

КОНЦЕНТРАЦИЯ ГЕРМАНИЯ И ГАЛЛИЯ В ПРИРОДНЫХ РАСПЛАВАХ И ФЛЮИДАХ ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ

© 2021 г. В. Ю. Прокофьев^а, *, В. Б. Наумов^б, **, В. А. Дорофеева^б, Н. Н. Акинфиев^а

^аИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

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

*e-mail: vpr@igem.ru

**e-mail: naumov@geokhi.ru

Поступила в редакцию 27.02.2020 г.

После доработки 22.06.2020 г.

Принята к публикации 25.07.2020 г.

Обобщены данные по концентрациям германия и галлия в природных магматических расплавах, полученные при исследованиях состава закалочных стекол вулканических пород и включений в минералах. Концентрации германия в расплавах изменяются от 0.96 до 17.6 ppm (1472 определения). Среднее геометрическое значение концентрации германия в силикатных расплавах 1.56 ppm, что достаточно близко к значению кларка (1.8 ppm). Концентрации галлия в магматических расплавах изменяются от 0.47 до 495 ppm (8755 определений). Среднее геометрическое значение концентрации галлия в силикатных расплавах составляет 19.0 ppm, что также близко к значению кларка (18 ppm). Диапазон концентраций германия в гидротермальных флюидах изменяется от 0.01 до 930 ppm (405 определений) при среднем геометрическом значении 17.0 ppm. Концентрации галлия во флюидах изменяются от 0.02 до 320 ppm (441 определение) при среднем значении 2.0 ppm. Обсуждаются возможные причины различий концентраций германия и галлия в природных расплавах и флюидах.

Ключевые слова: германий, галлий, расплавные и флюидные включения, магматические породы, геодинамические обстановки, гидротермальные месторождения, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0016752521030079

Исследование редких и рассеянных элементов в природных расплавах и флюидах совсем недавно было недостижимой задачей. Однако появились достаточно чувствительные методы химического анализа (SIMS, LA ICP MS и другие), которые позволяют оценить концентрации многих элементов, находящихся в составе природных расплавов и флюидов в малых концентрациях, изучить закалочные стекла, расплавные включения в минералах магматических пород, а также состав водной фазы флюидных включений в минералах гидротермального генезиса. Такие данные начинают накапливаться во многих публикациях и требуют осмысления. Наша статья посвящена анализу германия и галлия как типичных редких элементов.

Германий и галлий относятся к числу элементов, востребованных высокотехнологичными отраслями промышленности. Они используются при производстве полупроводников, оптических волокон, плоских и сенсорных экранов, солнечных батарей, фотоэлементов, приборов ночного видения и другой важной продукции. Из-за стратегической важности Ga и Ge относят к числу критических элементов (Schulz et al., 2017) и поэтому факторы, определяющие их поведение в природных процессах, вызывают у исследовате-

лей особый интерес. Кроме того, они являются не только редкими элементами, но еще и относятся к числу рассеянных, поскольку практически не образуют собственных минеральных фаз, за исключением некоторых очень редких минералов, и находятся в природе в основном в виде примесей в породах и минералах. Кроме того, они расположены в разных (хотя и соседних) столбцах таблицы Менделеева: германий под кремнием, а галлий под алюминием. Поэтому можно предполагать, что в геохимических процессах может быть обнаружено как сходство, так и различие в поведении этих элементов. Кларк германия 1.8 ppm, кларк галлия 18 ppm (Тейлор, Мак-Леннан, 1988).

Нами выполнен анализ литературных данных о концентрациях германия и галлия в составе закалочных стекол, а также расплавных и флюидных включений в минералах различных магматических пород и гидротермальных месторождений. Для этого использовалась база данных по расплавным и флюидным включениям в минералах, составляемая в ГЕОХИ РАН (Наумов и др., 2004, 2009, 2010) и включающая на настоящий момент более 22300 публикаций. В табл. 1 показано количество публикаций и количество анализов в них. Данных по германию существенно

Таблица 1. Количество публикаций и определений концентраций германия и галлия в природных магматических расплавах и флюидах

Геодинамическая обстановка	Германий		Галлий	
	публикаций	определений	публикаций	определений
Магматические расплавы				
Срединно-океанические хребты	5	1183	31	3253
Океанические острова	3	44	22	963
Островные дуги	3	121	25	931
Активные континентальные окраины	1	1	11	605
Континентальные рифты и горячие точки	4	87	22	2772
Задуговые бассейны	2	32	9	226
Все геодинамические обстановки	18	1472	115	8755
Природные флюиды				
Магматические	1	85	6	143
Гидротермальных месторождений	31	320	20	298

Таблица 2. Концентрация германия (ppm) в магматических расплавах по данным изучения расплавных включений и закалочных стекол пород

Местонахождение	ГО*	Минерал	SiO ₂ , мас. %	n	C _{Ge} , ppm	Литература
Atlantic, Indian ocean	I	<i>Gl</i>	49.4–52.0	7	1.36–1.71	Hertogen et al., 1980
Stromboli, Italy	III	<i>Gl</i>	73.2–73.5	2	1.48–1.58	Renzulli et al., 2001
Olkaria, Kenya	V	<i>Gl</i>	74.0–76.5	4	2.30–3.90	Marshall et al., 2009
Atlantic, Indian, Pacific ocean	I	<i>Gl</i>	47.4–53.7	475	1.22–1.79	Jenner, O'Neill, 2012
Lau Basin, Pacific	VI	<i>Gl</i>	48.1–62	31	1.62–1.95	Jenner et al., 2012
Macquarie, SW Pacific	I	<i>Gl</i>	47.4–50.9	53	1.18–1.42	Kamenetsky, Eggins, 2012
Chicxulub craton, Mexico	–	<i>Gl</i>	59.3–64.9	4	1.05–4.17	Belza et al., 2015
Blacktail Creek Tuff, Yellowstone, USA	V	<i>Gl</i>	74.7–76.2	3	2.00	Bolte et al., 2015
Agung volcano, Indonesia	III	<i>Gl</i>	50.8–66.3	663	1.30–2.30	Fontijn et al., 2015
Valu Fa Ridge, Tonga, Pacific	III	<i>Gl</i>	50.3–75.4	56	1.56–2.08	Jenner et al., 2015
Yellowstone, USA	V	<i>Gl</i>	73.9–77.1	57	1.29–2.22	Loewen, Bindeman, 2015
Mauna Kea, Hawaii	II	<i>Gl</i>	47.6–49.6	7	1.10–1.20	Huang, Humayun, 2016
Kilauea Iki, Hawaii	II	<i>Gl</i>	50.6–75.1	21	2.40–10.80	Greaney et al., 2017
Debunsha Maar, Cameroon	V	<i>Ol, Gl</i>	45.4–50.8	23	0.96–17.60	Ngwa et al., 2017
Ramadas, Andes, NW Argentina	IV	<i>Gl</i>	70.0	1	2.20	Lucci et al., 2018
Mid-Atlantic Ridge	I	<i>Gl</i>	48.2–53.4	319	1.47–1.75	Yang et al., 2018
Atlantic, Indian, Pacific ocean	I	<i>Gl</i>	47.4–52.9	346	1.22–1.77	Le Voyer et al., 2019

