

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ РЕЖИМ ФОРМИРОВАНИЯ УЛЬТРАМАФИТОВ И ГАББРОИДОВ ЙОКО-ДОВЫРЕНСКОГО МАССИВА (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗМЕРЕНИЙ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТАЧЕСТИ КИСЛОРОДА В ОЛИВИНЕ)

© 2017 г. А. А. Арискин^{a, b, *}, И. С. Фомин^c, Е. В. Жаркова^b, А. А. Кадик^b, Г. С. Николаев^b

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Ленинские горы, 1

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

^cФедеральная высшая техническая школа Цюриха (ETH Zürich), Зоннегиттрассе 5,
8092, Цюрих, Швейцария

*e-mail: ariskin@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.10.2016 г.

Принята к печати 16.11.2016 г.

Приведены результаты электрохимических измерений собственной летучести кислорода в монофракциях оливина, представляющих семь пород из центральной части и юго-западного фланга Йоко-Довыренского мафит-ультрамафитового массива. Для определения f_{O_2} использовалась высокотемпературная установка на основе двух твердых электролитических ячеек, разработанная в ГЕОХИ РАН. Всего проведено 59 экспериментальных измерений (от 7 до 16 для каждого образца) при атмосферном давлении в диапазоне температур 800–1050°C с шагом 30–50°C. Для интерпретации результатов использовались $\lg f_{O_2} - 1/T(K)$ и $\lg f_{O_2} - T(°C)$ аппроксимации полученных данных. В области субсолидуса пород (ниже ~1050°C) установлены наиболее низкие значения собственной летучести кислорода в оливине – на 1–4 лог. единицы ниже буфера QFM. Для солидусных температур (~1100°C) характерны более окислительные условия – примерно от QFM до ~QFM-3. При экстраполяции $\lg f_{O_2} - T(°C)$ зависимостей к температурам исходных магм (~1200–1300°C) наблюдается максимальный разброс значений собственной летучести кислорода – от ~QFM+2.5 до QFM-1. Обоснован вывод, что вероятный диапазон окислительно-восстановительных условий кристаллизации довыренских магм отвечает интервалу от QFM до ~QFM-2.5. Это интервал согласуется с широким распространением ильменита в породах массива и отсутствием первично-магматического магнетита.

Ключевые слова: Йоко-Довыренский массив, дуниты, оливин, электролитическая ячейка, собственная летучесть кислорода, условия кристаллизации, исходная магма

DOI: 10.7868/S0016752517070020

ВВЕДЕНИЕ

Йоко-Довыренский дунит-троктолит-габброноритовый массив имеет возраст 728 млн лет и входит в состав рифтогенного Сыннырско-Довыренского вулcano-плутонического комплекса в Северном Прибайкалье (Кислов, 1998; Арискин и др., 2009а, 2013, 2015). Эта ассоциация представляет широкое разнообразие вулканитов и интрузивных пород (*Довыренский интрузивный комплекс*), включая ультрамафиты и габброиды главного plutона размером ~26 × 3 км, плагиоперидотитовые силлы и ассоциирующие дайки лейкократовых габброноритов и габбродиабазов (Гурулев, 1965, 1983; Мануйлова, Зарубин, 1981; Конников, 1986). Пет-

рологический интерес к расслоенному массиву обусловлен двумя главными обстоятельствами: (1) наличием Cu–Ni сульфидных руд и платинометальной минерализации (Кислов, 1998; Толстых и др., 2008) и (2) особенностями строения, указывающими на аномальную обедненность пород массива несовместимыми элементами, которая связана с широким развитием мономинеральных (дуниты) и гетерофазовых (троктолиты и габброиды) адкумулятов (Ariskin et al., 2013а). Последнее обстоятельство накладывает ограничения на модели дифференциации довыренской магмы в камере (Болиховская и др., 2007; Арискин и др., 2009а) и сценарии Cu–Ni сульфидного и ЭПГ рудообразования (Кислов, 1998; Ariskin et al., 2016).

Реалистичность геолого-петрологических моделей формирования этого интрузива зависит от надежности оценок условий кристаллизации родительской магмы. Информацию о составе, температуре и других параметрах исходного магматического расплава позволяет получить исследование наиболее примитивных пород массива, представленных в зоне закалки и слагающих нижнюю часть ультрамафитовой зоны Довырена (см. ниже). По нашим оценкам, этот состав отвечает пикритоидному расплаву при температурах несколько ниже 1300°C (Арискин и др., 2009б), который находился в равновесии с оливином состава $\sim\text{Fo}_{87.5-88}$ (Ariskin et al., 2013а, 2016). На основе этих реконструкций начаты работы по термодинамическому моделированию сульфидной несмесимости в исходных магмах и оливиновых кумулатах массива, аппроксимирующих разные стадии усадки (компакции) “каши” кристаллов и расплава и докристаллизации межзерновой жидкости (Ariskin, Danyshevsky, 2014; Ariskin et al., 2016). Термодинамические расчеты проводятся при помощи новой “сульфидной” версии модели КОМАГМАТ-5 (Ariskin et al., 2013б), причем развитие этих методов требует максимально точной оценки условий кристаллизации довыренских магм, включая окислительное состояние расплавов, литостатическое давление и содержание в магме летучих компонентов.

Первые модели кристаллизации довыренских магм допускали относительно восстановительные условия, близкие буферу вюстит-магнетит (Арискин и др., 2003). Эти оценки основывались на косвенных данных об отсутствии первично-магматического магнетита в породах Довырена. Более последовательный подход был представлен в работах (Пушкарев и др., 2002, 2004), где для оценки окислительного-восстановительных условий использованы данные о составе сосуществующих оливина и шпинели в породах дунитовой зоны Йоко-Довыренского массива. Расчеты проводились при помощи модифицированного оксибарометра Бальхауза–Берри–Грина (далее ВВГ) (Ballhaus et al., 1991) – на основе независимых измерений окисленности железа в шпинелидах. Полученные данные указывали на широкий интервал значений ΔQFM – от -1.5 до $+1.6$. Используя новый оливин-шпинелевый оксибарометр, перекалиброванный на более представительной выборке экспериментальных данных, Николаев и др. (2016) провели расчеты для 14 ультрамафитов из разреза гольца Йоко: эти данные отвечают условиям $\sim\text{QFM} + 0.6$. При этом подчеркивалось, что полученные оценки могут носить смещенный характер – главным образом как результат посткумулясного переуравновешивания состава шпинели.

Представленное ниже исследование посвящено электрохимическим измерениям собственной летучести кислорода в монофракциях оливина, отобранных из образцов ультрамафитов и габброидов

в центральной части и ЮЗ замыкании Йоко-Довыренского массива. При этом была поставлена задача оценки пространственных вариаций f_{O_2} в породах массива, формирующихся на ранних (основание интрузивного тела) и заключительных (верхи разрезов) стадиях внутрикамерной дифференциации.

ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Выбор образцов определялся особенностями пространственного строения Довырена (Конников, 1986; Кислов, 1998; Арискин и др., 2009а) и необходимостью проведения измерений на зернах оливина, минимально измененных в наложенных гидротермально-метасоматических процессах. При этом учитывались петрографические наблюдения и результаты измерений потерь при прокаливании (п. п. п.) в образцах, указывающие, что наиболее “свежие” разности пород слагают разрезы г. Йоко в юго-западном окончании массива (рис. 1а).

Разрезы “Центральный” и “Йоко”. Главной геологической особенностью Йоко-Довыренского интрузива является его субвертикальное падение ($70^\circ-80^\circ$) – как результат постинтрузивных тектонических деформаций (Кислов, 1998). Массив залегает субсогласно с вмещающими толщами и это дает возможность реконструкции его вертикальных разрезов посредством систематического опробования пород вкрест простирания, от нижнего до верхнего контакта. По результатам этих работ были установлены различия в строении между центральной и краевой (юго-западной) частью интрузива, где тело плутона разделяется долиной р. Ондок на два горных массива, представленные в рельефе гольцами Йоко и Довырен (рис. 1).

