

С. М. Лебедева, В. А. Симонов, В. Н. Быков, Л. Я. Кабанова

**СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И ФУГИТИВНОСТЬ
КИСЛОРОДА В БАЗАЛЬТОВЫХ СТЕКЛАХ РАЙОНА
ТРОЙНОГО СОЧЛЕНЕНИЯ БУВЕ**

S. M. Lebedeva, V. A. Simonov, V. N. Bykov, L. Ya. Kabanova

**FERRIC-FERROUS RATIO AND OXYGEN FUGACITY
FOR BASALT GLASSES IN VICINITY OF THE BOUVET TRIPLE
JUNCTION**

The basalt quenched melts in vicinity of the Bouvet triple junction have been studied by optic, X-ray diffraction method, electron microprobe analyses and Mossbauer spectroscopy. It is shown, that glasses are different on mineral composition and on amount crystalline phases. It was established, that ferrous iron dominate in investigated glasses and the values $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ are varied from 10 to 34 %. The estimation of oxygen fugacities for basalt melts was carried out. Calculated ΔNNO values are a few higher than those of primitive MORB glasses.

В Южной Атлантике к северо-западу от острова Буве находится область сочленения трех срединно-океанических хребтов: Американско-Антарктического (ААХ), Срединно-Атлантического (САХ) и Юго-Западного Индийского (ЮЗИХ). В геологической литературе этот уникальный район известен как область «тройного сочленения Буве» [2, 6, 17, 19].

Были отобраны 11 образцов базальтовых стекол из различных зон тройного сочленения Буве: образцы S18-19/6, S18-19/13, S18-19/16 — с подводного склона о-ва Буве, образцы S18-10/1, S18-10/3, S18-10/7 — из трансформного разлома Буве, образцы S18-31/1, S18-31/2, S18-27/3, S18-17/1 — из рифтовой долины ЮЗИХ и образец S18-48/20 — из рифтовой долины САХ. Места отбора образцов приведены в работе [3].

Дифрактометрическое исследование образцов (дифрактометр ДРОН-3, источник CuK_{α}) показало, что только семь из них представляют собой стекла с небольшим количеством кристаллических фаз, которые определены нами как: плагиоклаз — с главными линиями на рентгенограммах 3.20, 3.76, 6.39, 4.03; пи-

роксен — 2.99, 2.53, 2.93; оливин — 2.79, 2.53, 3.92, 5.14 и кварц — 3.34, 4.24, 2.46 (рис. 1 а-ж). Эти образцы служили объектом исследования в данной работе. Остальные образцы, судя по меньшей крутизне профиля гало (или его отсутствию) на дифрактограмме, содержат меньше аморфной фазы и в значительной степени раскристаллизованы (рис. 1 з).

Составы базальтовых стекол изучены на рентгеноспектральном микроанализаторе Superprobe-733, Jeol. В качестве стандартов использовались природные стекла для SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O и ильменит для MnO и TiO_2 . Стандарты предоставлены Смитсоновским институтом, Вашингтон. Результаты микрозондовых анализов, представляющие собой среднее из трех замеров одного зерна базальтового стекла, представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что исследованные базальтовые стекла разделяются на две основные серии: толеитовую и субщелочную (рис. 2). Образцы S18-10/1, S18-31/1, S18-27/3 и S18-48/20 располагаются в поле толеитовых серий и характеризуются низким содержанием щелочей и SiO_2 . Эти образцы были отобраны в рифтовой зоне САХ и в трансформном раз-

Таблица 1

Составы магматических стекол из района тройного сочленения Буве

Компоненты	бенморейты			толеиты			
	S18-19/6	S18-19/13	S18-17/1	S18-10/1	S18-48/20	S18-31/1	S18-27/3
SiO_2	59.48	58.74	67.07	47.96	49.28	51.92	51.71
TiO_2	1.74	1.40	0.41	1.48	2.04	2.51	2.47
Al_2O_3	13.88	14.27	14.39	15.62	14.92	14.21	14.95
Cr_2O_3	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
FeO	9.87	9.89	4.29	10.14	11.46	11.78	10.46
MnO	0.27	0.29	0.00	0.17	0.17	0.16	0.12
MgO	1.50	1.47	0.08	8.61	7.19	4.66	5.74
CaO	4.60	4.47	1.31	11.74	10.69	8.95	9.86
Na_2O	3.96	4.24	5.66	2.22	3.40	2.02	1.78
K_2O	3.01	2.87	4.75	0.23	0.48	1.18	0.91
Сумма	98.34	97.64	97.96	98.17	99.65	97.39	98.00

Примечания: * Основные элементы определены на рентгеновском микроанализаторе Superprobe-733, Jeol (аналитик Чурин Е. И.). ** FeO — суммарное содержание железа приведено в виде FeO ; *** В номере образца вторая слева цифра — номер станции драгирования.