*Геодинамическая обстановка (I – срединно-океанические хребты, II – океанические острова, III – островные дуги, IV – активные континентальные окраины, V – внутриконтинентальные рифты и горячие точки, VI – задуговые бассейны). Минералы: *Gl* – стекло основной массы, *Ol* – оливин. *n* – количество определений.

меньше, чем по галлию. Тем не менее, для обоих элементов мы имеем представительный материал, достаточный для предварительных выводов.

ГЕРМАНИЙ И ГАЛЛИЙ В ПРИРОДНЫХ РАСПЛАВАХ

Германий. Пока в научных журналах опубликовано 18 статей, содержащих 1472 определения концентрации германия в природных магматических расплавах (табл. 2, 3). Эти данные были получены для расплавных включений в минералах и закалочных стекол вулканических пород из различных геодинамических обстановок. Магматические объекты были подразделены на шесть групп, отражающих главные типы геодинамических обстановок, критерии выделения которых были опубликованы в работах (Наумов и др., 2004, 2010). Рассмотрены следующие геодинамические обстановки: I – срединно-океанические хребты, II – океанические острова, III – островные дуги, IV – активные континентальные окраины, V – внутриконтинентальные рифты и горячие точки, VI – задуговые бассейны. Анализировалась следующая информация: геодинамические обстановки, минерал-хозяин (или закалочное стекло породы), концентрации макро- и микроэлементов (SiO₂, Al₂O₃, FeO, Na₂O, K₂O, Ga, As, Zn, Sb, REE) и летучих (H₂O, Cl, F, S) в расплавах, количество определений и интервал концентраций германия и галлия.

В наших предыдущих работах (Наумов и др., 2004, 2010, 2017) было показано, что средние геотермические значения предпочтительны по сравнению со средними арифметическими, поскольку распределение элементов близко к логнормальному. Сред-

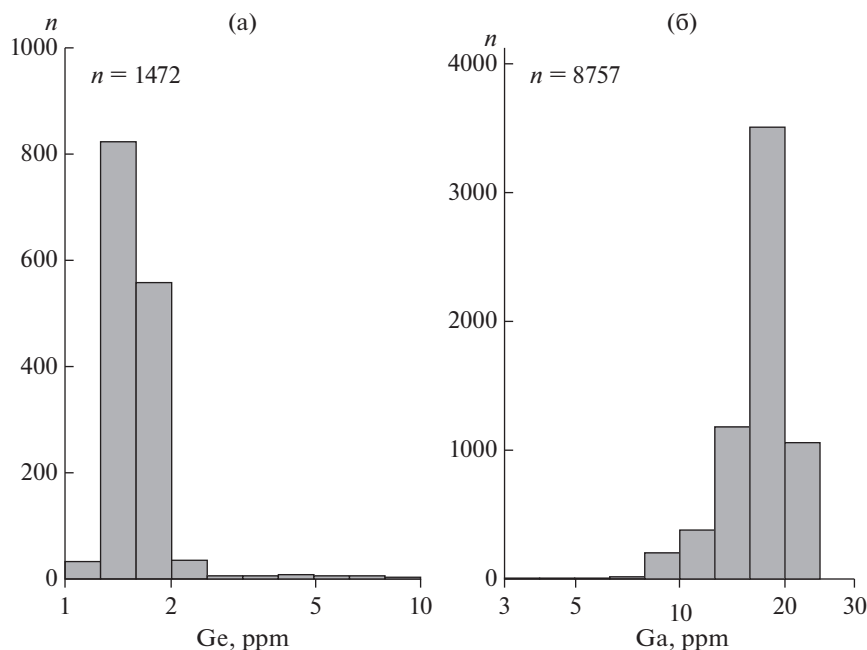


Рис. 1. Гистограммы распределения концентраций германия (а) и галлия (б) в природных расплавах.

ние геометрические содержания элементов рассчитывались при условии, что с вероятностью 95% величина отдельного определения не отклоняется от среднего значения более, чем на 2σ . Определения, которые не удовлетворяли этому условию, отбрасывались, а величина среднего значения вновь пересчитывалась. Для каждого значения среднего содержания приведены доверительные интервалы для 95% уровня достоверности: первая цифра – плюс к среднему, вторая цифра – минус от среднего.

Интервал концентраций германия в магматических расплавах достаточно узок – от 0.96 до 17.6 ppm. Среднее геометрическое значение концентрации германия в силикатных расплавах 1.56 ppm, что достаточно близко к значению кларка (1.8 ppm). Распределение значений концентраций Ge одномодальное, с хорошо выраженным максимумом в интервале 1.0–2.0 ppm (рис. 1а).

На диаграмме “концентрация Ge–SiO₂” (рис. 2), построенной по всем имеющимся определениям,

имеются пустые области, свидетельствующие о неполноте имеющихся в настоящее время данных. Максимальные концентрации Ge наблюдаются в основном в расплавах среднего состава, с уменьшением его концентраций в расплавах как кислого, так и основного состава. Магматические расплавы разных геодинамических обстановок заметно различаются по поведению Ge.