Строение Довырена хорошо изучено в наиболее мощной (до 3.4 км) центральной части массива. Типичный разрез приведен на рис. 1б и включает породы закаленного эндоконтакта (так называемые пикродолериты), горизонт плагиоперидотитов (плагиоклазовых лерцолитов) и пять зон, сменяющихся снизу вверх в последовательности дуниты (включая плагиодуниты в нижней части) → троктолиты → оливиновые габбро → оливиновые габбронориты → кварц-пижонитовые габбронориты (Кислов, 1998; Арискин и др., 2009а; Ariskin et al., 2016). Разрезы в юго-западной части интрузива опробованы менее детально и существенно отличаются по строению. На основании изучения 34 представительных пород, отобранных вдоль двух субпараллельных профилей на г. Йоко (отдаленных на ~ 3 км), нами построен сводный разрез “Йоко” общей мощностью ~ 2200 м. Более 90% этой последовательности составляют слабо измененные (преимущественно мезократовые) троктолиты и

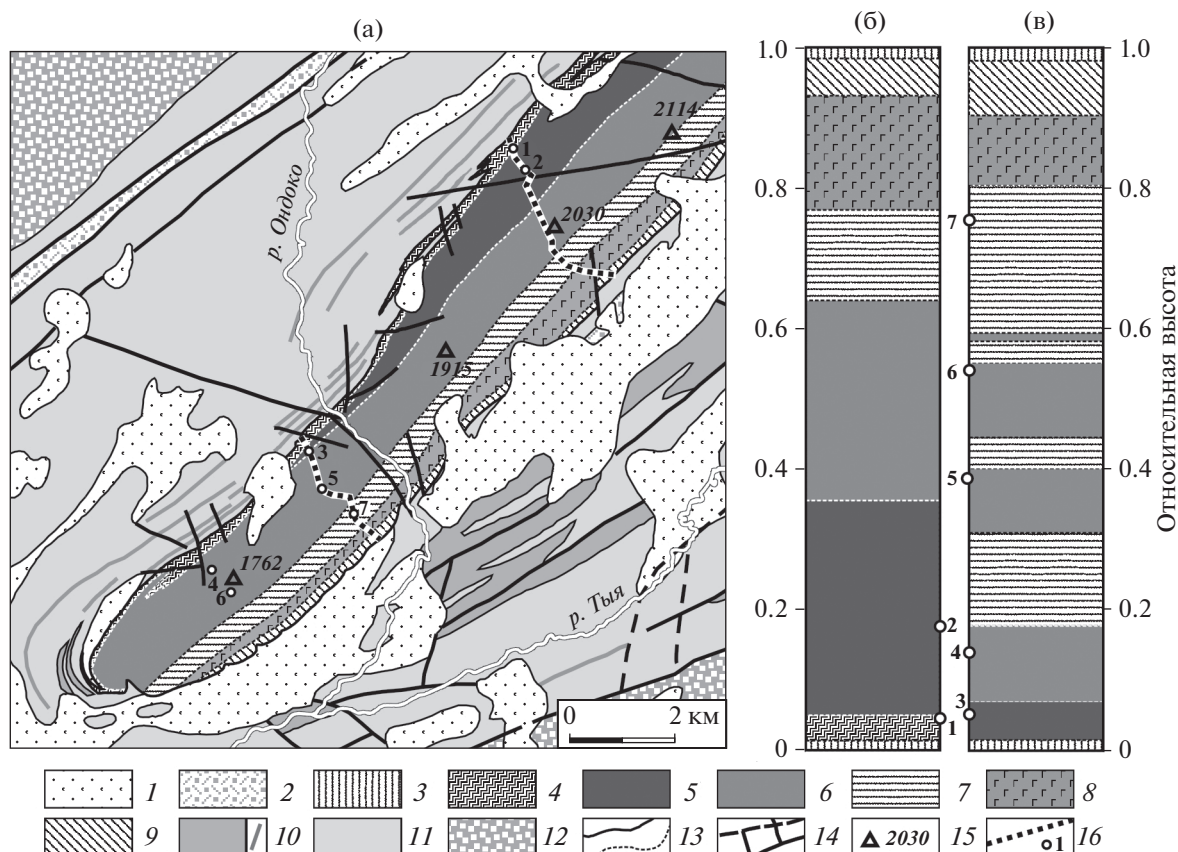


Рис. 1. Схема пробоотбора и относительного расположения изученных образцов: а – Геологическая карта-схема ЮЗ замыкания Олокинского синклиория на основе геологических карт А.Г. Крапивина (Бушуев, Тарасова, 1985) и А.Г. Степина (Степин, Власенко, 1994); б – сводный вертикальный разрез центральной части Йоко-Довыренского плутона (в районе ключа Большой); в – сводный вертикальный разрез ЮЗ части массива (г. Йоко). 1 – Четвертичные отложения (Q_{II-IV}); 2–11 – Сыннырско-Довыренский вулcano-плутонический комплекс (R_{2-3}): 2 – Иняптукская свита; 3–10 – Довыренский интрузивный комплекс: 3 – пикродолериты, диабазы зоны закалки; 4 – плагиоклазовые лерцолиты; 5 – дуниты; 6 – троктолиты; 7 – оливковые габбро; 8 – оливковые габбро-нориты и нориты; 9 – кварц-пижонитовые габбро-нориты; 10 – нерасчлененный; 11 – карбонатно-терригенные отложения Сыннырского рифта; 12 – терригенные и карбонатно-терригенные отложения Олокинского прогиба; 13 – геологические границы; 14 – разрывные нарушения; 15 – отметки высот, м (1762 – г. Йоко, 2030 – г. Новый Довырен, 2114 – г. Довырен.); 16 – линии разрезов: “Центральный” и “Йоко” с точками опробования для данного исследования.

габброиды, находящиеся в сложном переслаивании, причем адкумулясные дуниты здесь отсутствуют (рис. 1в). Непосредственного нижнего контакта с вмещающими породами обнаружить не удалось, однако геологические соотношения пород показывают, что переход от фаций эндоконтакта вглубь массива осуществляется через горизонты плагиоклазовых лерцолитов и плагиодунитов – аналогично разрезам в центре интрузива.

Методика пробоподготовки. Для последующих экспериментальных исследований были отобраны монофракции оливина из двух представительных образцов плагиодунита 07DV124-2 и дунита 07DV124-20 в центральной части массива и пяти образцов, характеризующих разные типы пород обобщенного вертикального разреза “Йоко” (табл. 1). Фрагменты исходной породы объемом $\sim 10 \text{ см}^3$ дробились и выделялись фракции $-1.0 + 0.5$ и $-0.5 +$

$+0.25 \text{ мм}$. Приоритет отдавался более крупной фракции, однако в случае повышенного содержания включений (обычно хромита) и сростков зерен оливина с другими минералами (плагиоклаз, пироксен) отбор кристаллов проводился из фракции $-0.5 + 0.25 \text{ мм}$. Перед экспериментом материал квартовался; масса навески составляла 60–80 мг.

Представление о чистоте отобранных монофракций дают фотографии на рис. 2. Визуально доля микровключений и микросростков с оливинном не превышала первых процентов. Подобная пропорция посторонних фаз не вносит существенных погрешностей в последующие оценки f_{O_2} , тем более что для минералов одного парагенезиса обычно устанавливаются сходные величины собственной летучести кислорода (Sato, 1972; Argulus, Delano, 1981; Жаркова и др., 2012). Этот вывод справедлив в случае уверенного определе-

Таблица 1. Образцы для измерений собственной летучести кислорода в оливине

Образец	Порода	Краткая характеристика
Разрез по ручью Большой в центральной части массива		
1, 07DV124-2*, h ~ 162**	Плагиодунит (переходный к плагио-лерцолитам)	Структура гипидиоморфная, неравномернoзернистая. Зерна кумулюсного оливина (~0.3–3 мм) погружены в матрицу пойкилитовых зерен <i>Pl</i> , <i>Srx</i> и <i>Orx</i> . Кумулюсные фазы составляют 80% породы. Обилие хромшпинелида (включения в <i>Ol</i> и зерна в интеркумулусе). <i>Генетически</i> – оливиновый мезокумулат
2, 07DV124-20, h ~ 600	Дунит	Структура панидиоморфнозернистая. Изометричные зерна оливина (~95%, в среднем ~2 мм) с включениями хромшпинелида и редкими интерстициями <i>Pl</i> и <i>Srx</i> . <i>Генетически</i> – оливиновый адкумулат
Разрез “Йоко” в ЮЗ окончании Йоко-Довыренского массива		
3, 07DV232-1, h ~ 113	Плагиодунит	Структура пойкилитовая, с преобладанием ойкокрисст <i>Pl</i> (размером до нескольких мм) над <i>Srx</i> . Изометричные зерна кумулюсного оливина достигают 0.5–1 мм в поперечнике. Вкрапленность мелких кристаллов хромита и редкие ксеноморфные зерна биотита. <i>Генетически</i> – оливиновый мезокумулат
4, 07DV341-1, h ~ 320	Троктолит	Структура равномернoзернистая, участками пойкилитовая. Субидиоморфные зерна кумулюсного оливина (0.25–2.5 мм) и слабоудлиненные кристаллы плагиоклаза (1 : 2 : 3, до 1.5 мм) выполняют более 90% объема породы. Хромшпинелид: включения в <i>Ol</i> и мелкая вкрапленность по границам зерен <i>Ol</i> и <i>Pl</i> . <i>Генетически</i> – <i>Ol-Pl</i> кумулат
5, 07DV223-1, h ~ 878	Троктолит	Структура среднeзернистая: зерна оливина (преимущественно 0.2–0.5 мм) и кристаллы плагиоклаза (удлиненностью до 1.5 мм) “погружены” в пойкилитовую матрицу плагиоклаза и редких кайм клинопироксена. Мелкая вкрапленность хромшпинелида. <i>Генетически</i> – <i>Ol-Pl</i> кумулат
6, 07DV346-1, h ~ 1230	<i>Srx</i> -содержащий дунит	Структура гипидиоморфнозернистая. Крупные зерна <i>Ol</i> слагают более 90% породы. Более мелкие округлые зерна <i>Ol</i> погружены в матрицу пойкилитовых (до нескольких мм) кристаллов <i>Srx</i> . Редкие пойкилитовые зерна <i>Pl</i> . Хромшпинелид: включения в <i>Ol</i> и мелкая вкрапленность по границам зерен. Аналог “пойкилитовых верлитов” в центральной части массива (Кислов, 1998). <i>Генетически</i> – обогащенный оливином кумулат в котектическом (<i>Ol+Pl</i>) расплаве
7, 07DV228-1, h ~ 1703	Оливиновое габбро	Структура неравномернoзернистая: субидиоморфные зерна <i>Ol</i> (~0.1–0.6 мм) распределены в матрице более мелких (0.2–0.4 мм) призматических кристаллов <i>Pl</i> . Клинопироксен – в интерстициях, шпинелид – редкие включения в оливине. <i>Генетически</i> – <i>Ol-Pl</i> мезокумулат

Примечания. Годы потенциометрических измерений: 2013 – 1 (первая серия), 2, 5–7; 2015 – 1 (вторая серия), 3, 4. * Полевой регистрационный номер образца. ** Высота по разрезу от нижнего контакта (в метрах).