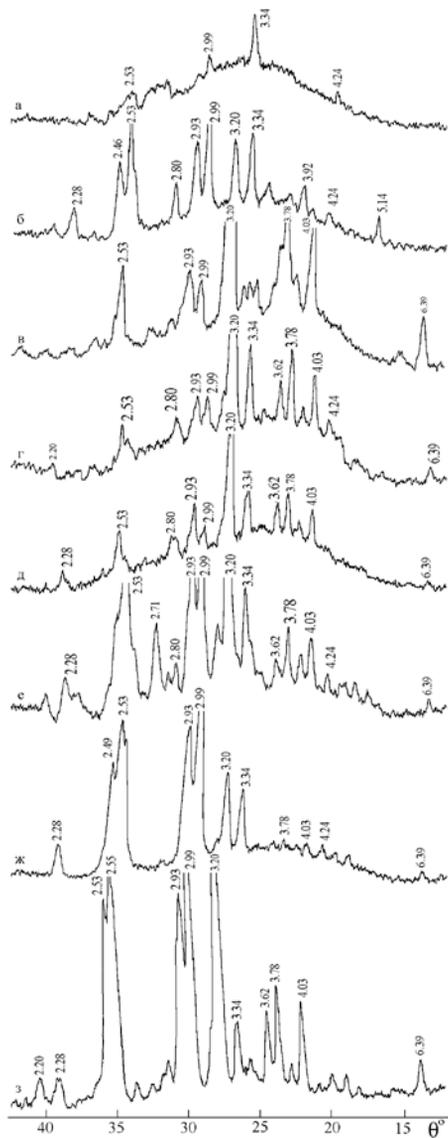


Рис. 1. Дифрактограммы базальтовых стекол из района тройного сочленения Буве:

S18-48/20(a); S18-10/1(б); S18-17/1(в); S18-19/13(г); S18-19/6(д); S18-31/1(е); S18-27/3(ж); S18-19/16(з)

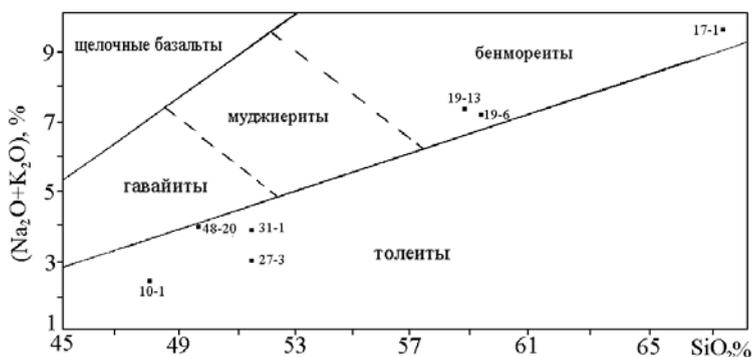


Рис. 2. Составы базальтовых стекол из района тройного сочленения Буве.

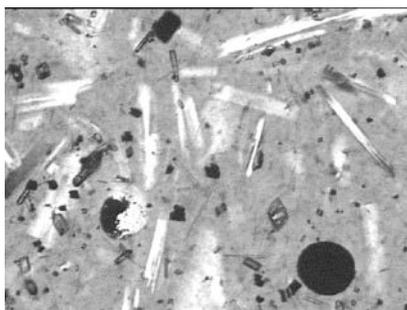


Рис. 3. Базальт с микрофенокристаллами плагиоклаза и стекловатой основной массой (образец S18-19/13).

Увеличение 25^x. При одном никеле фенокристаллы плагиоклаза скелетной формы, пироксен — призматической, оливин — удлинено овальной. Рудный минерал в виде кристалликов и шариков (правый нижний угол)

ломе Буве. Стекла, поднятые в основном с подводных склонов о-ва Буве и вдоль профиля на северо-восток от о-ва Буве (образцы S18-19/6, S18-19/13 и S18-17/1), в которых установлено наибольшее количество щелочей, попадают в поле бенморейтов.