В базальтовых расплавах срединно-океанических хребтов, по данным 1183 анализов, концентрации Ge изменяются от 1.18 до 1.79 ppm при среднем содержании 1.54 ppm. Максимальные концентрации Ge (1.79 ppm) наблюдаются в базальтах Тихого океана (табл. 2).

В магматических расплавах океанических островов, связанных с мантийными плюмами, германия заметно больше – от 1.10 до 10.80 ppm при среднем содержании 2.22 ppm (44 анализа). Максимальные концентрации германия (10.80 ppm) связаны с кислыми и основными расплавами вулкана Kilauea Iki на Гавайских островах (табл. 2).

Таблица 3. Количество публикаций, определений и содержания германия в магматических расплавах главных геодинамических обстановок Земли

Геодинамическая обстановка	Количество		Содержание, ppm		Доверительный интервал
	публикаций	определений	интервал	среднее	
Срединно-океанические хребты	5	1183	1.18–1.79	1.54	+0.11/–0.11
Океанические острова	3	44	1.10–10.80	2.22	+2.93/–1.26
Островные дуги	3	121	1.30–2.30	1.69	+1.93/–1.73
Активные континентальные окраины	1	1	–	2.20	–
Континентальные рифты и горячие точки	4	87	0.96–17.60	1.84	+0.46/–0.36
Задуговые бассейны	2	32	1.40–1.95	1.77	+0.12/–0.11
Все геодинамические обстановки	17	1472	0.96–17.60	1.56	+2.08/–1.83

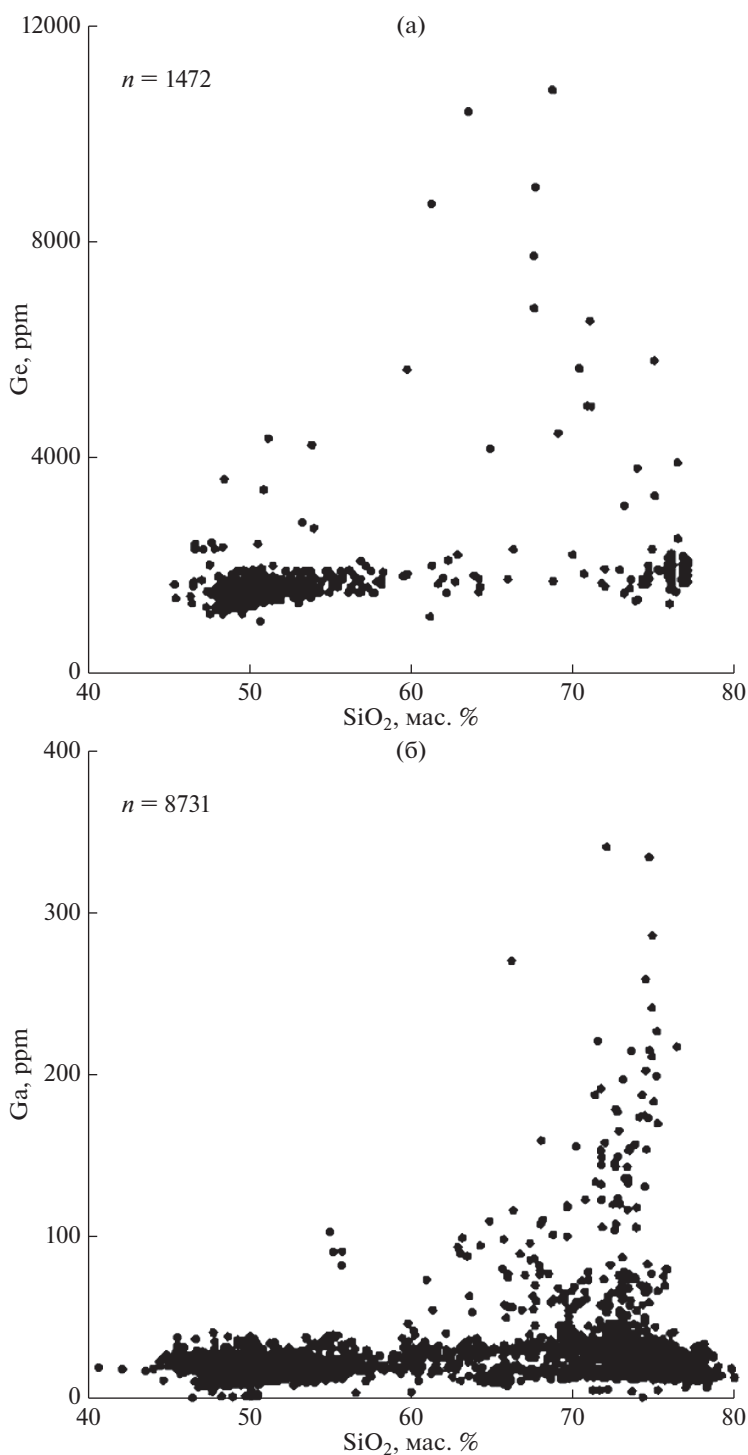


Рис. 2. Диаграммы Ge–SiO₂ и Ga–SiO₂ для природных расплавов.

Магматические расплавы островных дуг характеризуются изменением концентраций германия от 1.30 до 2.30 ppm и средним содержанием 1.69 ppm (121 определение). Максимальные значения концентрации германия обнаружены в расплавах вулкана Agung, Индонезия.

По магматическим расплавам активных континентальных окраин, к сожалению, пока опублико-

ван только один анализ Ge (2.20 ppm) для миоценовых гранитов Аргентины (Lucci et al., 2018).

