus C. (1993) Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **114**, 331–348.
- Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. (1990) Oxygen fugacity controls in the Earth's upper mantle. *Nature* **349**, 437–440.
- Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. (1991) High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **107**(1), 27–40.
- Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. (1994) High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **118**(1), 109.
- Barnes S.J., Godel B., Güerer D., Brenan J.M., Robertson J., Paterson D. (2013) Sulfide-Olivine Fe–Ni Exchange and the Origin of Anomalously Ni Rich Magmatic Sulfides. *Economic Geology* **108**(8), 1971–1982.
- Bartels K.S., Grove T.L. (1991) High-pressure experiments on magnesian eucrite compositions: constrains on magmatic processes in the eucrite parent body. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 21th*, 351–365.
- Bartels K.S., Kinzler R.J., Grove T.L. (1991) High pressure phase relations of primitive high-alumina basalts from Medicine Lake volcano, northern California. *Contrib. Mineral. Petrol.* **108**(3), 253–270.
- Bertka C.M., Holloway J.R. (1994) Anhydrous partial melting of an iron-rich mantle: I. subsolidus phase assemblages and partial melting phase relations at 10 to 30 kbar. *Contrib. Mineral. Petrol.* **115**, 313–322. II. primary melt compositions at 15 kbar. *Contrib. Mineral. Petrol.* **115**, 323–330.
- Borisov A.A., Ariskin A.A. (1996) Fe and Ni solubility in silicate melts equilibrated with metal. *LPSC XXVII (abstracts)*, 133–134.
- Bosi F., Andreozzi G.B., Ferrini V., Lucchesi S. (2004) Behavior of cation vacancy in kenotetrahedral Cr-spinels from Albanian eastern belt ophiolites. *Am. Mineralogist* **89**, 1367–1373.
- Brey G.P., Köhler T. (1990) Geothermobarometry in four-phase lherzolites: II. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers. *J. Petrol.* **31**, 1353–1378.
- Brindzia L.T., Wood B.J. (1990) Oxygen thermobarometry of abyssal spinel peridotites: the redox state and C–O–H volatile composition of the Earth's sub-oceanic upper mantle. *Am. J. Sci.* **290**, 1093–1116.
- Carmichael I.S.E., Nicholls J., Smith A.L. (1970) Silica activity in igneous rocks. *Am. Mineralogist* **55**, 246–262.
- Delano J.W. (1980) Chemistry and liquidus phase relations of Apollo 15 red glass: implications for the deep lunar interior. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 11th* **1**, 251–288.
- Demidova S.I., Nazarov M.A., Anand M., Taylor L.A. (2003) Lunar regolith breccia Dhofar 287B: A record of lunar volcanism. *Meteoritics & Planetary Science* **38**(4), 501–514.
- Draper D.S., Johnston A.D. (1992) Experimental generation of arc-like high-alumina basalt from anhydrous, primitive olivine tholeiite: An experimental study from 1 atm to 20 kbar. *Contrib. Mineral. Petrol.* **112**(4), 501–519.
- Falloon T.J., Danyushevsky L.V. (2000) Melting of refractory mantle at 1.5, 2 and 2.5 GPa under anhydrous and H₂O-undersaturated conditions: Implications for the petrogenesis of high-Ca boninites and the influence of subduction components on mantle melting. *J. Petrol.* **41**, 257–283.

- Falloon T.J., Danyushevsky L.V., Green D.H. (2001) Peridotite melting at 1 GPa: Reversal experiments on partial melt compositions produced by peridotite – basalt sandwich experiments. *J. Petrol.* **42**(12), 2363-2390.
- Falloon T.J., Green D.H., Danyushevsky L.V., Faul U.H. (1999) Peridotite Melting at 1.0 and 1.5 GPa: An experimental evaluation of techniques using diamond aggregates and mineral mixes for determination of near-solidus melts. *J. Petrol.* **40**(9), 1343-1375.
