

УДК 550.4:552.11

РАСТВОРИМОСТЬ ХЛОРА В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ: НОВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СМЕШЕНИЯ¹

© 2024 г. Л. Я. Аранович^{a, b, *}, М. А. Голунова^{a, b}, Дж. А. Д. Коннолли^c, М. В. Иванов^d

^aИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, Москва, Россия

^bИнститут экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского, Черноголовка, Московская обл., Россия

^cInstitute of Geochemistry and Petrology, Swiss Federal Institute of Technology, CH-8092 Zurich, Switzerland

^dИнститут геологии и геохронологии докембрия, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: lyaranov@igem.ru

Поступила в редакцию 22.06.2023 г.

После доработки 24.08.2023 г.

Принята в публикацию 16.09.2023 г.

В температурном интервале 900–1200°C при 4 кбар получены новые экспериментальные данные по растворимости Cl в гаплогбазальтовых расплавах эвтектических составов диопсид (*Di*)–альбит (*Ab*) и *Di*–анортит + кварц в равновесии с водно-солевыми флюидами H₂O–NaCl–CaCl₂. Установлено, что с возрастанием концентрации NaCl во флюиде растворимость Cl в гаплогбазальтовом расплаве снижается. Получены данные по распределению Ca и Na между расплавом и флюидом, позволяющие моделировать эволюцию Ca/Na отношения в ходе кристаллизации базальтовых расплавов. Результаты этих экспериментов, а также полученные ранее данные по плавлению модельного гранита в присутствии рассолов (Na, K)Cl (Aranovich et al., 2013) использованы для расчета термодинамических параметров солевых частиц (NaCl, KCl, CaCl₂) в силикатных расплавах. Показано, что в гаплогранитном расплаве растворимость Cl уменьшается с ростом K/Na отношения в расплаве и флюиде. При высоком давлении (10 кбар) растворимость Cl в модельном граните возрастает с увеличением содержания H₂O. Расчеты для простейшей флюидно-магматической системы *Ab*–H₂O–NaCl указывают на сложность фазовых отношений и, соответственно, эволюции содержания H₂O и NaCl в расплаве. Эта сложная эволюция прослежена на примере данных по составу расплавных и флюидных включений в кварце гранитов Верхнеурмийского массива Баджальской вулcano-плутонической зоны.

Ключевые слова: силикатный расплав, растворимость хлора, водно-солевой флюид, эксперимент, флюидно-магматическая эволюция

DOI: 10.31857/S0869590324010043

ВВЕДЕНИЕ

Хлор, наряду с H₂O, CO₂, S и F, является одним из важнейших летучих компонентов, растворенных в магмах. Во флюидно-магматических системах влияние хлора на фазовые равновесия (Filiberto, Treiman, 2009; Аранович, 2017), эволюцию магматогенных флюидов (Луканин, 2015, 2016) и метасоматические преобразования (Aranovich, Safonov, 2018; Kusebauch et al., 2015; Safonov, Aranovich, 2014) намного превосходит его сравнительно

незначительную планетарную распространенность (Patiño Douce et al., 2011). Хлоридные лиганды определяют растворимость большинства рудных металлов во флюидах магматогенных месторождений (Рубцова и др., 2023 и ссылки там). Присутствие Cl и его растворимых солей также контролирует кислотность–щелочность (pH) магматогенного флюида (Holland, 1972; Рябчиков, 1975). Вариации этого параметра, обусловленные процессами магматической дифференциации на фоне остывания и/или подъема расплавов, а также вызванные взаимодействием магматогенного флюида с вмещающими породами и экзогенными растворами, оказывают первостепенное влияние на метасоматоз и перенос, и осаждение рудных металлов.

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна doi: 10.31857/S0869590324010089 для авторизованных пользователей.

Растворимость Cl в силикатных расплавах исследовалась в многочисленных экспериментальных работах (Webster et al., 2015; Dolejš, Zajacz, 2018; Чевычелов, 2019; Hsu et al., 2019; Thomas, Wood, 2023 и ссылки там). На основе большого набора экспериментальных данных, полученных для сложных по составу систем, предложены эмпирические уравнения, описывающие растворимость Cl как функцию температуры, давления и состава кислых (Луканин, 2015; Dolejš, Zajacz, 2018) и основных (Webster et al., 2015; Thomas, Wood, 2023) расплавов. В работе (Witham et al., 2012) была предложена модель разделения Cl между расплавами основного состава и сложным C-O-H-S-Cl флюидом. Гораздо менее изученным является распределение катионов между флюидами и хлорсодержащими расплавами – проблема, имеющая принципиальное значение для моделирования эволюции состава флюида, отделяющегося при магматической дегазации. Отсутствуют и модели растворимости хлора в расплавах, которые можно было бы использовать в наиболее распространенных петрологических пакетах программ по расчетам фазовых равновесий в природных системах, что затрудняет или делает невозможным строгий учет эволюции флюидно-магматических систем.

В настоящей работе представлены новые экспериментальные данные по растворимости Cl в гаплогбазальтовых расплавах в зависимости от состава и концентрации хлоридов с известными значениями активности солей во флюидной фазе и оценки распределения Ca и Na между расплавом и водно-солевым флюидом. Эти данные, наряду с полученными ранее результатами экспериментов по плавлению модельного гранита в присутствии водных растворов (K, Na)Cl (Aranovich et al., 2013), использованы для создания термодинамической модели силикатных расплавов, содержащих хлориды K, Ca и Na, и для оценки распределения Ca и Na между базальтовым расплавом и флюидом и K и Na – между гранитным расплавом и флюидом, что принципиально важно для реконструкции эволюции состава флюида, отделяющегося от магмы в процессе кристаллизации, а также для понимания характера метасоматических процессов, протекающих при взаимодействии вмещающих пород с магматоге́нным флюидом.

ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Техника эксперимента

Эксперименты проводили на установке высокого газового давления с внутренним нагревом, с использованием Ag в качестве среды, передающей давление. Давление измерялось с помощью трубчатого манометра с точностью ± 20 МПа. Все опыты проведены при давлении 400 МПа. Температура

в ходе опытов измерялась с помощью двух Pt-PtRh10 термопар, горячие спаи которых были расположены на верхнем и нижнем концах медного контейнера, в который помещали от четырех до шести Pt-ампул размером $50 \times 5 \times 0.2$ мм с исходными веществами. Контроль и регулировка температуры в ходе опытов осуществлялись автоматически с помощью терморегулятора “Минитерм”, точность определения температуры в опытах составляла $\pm 5^\circ\text{C}$. Опыты проведены в температурном интервале $900\text{--}1200^\circ\text{C}$. Продолжительность опытов составляла 5 дней, что достаточно для достижения равновесия в исследуемой системе (Шапошников, Аранович, 2015).

Исходные вещества

В качестве исходных веществ в опытах использовали стекла, по составу соответствующие эвтектикам диопсид (Di)–анортит (An) ($Di_{58}An_{42}$, мас. %) с переменным содержанием кварца ($0\text{--}20$ мас. % Qtz), Di–альбит (Ab) ($Di_{11}Ab_{89}$, мас. %) и $Di_{11}Ab_{89} + 2$ мас. % NaCl. Стекла соответствующего состава наплавляли в открытых Pt-ампулах при 1450°C в высокотемпературной трубчатой печи (Borisov, Aranovich, 2019) в течение 24 ч из смесей реактивов Na_2CO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$ и NaCl (все марки х.ч.), тщательно смешанных в агатовой ступке с ацетоном в необходимой пропорции. Приготовленные таким образом стекла (25–30 мг) и необходимое количество деионизированной H_2O и тщательно просушенную перед загрузкой соль (NaCl или $CaCl_2$) загружали в Pt-ампулы. Загрузка осуществлялась весовым методом. Все взвешивания проводились на аналитических весах Mettler-Toledo, воспроизводимость которых составляет ± 0.02 мг. После загрузки ампулы заваривали электродуговой сваркой в Ag и взвешивали, чтобы убедиться в отсутствии потери веса при заварке. Условия опытов и весовые соотношения исходных веществ приведены в табл. 1. От 4 до 6 ампул одновременно помещались в аппарат высокого давления. Закалка опытов осуществлялась при помощи быстрого сброса ампул в холодную воду. После опытов ампулы высушивали и взвешивали для контроля отсутствия потери веса.