Микроскопическое исследование образцов выявило четкие отличия по минеральному составу и размерам фенокристов в изученных стеклах. Так, базальтовые стекла с подводных склонов о-ва Буве и два образца из рифтовой долины ЮЗИХ (S18-31/1 и S18-27/3) характеризуются порфировой структурой. Основная масса представлена желтовато-бурым вулканическим стеклом с фенокристаллами плагиоклаза, пироксена и оливина. Плагиоклаз наблюдается в виде лейстовидных кристаллов длиной до 0.1 мм с тонкими полисинтетическими двойниками. Некоторые фенокристаллы плагиоклаза имеют характерные признаки роста: построение скелета кристалла и бахрому на концах граней (рис. 3). Пироксен, вероятно гиперстен, наблюдается в виде призматических кристаллов размером до 0.5 мм. Встречаются включения вулка-

нического стекла в кристаллах пироксенов. Кристаллы оливина немногочислены и хорошо оформлены, что может говорить о наличии оливина в расплаве до выхода лавы на поверхность. В образцах также встречаются небольшие включения черного рудного минерала (титаномагнетита), а также циркон и апатит игольчатой формы (рис. 4), что свидетельствует о быстрой кристаллизации расплава.

Образцы из трансформного разлома Буве характеризуются вариолитовой структурой. Основная масса витрофировая. Вариоли сложены игольчатыми лучиками плагиоклаза и пироксена (рис. 5). В центре вариолей чаще встречаются двойниковые кристаллы плагиоклаза, либо пироксена. Вариоли могут не иметь явных центров кристаллизации, так как рост шел сразу из стекловатой массы. Иногда наблюдаются вариоли сложного строения — радиально-концентрически зональные. Наряду с вариолями очень редко наблюдаются фенокристаллы пироксена (гиперстен) и оливина.

Базальтовое стекло из рифтовой зоны ЮЗИХ (S18-17/1) характеризуется трахитоидной структурой (рис. 6). Образец представляет собой раскристаллизованное буроватое вулканическое стекло, содержащее микролейсты плагиоклаза. Полевой шпат в нем образует таблички размером 0.01 мм. Наблюдаются игольчатые призматические кристаллы пироксена. Опацитизированные выделения удлиненно-округлой формы, по-видимому, принадлежат оливину. В шлифе встречено одно зерно неизменного оливина. Присутствует рудный минерал, который составляет около 2 % объема шлифа и, вероятно, представлен титано-магнетитом.

Из изученных базальтовых стекол выделяется образец S18-48/20, отобранный в рифтовой долине САХ. Он представляет собой буроватое изотропное вулканическое стекло, содержащее каплевидные включения черного изотропного стекла, местами заполняющего

Рис. 4. Включения циркона и апатита в базальте (образец S18-19/13), николи параллельны.

Увеличение 100^x



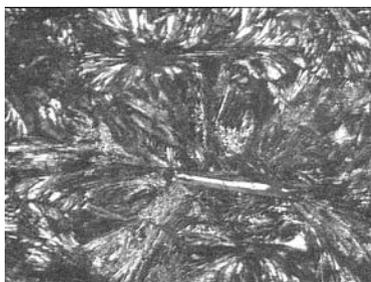


Рис. 5. Толейтовый базальт с вариолитовой структурой (образец S18-10/7), николи скрещены. Увеличение 25^x

оливина и титано-магнетита.

С целью получения информации о валентно-координационном состоянии ионов железа в базальтовых стеклах нами были проведены мессбауэровские исследования образцов. Измерения мессбауэровских спектров выполнялись при комнатной температуре с помощью спектрометра МС-2201 с источником излучения ⁵⁷Со в матрице Сг в режиме постоянных ускорений; количество точек спектра равно 512, аппаратная ширина линии в исследуемом диапазоне доплеровских скоростей 0.23 мм/с. Образец представлял собой порошкообразную навеску 150—200 мг. Спектрометр был откалиброван по стандартному образцу нитропруссиды натрия.