Максимальный разброс концентраций германия от 0.96 до 17.60 ppm при среднем содержании 1.84 ppm наблюдается в расплавах внутриконтинентальных рифтов и горячих точек (87 определений). Максимальные концентрации германия

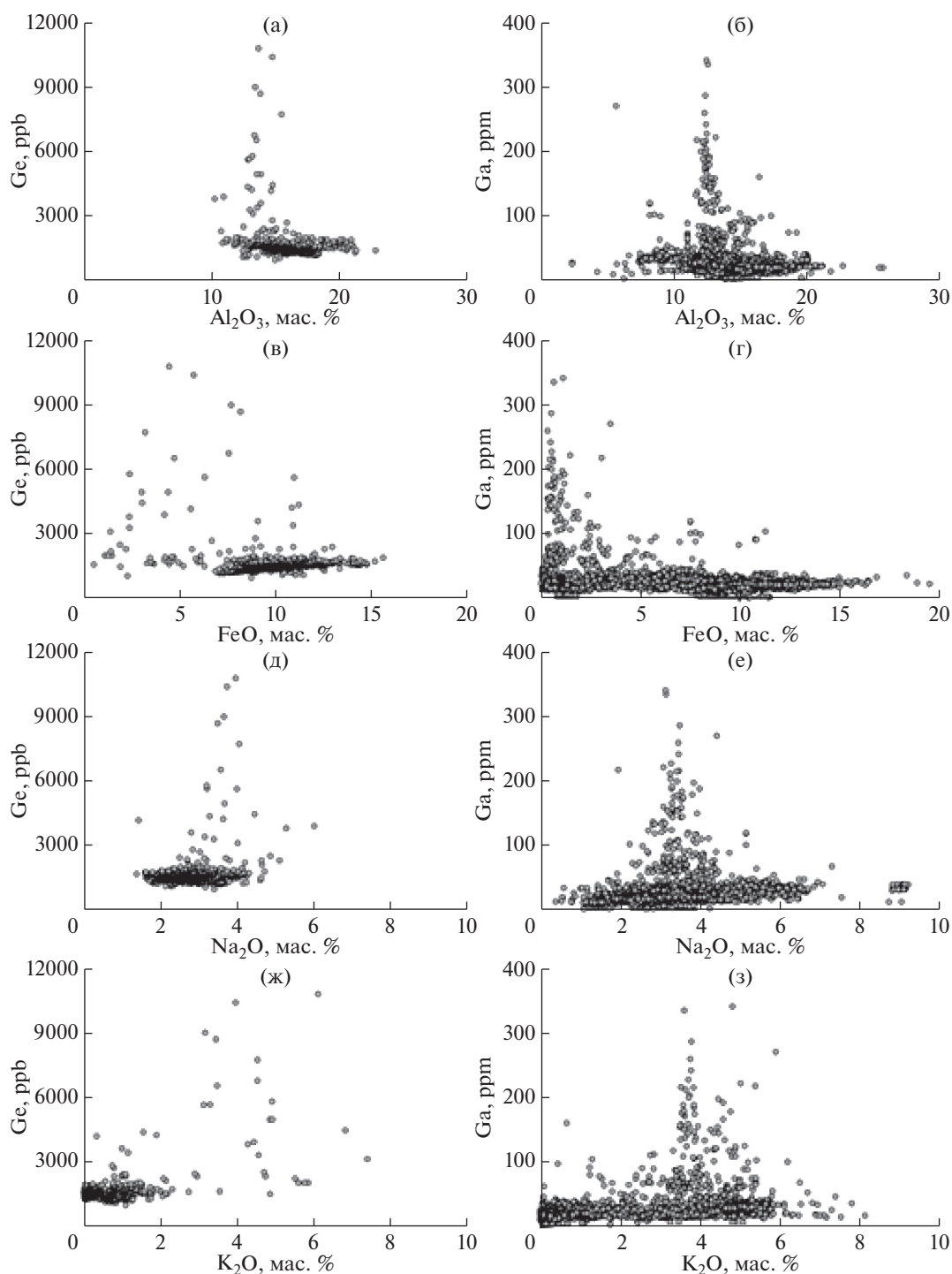


Рис. 3. Диаграммы Ge–Al₂O₃ (а), Ga–Al₂O₃ (б), Ge–FeO (в), Ga–FeO (г), Ge–Na₂O (д), Ga–Na₂O (е), Ge–K₂O (ж), Ga–K₂O (з) для природных расплавов.

(17.6 ppm) в этой выборке связаны с основными расплавами из Камеруна (Ngwa et al., 2017).

Концентрации германия в магматических расплавах обстановок задугового спрединга изменяются от 1.40 до 1.95 ppm Ge при среднем содержании 1.77 ppm (32 анализа). Максимальные концентрации германия (1.95 ppm) в них связаны с расплавами бассейна Lau, Тихий океан (Jenner et al., 2012).

Имеются также несколько анализов содержания германия в импактных стеклах метеоритного кратера Чиксулуб, Мексика (Belza et al., 2015), которые не связаны с определенной геодинамической обстановкой. Концентрации изменяются от 1.05 до 4.17 ppm.

Рассмотренный материал позволяет сделать только предварительные выводы. Минимальные