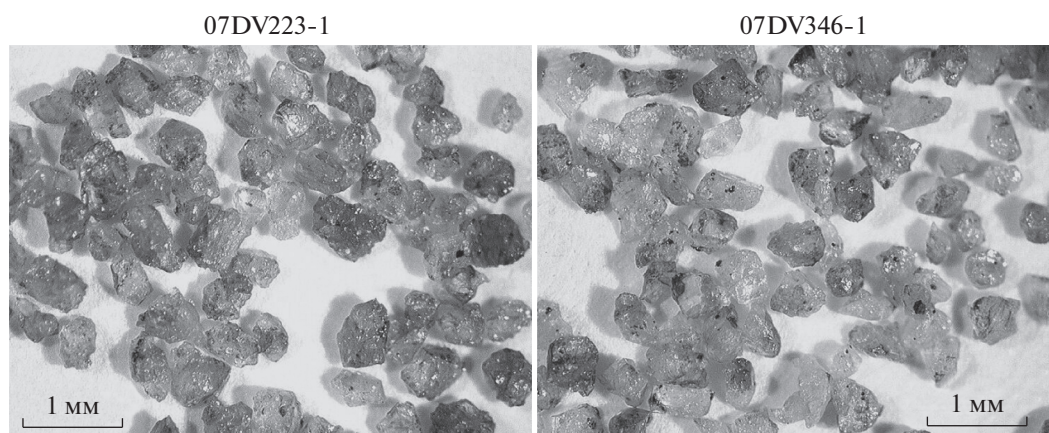


Рис. 2. Изображения типичных монофракций оливина, использованных для электрохимических измерений летучести кислорода (номера образцов соответствуют табл. 1).

ния температуры закрытия системы при обмене кислородом между кристаллами породообразующих минералов.

Аналитические методы. Исследования валового химического состава пород и составов оливина проводились в Центральной научной лаборатории Тасманийского университета (г. Хобарт, Австралия). Содержания главных и примесных элементов определялись на автоматизированном рентгеновском спектрометре Philips PW1480 в плавленных дисках и прессованных таблетках (10 г). При анализе пород использовались международные стандарты BVHO-1, BCR-2, AGV-1, GSR-2, JA-2 и внутренние стандарты “базальта” TasBas и “гранита” TasGra. Предел обнаружения для большинства микроэлементов составлял <1.5 ppm, для S – 0.01 мас. %. Потери при прокаливании оценивались путем нагревания и выдержки 1 г истертого образца при 1000°C в течение 12 часов; более подробно – в (Арискин и др., 2013, 2015).

Составы оливина изучались на электронном микроанализаторе SX100 при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе 30 нА; размер пучка составлял 5 мкм. При этом использовался международный стандарт оливина USNM 111312/444 (San Carlos; Jarosewich et al., 1980). Точность микрозондового анализа для главных элементов не ниже 2%; при расчете среднего содержания Fo в оливине использовались данные от 5 до 27 определений состава в каждом образце. Валовые составы пород и средний состав оливина в этих образцах приведены в табл. 2.

ИЗМЕРЕНИЯ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА В ОЛИВИНЕ

Определение собственной летучести кислорода в кристаллах оливина (“intrinsic oxygen fugacity” – f_{O_2}) проведены на высокотемпературной установке с двумя твердыми электролитическими

Таблица 2. Валовые составы пород и состав оливина в изученных образцах

Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	S	п.п.п.	Сумма	Fo	1σ	n
Ручей Большой																	
1	41.74	0.1	4.66	11.85	0.17	36.29	2.74	0.4	0.09	0.01	0.9	0.01	0.52	99.47	86.33	0.18	23
2	38.67	0.04	0.85	14.01	0.19	42.05	1.01	<0.03	0.02	0.01	0.41	0.01	2.11	99.41	85.76	0.11	27
Разрез “Йоко”																	
3	41.6	0.1	4.96	13.22	0.19	36.34	3.65	0.45	0.07	0.02	0.55	0.01	-0.41	100.75	85.11	0.07	5
4	41.2	0.03	7.39	13.6	0.19	33.42	4.44	0.35	0.04	0.01	0.26	–	-0.71	100.22	83.21	0.11	10
5	41.52	0.03	11.61	11.76	0.16	28.03	6.09	0.59	0.05	0.01	0.18	–	0.13	100.15	82.95	0.16	11
6	39.46	0.03	1.82	15.82	0.21	40.73	1.42	0.06	0.01	0.01	0.46	0.01	-0.32	99.73	83.92	0.12	13
7	46.04	0.11	16.87	8.2	0.13	15.55	11.87	1.03	0.11	0.01	0.14	–	0.06	100.13	78.01	0.15	7

Примечания. Содержания главных элементов (мас. %) в породах определены методом XRF в Главной аналитической лаборатории Тасманийского университета (г. Хобарт, Австралия). Для содержаний Fo (мол. %) приведены стандартные отклонения (1σ) и число исследованных кристаллов оливина (n).

ячейками (Кадик и др., 1988, 1989; Жаркова, Кадик, 2009; Жаркова и др., 2012). Ее конструкция аналогична той, которая впервые была предложена М. Сато (Sato, 1965, 1971, 1972) и получила развитие в работах других исследователей (Arculus, Delano, 1981; Elliott et al., 1982; Ulmer et al., 1987; Arculus et al., 1989).

Принцип работы электрохимической ячейки базируется на следующих положениях (Sato, 1971, 1972):

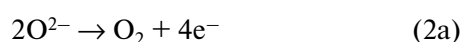
1. Породообразующие оксиды и силикаты можно рассматривать как твердые электролиты и одновременно резервуары незначительного количества молекул свободного кислорода, захваченного при кристаллизации и связанного с дефектами структуры.

2. Если такое кристаллическое вещество нагревать в вакууме, создавая некоторое количество газовой фазы, то в условиях равновесия в закрытой системе химический потенциал кислорода в газе будет равен химическому потенциалу кислорода для сосуществующей с ним твердой фазы:

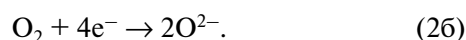
$$\mu_{\text{O}_2}^{\text{образец}} = \mu_{\text{O}_2}^{\text{газ}} = \mu_{\text{O}_2}^{0(\text{газ})} + RT \ln f_{\text{O}_2}^{\text{газ}}, \quad (1)$$

где $\mu_{\text{O}_2}^{0(\text{газ})}$ представляет химический потенциал молекулярного кислорода в стандартном состоянии.

3. Значения химических потенциалов (1) и летучести кислорода в отдельно взятой системе неизвестны, но оценку $f_{\text{O}_2}^{\text{газ}}$ можно получить с использованием методов потенциометрии на установках, построенных по типу электрохимических ячеек. Этот подход предполагает конструирование ионообменной системы, в которой протекают самопроизвольные полуреакции с участием молекул и ионов кислорода, сбалансированных переносом электронов, т.е. процессы окисления:

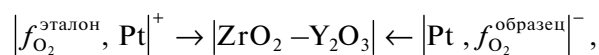


и восстановления:



4. Для реализации этой возможности необходимо наличие в системе второго кислородсодержащего вещества с известным значением f_{O_2} , которое связано с исследуемым образцом через проводник — электролит ионов O^{2-} . В качестве эталона обычно используются стандартизированные газовые смеси или воздух. Такая электрохимическая ячейка может применяться для измерения собственной летучести кислорода любых конденсированных фаз — как твердых, так и расплавов. Например, при использовании в качестве проводника циркониевого электролита стабилизированного оксидом иттрия и платиновых

капсул схему электрохимической ячейки можно представить в виде (Sato, 1971, 1972):



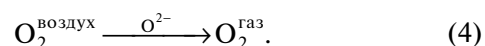
где знаки (+) и (–) относятся к “положительному” (в равновесии с газом при более высокой летучести кислорода, см. ниже) и “отрицательному” (пониженная летучесть кислорода) электродам.

5. Приток электронов на “положительный” электрод приводит к восстановлению атомов кислорода с образованием ионов O^{2-} — полуреакция (2б). Эти ионы мигрируют через проводник-электролит в направлении “отрицательного” электрода, где они отдают электроны и окисляются до свободного кислорода — полуреакция (2а). Сумма электродных потенциалов в контактах с неизвестным газом (образцом) и эталоном определяет электродвижущую силу (э.д.с.) ячейки, доступную измерениям при помощи потенциометров.