Анализ продуктов опытов

Содержимое ампул после опытов (силикатные стекла и растворы) тщательно собирали в чашки Петри. Растворы отбирали методом декантации, собирали в мерные пробирки и доводили до аликвоты 5 ± 0.1 мл добавлением необходимого количества деионизированной H_2O . Анализ растворов на содержание катионов натрия выполнен методом фотометрии пламени на пламенном

Таблица 1. Условия опытов по растворимости Cl в гаплобазальтовых расплавах при 4 кбар

Номер опыта	T, °C	Исходное стекло	Стекло	CaCl ₂	NaCl	H ₂ O
1-3	1000	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉	29.9	3		13.5
1-4	1000	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉ + NaCl	30	3		13.7
1-7	1000	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉	29.9		2	17.2
1-8	1000	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉ + NaCl	30		2	17.2
2-1	1000	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉	24.8		4.9	17.1
2-2	1000	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉	25		8	17.2
2-3	1000	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉	25.3		12.1	17.1
2-4	1000	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉ + NaCl	25.2		4.9	17
2-5	1000	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉ + NaCl	25.4		8.2	17
2-6	1000	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉ + NaCl	24.8		12	17
2-7	1000	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉	25.1	7.2		14.2
2-8	1000	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉	25	10		14.1
2-9	1000	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉	25.1	15.1		14
2-10	1000	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉ + NaCl	25.2	7		14.1
2-11	1000	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉ + NaCl	25	10.1		14.2
2-12	1000	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉ + NaCl	24.8	15		14
2-13	1000	<i>Di</i> ₅₈ <i>An</i> ₄₂ + 10% <i>Qtz</i>	25		5.2	17.1
2-14	1000	<i>Di</i> ₅₈ <i>An</i> ₄₂ +10% <i>Qtz</i>	25.1		8	17.2
2-15	1000	<i>Di</i> ₅₈ <i>An</i> ₄₂ +10% <i>Qtz</i>	25		12.1	17
2-16	1000	<i>Di</i> ₅₈ <i>An</i> ₄₂ +20% <i>Qtz</i>	25.4		5.1	17.2
2-17	1000	<i>Di</i> ₅₈ <i>An</i> ₄₂ +20% <i>Qtz</i>	25.6		8.2	17.1
2-18	1000	<i>Di</i> ₅₈ <i>An</i> ₄₂ +20% <i>Qtz</i>	25		12.1	17
3-1	1100	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉	20.3		5.1	17.2
3-2	1100	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉	20		8	17.1
3-3	1100	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉	20.2		12.2	17.2
3-4	1100	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉ + NaCl	23.3		5	17
3-5	1100	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉ + NaCl	22.9		7.9	17
3-6	1100	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉ + NaCl	23.4		12	17.1
4-1	1200	<i>Di</i> ₅₈ <i>An</i> ₄₂	25.4	3.1		13.7
4-2	1200	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉	25	3.1		13.5
4-3	1200	<i>Di</i> ₅₈ <i>An</i> ₄₂	25.3		2	17.2
4-4	1200	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉	25		2.2	17.3
4-5	1200	<i>Di</i> ₅₈ <i>An</i> ₄₂	25.3	9.2		13.6
4-6	1200	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉	25	9		13.6
4-7	1200	<i>Di</i> ₅₈ <i>An</i> ₄₂	25.4		6.1	17.4
4-8	1200	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉	25.4		6	17.2
5-1	900	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉	26.7		5.1	20.2
5-2	900	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉	25.6		8.1	20
5-3	900	<i>Di</i> ₁₁ <i>Ab</i> ₈₉	25.9		12.1	20

Примечание. Длительность всех опытов – 5 сут. Все веса в табл. 1 приведены в мг.

фотометре ФПА-2-01 в пламени природный газ–воздух; определение кальция выполнено методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Shimadzu 7000 в пламени ацетилен–воздух. Стекла (закаленные расплавы) высушивали в муфельной печи при 110°C и запечатывали в таблетки из эпоксидной смолы, которые тщательно полировали для последующего рентгено-спектрального микроанализа (РСМА). Анализ стекол проводился на приборе JEOL Superprobe 8200, оборудованном пятью спектрометрами (ИГЕМ РАН). Условия съемки: ускоряющее напряжение 15–20 кВ, ток на образце 10 нА, диаметр сфокусированного пучка 5–10 мкм. Природные диопсид и санидин использовались в качестве стандартов при анализе на Si, Al, Ca и K, $\text{Na}_2\text{BeSi}_2\text{O}_6$ – на Na (с поправкой на возможные потери Na см. в (Andreeva et al., 2018)) и синтетический атакамит, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ – на Cl.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В большинстве опытов силикатные расплавы закаливались в однородные стекла с переменным количеством флюидных включений, захваченных как в ходе опытов, так и при закалке (рис. 1а). В некоторых опытах при 900 и 1000°C присутствовало небольшое (до 10%) количество закалочных кристаллов клинопироксена, близкого по составу к диопсиду (рис. 1б). В продуктах опытов серии 4 с исходным стеклом $\text{Di}_{38}\text{An}_{42} + \text{Qtz}$ (табл. 1) количество закалочных зерен клинопироксена составляло до 80–90 об. % навески, по визуальной оценке фотографий в обратнорассеянных электронах (рис. 1в). Закалочная природа клинопироксена отчетливо устанавливается по морфологии “перьевидных” (рис. 1б) или дендритовых (рис. 1в) зерен, а также по характерному составу с неравновесным отношением $\text{Ca}/\text{Mg} > 1$.

Состав стекол, определенный с помощью РСМА, и составы равновесных растворов приведены в табл. 2. Для опытов, в продуктах которых присутствовал закалочный клинопироксен, истинный состав расплава пересчитывался с учетом количества выпавших при закалке зерен. Это, безусловно, вносит дополнительную ошибку в его определение, особенно в опытах с большим количеством закалочной фазы (рис. 1в; эти опыты помечены звездочкой в табл. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диаграмма распределения Ca и Na между расплавом и флюидом представлена на рис. 2. Видно, что распределение неидеально и слабо зависит от температуры. Изотерма распределения 1200°C, проведенная ориентировочно, достаточно хорошо описывает эксперименты и очень близка к кривой,

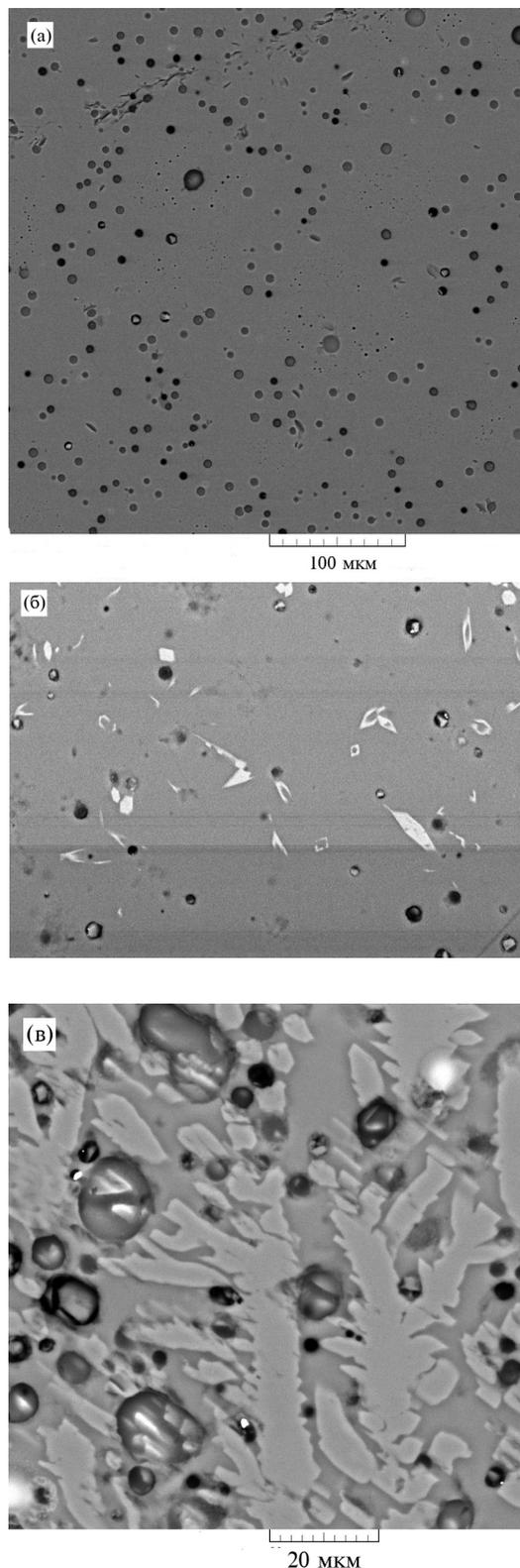


Рис. 1. Фото в обратнорассеянных электронах стекол из продуктов опытов 2-8 (а), 5-3 (б) и 4-5 (в). Более яркие зерна на рисунках (б) и (в) – закалочный клинопироксен, близкий по составу к диопсиду. Масштаб рисунков (б) и (в) одинаковый.