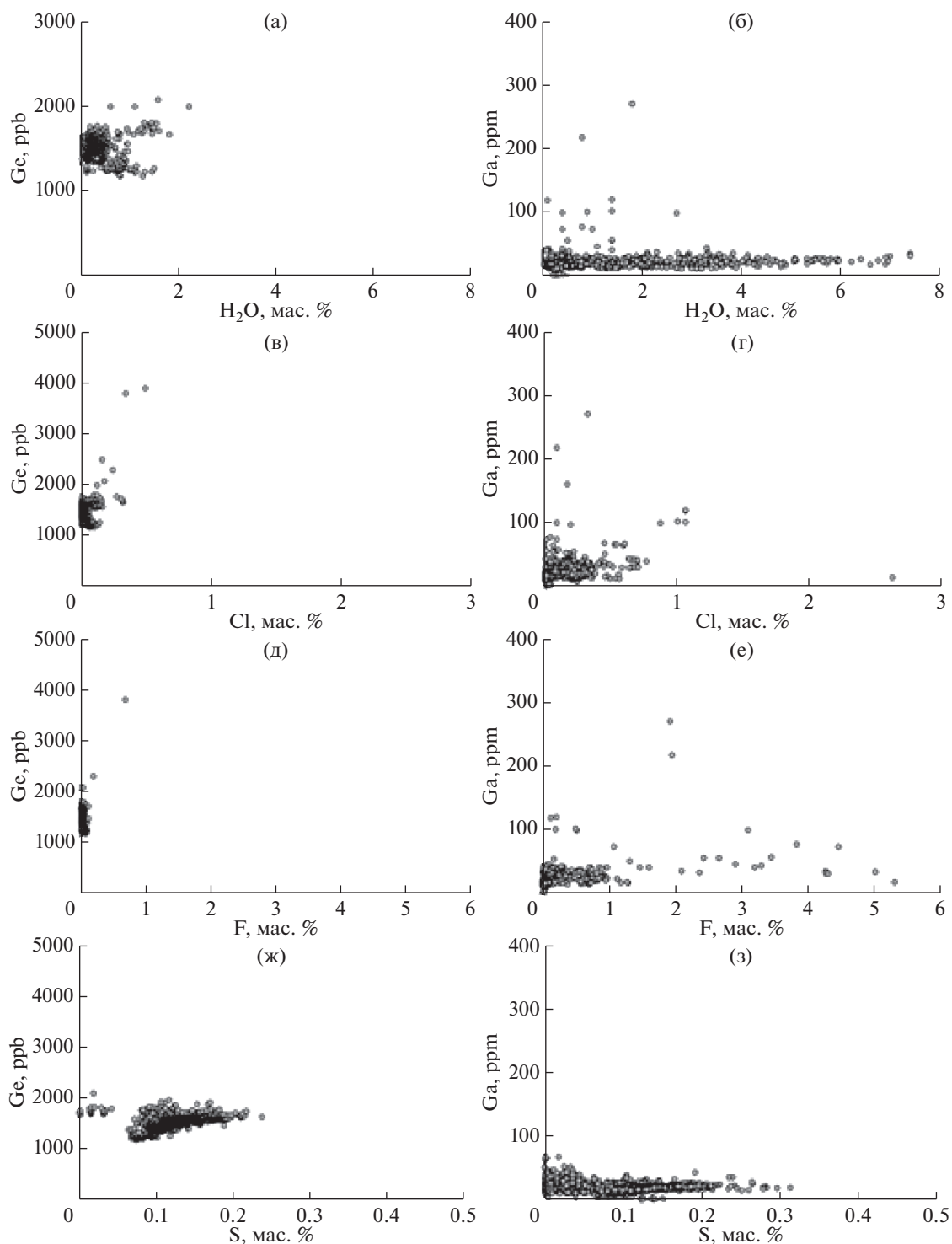


Рис. 4. Диаграммы Ge–H₂O (а), Ga–H₂O (б), Ge–Cl (в), Ga–Cl (г), Ge–F (д), Ga–F (е), Ge–S (ж), Ga–S (з) для природных расплавов.

концентрации Ge характерны для расплавов срединно-океанических хребтов (в среднем 1.54 ppm), а максимальные — для расплавов океанических островов (в среднем 2.22 ppm) и континентальных рифтов (в среднем 1.84 ppm). Возможно, повышенные концентрации германия в расплавах

обусловлены влиянием мантии. С этим согласуются повышенные содержания германия в метеоритах различных типов (от 30 до 100 ppm).

Анализ изменения концентраций германия в зависимости от других компонентов расплава обнаружил некоторые закономерности. Некоторые

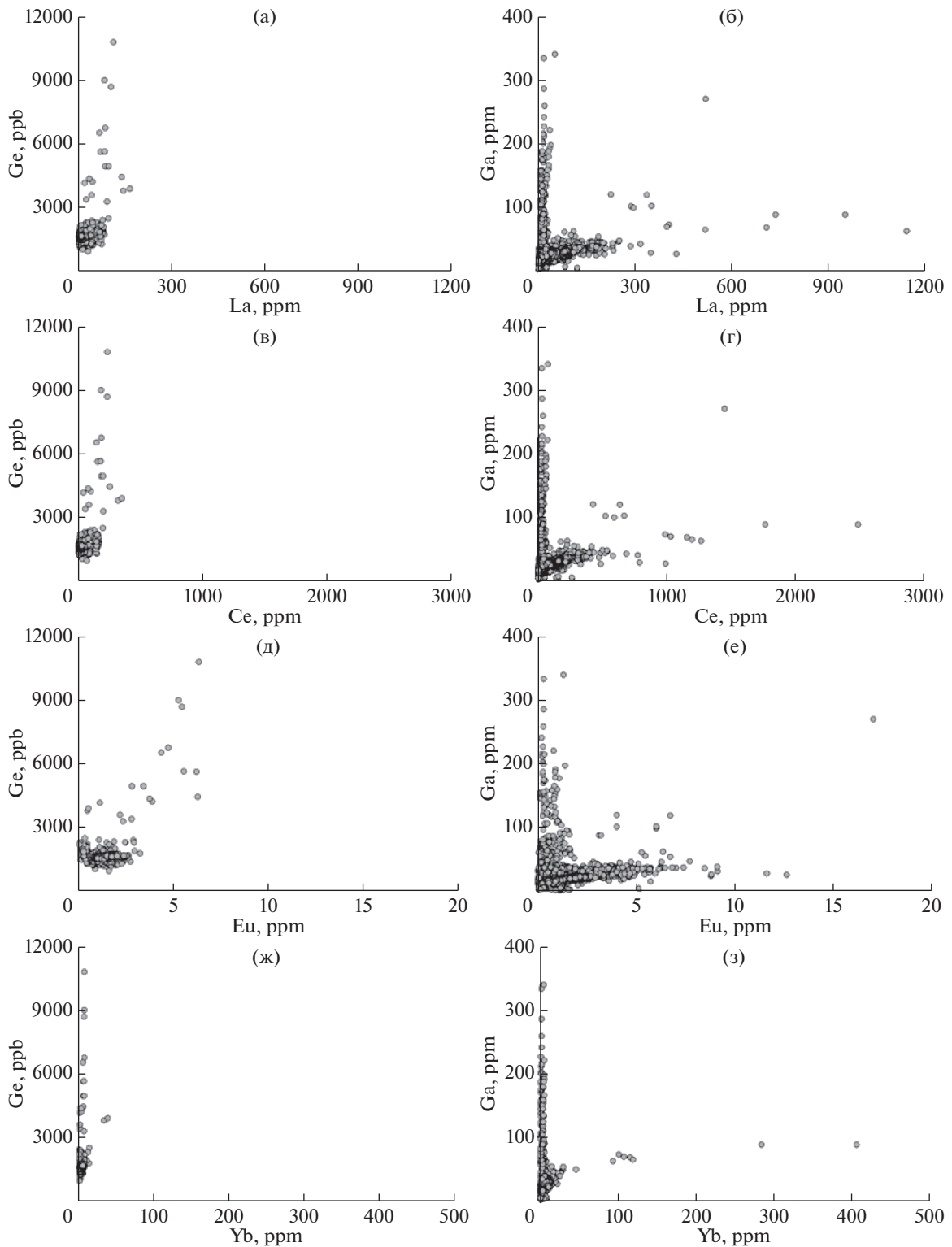


Рис. 5. Диаграммы Ge–La (а), Ga–La (б), Ge–Ce (в), Ga–Ce (г), Ge–Eu (д), Ga–Eu (е), Ge–Yb (ж), Ga–Yb (з) для природных расплавов.