- Falloon T.J., Green D.H., O'Neill H.St.C., Hibberson W.O. (1997) Experimental tests of low degree peridotite partial melt compositions: implications for the nature of anhydrous near-solidus peridotite melts at 1 GPa. *Earth Planet. Sci. Lett.* **152**, 149-162.
- Fedortchouk Y., Canil D. (2004) Intensive variables in kimberlite magmas, Lac de Gras, Canada and implications for diamond survival. *J. Petrol.* **45**, 1725-1745, . doi 10.1093/petrology/egh031
- Feig S.T., Koepke J., Snow J.E. (2010) Effect of oxygen fugacity and water on phase equilibria of a hydrous tholeiitic basalt. *Contrib. Mineral. Petrol.* **160**, 551-568, doi 10.1007/s00410-010-0493-3
- Ford C.E., Russell D.G., Craven J.A., Fisk M.R. (1991) Olivine-liquid equilibria: Temperature, pressure and composition dependence of the crystal/liquid cation partition coefficients for Mg, Fe²⁺, Ca and Mn. *J. Petrol.* **24**, 256-265.
- Ghiorso M.S., Hirschmann M.M., Reiners P.W., Kress V.C. (iii) (2002) The pMELTS: A revision of MELTS for improved calculation of phase relations and major element partitioning related to partial melting of the mantle to 3 GPa. *Geochem. Geophys. Geosys.* **3**(5), 10.1029/2001GC000217
- Grove T.L., Bryan W.B. (1983) Fractionation of pyroxenephric morb at low pressure: an experimental study. *Contrib. Mineral. Petrol.* **84**(4), 293-309.
- Gudfinnsson G.H., Presnall D.C. (2000) Melting behaviour of model lherzolite in the system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–FeO at 0.7-2.8 GPa. *J. Petrol.* **41**(8), 1241-1269.
- Hao X.-L., Li Y.-L. (2013) ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy of mineral assemblages in mantle spinel lherzolites from Cenozoic alkali basalt, eastern China: Petrological applications. *Lithos* **156-159**, 112-119.
- Holloway J.R., Pan V., Gudmundsson G. (1992) High-pressure fluid-absent melting experiments in the presence of graphite: oxygen fugacity, ferric/ferrous ratio and dissolved CO₂. *Eur. J. Mineral.* **4**, 105-114.
- Huebner J.S. (1971) Buffering techniques for hydrostatic systems at elevated pressures. in Research techniques for high pressure and high temperatures, (ed Ulmer G.C.). Berlin-Heidelberg-New York: Springer, 123-177.
- Ionov D.A., Wood B.J. (1992) The oxidation state of subcontinental mantle: oxygen thermobarometry of mantle xenoliths from central Asia. *Contrib. Mineral. Petrol.* **111**, 179-193.
- Irving A.I., Merrill R.B., Singleton D.E. (1978) Experimental partitioning of rare earth elements and scandium among armalcolite, ilmenite, olivine and mare basalt liquid. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* **9th** **1**, 601-612.
- Jakobsson S., Oskarsson N. (1994) The system C-O in equilibrium with graphite at high pressure and temperature: An experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**(1), 9-17.
- Jurewicz A.J.G., Mittlefehldt D.W., Jones J.H. (1993) Experimental partial melting of the Allende (CV) and Murchison (CM) chondrites and the origin of asteroidal basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**(9), 2123-2139.
- Kohut E.J., Nielsen R.L. (2003) Low-pressure phase equilibria of anhydrous anorthite-bearing mafic magmas. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **4**(7), Paper number 2002GC000451.