Таблица 2. Состав стекла (мас. % элементов) и мольная доля Ca в стекле (*m*) и во флюиде (*fl*) в продуктах опытов по растворимости Cl в гапlobазальтовых расплавах при 4 кбар

Номер опыта	<i>T</i> , °C	Na	Mg	Al	Si	Cl	Ca	O	Ca/(Ca + Na), <i>m</i>	Ca/(Ca + Na), <i>fl</i>
1-3	1000	2.84	1.16	9.14	29.66	0.27	5.07	45.70	0.412	0.098
1-4	1000	2.59	0.52	8.79	30.34	0.43	4.88	45.58	0.519	0.088
1-7	1000	4.50	1.26	9.08	29.72	0.30	2.89	45.49	0.122	0.055
1-8	1000	4.28	1.25	8.15	30.79	0.15	2.76	45.74	0.110	0.038
2-1	1000	5.85	1.01	11.38	27.33	0.58	2.37	44.95	0.189	0.025
2-2	1000	7.26	0.91	9.37	28.73	0.89	1.62	44.72	0.114	0.011
2-3	1000	7.37	0.95	9.86	29.24	0.67	1.25	45.69	0.089	0.008
2-4	1000	6.15	0.93	10.40	28.65	0.54	1.90	45.45	0.151	0.011
2-5	1000	6.63	0.98	11.35	27.20	0.67	1.95	44.86	0.144	0.002
2-6	1000	7.38	0.95	8.68	29.26	0.97	1.56	44.88	0.107	0.001
2-7	1000	1.15	0.72	9.45	27.33	1.85	9.05	44.07	0.820	0.457
2-8	1000	0.96	0.69	10.01	26.28	2.06	9.34	43.37	0.848	0.518
2-9	1000	0.65	0.51	9.44	27.61	1.92	8.48	43.82	0.883	0.696
2-10	1000	1.67	0.76	9.14	26.87	1.83	8.80	43.36	0.751	0.270
2-11	1000	0.90	0.52	9.35	27.37	1.69	8.85	43.73	0.850	0.456
2-12	1000	3.58	2.14	9.73	24.21	1.26	9.12	42.54	0.593	0.428
3-1	1100	5.53	0.50	8.76	30.61	0.56	1.88	45.73	0.163	0.004
3-2	1100	6.11	0.97	8.90	29.90	0.69	1.97	45.64	0.155	0.008
3-3	1100	6.37	0.81	8.88	30.25	0.61	1.50	45.79	0.120	0.006
3-4	1100	5.70	1.03	8.62	30.59	0.41	2.11	46.11	0.175	0.007
3-5	1100	5.69	0.77	9.06	29.93	0.57	2.53	45.73	0.205	0.009
3-6	1100	6.12	1.02	8.87	30.34	0.48	1.69	46.01	0.137	0.005
4-1*	1200	0.00	5.97	6.63	21.37	1.35	18.33	41.60	0.983	0.755
4-2	1200	4.47	0.82	7.66	30.22	1.39	4.70	45.28	0.376	0.073
4-3*	1200	1.17	3.35	8.18	22.48	0.57	16.66	42.23	0.899	0.470
4-4	1200	6.35	0.78	8.18	30.76	0.32	1.95	45.90	0.150	0.012
4-5*	1200	0.06	5.33	7.25	21.58	1.08	17.85	41.75	0.993	0.801
4-6	1200	1.57	0.58	7.91	29.03	1.76	9.12	44.69	0.769	0.355
4-7*	1200	2.64	1.55	10.01	23.73	0.74	13.18	43.16	0.742	0.214
4-8	1200	5.60	0.69	8.23	31.43	0.40	1.78	46.27	0.155	0.022
5-1	900	6.07	1.47	7.80	30.54	0.19	2.64	45.87	0.084	0.004
5-2	900	6.51	0.74	8.18	31.28	0.21	1.54	46.28	0.081	0.007
5-3	900	6.60	0.91	8.06	30.99	0.63	1.54	46.00	0.078	0.005

*В продуктах этих опытов большое количество закалочных кристаллов.

характеризующий обмен между флюидом и плагиоклазом при 700°C, по данным (Shmulovich, Graham, 2008), что указывает на близость свойств смешения компонентов $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ в гапlobазальтовом расплаве и анортитового и альбитового миналов в твердом растворе плагиоклаза. Из-за значительного разброса результатов опытов

при различных температурах, вероятно, связанного как с ошибками анализа фаз, так и, главным образом, с образованием закалочных кристаллов, нам не удалось установить четкой температурной зависимости распределения.

Важным результатом, полученным в настоящей работе, является установление зависимости

концентрации Cl в гапобазальтовом расплаве от отношения Ca/(Ca + Na) в нем (рис. 3а) и в сосуществующем флюиде (рис. 3б): растворимость Cl возрастает нелинейно от 0.2–0.3 мас. % в бедных кальцием расплавах и до > 2 мас. % в бедных натрием. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными при более низком давлении (Чевычелов, 2019; Chevychelov, Suk, 2003), а также с эмпирическим уравнением зависимости емкости расплавов по хлору (chlorine capacity) от состава (Thomas, Wood, 2023); он указывает на то, что при глубинной кристаллизации базальтовой магмы с фиксированным исходным содержанием Cl первые порции отделяющегося от нее флюида должны быть обогащены Na, т.е. вызывать “ранний” натровый профиль метасоматоза при взаимодействии с вмещающими породами.

Концентрация Cl в расплавах отрицательно коррелирует с отношением Mg/(Mg + Ca) (рис. 3в). Эта корреляция, хотя и неярко проявленная в наших опытах, указывает на то, что ранняя кристаллизация относительно богатых Mg фаз должна приводить к накоплению Cl в остаточном расплаве.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ХЛОРОСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе и в работе (Aranovich et al., 2013; также см. Supplementary² 1, ESM_1 и ESM_2), позволяют рассчитать параметры термодинамических моделей хлорсодержащих базальтового и гранитного расплавов, поскольку эксперименты были проведены в присутствии флюидов с известными свойствами смешения (Aranovich, Newton, 1996, 1997; Иванов и др., 2019; Иванов, 2023), а равновесные составы обеих фаз – стекла (закаленного расплава) и флюида – определялись прямыми анализами.

Исследования хлорсодержащих силикатных расплавов структурно-чувствительными методами (Dalou, Mysen, 2015; Evans et al., 2008) показали, что Cl образует в расплавах кластеры с главными катионами-модификаторами (network-modifying cations). Поэтому за стандартное состояние хлоридов в расплаве и флюиде мы приняли расплав соответствующей чистой соли (NaCl, KCl и CaCl₂).

2 В дополнительных материалах к русской и английской онлайн-версиям статьи на сайтах <https://elibrary.ru/> и <http://link.springer.com/> соответственно приведены: Supplementary 1: ESM_1.xlsx – Состав стекол в опытах по плавлению модельного гранита по (Aranovich et al., 2013); ESM_2.xlsx – Составы растворов из опытов по плавлению модельных гранита и базальтов. Supplementary 2: Статистические характеристики множественной регрессии.