Спектры обрабатывались на IBM-компьютере по программе MÖSTEC, использующей метод наименьших квадратов. В рамке используемой программы каждая из дублетных компонент мессбауэровского спектра аппроксимировалась лоренцевой функцией. Спектры изученных стекол представляют собой ас-

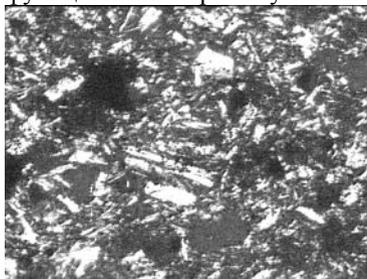


Рис. 6. Бенморейт с трахитоидной структурой (образец S18-17/1), николи скрещены. Увеличение 25^x

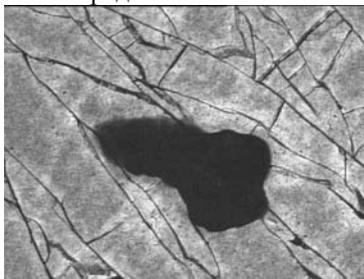


Рис. 7. Базальтовое вулканическое стекло с включениями черного вулканического стекла (образец S18-48/20), николи параллельны. Увеличение 25^x.

Средний состав включений в базальтовых стеклах

Компо- ненты	оливин		титано-магнетит	
	S18-10/1	S18-17/1	S18-19/6	S18-19/13
SiO ₂	40.38	39.84	0.11	0.12
TiO ₂	-	-	21.50	21.62
Al ₂ O ₃	-	-	2.69	2.56
Cr ₂ O ₃	-	-	0.06	-
FeO*	12.56	12.62	70.31	70.64
MnO	0.23	0.25	0.62	0.69
MgO	46.97	47.58	2.58	2.45
CaO	0.23	0.25	-	-
Na ₂ O	-	-	0.08	0.13
K ₂ O	-	-	0.02	-
Сумма	100.37	100.54	97.97	98.21

симметричный дублет, высокоскоростной пик которого несколько шире и менее интенсивный по сравнению с низкоскоростным. Подобная асимметрия связана как с суперпозицией нескольких дублетов двухвалентного железа, так и с присутствием в образцах трехвалентного железа. При выборе модели разложения экспериментальных спектров на составляющие их компоненты был принят вариант минимального количества компонент (дублетов), необходимого для удовлетворительного совпадения их огибающей с экспериментальными точками как по χ^2 , так и визуально.

На рис. 8 представлены характерные мессбауэровские спектры базальтовых стекол и результаты их разложения на суперпозицию четырех квадрупольных дублетов. При разложении спектров полагалось равенство полуширин и интенсивностей низко- и высокоскоростных линий каждого из дублетов, что является достаточно традиционным приближением. Ширины линий (Γ) каждой из компонент примерно в 1.5—2 раза превышают аппаратную ширину. Параметры спектров и содержание Fe²⁺ и Fe³⁺ в различных структурных позициях приведены в табл. 3.

Три дублета из четырех, которые характеризуются повышенными значениями квадрупольного расщепления и изомерного сдвига, сопоставлены с катионами Fe²⁺, занимающими три различные октаэдрические позиции (табл. 3). Известно [1], что при увеличении степени искажения симметрии октаэдрического окружения ионов Fe²⁺ происходит постепенное уменьшение изомерного сдвига при одновременном уменьшении квадрупольного расщепления. В связи с этим, квадрупольный дублет с наибольшими значениями изомерного сдвига и квадрупольного расщепления в изученных базальтовых стеклах связан с катионами

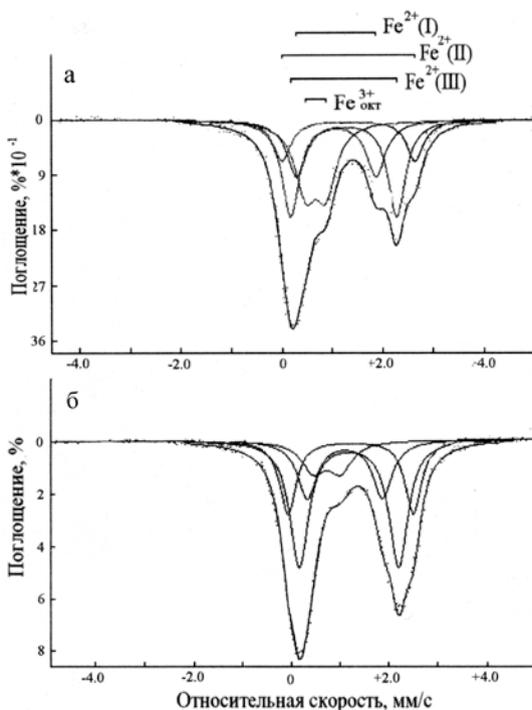


Рис. 8. Мессбауэровские спектры базальтовых стекол: S18-17/1 (а) и S18-48/20 (б).