- Krivolutskaya N.A., Sobolev A.V., Mikhailov V.N., Plechova A.A., Kostitsyn Yu.A., Roschina I.A., Fekiacova Z. (2012) Parental melt of the Nadezhdinsky Formation: Geochemistry, petrology and connection with Cu–Ni deposits (Noril'sk area, Russia). *Chem. Geol.* **302-303**, 87-105
- Laporte D., Toplis M.J., Seyler M., Devidal J.-L. (2004) A new experimental technique for extracting liquids from peridotite at very low degrees of melting: application to partial melting of depleted peridotite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **146**, 463-484.
- Longhi J., Pan V. (1989) The parent magmas of the SNC meteorites. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* **19th**, 451-464.
- Longhi J. (2003) A new view of lunar ferroan anorthosites: postmagma ocean petrogenesis. *J. Geophys. Res.* **108**(E8), 5083, . doi 10.1029/2002JE001941
- Luth R.W., Canil D. (1993) Ferric iron in mantle-derived pyroxenes and a new oxybarometer for the mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **113**, 236-248.
- Mattioli G.S., Wood B.J. (1988) Magnetite activities across the MgAl₂O₄–Fe₃O₄ spinel join, with application to thermobarometric estimates of upper mantle oxygen fugacity. *Contrib. Mineral. Petrol.* **98**(2), 148-162.
- Médard E., McCammon C.A. Barr J.A., Grove T.L. (2008) Oxygen fugacity, temperature reproducibility, and H₂O contents of nominally anhydrous piston-cylinder experiments using graphite capsules. *Am. Mineralogist* **93**(11-12), 1838-1844.
- Murck B.W., Campbell I.H. (1986) The effects of temperature, oxygen fugacity and melt composition on the behaviour of chromium in basic and ultrabasic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**(9), 1871-1887.
- Mysen B.O., Richet P. (2005) Silicate glasses and melts, properties and structure. Amsterdam: Elsevier, 544 p.
- Nell J., Wood B.J. (1991) High temperature electrical measurements and thermodynamic properties of Fe₃O₄–FeCr₂O₄–MgCr₂O₄–FeAl₂O₄ spinel. *Am. Mineralogist* **76**, 405-426.
- Nicholls J., Carmichael I.S.E., Stormer J.C., Jr (1971) Silica activity and P_{total} in igneous rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* **33**, 1-20.
- O'Neill H.St.C. (1987) The quartz-fayalite-iron and quartz-fayalite-magnetite equilibria and the free energies of formation of fayalite (Fe₂SiO₄) and magnetite (Fe₃O₄). *Am. Mineralogist* **72**, 67-75.
- O'Neill H.St.C., Wall V.J. (1987) The olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer, the nickel precipitation curve, and the oxygen fugacity of the Earth's upper mantle. *J. Petrol.* **28**(6), 1169-1191.
- Pichavant M., Macdonald R. (2007) Crystallization of primitive basaltic magma at crustal pressures and genesis of the calc-alkaline igneous suite: experimental evidence from St Vincent, Lesser Antilles arc. *Contrib. Mineral. Petrol.* **154**, 535-558.
- Pickering-Witter J., Johnston A.D. (2000) The effects of variable bulk composition on the melting systematics of fer-

- tile peridotitic assemblages. *Contrib. Mineral. Petrol.* **140**, 190-211.
- Rhodes J.M., Lofgren G.E., Smith D.P. (1979) One atmosphere melting experiments on ilmenite basalt 12008. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 10th* **1**, 407-422.
- Ringwood A.E. (1976) Limits on the bulk composition of the Moon. *Icarus* **28**(3), 325-349.
- Robinson J.A.C., Wood B.J., Blundy J.D. (1998) The beginning of melting of fertile and depleted peridotite at 1.5 GPa. *Earth Planet. Sci. Lett.* **155**, 97-111.
- Sack R.O. (1982) Spinel as petrogenetic indicators: Activity-composition relations at low pressure. *Contrib. Mineral. Petrol.* **79**, 169-186.
- Sack R.O., Walker D., Carmichael I.S.E. (1987) Experimental petrology of alkalic lavas: constraints on cotectics of multiple saturation in natural basic liquids. *Contribs Mineral. Petrol.* **96**(1), 1-23.