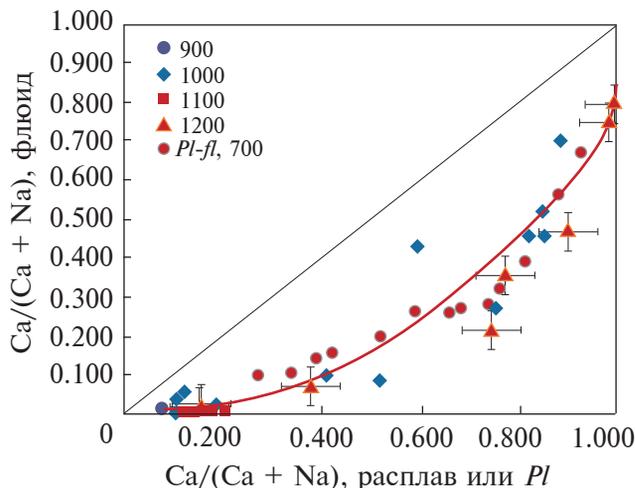


Рис. 2. Распределение Ca и Na между хлорсодержащим гапобазальтовым расплавом и водно-хлоридным флюидом по экспериментальным данным при 4 кбар. В условных обозначениях температура, °С. Красная кривая – изотерма 1200°С, проведенная ориентировочно; тонкая сплошная – линия равных значений отношения Ca/(Ca + Na). Планки погрешностей показаны для опытов при 1200°С. Красными кружками показаны данные экспериментов по Ca-Na обмену между флюидом и плагиоклазом (PI) по (Shmulovich, Graham, 2008).

Тогда условия равновесия хлоридов в расплаве и флюиде записываются как:

$$a_i(m) = a_i(fl), \tag{1}$$

где a_i – термодинамическая активность i -той соли в расплаве (m) или флюиде (fl),

$$a_i = X_i \times \exp[G^{ex}(i)/(RT)]. \tag{2}$$

В уравнении (2) X_i – мольная доля хлорида, $G^{ex}(i)$ – избыточная парциальная свободная энергия Гиббса i -ой соли, T – температура К, R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/(К·моль).

Уравнения для $G^{ex}(i)$ во флюидах состава H₂O-NaCl-KCl и H₂O-NaCl-CaCl₂ приведены соответственно в (Aranovich, Newton, 1996, 1997) и (Иванов и др., 2019; Иванов, 2023). Значения активности компонентов флюида в опытах приведены в Supplementary 1, ESM_2.

Валовое содержание Cl в экспериментальных стеклах не превышает 2.15 мас. %, т.е. в отношении хлоридов расплавы можно с уверенностью рассматривать как разбавленные растворы. Для описания их свойств смешения мы использовали эмпирические уравнения, близкие к формализму Даркена (Darken, 1967; Аранович, 1991). Поскольку

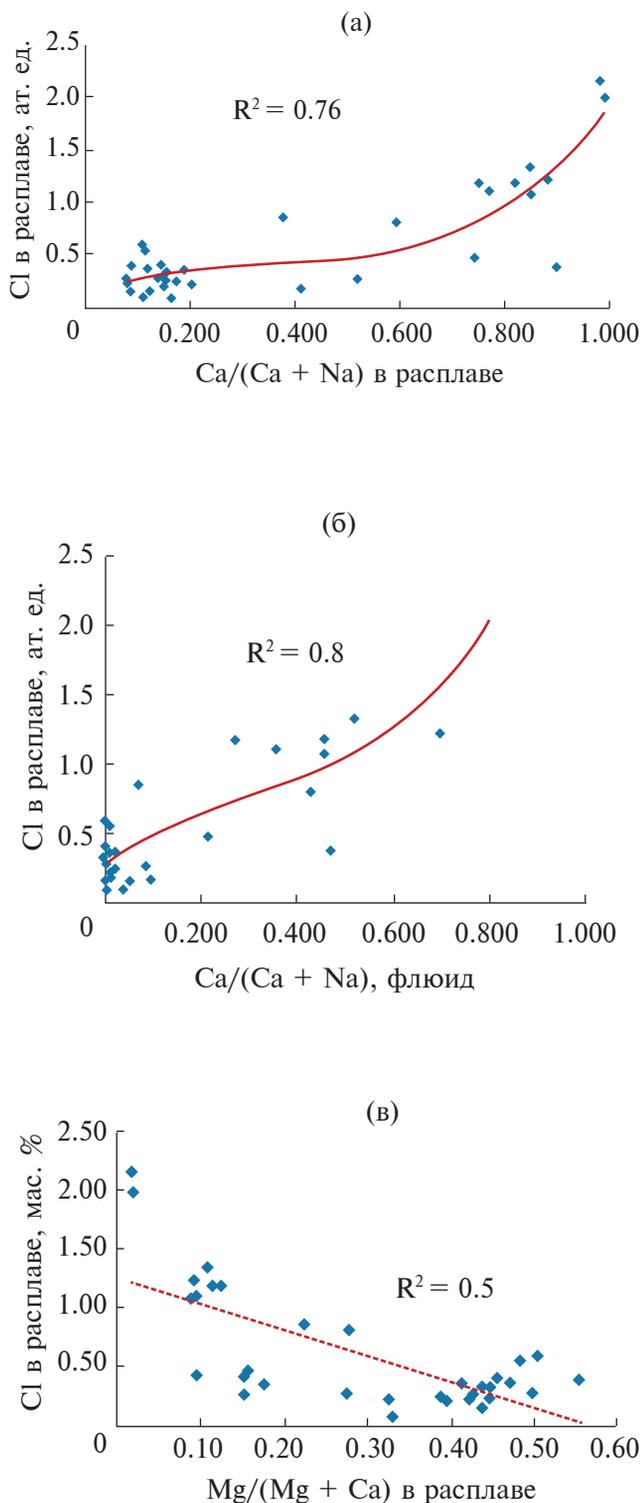


Рис. 3. Зависимость растворимости Cl в гаглобазальтовом расплаве от $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Na})$ отношения в расплаве (а), флюиде (б) и от $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Ca})$ отношения в расплаве (в). Ромбы – эксперимент (с планками погрешностей см. на рис. 3а), красные кривые на рис. (а) и (б) – корреляция по уравнениям 2-й (а) и 3-й (б) степени.

вариации состава в опытах в отношении всех главных компонентов, кроме Na и Ca, для базальтов и Na, K и H_2O для гранитов очень невелики, эти уравнения сводятся к:

$$G_1^{\text{ex}} = J_1 + X_1 W_{1(1)} + X_2 W_{2(1)} + X_{\text{H}_2\text{O}} W_{\text{H}_2\text{O}(1)} \quad (3a)$$

$$G_2^{\text{ex}} = J_2 + X_1 W_{1(2)} + X_2 W_{2(2)} + X_{\text{H}_2\text{O}} W_{\text{H}_2\text{O}(2)} \quad (3б)$$

В уравнениях (3а, 3б) G_i^{ex} – парциальная избыточная свободная энергия Гиббса компонента i , подстрочные индексы 1 и 2 обозначают солевые компоненты расплавов (NaCl и CaCl_2 для базальтов и NaCl и KCl – для гранитов), X_i – мольные доли соответствующих компонентов расплава, $W_{i(j)}$ – энергетические параметры (кДж/моль), относящиеся к описанию избыточной энергии компонента i , которые характеризуют суммарное взаимодействие солей 1 и 2 с главными компонентами расплавов, J_i – постоянные, соответствующие константе Генри. При обработке данных по граниту эту константу представляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца в виде линейной функции температуры (К) и давления (кбар):

$$J_i = A_i + B_i \times T + C_i \times P. \quad (4)$$

Эксперименты по растворимости Cl в базальтах выполнены при одном значении $P = 4$ кбар и практически постоянном содержании H_2O в расплаве (около 5–6 мас. % при 900–1200°C и 4 кбар в соответствии с уравнением из (Papele et al., 2006)). Поэтому при обработке этих данных последние слагаемые уравнений (3а), (3б) и (4) опускались.