породообразующие элементы имеют значения, к которым тяготеют максимальные концентрации германия (рис. 3). Это алюминий (около 13 мас. % Al_2O_3), железо (около 4 мас. % FeO), натрий (око-

ло 4 мас. % Na_2O), калий (около 4 мас. % K_2O). Для летучих компонентов наблюдается слабая положительная корреляция с водой и хлором и отсутствует корреляция с фтором и серой (рис. 4).

Таблица 4. Концентрация галлия (ppm) в магматических расплавах по данным изучения расплавных включений и закалочных стекол пород

Местонахождение	ГО*	Минерал	SiO ₂ , мас. %	n	C _{Ga} , ppm	Литература
Manus Basin, Pacific ocean	VI	<i>Gl</i>	50.0–74.8	35	14.7–40.0	Beier et al., 2015
Chicxulub craton, Mexico	–	<i>Gl</i>	59.3–64.9	5	14.5–17.8	Belza et al., 2015
Blacktail Creek Tuff, Yellowstone, USA	V	<i>Gl</i>	74.7–76.2	3	18.0	Bolte et al., 2015
Jiaojia, China	V	<i>Cpx</i>	42.1–57.3	16	7.8–31.7	Cai et al., 2015
Bishop Tuff, USA	V	<i>Gl</i>	62.5–81.3	614	0.5–33.5	Chamberlain et al., 2015
Prestahnukur, Iceland	II	<i>Gl</i>	69.3–76.6	9	22.0–42.0	Clay et al., 2015
Agung volcano, Indonesia	III	<i>Gl</i>	50.8–66.3	63	18.0–21.0	Fontijn et al., 2015
South Kaua'i Swell, Hawai'i	II	<i>Gl</i>	43.5–51.7	52	11.0–23.0	Garcia et al., 2015
Valu Fa Ridge, Tonga, Pacific	III	<i>Gl</i>	50.3–75.4	56	13.3–20.9	Jenner et al., 2015
Kermadec arc, SW Pacific	III	<i>Gl</i>	50.8–61.5	19	13.7–21.0	Kemner et al., 2015
Japanese subduction zone	III	<i>Gl</i>	69.7–78.8	84	11.4–30.5	Kimura et al., 2015
Yellowstone, USA	V	<i>Gl</i>	73.9–77.1	57	19.3–23.9	Loewen, Bindeman, 2015
Hideaway Park, Colorado, USA	V	<i>Q</i>	70.0–76.9	119	18.5–30.0	Mercer et al., 2015
Taihang, Xiong'er, N.China	V	<i>Pl</i>	49.0–55.0	9	9.5–14.0	Peng et al., 2015
Mid-Atlantic Ridge	I	<i>Gl</i>	48.7–52.1	125	14.5–20.2	Brandl et al., 2016
Ascension Island, S Atlantic	II	<i>Gl, Cpx</i>	56.3–65.8	52	13.0–63.0	Chamberlain et al., 2016
Mangakino, New Zealand	III	<i>Gl</i>	71.9–77.3	202	11.5–24.3	Cooper et al., 2016
Mid-Atlantic Ridge	I	<i>Gl</i>	48.0–51.7	22	13.9–20.1	Haase et al., 2016
Galapagos Spreading Center	II	<i>Gl</i>	48.6–52.8	61	14.1–26.8	Herbrich et al., 2016
Mauna Kea, Hawaii	II	<i>Gl</i>	47.6–49.6	7	19.0–21.3	Huang, Humayun, 2016
Putauaki, New Zealand	III	<i>Opx, Cpx, Q</i>	67.3–82.1	16	20.7–159.2	Norling et al., 2016
Surtsey volcano, Iceland	II	<i>Ol</i>	44.4–49.5	164	16.2–31.2	Schipper et al., 2016
Kapoho, Hawaii	II	<i>Ol</i>	47.7–50.8	58	14.0–38.0	Tuohu et al., 2016
Llaima, Chile	IV	<i>Ol</i>	47.1–55.1	112	15.7–37.9	Ruth et al., 2016
Oruanui, New Zealand	III	<i>Gl</i>	70.8–76.9	26	13.1–17.8	Allan et al., 2017
Mc Dermitt Volcanic Field, Oregon	IV	<i>Q</i>	72.0–76.0	55	17.0–40.0	Benson et al., 2017
Yellowstone and Pantelleria	V	<i>Q</i>	73.2–75.0	29	13.0–50.0	Benson et al., 2017
Manihiki plateau, W Pacific	II	<i>Gl</i>	51.3–52.4	7	10.8–12.0	Golowin et al., 2017a
Troodos, Cyprus	III	<i>Gl</i>	52.8–54.8	13	9.6–12.3	Golowin et al., 2017b
Manihiki, W Pacific	II	<i>Gl</i>	51.1–52.4	7	10.8–12.2	Golowin et al., 2017b
Kilauea Iki, Hawaii	II	<i>Gl</i>	50.6–75.1	21	17.9–69.8	Greaney et al., 2017
Tolbachik, Kamchatka	III	<i>Ol</i>	46.0–48.8	7	15.5–19.8	Kamenetsky et al., 2017
Nifonea Ridge, New Hebrides Isl. Arc	III	<i>Gl</i>	48.2–53.3	42	13.8–22.8	Lima et al., 2017
East-Pacific Rise	I	<i>Gl</i>	49.8–52.7	15	15.0–24.0	Marschall et al., 2017
Debunsha Maar, Cameroon	V	<i>Ol, Gl</i>	45.4–50.8	26	16.8–40.5	Ngwa et al., 2017
Ethiopia	V	<i>Gl</i>	44.7–74.0	296	3.7–46.2	Hutchison et al., 2018
Ramadas, Andes, NW Argentina	IV	<i>Gl</i>	70.0	1	20.0	Lucci et al., 2018
Woodlark, W Pacific	VI	<i>Gl</i>	49.4–51.3	13	14.2–17.3	Park et al., 2018
Mexican Volcanic Belt	IV	<i>Gl</i>	54.9–75.7	222	4.9–340.4	Schindlbeck et al., 2018
Huckleberry Ridge Tuff, Yellowstone	V	<i>Gl</i>	69.7–78.7	1446	5.0–36.9	Swallow et al., 2018
Mid-Atlantic Ridge	I	<i>Gl</i>	48.2–53.4	319	13.9–22.3	Yang et al., 2018
Mid-Atlantic Ridge	I	<i>Gl</i>	49.2–51.5	57	9.3–16.3	Jones et al., 2019
Paricutin, Mexican volcanic belt	IV	<i>Gl</i>	53.0–56.0	27	16.9–19.6	Larrea et al., 2019
Atlantic, Indian, Pacific ocean	I	<i>Gl</i>	46.9–52.9	596	0.9–22.9	Le Voyer et al., 2019
South Atlantic	I	<i>Gl</i>	49.9–50.1	3	15.8–16.0	Sushchevskaya et al., 2019