- Sager W.W., Sano T., Geldmacher J., Iturrino G., Evans H., Almeev R.R., Ando A., Carvalho C., Delacour A., Greene A.R., Harris A.C., Herrmann S., Heydolph K., Hirano N., Ishikawa A., Kang M.-H., Koppers A.A.P., Li S., Littler K., Mahoney J., Matsubara N., Miyoshi M., Murphy D.T., Natland J.H., Ooga M., Prytulak J., Shimizu K., Tominaga M., Widdowson M., Woodard S.C. (2010) Expedition Reports Shatsky Rise Formation. *Proceedings IODP*, **324**.
- Sano T., Shimizu K., Ishikawa A., Senda R., Chang Q., Kimura J.-I., Widdowson M., Sager W.W. (2012) Variety and origin of magmas on Shatsky Rise, northwest Pacific Ocean. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **13**, Q08010.
- Schwab B.E., Johnston A.D. (2001) Melting systematics of modally variable, compositionally intermediate peridotites and the effects of mineral fertility. *J. Petrol.* **42**(10), 1789-1811.
- Schwessinger W.T., Muan A. (1992) Spinel-silicate equilibria in the system MgO–FeO–Fe₂O₃–Al₂O₃–Cr₂O₃–SiO₂. *J. Am. Ceram. Soc.* **75**(6), 1390-1398.
- Takahashi E. (1986) Melting of a dry peridotite KLB-1 up to 14GPa: implications on the origin of peridotitic upper mantle. *J. Geophys. Res.* **91**(B9), 9367-9382.
- Thy P. (1991) High and low pressure phase equilibria of a mildly alkalic lava from the 1965 Surtsey eruption: Experimental results. *Lithos* **26**, 223-243.
- Thy P. (1995) Low-pressure experimental constraints on the evolution of komatiites. *J. Petrol.* **36**(6), 1529-1548.
- Thy P., Lofgren G.E., Imsland P. (1991) Melting relations and the evolution of the Jan Mayen magma system. *J. Petrol.* **32**(2), 303-332.
- Tormey D.R., Grove T.L., Bryan W.B. (1987) Experimental petrology of normal MORB near the Kane Fracture Zone: 22–25 N, Mid-Atlantic Ridge. *Contrib. Mineral. Petrol.* **96**(2), 121-139.
- Villiger S., Ulmer P., Muntener O., Thompson A.B. (2004) The liquid line of descent of anhydrous, mantle-derived, tholeiitic liquids by fractional and equilibrium crystallization – an experimental study at 1.0 GPa. *J. Petrol.* **45**(12), 2369-2388.
- Walker D., Longhi J., Lasaga A.C., Stolper E.M., Grove T.L., Hays J.F. (1977) Slowly cooled microgabbros 15555 and 15065. *Proc. Lunar Sci. Conf. 8th* **2**, 1521-1547.
- Wan Z., Coogan L.A., Canil D. (2008) Experimental calibration of aluminum partitioning between olivine and spinel as a geothermometer. *Am. Mineralogist* **93**, 1142-1147.
- Wasylenki L.E., Baker M.B., Kent A.J.R., Stolper E.M. (2003) Near-solidus melting of the shallow upper mantle: partial melting experiments on depleted peridotite. *J. Petrol.* **44**(7), 1163-1191.
- Wells P. (1977) Pyroxene thermometry in simple and complex systems. *Contrib. Mineral. Petrol.* **62**, 129-139.
- Wood B.J., Bryndzia L.T., Johnson K.E. (1990) Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation. *Science* **248**, 337-345.
- Wood B.J., Virgo D. (1989) Upper mantle oxidation state: Ferric iron contents of lherzolite spinels by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy and resultant oxygen fugacities. *Geochem. Cosmochim. Acta* **53**, 1277-1291.