В расчетах принималось, что мольные доли солей в расплавах пропорциональны валовым мольным отношениям соответствующих катионов, что приводит к следующим соотношениям для расчета мольных долей солей в гаглобазальтовом расплаве:

$$X_1 = X(\text{NaCl})^m = \text{Na}/(\text{Na} + \text{Ca})^m \times [\text{Cl}]^m, \quad (5a)$$

$$X_2 = X(\text{CaCl}_2)^m = \text{Ca}/(\text{Na} + \text{Ca})^m \times [\text{Cl}]^m. \quad (5б)$$

Для модельного гранитного расплава выражение мольных долей солей принимает вид:

$$X_1 = X(\text{NaCl})^m = \text{Na}/(\text{Na} + \text{K})^m \times [\text{Cl}]^m, \quad (5в)$$

$$X_2 = X(\text{KCl})^m = \text{K}/(\text{Na} + \text{K})^m \times [\text{Cl}]^m. \quad (5г)$$

В уравнениях (5а)–(5г) символы элементов обозначают их мольные количества в расплавах, нормированные на 8 атомов O.

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 2 и в Supplementary 1, использовались для оценки параметров, входящих в уравнения (3)

с учетом (4) и (5а)–(5г). Расчеты проводились с помощью линейной регрессии, поскольку уравнения (3а) и (3б) линейны относительно уточняемых параметров. Результаты расчетов приведены в табл. 3, а в Supplementary 2 даны все статистические характеристики регрессии. В соответствии с ними параметры для базальтов определены со значительными ошибками (коэффициенты множественной регрессии 0.82 и 0.68 соответственно для NaCl и CaCl₂), что связано с отмечавшимися выше погрешностями в определении состава расплавов в опытах. Возможно также, что уравнение, использовавшееся для расчета активности солей во флюиде H₂O–NaCl–CaCl₂ (Иванов, 2023), нуждается в уточнении (Makhluf et al., 2023). Параметры, рассчитанные для модельного гранита, гораздо более надежны (коэффициенты множественной регрессии 0.94 и 0.91 соответственно для NaCl и KCl, см. в Supplementary 2). Некоторые результаты расчетов для гранита с помощью параметров из табл. 3 приведены на рис. 4 и 5.

Для гаплогранита намечается сложная зависимость растворимости Cl от состава расплава (рис. 4а, 4б): при высоком давлении она немного возрастает с увеличением содержания H₂O (рис. 4а), что прямо противоположно зависимости, установленной для малоглубинных расплавов (при 1–3 кбар; например, Webster et al., 2015). Эта особенность обусловлена, скорее всего, резким изменением с ростом давления соотношений активность–состав в водно-солевом флюиде (Agranovich, Newton, 1996, 1997), а также указывает на то, что при высоком давлении часть растворенных в расплаве солей присутствует в виде кластеров, связанных с молекулярной H₂O.

Уменьшение растворимости Cl с ростом отношения K/(K + Na) в расплаве (рис. 4б) хорошо согласуется с результатом, полученным В.Ю. Чевычеловым (2019) в опытах при умеренном давлении (1–3 кбар). Важным следствием этого результата является то, что при достижении насыщения от хлорсодержащих гранитных магм первыми должны отделяться относительно обогащенные калием флюиды, способные вызывать калиевый метасоматоз при взаимодействии с вмещающими породами.

На рис. 5 показано изобарно-изотермическое (800°C, 5 кбар) сечение фазовой диаграммы для системы альбит Ab–H₂O (w)–NaCl (hlt). Расчет проводился с помощью программного комплекса Perple_X (Connolly, 2005, 2017, версия 7.1.0), с термодинамической базой данных по (Holland, Powell, 2011), параметрами смешения для расплава Ab–H₂O по (White et al., 2014) и моделью флюида H₂O–NaCl по (Agranovich, Newton, 1997). В соответствии с моделью (уравнения 3а, 3б) и параметрами из табл. 3 выражение для активности NaCl в этой системе принимает вид (*T* – температура К; *P* – давление, бар):

Таблица 3. Значения термодинамических параметров (кДж/моль), входящих в уравнения (3)

Параметры		Базальт	Гранит
$W_{na(na)}$		–94.0	75.3
$W_{na(ca)}$		8.6	–
$W_{na(k)}$		–	1215
$W_{ca(na)}$		–364.1	–
$W_{ca(ca)}$		172.2	–
$W_{k(na)}$		–	–516
$W_{k(k)}$		–	1098
$W_{h2o(na)}$		–	–3.56
$W_{h2o(k)}$		–	–15.0
J_1	A	2.37	14.072
	B	10.23	13.851
	C	–	–830.0
J_2	A	–130.7	–13.079
	B	64.7	31.22
	C	–	–963.7

Примечание. $W_{i(j)}$ – параметры уравнений (3а, 3б), рассчитанные для солевого компонента *i* в расплаве в равновесии с компонентом (*j*) во флюиде. *na* – NaCl, *k* – KCl, *ca* – CaCl₂, *h2o* – H₂O.

$$RT \cdot \ln a(\text{NaCl})^m = 14072 + 13.851 \times T - 0.83 \times P + 75341 \times X(\text{NaCl})^m - 3561 \times X(\text{H}_2\text{O})^m + RT \cdot \ln X(\text{NaCl})^m. \quad (6)$$

Выражения парциальных избыточных энергий смешения Гиббса для *Ab* и H₂O были дополнены членами, отвечающими взаимодействию с NaCl по модели регулярного раствора.

Диаграмма на рис. 5 иллюстрирует весьма сложные фазовые отношения даже в этой простейшей флюидно-минеральной системе с участием водно-солевого раствора. Важно отметить весьма узкое поле существования альбитового расплава: максимальная концентрация NaCl во флюиде, при которой возможно плавление (при выбранных *P–T* параметрах), соответствует $X(\text{NaCl}) = 0.15$, $X(\text{H}_2\text{O}) = 0.85$, так что в отсутствие воды ($X(\text{H}_2\text{O}) = 0$) никакое вхождение Cl в расплав невозможно (сравните с диаграммой Webster et al., 2015, Fig. 1). Только в области сосуществования флюида и расплава (+ альбит) концентрация NaCl в расплаве уменьшается с ростом содержания H₂O (рис. 6а), что, очевидно, обусловлено понижением концентрации NaCl в сосуществующем флюиде. При этом максимальная (и постоянная) концентрация соли в расплаве (0.76 мас. % NaCl) достигается в инвариантном (при постоянных *P* и *T*) поле F(salt)–Melt–*Ab* (показана красным ромбом на рис. 6а).

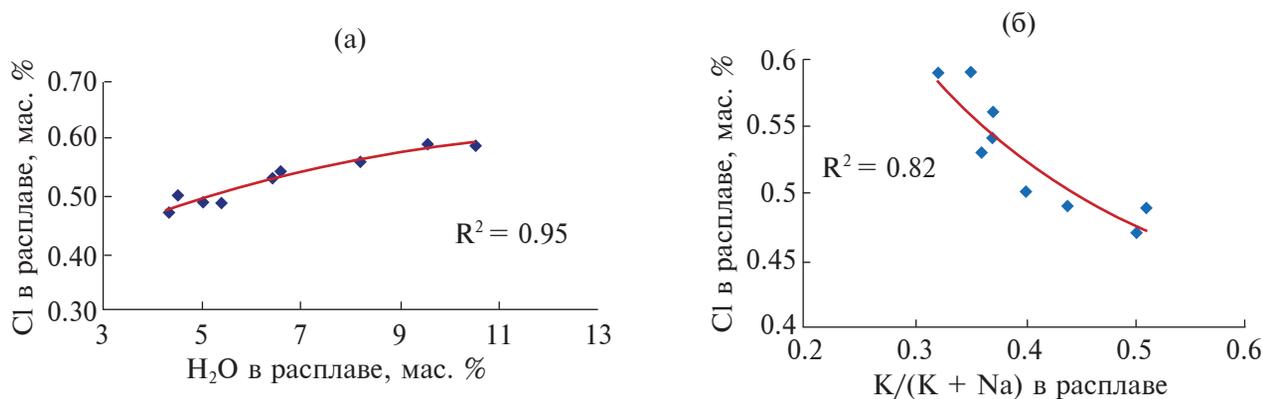


Рис. 4. Содержание Cl в модельных гранитных расплавах при 900°C и 10 кбар в зависимости от содержания H₂O (а) и отношения K/(K + Na) (б).