Формулировка взаимосвязи э.д.с. с летучестью кислорода в образце и эталоне представлена Sato (1965, 1971). Термодинамическое описание учитывает тот факт, что наиболее удобным эталоном для потенциометрических измерений является воздух, летучесть кислорода в котором практически не зависит от температуры ($f_{\text{O}_2} = 0.2095$). При соединении электродов в капсулах с образцом и эталонной воздушной смесью при помощи проводника из-за разности химических потенциалов кислорода в неизвестном газе $\mu_{\text{O}_2}^{\text{газ}}$ (1) и воздухе

$$\mu_{\text{O}_2}^{\text{воздух}} = \mu_{\text{O}_2}^{0(\text{воздух})} + RT \ln f_{\text{O}_2}^{\text{воздух}} \quad (3)$$

на стенках электродов начинаются электрохимические реакции окисления-восстановления (2а), интегральный результат которых можно представить как перенос атомов кислорода из воздуха в неизвестный газ:



Константа равновесия этой виртуальной реакции

$$K = f_{\text{O}_2}^{\text{газ}} / f_{\text{O}_2}^{\text{воздух}} \quad (5)$$

связана с изменением свободной энергии Гиббса (изобарного потенциала) в системе известным соотношением

$$\ln K = -\Delta G_{\text{воздух-газ}} / RT, \quad (6)$$

где $\Delta G_{\text{воздух-газ}}$ представляет молярный эквивалент разности химических потенциалов (1) и (3) при переносе в неизвестный газ 1 моля кислорода.

Закон Нернста определяет взаимосвязь между изменением изобарного потенциала и э.д.с. электрохимической системы — E :

$$\Delta G_{\text{воздух-газ}} = -(nF)E, \quad (7)$$

где n – число электронов, участвующих в реакциях (2а), (2б) и F – число Фарадея. Тогда из (5)–(7) получаем уравнение, связывающее искомое и стандартное значение летучести кислорода с э.д.с. и температурой системы:

$$\ln f_{\text{O}_2}^{\text{газ}} / f_{\text{O}_2}^{\text{воздух}} = \frac{4F}{RT} E. \quad (8)$$

При фактических расчетах летучести кислорода уравнение (8) приводится к виду:

$$\lg f_{\text{O}_2}^{\text{газ}} = E'(\text{мВ}) / 0.0496 T \quad (9)$$

при $E' = E + E^{\text{воздух}}$,

где $E < 0$ – измеряемое значение э.д.с. ячейки (милливольт), $E^{\text{воздух}}$ – поправка на э.д.с. воздушной смеси равная $0.0496 T \lg 0.210 = -0.0337$ мВ, T – абсолютная температура в градусах Кельвина. Полярность электродов при этих расчетах выбирается таким образом, что потенциал чисто кислородного электрода постулируется равным нулю.

Схема высокотемпературной установки для измерения летучести кислорода в образцах показана на рис. 3. Она включает две твердые электрохимические ячейки, что позволяет проводить измерения f_{O_2} минеральных фаз, обладающих малой кислородной емкостью. Эти ячейки изготовлены из окиси циркония, стабилизированы окисью иттрия и имеют форму конических пробирок высотой 165 мм. Химический состав ячеек (мас. %): 82.7% $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$, 0.1% SiO_2 , 15.0% Y_2O_3 , 0.2% Fe_2O_3 . Безградиентная зона печи составляет 2 см при температуре 900°C и скорости потока газа 3.2 мл/с. Измерения температуры осуществлялись при помощи PtRh-Pt термопары ПП-1, показания которой калибровалось по золоту с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Калибровка электрохимических измерений проводилась с использованием смесей $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ (Deines et al., 1974) и твердофазового буфера Ni-NiO (Huebner and Sato, 1970; O'Neill, 1987). Погрешность измерений f_{O_2} составляет ± 0.2 лог. единицы ($\lg f_{\text{O}_2}$). Вакуум-плотность установки отвечает 1.33×10^{-8} м³ Па/с; для удаления остаточного кислорода проводилась многократная продувка ячейки чистым аргоном. Конструктивные особенности, отличающие нашу разработку от установки М. Сато (Sato, 1965, 1971), приведены в подписях к рис. 3.

Электрохимические измерения оливина для выбранных образцов проводились с интервалом в два года – в 2013 и 2015 гг., поэтому для оценки воспроизводимости результатов один из образцов (монокристалл оливина из плагиодунита 07DV124-2) измерялся дважды. Опыты проводились в интервале температур 800–1050°C с шагом 30–50°C. При каждой температуре выдержка составляла от 60 до 120 минут. Предварительные оценки в условиях разной продолжительности опытов при одних и

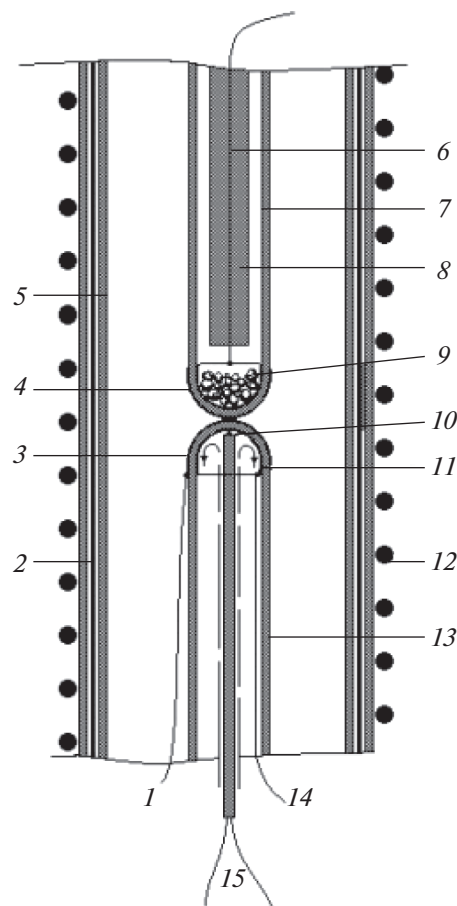


Рис. 3. Схема высокотемпературной установки для измерения собственной летучести кислорода в минералах (Жаркова, Кадик, 2009; Жаркова и др., 2012). 1, 6, 14 – платиновые (Pt) тоководы; 2 – Pt-электрод; 3, 10 – Pt-колпачки; 4 – Pt-чашечка, 5 – кварцевая трубка, 7 – верхний электролит, 8 – трубка Викора, 9 – образец в чашечке, 11 – воздух, 12 – нагревательный элемент, 13 – нижний электролит, 15 – платинородиевая термопара. Три главные особенности отличают эту конструкцию от установки М. Сато (Sato, 1965, 1971). Во-первых, мы работаем с электролитическими ячейками конической формы со сферическим дном, тогда как М. Сато использовал цилиндрические ячейки с плоским дном. Во-вторых, данный автор использовал серебряно-палладиевую фольгу для образца и платиновые тоководы. Это приводило к возникновению разницы электрического потенциала, который необходимо учитывать при расчете собственной летучести кислорода образца. В нашей установке мы пользуемся платиновыми чашечками для образца и платиновыми токоидами, что позволяет избежать возникновения дополнительной разности потенциалов, и, соответственно, уменьшить ошибки при расчете f_{O_2} . Кроме того, все соединительные узлы кварцевого реактора снабжены шлифами-разъемами, которые способствуют быстрой разборке и сборке установки.

тех же температурах показали, что этого времени достаточно для достижения равновесия в отношении f_{O_2} . Измерения собственной летучести кислорода проводились в условиях нагрева и охлаждения

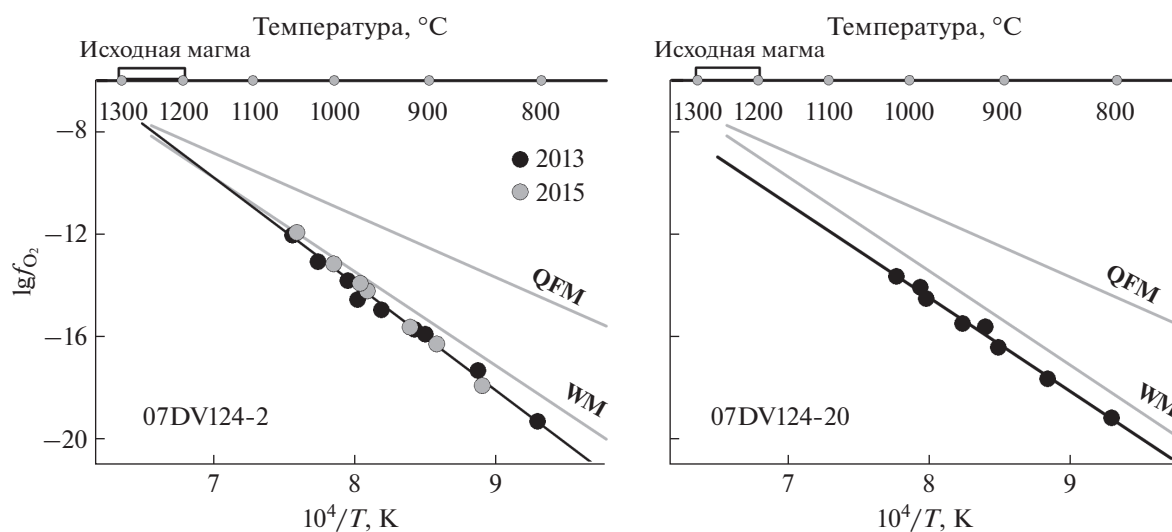


Рис. 4. Зависимость собственной летучести кислорода в оливине от обратной температуры для фракций образцов из центральной части Йоко-Довыренского массива; в верхнем левом углу показан вероятный диапазон температур исходных магм.