* Геодинамическая обстановка (I – срединно-океанические хребты, II – океанические острова, III – островные дуги, IV – активные континентальные окраины, V – внутриконтинентальные рифты и горячие точки, VI – задуговые бассейны). Минералы: *Q* – кварц, *Gl* – стекло основной массы, *Ol* – оливин, *Pl* – плагиоклаз, *Cpx* – клинопироксен, *Opx* – ортопироксен. *n* – количество определений. Данные по концентрации галлия в магматических расплавах за 1992–2014 г.г. опубликованы ранее (Прокофьев и др., 2016).

Наблюдается слабая положительная корреляция с мышьяком и не обнаружено корреляции со свинцом, цинком и сурьмой. Из редкоземельных элементов обнаруживается положительная корреляция с европием (рис. 5).

Галлий. Пока в научных журналах опубликовано 115 статей, содержащих 8755 анализов концентрации галлия в природных магматических расплавах. Данные, опубликованные до 2015 года, приведены в статье (Прокофьев и др., 2016). Более свежие ана-

Таблица 5. Количество публикаций, определений и содержания галлия в магматических расплавах главных геодинамических обстановок Земли

Геодинамическая обстановка	Количество		Содержание, ppm		Доверительный интервал
	публикаций	определений	интервал	среднее	
Срединно-океанические хребты	31	3253	0.9–38.4	17.5	+2.8/–2.4
Океанические острова	22	963	10.8–69.8	22.6	+8.3/–6.1
Островные дуги	25	931	3.9–159.2	16.3	+3.7/–3.0
Активные континентальные окраины	11	605	4.9–340.4	29.1	+32.5/–15.3
Континентальные рифты и горячие точки	22	2772	0.5–270.0	25.0	+8.6/–6.4
Задуговые бассейны	9	226	10.7–40.0	16.6	+4.7/–3.7
Все геодинамические обстановки	115	8755	0.5–495.0	20.0	+8.4/–5.9

лизы представлены в табл. 4 и 5. Эти данные были получены для расплавных включений в минералах и закалочных стекол вулканических пород из различных геодинамических обстановок. Интервал концентраций галлия в магматических расплавах более широк, чем германия – от 0.5 до 495 ppm. Среднее геометрическое значение концентрации галлия в силикатных расплавах 19.0 ppm, что достаточно близко к значению кларка галлия. Распределение значений концентраций Ga одномодальное, асимметричное, с хорошо выраженным максимумом в интервале 16 и 20 ppm (рис. 16).

На диаграмме “концентрация галлия–SiO₂” (рис. 26), построенной по всем имеющимся определениям для магматических расплавов, наблюдается сложное распределение точек, свидетельствующих о повышенных концентрациях галлия в области расплавов среднего и кислого составов. Магматические расплавы разных геодинамических обстановок заметно различаются по поведению Ga.

В базальтовых расплавах срединно-океанических хребтов, по данным 3253 анализов, концентрации галлия изменяются от 0.9 до 38.4 ppm при среднем содержании 17.5 ppm. Максимальные концентрации галлия (28–35 ppm) наблюдаются в кислых (64–68 мас. % SiO₂) расплавах Восточно-Тихоокеанского поднятия (табл. 4).

В магматических расплавах океанических островов, связанных с мантийными плюмами, галлия заметно больше – от 10.8 до 69.8 ppm при среднем содержании 22.6 ppm (963 анализа). Максимальные концентрации галлия также связаны с расплавами вулкана Kilauea Iki, Гавайские острова (табл. 4).

Магматические расплавы островных дуг характеризуются изменением концентраций галлия от 3.9 до 159.2 ppm и средним содержанием 16.3 ppm (931 определение). Максимальные значения концентрации галлия обнаружены в кислых (67–82 мас. % SiO₂) расплавах современной вулканической системы в Новой Зеландии (Norgling et al., 2016). Однако тренд значений в целом демонстрирует постоянство концентраций галлия при изменении SiO₂ (рис. 4).

Магматические расплавы активных континентальных окраин содержат от 4.9 до 340.4 ppm Ga при среднем содержании 29.1 ppm (605 анализов). Максимальные концентрации галлия в этой выборке (340 ppm) установлены в расплавах вулканов Мексики (Schindlbeck et al., 2018).

Максимальный разброс концентраций галлия от 0.5 до 270.4 ppm при среднем содержании 25.0 ppm наблюдается в расплавах внутриконтинентальных рифтов и горячих точек (2772 определений). Максимальные концентрации галлия (40–270 ppm) в этой выборке связаны с расплавами среднего и кислого составов (больше 62 мас. % SiO₂).