Синие ромбы – экспериментальные точки (Aranovich et al., 2013; см. Supplementary 1, ESM_1, ESM_2), красные кривые – расчет.

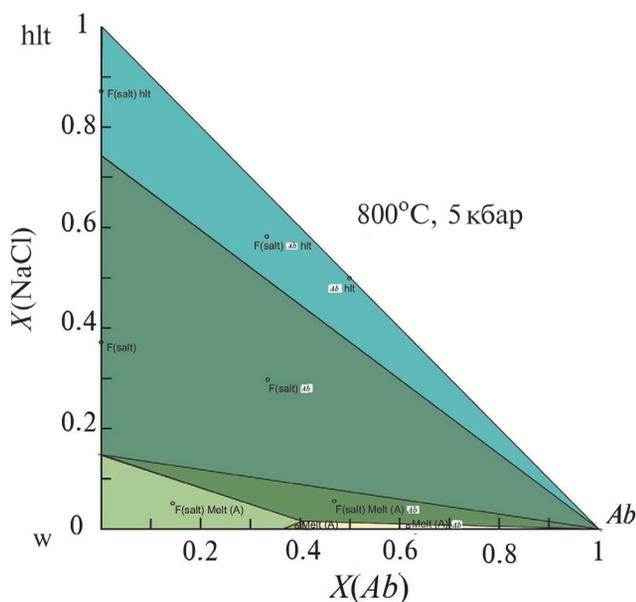


Рис. 5. Изобарно-изотермическое сечение (800°C, 5 кбар) фазовой диаграммы псевдо-тройной системы альбит Ab –H₂O (w)–NaCl (hlt). Разным цветом закрашены поля устойчивости различных фазовых ассоциаций. F(salt) – NaCl-содержащий флюид; Melt – NaCl-содержащий расплав.

Чтобы полнее выявить влияние содержания H₂O на растворимость NaCl в расплаве, мы рассчитали концентрации этих компонентов в альбитовом расплаве при 5 кбар и 1200°C – температуре, при которой силикатный расплав существует при любой концентрации соли во флюиде, вплоть до безводного расплава NaCl (Tenner et al., 2007). На рис. 6б показаны результаты расчета для произвольно выбранного валового содержания соли, $X(\text{NaCl}) = 0.5$ и переменного содержания воды,

$X(\text{H}_2\text{O})$ от 0 до 0.4. Видно, что для выбранных условий расчета зависимость содержания соли в расплаве альбита от содержания воды совсем другая, чем на рис. 6а, – при низком содержании H₂O (до 1 мас. %) концентрация NaCl немного меньше, чем в равновесии с сухим солевым расплавом, а затем медленно возрастает. При этом отношение H₂O/NaCl быстро растет (в пределе приближаясь к бесконечности для чисто водного флюида).

ЭВОЛЮЦИЯ МАГМАТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА, ОТДЕЛЯЮЩЕГОСЯ ОТ ГРАНИТА

На рис. 5 видно, что поле недосыщенных флюидом расплавов (отсутствует F(Salt)) очень невелико и ограничено максимальным содержанием соли $X(\text{NaCl}) = 0.04$ (что соответствует примерно 0.2 мас. % в пересчете на Cl). Даже при такой, весьма умеренной исходной концентрации хлора (значение, близкое к наиболее часто встречаемой в расплавных включениях в гранитах; Kovalenko et al., 2000) первые порции флюида, который отделяется от расплава, представляют собой высококонцентрированный рассол ($X(\text{NaCl}) = 0.15$, около 36 мас. % NaCl). Хотя доля рассола в общем балансе выделяющегося флюида невелика, его экстрагирующая способность в отношении целого ряда рудных металлов может быть очень существенной (например, Tattitch, Blundy, 2017; Kouzmanov, Pokrovski, 2012). По мере уменьшения доли расплава отделяющийся от него флюид должен становиться все более разбавленным (рис. 6а), вплоть до почти чистой H₂O на заключительных стадиях кристаллизации.

Многочисленные эмпирические данные по составу расплавных и флюидных включений в минералах указывают на сложную историю формирования рудных месторождений, так

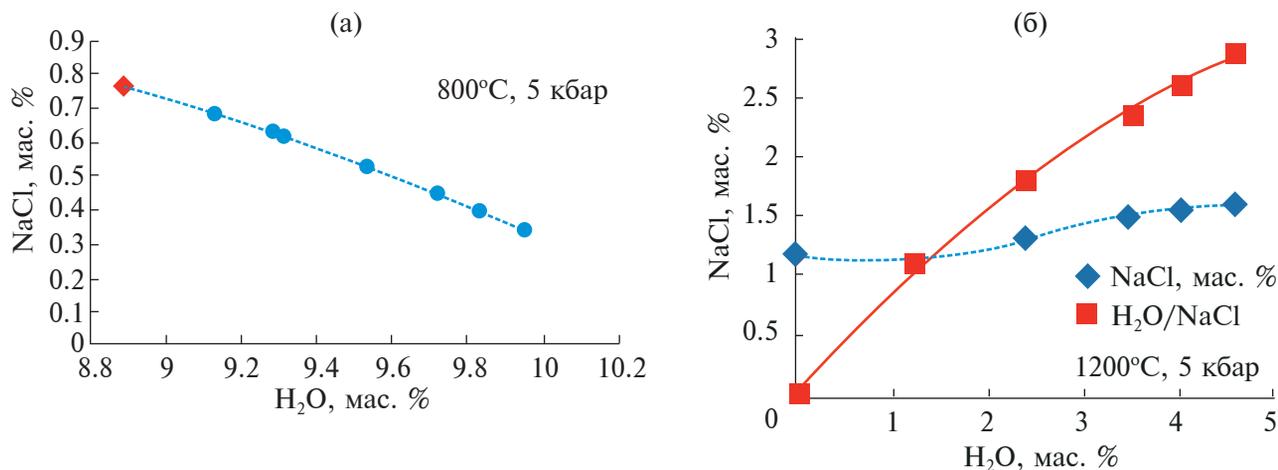


Рис. 6. Соотношения содержания воды и соли во флюдонасыщенных расплавах системы *Ab*–*NaCl*–*H₂O* при 5 кбар, 800°C (а) и 1200°C (б). Символы – расчет, кривые – интерполяция. Ромб на рис. ба – состав в инвариантном поле альбит–расплав–флюид.

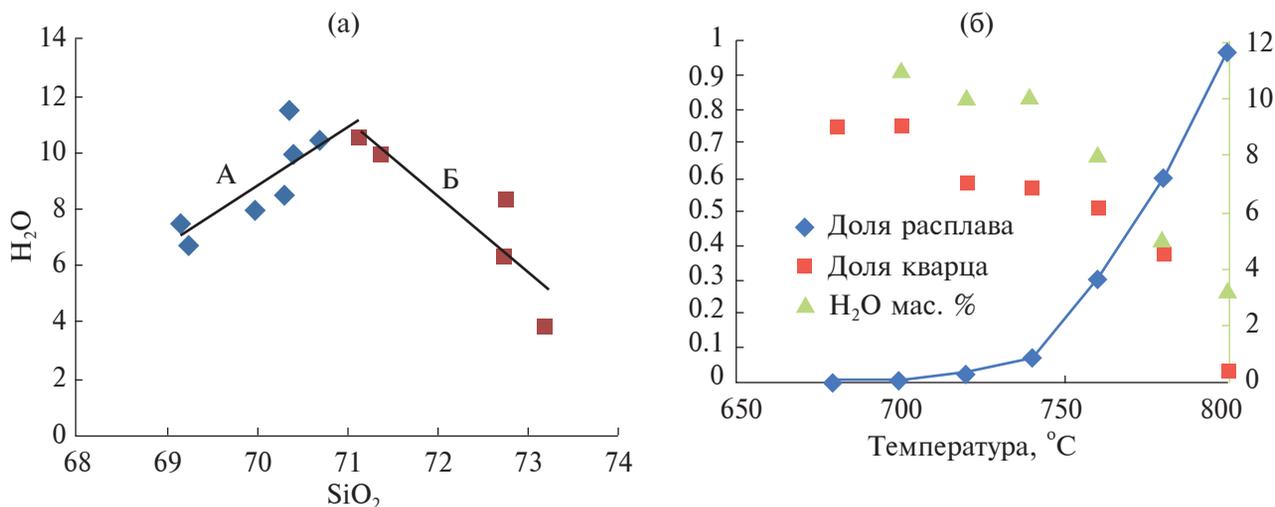


Рис. 7. Тренды корреляции содержания H₂O и кремнезема в расплавных включениях в кварце (а) гранитов Верхнеурмийского массива (данные Бортникова и др., 2019) и модельный расчет изобарической (*P* = 5 кбар) кристаллизации гранитного расплава (б). Доля кварца на рис. (б) показана относительно всего кварца, выделившегося при кристаллизации. Расчет на рис. (б) относится к тренду А на рис. (а).