каждого образца. Это позволяло контролировать достижение равновесия и отсутствие дополнительных редокс-реакций в системе, связанных, например, с возможным присутствием флюидных включений в силикатных минералах или следов графита (Ulmer et al., 1978; Kadik, 1997). При окончательной обработке результатов данные “прямых” и “обратных” экспериментов объединялись в единую выборку.

Результаты измерений собственной летучести кислорода в образцах оливина представлены в виде линейной зависимости $\lg f_{\text{O}_2}$ от обратной температуры в табл. 3. На рис. 4 показаны результаты

Таблица 3. Регрессионные коэффициенты для эмпирических зависимостей $\lg f_{\text{O}_2} = A + B/T$, рассчитанных по результатам потенциометрических измерений для каждого образца

Образец	A	B	r	n
1	19.523	-41843	0.989	16
2	14.916	-36781	0.992	8
3	23.865	-46099	0.996	7
4	30.800	-54883	0.999	7
5	18.766	-41110	0.988	7
6	27.991	-51799	0.997	7
7	21.692	-44818	0.991	7

Примечания. r – коэффициент корреляции; n – число экспериментальных точек.

измерений собственной летучести кислорода в оливине из плагиодунита и дунита, отобранных в центральной части массива; рис. 5 представляет данные для пород разреза “Йоко”.

Большинство экспериментов проводилось в условиях последовательного повышения температуры, но каждая серия завершалась двумя опытами при понижении температуры от максимальной. При этом систематических отклонений измеренных значений $\lg f_{\text{O}_2}$ от “тренда при повышении температуры” не обнаружено. Это указывает на равновесное перераспределение кислорода между газовой фазой и кристаллами оливина во всех экспериментах. Результаты измерений для разных навесок образца 07DV124-2 в 2013 и 2015 гг. показаны разными значками и демонстрируют хорошую воспроизводимость (выдержанность температурного тренда) – левый график на рис. 4. Для остальных образцов измеренные значения $\lg f_{\text{O}_2}$ также формируют четкие линейные зависимости от обратной температуры, при этом коэффициент корреляции для каждой серии экспериментов не опускается ниже 0.988.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение экспериментальных данных $\lg f_{\text{O}_2} - 1/T$ на рис. 4 и 5 позволяет разделить изученные образцы на две группы. Первая включает плагиодунит и дунит из центральной части массива и троктолит 07DV223-1 с г. Йоко: данные для этих пород демонстрируют тренды субпараллельные или пересекающие под небольшими углами линию буферного равновесия вюстит – магнетит (WM). Ко

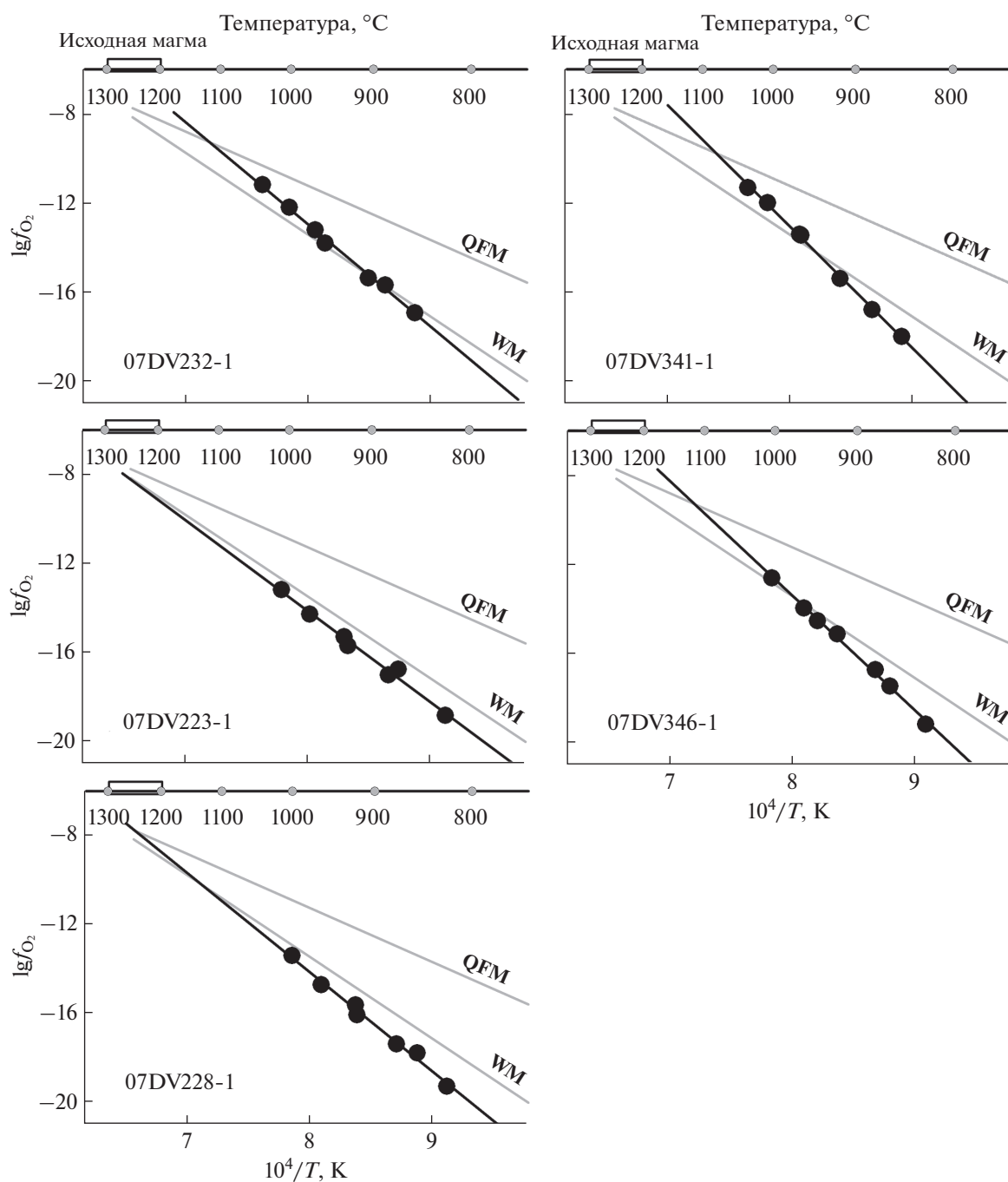


Рис. 5. Зависимость собственной летучести кислорода в оливине от обратной температуры для фракций образцов из разреза Йоки; в верхнем левом углу показан вероятный диапазон температур исходных магм.

второй группе относятся остальные ультрамафиты и габброиды с Йоки, для которых характерен более крутой наклон прямой летучести кислорода от обратной температуры. Значения аррениусовского параметра $B = \partial \lg f_{O_2} / \partial (1/T)$ представлены в табл. 3. Эти экспериментально установленные константы являются характеристикой конкретных образцов, а их различия, вероятно, связаны с не-

большими вариациями химического состава оливиновых фракций в отношении содержания Fe^{3+} (шпинелида) и других примесных элементов переменной валентности. При этом нельзя исключить некоторые отличия в характере структурных кислородных дефектов (Sato, 1971, 1972). Корреляция параметра B с содержанием Fe в оливине отсутствует (табл. 2 и 3).

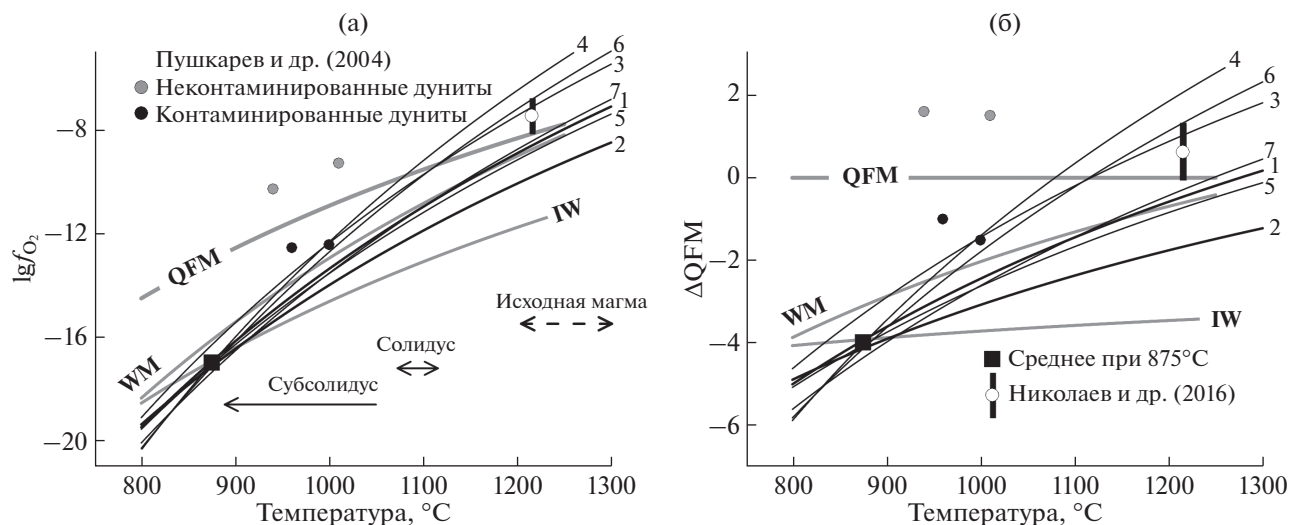


Рис. 6. Температурные зависимости собственной летучести кислорода в оливине (а) и оцененные значения ΔQFM (б) по нашим данным в сравнении с результатами применения оливин-шпинелевых оксидометров к породам гольцов Довырен (Пушкарев и др., 2004) и Йоко (Николаев и др., 2016). 1–7 – номера исследованных образцов.