Fe^{2+} в наименее искаженном октаэдре. Позиции Fe^{2+} , изомерные сдвиги которых имеют более низкие значения, отвечают более искаженной октаэдрической координации. Большое разнообразие структурно неэквивалентных позиций железа указывает на высокую степень неупорядоченности кислородного окружения железа.

Последний из четырех дублетов с наименьшим изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением обусловлен катионами Fe^{3+} . Обычно принято считать, что при $0.20 \leq \delta \leq 0.37$ мм/с ионы Fe^{3+} занимают в окисных системах тетраэдрические позиции, а при $\delta \geq 0.37$ мм/с — октаэдрические [9, 16]. В связи с этим, трехвалентное железо в исследованных образцах находится в октаэдрической координации, и его содержание изменяется в пределах от 10 до 28 % от общего содержания железа.

Соотношение двух- и трехвалентного железа в природных силикатных расплавах является одним из главных параметров, контролирующих физические свойства магматических жидкостей [7, 13] и определяющих пути их кристаллизации в открытых и закры-

Таблица 3

Параметры месбауэровских спектров океанических базальтов

Образцы	Fe ²⁺ (I)				Fe ²⁺ (II)			
	δ	Δ	Γ	S	δ	Δ	Γ	S
19-6	0.74	1.62	0.44	28.9	0.84	2.64	0.44	25.2
19-13	0.84	1.52	0.40	14.1	1.00	2.63	0.46	28.0
10-1	0.94	1.72	0.44	23.5	1.05	2.88	0.47	43.2
31-1	0.80	1.72	0.44	17.9	0.88	2.55	0.42	44.3
27-3	0.86	1.63	0.41	21.2	0.94	2.54	0.40	31.0
17-1	0.82	1.58	0.47	22.3	1.06	2.64	0.43	15.2
48-20	0.86	1.54	0.49	20.9	0.98	2.57	0.41	22.6

Продолжение таблицы 3

δ	Fe ²⁺ (III)			Fe ³⁺ _{окт}			χ ²	
	Δ	Γ	S	δ	Δ	S		
0.79	2.11	0.39	35.4	0.39	0.59	0.59	10.5	1.621
0.91	2.03	0.43	38.9	0.40	0.48	0.58	19.1	1.777
0.98	2.23	0.38	20.1	0.44	0.66	0.56	13.2	2.385
0.86	2.05	0.33	21.3	0.45	0.41	0.54	16.3	2.217
0.91	2.07	0.35	30.3	0.42	0.58	0.55	17.5	1.561
0.97	2.11	0.42	34.4	0.41	0.40	0.51	28.0	1.383
0.94	2.04	0.47	43.9	0.49	0.55	0.59	12.3	1.411

Примечание: δ — изомерный сдвиг, мм/с; Δ — квадрупольное расщепление, мм/с; Γ — ширина линии дублета, мм/с; S — площадь линий дублета, %; изомерные сдвиги приведены относительно α-Fe.

тых по кислороду условиях. Влияние температуры и летучести кислорода на отношение Fe³⁺/Fe²⁺ в силикатной жидкости экспериментально изучено достаточно полно [10, 12, 14, 15, 18, 20], однако по-прежнему остается проблема определения этого соотношения при различных T - f_{O_2} условиях в расплавах любого состава. В настоящее время уже предложен ряд эмпирических уравнений, связывающих Fe³⁺/Fe²⁺ с температурой, летучестью кислорода и составом жидкой фазы. Экспериментальные исследования Фудали [10], Торнберга с соавторами [20] и, наконец, Сэка с соавторами [18] позволили последним получить эмпирическое уравнение взаимосвязи отношения закисного и окисного железа, температуры и летучести кислорода, которое имеет следующий вид:

$$\ln(Fe_2O_3 / FeO) = a \cdot \ln f_{O_2} + b/T + \sum D_i x_i + c \quad (1)$$

где x_i — мольные доли основных петрогенных окислов; T — температура, К; f_{O_2} — летучесть кислорода; a , b , c , D_i — константы. Позднее Килинк с соавторами [12], расширив выборку экспериментами, выполненными на воздухе, уточнил коэффициенты в уравнении (1).