или иначе связанных с гранитоидным магматизмом (см. недавние обзоры Blundy et al., 2021; Goldfarb, Pitcairn, 2022). В качестве примера на рис. 7а показаны оценки содержания H₂O и кремнезема в расплавных включениях в кварце гранитов Верхнеурмийского массива Баджальской вулcano-плутонической зоны, с которой связаны олово-вольфрамовые месторождения (Бортников и др., 2019). Отчетливо выделяются два разнонаправленных тренда – с положительной (А) и отрицательной (Б) корреляцией между этими параметрами. Тренд А хорошо объясняется

последовательным захватом включений на фоне кристаллизационной дифференциации в глубинном магматическом очаге (рис. 7б): ранний кварц, образовавшийся при 780–760°C, захватил расплав, содержащий примерно 7 мас. % H₂O. По мере уменьшения доли расплава до 5% содержание H₂O в нем увеличивалось до 11 мас. % – максимально возможного значения при соответствующих *P-T* параметрах. Тренд Б на рис. 7а можно объяснить продолжающимся ростом/перекристаллизацией кварца при подъеме магмы из глубинного очага (примерно 16–18 км) к близповерхностным

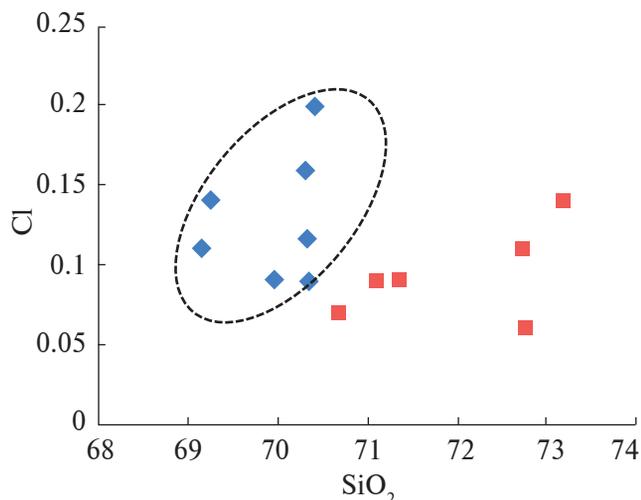


Рис. 8. Тренды корреляции содержаний Cl и кремнезема (мас. %) в расплавных включениях. Ромбы соответствуют составу ранних включений, показанных на рис. 7а и, предположительно, соответствующих эволюции в глубинном очаге; квадраты – включения, захваченные при декомпрессии.

условиям. Этот подъем сопровождался отделением от магмы CO_2 , рассолов и далее все более бедного солями водного флюида. Этот сценарий хорошо согласуется с вариациями содержания Cl в расплавных включениях (рис. 8): в ходе глубинной кристаллизации Cl накапливается в расплаве вплоть до состояния насыщения (0.2 мас. %), а затем удаляется из расплава в виде рассола и/или все более разбавленного раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые экспериментальные данные по растворимости Cl в гаплогбазальтовом расплаве. Показано, что с возрастанием концентрации NaCl во флюиде растворимость Cl в расплаве снижается. Получены данные по распределению Ca и Na между расплавом и флюидом, позволяющие моделировать эволюцию Ca/Na отношения в ходе кристаллизации базальтовых расплавов. В гаплогранитном расплаве растворимость Cl уменьшается с ростом K/Na отношения в расплаве и флюиде. Также обнаружено, что при высоком давлении (10 кбар) растворимость Cl в модельном граните возрастает с увеличением содержания H_2O вплоть до максимума при мольной доле H_2O в расплаве около 0.6. Поскольку эксперименты проводились в присутствии водно-хлоридных флюидов с известными термодинамическими свойствами смесения, удалось рассчитать термодинамические параметры солевых частиц (NaCl , KCl , CaCl_2) в силикатных расплавах. Расчеты для простейшей флюидно-магматической системы $\text{Ab}-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ указывают на сложность

фазовых отношений и, соответственно, эволюции содержания H_2O и NaCl в алюмосиликатном расплаве. На примере ранее опубликованных данных по составу расплавных включений в кварце гранитов Верхнеурмийского массива Баджальской вулcano-плутонической зоны (Бортников и др., 2019) показан сложный процесс эволюции флюидно-магматической системы.

Благодарности. Авторы благодарны О.Г. Сафонову (ИЭМ РАН) за критические замечания, способствовавшие улучшению первоначального варианта статьи.

Источники финансирования. Исследования выполнены по государственному заданию ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аранович Л.Я. Минеральные равновесия многокомпонентных твердых растворов. М.: Наука, 1991. 253 с.
- Аранович Л.Я. Роль рассолов в высокотемпературном метаморфизме и гранитизации // *Петрология*. 2017. Т. 25. № 5. С. 491–503.
- Бортников Н.С., Аранович Л.Я., Кряжев С.Г. и др. Баджальская оловоносная магматогебно-флюидная система (Дальний Восток, Россия): Переход от кристаллизации гранитов к гидротермальному отложению руд // *Геология рудн. месторождений*. 2019. Т. 61. № 3. С. 3–31.
- Иванов М.В. Термодинамическая модель флюидной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ при $P-T$ параметрах средней и нижней коры // *Петрология*. 2023. Т. 31. № 4. С. 408–418.
- Иванов М.В., Бушмин С.А., Аранович Л.Я. Уравнения состояния для растворов NaCl и CaCl_2 произвольной концентрации при температурах 423.15 К–623.15 К и давлении до 5 кбар // *Докл. АН*. 2019. Т. 481. № 6. С. 653–657.
- Луканин О.А. Распределение хлора между расплавом и водно-хлоридной флюидной фазой в процессе дегазации магм. Сообщение I. Дегазация расплавов при снижении давления // *Геохимия*. 2015. № 9. С. 801–827.
- Луканин О.А. Распределение хлора между расплавом и водно-хлоридной флюидной фазой в процессе дегазации магм. Сообщение II. Дегазация расплавов при их кристаллизации // *Геохимия*. 2016. № 8. С. 685–707.
- Рубцова Е.А., Тагиров Б.Р., Акинфиев Н.Н. и др. Совместная растворимость Cu и Ag в хлоридных гидротермальных флюидах (350–650°C, 1000–1500 бар) // *Геология рудн. месторождений*. 2023. Т. 65. № 1. С. 15–31.
- Рябчиков И.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975. 234 с.