Принципы интерпретации результатов. В основе применения данных электрохимических измерений собственной летучести кислорода для минеральных фаз лежит постулат, что в условиях термодинамического равновесия значения f_{O_2} в минералах, слагающих породу, должны быть равны (Sato, 1972). Если затвердевание магматического тела сопровождалось сохранением химического равновесия между минеральными фазами и магматическими расплавами в отношении f_{O_2} , то линейные зависимости $\lg f_{O_2} - 1/T$ для разных минералов должны пересекаться при одной и той же температуре. Таким образом, “память о равновесии” на каждой стадии эволюции кумулатов записывается в составе кристаллов при охлаждении магматического тела (Жаркова и др., 2009). Электрохимические определения собственной летучести кислорода оливина, пироксена, шпинелидов и граната в лерцолитовых ксенолитах из щелочных базальтов вулкана Шаварын-Царам в Монголии подтвердили это предположение (Кадик и др., 1988). В случае довыренских пород определения собственной летучести кислорода только одного минерала (оливина) не позволяет применить этот принцип.

Мы полагаем, что вероятная близость значений f_{O_2} в оливине из разных частей магматического комплекса при определенных температурах может отражать единые условия, при которых в составе оливина (т.е. содержании кислорода в дефектах) записана информация о равновесных значениях f_{O_2} и температуры. Таким образом, петрологический анализ полученных результатов предполагает

соотнесение значений собственной летучести кислорода в оливине с температурами кристаллизации исходных магм (определяющих начало затвердевания оливиновых и троктолитовых кумулатов) и/или более низкими температурами, отвечающими субсолидусному обмену компонентами на посткумулусной стадии. Эти соотношения удобно иллюстрировать на общих графиках, где результаты электрохимических измерений для всех образцов сопоставляются в форме рассчитанных $\lg f_{O_2} - T$ зависимостей (рис. 6а) и трендов $\Delta QFM - T$ (рис. 6б).

Редокс-условия при субсолидусных температурах. Именно эта область охвачена нашими экспериментами, которые указывают на диапазон собственной летучести кислорода в оливине примерно от -12 до -18 (рис. 6а), что на 1–4 лог. единицы ниже буфера QFM (рис. 6б). Интересно, что эти линии представляют пучок кривых, образующих при температуре $\sim 875^\circ C$ отчетливое пересечение при $\lg f_{O_2} = -17.0 \pm 0.3$ или ΔQFM около -4 . Эта точка отвечает буферному равновесию железо-вюстит (IW). Несколько выше летучесть кислорода, оцененная при этой температуре для образца 07DV232-1 из основания разреза Йоко ($\sim WM$). Такое компактное пересечение (точнее сгущение) температурно-зависимых кривых может означать, что эти параметры представляют общие условия в истории остывания данных пород как независимых термодинамических систем. В этом случае установленные характеристики (температура $\sim 875^\circ C$ и $\Delta QFM \approx -4$) можно интерпретировать как маркер заключительной стадии химической эволюции породообразующей системы “по кислороду”. Такая интерпретация правомерна с формальных

позиций, однако оставляет открытым вопрос о крайне восстановительных условиях субсолидных равновесий.

Здесь необходимо учитывать два фактора, допускающих возможность нарушения равновесного баланса кислорода между минеральными фазами при остывании пород ниже 900–1000°C. Во-первых, остывание кумулатов сопровождается существенным понижением скоростей диффузионного обмена кислородом между кристаллическими фазами (Gérard, Jaoul, 1989; Ryerson et al., 1989; Dohmen et al., 2002). В результате, зерна различных минералов (или их краевые и центральные части) могут характеризоваться разными значениями собственной летучести кислорода. Чтобы минимизировать эффект возможного неравновесного распределения атомов кислорода между минеральными фазами в субсолидных условиях, некоторые авторы предлагают проводить электрохимические измерения на образцах пород. Именно так поступил Sato (1976) при оценке f_{O_2} для метеоритного вещества и лунных базальтов. Этот подход предполагает закрытость системы “по кислороду” и требует обсуждения, которое выходит за рамки данной статьи. Для довыренских образцов подобных исследований не проводилось.

Не менее важный фактор связан с петрологической историей образцов. Представленный выше метод реконструкции f_{O_2} справедлив для пород, кристаллизующихся как смеси кристаллов и расплава *in situ* – в закрытых условиях. Для довыренской камеры это приближение не работает. Ранее показано, что ведущим механизмом магматической дифференциации при формировании Йоко-Довыренского массива является усадка (компакция) существенно оливиновых кумулатов и удаление из камеры в процессе кристаллизации значительного количества остаточных субкотектических (*Ol + Pl*) расплавов (Арискин и др., 2003, 2009; Ariskin et al., 2013a). Если допустить, что эти расплавы содержали определенное (возможно максимальное относительно кристаллов) количество растворенного кислорода, то кумулятивные породы следует рассматривать как своего рода “реститы”, обедненные не только несовместимыми элементами, но также и летучими компонентами. Таким образом, геохимическую запись условий кристаллизации в составах минералов следует относить к моменту отгонки последних порций расплава, когда система закрылась и далее ее валовый состав не изменялся. Очевидно, что пониженное содержание кислорода в этой реститовой адкумулусной системе должно отразиться на реконструкции собственной летучести кислорода в оливине и сместить оценки при субсолидных температурах в область более низких значений f_{O_2} . Эта петрологическая логика подво-

дит к необходимости изучения более высокого интервала температур.

Экстраполяция к магматическим температурам предполагает, что равновесие между расплавами и минеральными фазами в отношении f_{O_2} “консервировалось” на магматической стадии процесса. Вероятные температуры исходных довыренских магм показаны на всех графиках рис. 4 и 5 и охватывают интервал примерно от 1300°C (для наиболее магнезиальных магм в центре Довырена) до ~1200°C (Ariskin et al., 2009b). Результаты моделирования равновесной кристаллизации оливиновых кумулатов показывают, что область стабильности остаточных (интеркумулусных) расплавов следует распространить до температур ~1100°C, отвечающих солидусу кристаллизующихся пород (Ariskin et al., 2009b, 2016), рис. 6а.

Полагая, что эффективный обмен кислородом между оливином и расплавом мог завершиться вблизи солидуса кумулатов, для всей серии образцов получаем более окислительные условия кристаллизации в интервале от QFM до ~QFM-3 (рис. 6б). Если экстраполировать полученные экспериментально зависимости к температурам исходных магм, то приходим к еще более окислительным условиям. Три образца с гольца Йоко демонстрируют интервал от QFM + 1 до ~QFM + 2.5 (линии 3, 4 и 6 на рис. 6б); остальные образцы с Йоки и оба образца из центральной части массива (линии 1 и 2) отвечают f_{O_2} в интервале от QFM до QFM-1.

Почти четыре порядка различий в оценках $\lg f_{O_2}$ при 1200–1300°C для всех образцов могут представлять петрологическую неопределенность метода, связанную с наличием микропримесей в оливине и проявлениями ассимиляционных процессов, или указывать на потерю разного количества интеркумулусного расплава в процессе усадки при кристаллизации кумулатов. В случае максимально свежих пород Йоки (табл. 2) и отсутствием в этой части камеры геологических признаков ассимиляции карбонатов из вмещающих пород, мы склоняемся в пользу эффектов влияния примеси хромита (т.е. избыточного количества ионов Fe^{3+}) в кристаллах оливина. Об этом свидетельствует тот факт, что все три состава пород для образцов оливина с аномально высокими значениями ΔQFM (линии 3, 4 и 6 на рис. 6) содержат Cr_2O_3 в 2–3 раза больше, чем два других образца (линии 5 и 7). Эти данные согласуются с результатами, полученными для центральной части массива (табл. 2). Эффекты магматической истории формирования адкумулусных пород количественной оценке пока не поддаются.

Таким образом, для условий кристаллизации исходных довыренских магм и затвердевания адкумулатов при солидусных температурах мы при-

нимаем вероятный диапазон окислительно-восстановительных условий от QFM до \sim QFM-2.5.