Наличие эмпирической зависимости, связывающей отношение Fe³⁺/Fe²⁺ в расплаве, фугитивность кислорода, температуру

и состав силикатной жидкости, позволяет не только рассчитывать соотношение разновалентных форм железа при заданных T - X - f_{O_2} параметрах, но также решать обратные задачи. Действительно, уравнение (1) может быть преобразовано в вид:

$$\ln f_{O_2} = [\ln(Fe_2O_3 / FeO) - b / T - \sum D_i x_i - c] / a \quad (2)$$

удобный для решения задач редоксиметрии природных базальтовых стекол при известном отношении Fe^{3+}/Fe^{2+} , температуре и валовом составе расплава или соответствующего закалочного стекла.

Используя уравнение Сэка [18], применимость этого подхода одними из первых продемонстрировали Дмитриев с соавторами на примере нескольких океанических стекол толеитового состава [8]. Ими было найдено три различных уровня степени окисления железа, которые соответствуют MORB-1, MORB-2 и богатым титаном ферробазальтам.

В данной работе мы попытались оценить летучесть кислорода в процессе кристаллизации океанических базальтов из района тройного сочленения Буве по степени окисления закалочных стекол, используя уравнение Килика [12]. Для изученных стекол были рассчитаны значения f_{O_2} при температуре 1200 °С (табл. 4). Вычисленные значения фугитивности кислорода выражены относительно буфера Ni-NiO и относительная фугитивность кислорода (ΔNNO) найдена как $\log_{10} f_{O_2}$ (образца) — $\log_{10} f_{O_2}$ (NNO) при той же самой температуре [4, 11].

Значения ΔNNO , определенные по изученным базальтовым стеклам толеитового состава выше, чем значения ΔNNO для типичных MOR-базальтовых лав [5], которые лежат в пределах от -3 до -1, и они согласуются с данными, полученными в работе [8] для стекол MORB-2, которые образовались из первичного высокомагнезиального толеитового расплава, выплавляющегося из сухого плагиоклазового лерцолита при $T \sim 1250$ °С и $P = 5$ —

Таблица 4

**Относительная фугитивность кислорода (ΔNNO)
для исследованных базальтовых стекол**

образцы	$Fe^{3+}/\Sigma Fe$	$\Sigma D_i x_i$	$\log_{10} f_{O_2}$	ΔNNO
S18-19/6	0.11	0.62	-8.992	-1.427
S18-19/13	0.19	0.70	-7.598	-0.033
S18-10/1	0.13	0.41	-8.187	-0.622
S18-31/1	0.16	0.54	-7.921	-0.356
S18-27/3	0.17	0.52	-7.704	-0.140
S18-17/1	0.28	0.69	-6.825	0.740
S18-48/20	0.12	0.53	-8.613	-1.048

9 кбар. Обращает на себя внимание значение фугитивности кислорода для образца S18-17/1, которое не является характерным для базальтовых стекол ($\Delta\text{NNO} = 0.7$). Следует отметить что этот образец значительно отличается также по химическому составу от других стекол бенморейтового состава.

Выводы

1. Микронзондовые исследования показали, что составы исследованных базальтовых стекол соответствуют толеитовой и субщелочной сериям.

2. Базальтовые стекла характеризуются разнообразной структурой: полностью изотропной, вариолитовой, порфировой, трахитоидной и различаются по степени кристалличности, минеральному составу и размерам фенокристаллов. Кристаллические включения в стеклах в основном представлены плагиоклазом, пироксеном и оливином. В некоторых образцах обнаружены включения титаномагнетита, циркона, апатита и кварца.

3. Мессбауэровские исследования базальтовых стекол показали, что в них в значительной степени преобладает двухвалентное железо. Ионы Fe^{2+} занимают в стеклах три октаэдрические позиции, которые характеризуются разной степенью искажения полиэдра. Степень окисления железа в изученных стеклах океанических базальтов изменяется от 10 до 28 %, и ионы Fe^{3+} также занимают октаэдрические позиции.