- Чевычелов В.Ю.* Распределение летучих компонентов (Cl, F, CO₂) в водонасыщенных флюидно-магматических системах // *Петрология*. 2019. Т. 27. № 6. С. 638–657.
<https://doi.org/10.31857/S0869-5903276638-657>
- Шапошников В.В., Аранович Л.Я.* Экспериментальное изучение условий плавления модельного гранита в присутствии щелочно-карбонатных растворов при давлении 400 Мпа // *Геохимия*. 2015. № 9. С. 855–861.
- Aranovich L.Y., Newton R.C.* H₂O activity in concentrated NaCl solutions at high pressures and temperatures measured by the brucite-periclase equilibrium // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1996. V. 125. P. 200–212.
- Aranovich L.Y., Newton R.C.* H₂O activity in concentrated KCl and KCl-NaCl solutions at high temperatures and pressures measured by the brucite-periclase equilibrium // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1997. V. 127. P. 261–271.
- Aranovich L.Y., Safonov O.G.* Halogens in high-grade metamorphism. The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes. 2018. P. 713–757.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-61667-4_11
- Aranovich L.Y., Newton R.C., Manning C.E.* Brine-assisted anatexis: Experimental melting in the system haplogranite–H₂O–NaCl–KCl at deep-crustal conditions // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2013. V. 374. P. 111–120.
- Andreeva O.A., Yarmolyuk V.V., Andreeva I.A., Borisovskiy S.E.* Magmatic evolution of Changbaishan Tianchi Volcano, China–North Korea: evidence from mineral-hosted melt and fluid inclusions // *Petrology*. 2018. V. 26. № 5. P. 515–545.
- Blundy J., Afanasyev A., Tattitch B. et al.* The economic potential of metalliferous sub-volcanic brines // *R. Soc. Open Sci.* 2021. V. 8. № 6.
<https://doi.org/10.1098/rsos.202192>
- Borisov A., Aranovich L.Y.* Zircon solubility in silicate melts: New experiments and probability of zircon crystallization in deeply evolved basic melts // *Chem. Geol.* 2019. V. 510. P. 103–112.
- Chevychelov V.Y., Suk N.I.* Influence of the composition of magmatic melt on the solubility of metal chlorides at pressures of 0.1–3.0 kbar // *Petrology*. 2003. V. 11. P. 62–74.
- Connolly J.A.D.* Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2005. V. 236. P. 524–541.
- Connolly J.A.D.* A primer in Gibbs energy minimization for geophysicists // *Petrology*. 2017. V. 25. P. 526–534.
- Darken L.S.* Thermodynamics of binary metallic solutions // *Metallurgical Society of AIME Transactions*. 1967. V. 239. P. 80–89.
- Dalou C., Mysen B.O.* The effect of H₂O on F and Cl solubility and solution mechanisms of in aluminosilicate melts at high pressure and high temperature // *Amer. Mineral.* 2015. V. 100. P. 633–643.
- Dolejš D., Zajacz Z.D.E.* Halogens in silicic magmas and their hydrothermal systems. The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes / Part of the Springer Geochemistry book series (SPRIGEO). 2018. P. 431–541.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-61667-4_7
- Evans K.A., Mavrogenes J.A., O'Neill H.S. et al.* A preliminary investigation of chlorine XANES in silicate glasses // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2008. V. 9. № 10.
<https://doi.org/10.1029/2008GC002157>
- Filiberto J., Treiman A.H.* The effect of chlorine on the liquidus of basalt: first results and implications for basalt genesis on Mars and Earth // *Chem. Geol.* 2009. V. 263. P. 60–68.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.08.025>
- Goldfarb R.J., Pitcairn I.* Orogenic gold: is a genetic association with magmatism realistic? // *Mineral. Deposita*. 2022. V. 58. P. 5–35.
<https://doi.org/10.1007/s00126-022-01146-8>
- Holland H.D.* Granites, solutions, and base metal deposits // *Econom. Geol.* 1972. V. 67. P. 281–301.
- Holland T.J.B., Powell R.* An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids // *J. Metamorph. Geol.* 2011. V. 29. P. 333–383.
- Hsu Y.-J., Zajacz Z., Ulmer P., Heinrich C.A.* Chlorine partitioning between granitic melt and H₂O–CO₂–NaCl fluids in the Earth's upper crust and implications for magmatic-hydrothermal ore genesis // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2019. V. 261. P. 171–190.
- Kouzmanov K., Pokrovski G.S.* Hydrothermal controls on metal distribution in porphyry Cu(–Mo–Au) systems // *Econom. Geol. Spec. Publ.* 2012. V. 16. P. 573–618.
<https://doi.org/10.5382/SP.16.22>
- Kovalenko V.I., Naumov V.B., Yarmolyuk V.V., Dorofeyeva V.A.* Volatile components (H₂O, CO₂, Cl, F, and S) in magmas of intermediate and acid compositions from distinct geodynamic settings: Evidence from melt inclusions and chill glasses // *Petrology*. 2000. V. 8. P. 525–556.
- Kusebauch C., Timm J., Whitehouse M.J. et al.* Distribution of halogens between fluid and apatite during fluid-mediated replacement processes // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2015. V. 170. P. 225–246.
- Papale P., Moretti R., Barbato D.* The compositional dependence of the saturation surface of H₂O + CO₂ fluids in silicate melts // *Chem. Geol.* 2006. V. 229. P. 78–95.
- Patiño Douce A.E., Roden M.F., Chaumba J. et al.* Compositional and the halogen and water budgets of planetary mantles // *Chem. Geol.* 2011. V. 288. P. 14–31.

Safonov O.G., Aranovich L.Y. Alkali control of high-grade metamorphism and granitization // *Geoscience Frontiers*. 2014. V. 5. P. 711–727.

<https://doi.org/10.1016/j.gsf.2014.03.010>

Shmulovich K.I., Graham C. Plagioclase–aqueous solution equilibrium: concentration dependence // *Petrology*. 2008. V. 16. P. 177–192.

Tattitch B.C., Blundy J.D. Cu-Mo partitioning between felsic melts and saline-aqueous fluids as a function of $X_{\text{NaCl}}^{\text{eq}}$, f_{O_2} , and f_{S_2} // *Amer. Mineral.* 2017. V. 102. P. 1987–2006.

<https://doi.org/10.2138/am-2017-5998>

Tenner T.J., Lange R.A., Downs R.T. The albite fusion curve re-examined: New experiments and the high-pressure density and compressibility of high albite and $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ liquid // *Amer. Mineral.* 2007. V. 92. P. 1573–1585.

Thomas R.W., Wood B.J. The effect of composition on chlorine solubility and behavior in silicate melts // *Amer. Mineral.* 2023. V. 108. P. 814–825.

Webster J.D., Vetere F., Botcharnikov R.E. et al. Experimental and modeled chlorine solubilities in aluminosilicate melts at 1 to 7000 bars and 700 to 1250°C: Applications to magmas of Augustine Volcano, Alaska // *Amer. Mineral.* 2015. V.100. P. 522–535.

White R.W., Powell R., Holland T.J.B. et al. New mineral activity–composition relations for thermodynamic calculations in metapelitic systems // *J. Metamorph. Geol.* 2014. V. 32. P. 261–286.

<https://doi.org/10.1111/jmg.12071>

Witham C.S., Webster H.N., Hort M.C. et al. Modeling concentrations of volcanic ash encountered by aircraft in past eruptions // *Atmospheric Environment*. 2012. V. 48. P. 219–229.

Chlorine Solubility in Silicate Melts: New Experiments and Thermodynamic Mixing Model

L. Y. Aranovich^{1, 2}, M. A. Golunova^{1, 2}, J. A. D. Connolly³, M. V. Ivanov⁴

¹*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, Russia*

³*Institute of Geochemistry and Petrology, Swiss Federal Institute of Technology, CH-8092 Zurich, Switzerland*

⁴*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia*

We present new experimental data on Cl solubility in model basalt melts of eutectic compositions diopside (*Di*)–albite (*Ab*) and *Di*–anorthite ± quartz (*Qtz*). The starting glasses were equilibrated with aqueous fluid H_2O – NaCl – CaCl_2 at 4 kbar in the temperature range 900–1200°C. The experiments show that the Cl solubility decreases with increasing NaCl in the fluid. Ca–Na partitioning between melts and fluid is weakly temperature dependent and resembles that of the plagioclase–fluid system. The new experimental data, along with the previously published results on the model granite melting in the presence of (Na, K)Cl brines (Aranovich et al., 2013) are used to calibrate an empirical thermodynamic model for the salt species (NaCl , KCl , CaCl_2) in silicate melt. Calculations show that Cl solubility in the haplogranite melt decreases with increasing K/Na ratio in the fluid (and, correspondingly, melt). At high pressure (10 kbar) Cl solubility in the granite increases with increasing H_2O content. Calculated phase diagram for a simple pseudo-ternary system *Ab*– H_2O – NaCl demonstrates complex phase relations and, correspondingly, evolution of the H_2O and NaCl concentrations in the melt. Literature data on the variations of H_2O and NaCl in the melt and fluid inclusions in *Qtz* from the granite of Badzhaltin deposit is used to illustrate complex evolution of a fluid–magmatic system.

Keywords: silicate melt, chlorine solubility, aqueous chloride fluid, experiments, thermodynamics, fluid–magmatic evolution