Сравнение с результатами *Ol-Sp* оксидометрии. По данным Пушкарева и др. (2002, 2004) для четырех дунитов и четырех реакционных хромитов из дунитовой зоны Йоко-Довыренского массива (в его центральной части) характерен широкий диапазон окислительно-восстановительных условий — от QFM-1.5 до QFM + 1.6 в интервале оцененных температур 940–1120°C. Данные для дунитов при $T \leq 1010^\circ\text{C}$ показаны на рис. 6 и демонстрируют, что только один из образцов так называемых “неконтаминированных дунитов”¹ характеризуется значением f_{O_2} , близким результатам наших экспериментальных измерений. Остальные оценки заметно отклоняются в область более высоких значений f_{O_2} . Подобная тенденция объясняется эффектом внутрикамерной ассимиляции доломитов пикритобазальтовой магмой (Пушкарев и др., 2004), однако частично этот сдвиг может быть связан с тем, что для расчета величины $\lg f_{\text{O}_2}$ авторы использовали *Ol-Opx-Sp* оксидометр ВВГ (Ballhaus et al., 1991) с поправкой окисленности шпинелида по методике Чашухина с коллегами (Чашухин и др., 2002). Этот подход включает использование мессбауэровской спектроскопии для оценки реальной доли трехвалентного железа в шпинели, которая отличается от обычных оценок на основании стехиометрии шпинелида. Заметим, однако, что уравнение ВВГ было калибровано для матрицы катионов, отвечающей стехиометрии шпинелидов, что не предполагает каких-либо поправок на отношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Эффект давления на оливин-шпинелевые равновесия представляется менее значимым. По результатам систематического тестирования уравнения ВВГ на данных экспериментов с природными составами было установлено, что изменение давления в пределах 5 кбар приводит к отклонениям в оценке $\lg f_{\text{O}_2} \sim 0.2$ лог. ед. (Николаев и др., 2016). Таким образом, уравнение ВВГ и другие аналогичные оксидометры можно использовать для экстраполяции в область пониженных давлений, включая породы Довыренского комплекса, кристаллизовавшихся при давлениях 0.5–1.5 кбар (Арискин и др., 2009а). Недавно Николаев и др. (2016) представили новый *Ol-Sp* оксидометр, который калиброван на расширенной выборке экспериментальных данных, включая большинство экспериментальных точек (Ballhaus et al., 1991), дополнительные результаты 114 опытов при 1 атм. и ряд более новых данных, полученных

в сильно восстановительных условиях. Это уравнение было использовано для оценки летучести кислорода по составам 46 включений хромита в зернах кумулюсного оливина ($\text{Fo}_{84.0} \pm 0.4$), представляющих 14 слабо измененных плагиоперидотитов и троктолитов с разреза “Йоко”. Расчеты при температуре 1215°C (принятой для оливина Fo_{84}) привели к среднему значению $\lg f_{\text{O}_2} = -7.5 \pm 0.7$ (рис. 6а), т.е. условиям \sim QFM + 0.6 (рис. 6б). С учетом неопределенности эта оценка перекрывается с $\lg f_{\text{O}_2}-T$ зависимостями, рассчитанными по результатам электрохимических измерений собственной летучести кислорода в оливине. Но это несколько выше принятых нами условий кристаллизации довыренских магм — от QFM до QFM-2. Мы не исключаем, что такое завышение связано с тем, что большинство природных включений шпинелида в оливине демонстрируют сильный эффект посткумулясного переуравновешивания для пары $\text{Fe}^{2+}-\text{Mg}^{2+}$ (Fomin et al., 2013). Это еще одно ограничение, которое ставит под вопрос возможность непосредственного применения уравнения ВВГ и его производных к интрузивным породам (Николаев и др., 2016).

ВЫВОДЫ

Результаты экспериментов по нагреванию навесок минеральных зерен в условиях вакуума подтверждают формирование газовой фазы, включающей некоторое количество выделившегося из минералов кислорода (Sato, 1971, 1972; Arculus and Delano, 1981; Elliott et al., 1982; Ulmer et al., 1987; Кадик и др., 1988, 1989; Kersting et al., 1989; Arculus et al., 1989; Жаркова и др., 2012). Это позволяет использовать методы электрохимических измерений парциального давления кислорода в новообразованном газе (или “собственной летучести” f_{O_2} в минералах) в широком диапазоне субсолидусных и субликвидусных температур.

Мы провели такие измерения для фракций оливина, представляющих 7 образцов ультрамафитов и габброидов из центральной части и юго-западного окончания Йоко-Довыренского массива в Северном Прибайкалье (табл. 1, рис. 1). Эти породы содержат оливин состава Fo_{83-86} (табл. 2), указывающий на относительно узкой интервал посткумулясной кристаллизации — вероятно от 1250–1200°C до \sim 1100°C вблизи солидуса (Арискин и др., 2009б; Ariskin et al., 2016). Адкумулясные структуры и незначительные вариации состава оливина в этих породах указывают на медленное охлаждение и перекристаллизацию этих пород в близких к изотермическим условиях (Hunter, 1996; Арискин и др., 2009а).

Измерения проводились на высокотемпературной установке с двумя электролитическими ячейками, разработанной в ГЕОХИ РАН (Кадик и др.,

¹ В геологии Довырена термин “неконтаминированные дуниты” используется в противоположность “контаминированным дунитам”, которые кристаллизовались из расплавов, испытавших существенную ассимиляцию вмещающих пород (Кислов, 1998; Пушкарев и др., 2002, 2004).

1988, 1989). Всего проведено 59 экспериментальных измерений в диапазоне температур 800–1050°C. По результатам этих опытов для каждого образца построены $\lg f_{\text{O}_2} - 1/T$ (К) и $\lg f_{\text{O}_2} - T^\circ\text{C}$ зависимости, которые экстраполированы от субсолидусных к магматическим температурам (рис. 4–6, табл. 3).

Установлено, что для области субсолидуса кумулюсных пород (ниже ~1050°C) характерны низкие значения собственной летучести кислорода в оливине (рис. 6а) – на 1–4 лог. единицы ниже буфера QFM (рис. 6б). При этом рассчитанные $\lg f_{\text{O}_2} - T^\circ\text{C}$ зависимости пересекаются в узком интервале условий, отвечающих буферу железо-вюстит (IW) при температуре ~875°C (рис. 6б). Формально, эти соотношения можно интерпретировать как свидетельство закрытия реальных субсолидусных систем (пород) “по кислороду”. Однако такая интерпретация не учитывает возможности нарушения равновесного баланса атомов кислорода при низких температурах – как результат резкого понижения скорости диффузионного обмена кислородом через дефекты минералов и сложной термической истории образцов. В области солидусных температур около ~1100°C установлены более окислительные условия – примерно от QFM до ~QFM-3 (рис. 6б). При экстраполяции $\lg f_{\text{O}_2} - T^\circ\text{C}$ зависимостей к температурам исходных магм наблюдается максимальный разброс значений собственной летучести кислорода: для трех образцов с гольца Йоко установлен диапазон от QFM + 1 до ~QFM + 2.5; остальные образцы (включая центральную часть массива) отвечают f_{O_2} в интервале от QFM до QFM-1 (рис. 6).

Вероятный диапазон окислительно-восстановительных условий кристаллизации довыренских магм отвечает интервалу буферных равновесий от QFM до ~QFM-2.5. Это согласуется с полным отсутствием первично-магматического титаномагнетита и широким распространением ильменита в породах Довырена; см. обзор исследований стабильности магнетита и ильменита (Ariskin, Varmina, 2004).

Авторы благодарны рецензентам О.А. Луканину и В.Б. Полякову за ценные замечания. Мы также признательны коллегам из Тасманийского университета (г. Хобарт, Австралия) Л. Данюшевскому (L. Danyushevsky), Э. Мак-Нилу (A. McNeill), З. Фейгу (S. Feig) и сотрудникам ГИН СО РАН (г. Улан-Удэ, Россия) Е.В. Кислову и А.В. Малышеву за помощь при проведении экспедиционных работ на Довырене и проведении аналитических исследований.