4. Значения относительной фугитивности кислорода (ΔNNO), определенные по изученным базальтовым стеклам выше, чем значения ΔNNO для типичных MORB лав, что связано с условиями и особенностями кристаллизации базальтов в районе тройного сочленения Буве.

Литература

1. *Коротаева Н. Н., Полосин А. В., Малышева Т. В.* Валентно-координационное состояние ионов железа в тектитах и импактитах // Геохимия. 1995. № 6. С. 899—903.

2. *Симонов В. А., Колобов В. Ю.* Особенности магматических и гидротермальных систем в районе тройного сочленения срединно-океанических хребтов в южной Атлантике // Геология и геофизика. 1995. Т. 36. № 5. С. 48—54.

3. *Симонов В. А., Колобов В. Ю., Ковязин С. В.* Петрохимические особенности базальтовых магм в районе тройного сочленения Буве // Геология и геофизика. 1996. Т. 37. № 2. С. 86—96.

4. *Carmichael I. S. E. and Ghiorso M. S.* Oxidation-reduction relations in basis magma: a case for homogeneous equilibria. // Earth. Planet. Sci. Lett. 1986. V. 78. P. 200—210.

5. *Christie D. M., Carmichael I. S. E., Langmuir C. H.* Oxidation states of mid-ocean ridge basalt glasses // *Earth. Planet. Sci. Lett.* 1986. V. 79. P. 397—411.
6. *Dickey J. S., Frey F. A., Hart S. R. et al.* Geochemistry and petrology of dredged basalts from the Bouvet Triple Junction. South Atlantic // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1977. V. 41. P. 1105—1118.
7. *Dingwell D. B.* Redox viscometry of some Fe-bearing silicate melts // *Amer. Miner.* 1991. V. 76. P. 1560—1562.
8. *Dmitriev L. V., Sobolev A. V., Uchanov A. V., Malysheva T. V. and Melson W. G.* Primary differences in oxygen fugacity and depth of melting in the mantle source regions for oceanic basalts // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1984. V. 70. P. 303—310.
9. *Dyar M. D.* A review of Mossbauer data on inorganic glasses: the effects of composition on iron valency and coordination // *Amer. Mineral.* 1985. № 70. P. 304—316.
10. *Fudali R. F.* Oxygen fugacities of basaltic and andesitic magmas // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1965. V. 29. P. 1063—1075.
11. *Huebner J. S. and Sato M.* The oxygen fugacity-temperature relationships of manganese oxide and nickel oxide buffers // *Amer. Miner.* 1970. V. 55. P. 934—952.
12. *Kilinc A., Carmichael I. S. E., Rivers M., Sack R. O.* Ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air // *Contribs. Mineral. and Petrol.* 1983. V. 83. P. 136—140.
13. *Kress V. C., Carmichael I. S. E.* The lime-iron-silicate melt system: redox and volume systematics // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1989. V. 53. P. 2883—2892.
14. *Kress V. C., Carmichael I. S. E.* Stoichiometry of the iron oxidation reaction in silicate melt // *Amer. Miner.* 1988. V. 73. P. 1267—1274.
15. *Kress V. C., Carmichael I. S. E.* The compressibility of silicate liquids containing Fe_2O_3 and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states // *Contribs. Mineral. and Petrol.* 1991. V. 108. P. 82—92.
16. *Kurkjian C. R.* Mossbauer spectroscopy in inorganic glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1970. V. 3. P. 157—194.
17. *Le Roex A. P., Dick H. J. B., Erlank A. J. et al.* Geochemistry, mineralogy and petrogenesis of lavas erupted along the Southwest Indian Ridge between the Bouvet Triple Junction and 11 Degree East // *J. Petrol.* 1983. V. 24. P. 267—318.
18. *Sack R. O., Carmichael I. S. E., Rivers M., Ghiorso M. S.* Ferric-ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 Bar // *Contribs. Mineral. and Petrol.* 1980. V. 75. P. 369—376.
19. *Slater J. G., Bowin C., Hey R. et al.* The Bouvet Triple Junction // *J. Geophys. Res.* 1976. V. 81. P. 1857—1869.
20. *Thornber C. R., Roeder P.V., Foster J. R.* The effect of composition of the ferric-ferrous ratio in basaltic liquids at atmospheric pressure // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1980. V. 44. P. 525—532.