Обобщение результатов электрохимических измерений и подготовка публикации поддержаны грантом Российского Научного Фонда № 16-17-10129.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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., Конников Э.Г., Данюшевский Л.В., Кислов Е.В., Николаев Г.С., Орсов Д.А., Бармина Г.С., Бычков К.А. (2009а) Довыренский интрузивный комплекс: проблемы петрологии и сульфидно-никелевой минерализации. *Геохимия* **47**(5), 451–480.
- Арискин А.А., Данюшевский Л.В., Конников Э.Г., Бармина Г.С., Николаев Г.С. (2009б) Использование линий оливинового контроля и модели КОМАГМАТ для оценки состава исходной магмы расслоенного Йоко-Довыренского интрузива. Материалы третьей Международной конференции “Ульрабазит-базитовые комплексы складчатых областей и связанные с ними месторождения”. Екатеринбург. Т. 1. С. 57–60.
- 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., Данюшевский Л.В., Конников Э.Г., Маас Р., Костицын Ю.А., Мак-Нил Э., Меффре С., Николаев Г.С., Кислов Е.В. (2015) Довыренский интрузивный комплекс (Северное Прибайкалье, Россия): изотопно-геохимические маркеры контаминации исходных магм и экстремальной обогащенности источника. *Геология и геофизика* **56**(3), 528–556.
- Болиховская С.В., Ярошевский А.А., Коптев-Дворников Е.В., Моделирование геохимической структуры Йоко-Довыренского расслоенного интрузива, Северное Прибайкалье (2007) *Геохимия* **51**(6), 579–598.
- Бушуев В.П., Тарасова Р.С. (1984) Холоднинское колчеданно-полиметаллическое месторождение. Отчет Холоднинской ГРП за 1975–1984 гг. Бурятгеология, Улан-Удэ.
- Гурулев С.А. (1965) Геология и условия формирования Йоко-Довыренского габбро-перидотитового массива. М.: Наука, 122 с.
- Гурулев С.А. (1983) Условия формирования основных расслоенных интрузий. М.: Наука, 248 с.
- Жаркова Е.В., Кадик А.А. (2009) Обладают ли минералы глубинного происхождения “память” и влияет ли размер зерна образца на величину собственной летучести кислорода? *Вестник Отделения наук о Земле РАН*, **27**(1), 1–4.
- Жаркова Е.В., Кадик А.А., Сенин В.Г. (2009) “Память” минералов глубинного происхождения. Экспериментальное определение собственной летучести кислорода кристаллов. *Вестник ОНЗ РАН*, **4**, NZ9001.
- Кадик А.А., Жаркова Е.В., Коваленко В.И., Ионов Д.А. (1988) Окислительно-восстановительные условия в верхней мантии: экспериментальное определение летучести кислорода минералов перидотитовых ксенолитов вулкана Шаварын-Царам (Монголия). *Геохимия*. (6), 783–793.

- Кадик А.А., Соболев Н.В., Жаркова Е.В., Похиленко Н.П. (1989) Окислительно-восстановительные условия формирования алмазонасных перидотитовых ксенолитов из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия). *Геохимия*. (8), 1120-1135.
- Кислов Е.В. (1998) Йоко-Довыренский расслоенный массив. Улан-Удэ: Изд. Бурятского научного центра, 265 с.
- Конников Э.Г. (1986) Дифференцированные гипербазит-базитовые комплексы докембрия Забайкалья. Новосибирск: Наука, 127 с.
- Мануйлова М.М., Зарубин В.В. (1981) Вулканогенные породы докембрия Северного Прибайкалья. Л.: Наука, 88 с.
- Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С., Назаров М.А., Альмеев Р.Р. (2016) Тестирование *Ol-OPx-Sp* оксибарометра Балльхауса-Берри-Грина и калибровка нового уравнения для оценки окислительного состояния расплавов, насыщенных оливином и шпинелидом. *Геохимия* **54**(4), 323-343.
- Пушкарев Е.В., Вотяков С.Л., Чашухин И.С., Кислов Е.В., Шапова Ю.В., Галахова О.Л. (2003) Рудные хромшпинелиды Йоко-Довыренского расслоенного массива (Северное Прибайкалье): состав, особенности структуры и условия образования. *Ежегодник-2002*. Институт геологии и геохимии УрО РАН, 215-223.
- 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.
- Степин А.Г., Власенко А.И. Результаты поисковых работ в пределах Йоко-Довыренского и Безымянного базит-гипербазитовых массивов. Отчет Довыренского отряда за 1989–1993 гг. Нижнеангарск, 1994, Бурятгеолком. 253 с.
- Толстых Н.Д., Орсоев Д.А., Кривенко А.П., Изох А.Э. (2008) Благороднометалльная минерализация в расслоенных ультрабазит-базитовых массивах юга Сибирской платформы. Новосибирск: Параллель, 193 с.
- 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.
- Arculus R.J., Delano J.W. (1981) Intrinsic oxygen fugacity measurements: techniques and results for spinels from upper mantle peridotites and megacryst assemblages. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 899-913.
- Arculus R.J., Delano J.W., Loureiro S., Kersting A.B. (1989) Electrochemical measurements bearing on the oxidation state of the Skaergaard Layered Intrusion. *Contrib. Mineral. Petrol.* **102**, 376-388.
- Ariskin A.A., Barmina G.S. (2004). COMAGMAT: Development of a magma crystallization model and its petrologic applications: *Geochemistry International* **42** (Supplementary 1), S1-S157.
- Ariskin A.A., Danyushevsky L.V. (2014) The sulfide CO-MAGMAT: Modeling R-factor and Cu-Ni-PGE tenors in sulfides for multiple-saturated magmas. 12th International Platinum symposium, Yekaterinburg, Russia, Proc 1: 15-16.
- Ariskin A.A., Danyushevsky L.V., McNeill A.W., Nikolaev G.S., Kostitsyn Yu.A. (2013a) The Yoko-Dovyren layered massif (Southern Siberia, Russia): fingerprints of an open magma chamber and compaction of original cumulates conjugated with sulphide percolation process. Proceedings of 12th SGA Biennial Meeting “Mineral deposit research for a high-tech world” (12–15th August 2013, Uppsala, Sweden), **3**, 941-943.
- Ariskin A.A., Danyushevsky L.V., Bychkov K.A., McNeill A.W., Barmina G.S., Nikolaev G.S. (2013b) Modeling solubility of Fe-Ni sulfides in basaltic magmas: The effect of Ni in the melt. *Econ. Geol.* **108**, 1983-2003.
- Ariskin A.A., Kislov E.V., Danyushevsky L.V., Nikolaev G.S., Fiorentini M., Gilbert S., Goemann K., Malyshev A. (2016) Cu-Ni-PGE fertility of the Yoko-Dovyren layered massif (Northern Transbaikalia, Russia): thermodynamic modeling of sulfide compositions in low mineralized dunites based on quantitative sulfide mineralogy. *Mineralium Deposita* **51**, 993-1011.
- 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.
- Deines P., Nafziger R.H., Ulmer G.C., Woermann E. (1974) Temperature-oxygen fugacity tables for selected gas mixtures in the system C-O-H at one atmosphere total pressure. *Bulletin of the Earth and Mineral Sciences, the Pennsylvania University*. **88**. 129 p.
- Dohmen R., Chakraborty S., Becker H.W. (2002) Si and O diffusion in olivine and implications for characterizing plastic flow in the mantle. *Geophys. Res. Lett.* **29**. doi 10.1029/2002GL015480
- Elliott W.C., Grandstaff D.E., Ulmer G.C., Buntin T., Gold D.P. (1982) An intrinsic oxygen fugacity study of platinum-carbon associations in layered intrusions. *Econ. Geol.* **77**(6), 1493-1510.
- Fomin I.S., Nikolaev G.S., Ariskin A.A. (2013) Estimates of redox conditions and temperatures of closure of the olivine-spinel system in cumulate rocks of the Yoko-Dovyren layered intrusion. Proceedings of 12th SGA Biennial Meeting “Mineral deposit research for a high-tech world” (12–15th August 2013, Uppsala, Sweden), **3**, 982-984.
- Gérard O., Jaoul O. (1989) Oxygen diffusion in San-Carlos Olivine. *J. Geophys. Res.* **94**, 4119-4128.
- Huebner J.S., Sato M. (1970) The oxygen fugacity-temperature relationships of manganese oxide and nickel oxide buffers. *Amer. Mineral.* **55**, 934-952.
- Hunter R.H. (1996) Texture development in cumulate rocks. In: Layered intrusions, Elsevier Science B. V., *Developments in Petrology* **15**, 77-101.
- Kadik A.A. (1997) Evolution of Earth's redox state during upwelling of carbon-bearing mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **100**, 157-166.
- Kersting A.B., Arculus R.J., Delano J.W., Loureiro D. (1989) Electrochemical measurements bearing on the oxidation state of the Skaergaard Layered Intrusion. *Contrib. Mineral. Petrol.* **102**, 376-388.

- O'Neill H.St.C. (1987) Free energies of formation of NiO, CoO, Ni₂SiO₄, and Co₂SiO₄. *American Mineralogist* **72**, 280-291.
- Ryerson F.J., Durham W.B., Cherniak D.J., Lanford W.A. (1989) Oxygen diffusion in olivine – effect of oxygen fugacity and implications for creep. *J. Geophys. Res.* **94**, 4105-4118.
- Sato M. (1965) Electrochemical geothermometry; A possible new method of geothermometry with electroconductive minerals. *Econ. Geol.* **60**, 812-818.
- Sato M. (1971) Electrochemical measurement and control of oxygen fugacity and other gaseous fugacities with solid electrolyte sensors // Research techniques for high pressure and high temperatures / Ulmer G.C. (ed.) – New York: Springer-Verlag. P. 43-99.
- Sato M. (1972) Intrinsic oxygen fugacities of iron-bearing oxide and silicate minerals under low total pressure. *GSA Memoirs*, **135**. 289-308.
- Sato M. (1976) Oxygen fugacity and other thermochemical parameters of Apollo 17 high-Ti basalts and their implications on the reduction mechanism. *Proc. Lunar Sci. Conf. 7th*. 1323-1344.
- Ulmer G.C., Grandstaff D.E., Weiss D., Moats M.A., Buntin T.J., Gold D.P., Hatton C.J., Kadik A., Koseluk R.A., Rosenhauer M. (1987) The mantle redox state; An unfinished story? *Geological Society of America. Special Paper* **215**, 5-23.