Концентрации галлия в магматических расплавах обстановок задугового спрединга изменяются от 10.7 до 40.0 ppm Ga при среднем содержании 16.6 ppm (226 анализов). Максимальные концентрации галлия (40 ppm) в них связаны с расплавами бассейна Manus, Тихий океан (Beier et al., 2015).

Из данных табл. 5 следует, что минимальные концентрации Ga характерны для расплавов островных дуг (в среднем 16.3 ppm, +3.7/–3.0), а максимальные – для расплавов активных континентальных окраин (в среднем 29.1 ppm, +32.5/–15.3).

Анализ изменения концентраций галлия в зависимости от других компонентов расплава также обнаружил некоторые закономерности. Некоторые порообразующие элементы имеют значения, к которым тяготеют максимальные концентрации галлия (рис. 3). Это алюминий (около 13 мас. % Al₂O₃), натрий (около 4 мас. % Na₂O), калий (около 4 мас. % K₂O). Для железа наблюдается отрицательная корреляция с галлием (рис. 3). Для летучих компонентов наблюдается слабая положительная корреляция концентрации галлия только с хлором (рис. 4). Наблюдается слабая положительная корреляция со свинцом и не обнаружено корреляции с мышьяком, цинком и сурьмой. Для всех редкоземельных элементов обнаружено два тренда значений концентраций галлия. Один из них слабо положительный и связан с наиболее низкими концентрациями галлия в расплавах срединно-океанических хребтов, а второй не обнаруживает корреляции с содержаниями галлия и

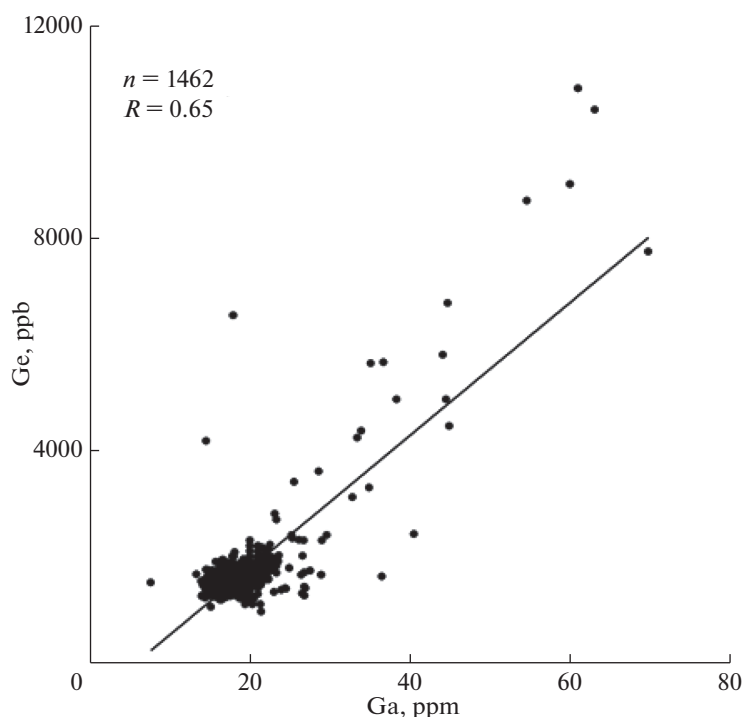


Рис. 6. Взаимная корреляция концентраций германия и галлия в природных расплавах для 95% уровня значимости.

связан главным образом с расплавами активных континентальных окраин (рис. 5).

Концентрации германия и галлия в природных расплавах коррелируют между собой (рис. 6). Среднее геометрическое значение концентрации германия в силикатных расплавах 1.56 ppm, а галлия 19.0 ppm, т. е. имеется существенная разница (примерно на порядок) в концентрациях этих элементов в природных расплавах, которая отражает соотношения кларков этих элементов.

ГЕРМАНИЙ И ГАЛЛИЙ В ПРИРОДНЫХ ФЛЮИДАХ

Германий. Опубликованных данных о концентрациях германия в гидротермальных флюидах пока не так много – 405 определений в 32 публикациях. Это концентрации германия в постмагматических высокотемпературных водных флюидах и минералообразующих растворах, формировавших гидротермальную минерализацию различных месторождений. Это месторождения золота, эпitherмальные золото-серебряные, медно-золото-порфиновые, оловорудные, свинцово-цинковые с золотом и борные, а также постмагматические кварцевые жилы, связанные с гранитоидами. Среди них имеются как результаты анализа состава индивидуальных флюидных включений, так и результаты валовых анализов. Диапазон концентраций Ge в гидротермальных флюидах изменяется от 0.01 до 930 ppm, при среднем геометрическом значении 17.0 (+36.70/–4.27) ppm (рис. 7).

Характеристика гистограммы свидетельствует об отсутствии нормального типа распределения значений, что может быть связано с недостаточным количеством данных. Наиболее высокие концентрации германия (930 ppm) были установлены во флюидах, формировавших высокотемпературные руды Cu–Au порфирового месторождения Bajo de la Alumbrera, Argentina (Harris et al., 2003).

Проводилось сравнение поведения концентраций германия с похожими по химическим свойствам элементами (свинцом, цинком, оловом, сурьмой, мышьяком, галлием), а также макрокомпонентами природных флюидов – натрием, калием, железом, хлором, кремнием и алюминием, и микрокомпонентами – рубидием, лантаном, европием и иттербием.

Из первой группы элементов установлена отчетливая положительная корреляция концентраций германия во флюидах с концентрациями свинца, цинка, олова (рис. 8), и отсутствие корреляции с содержаниями сурьмы и мышьяка. Среди анионов наблюдается слабая корреляция концентраций германия с концентрациями хлора (рис. 8). Из макрокомпонентов установлена слабая корреляция концентраций германия с концентрациями железа, натрия, калия и алюминия (рис. 9), и не наблюдается корреляции с концентрацией кремния. В то же время наблюдается хорошая корреляция со всеми изученными микроэлементами – рубидием, лантаном, европием и иттербием (рис. 10). И, конечно же, concentra-

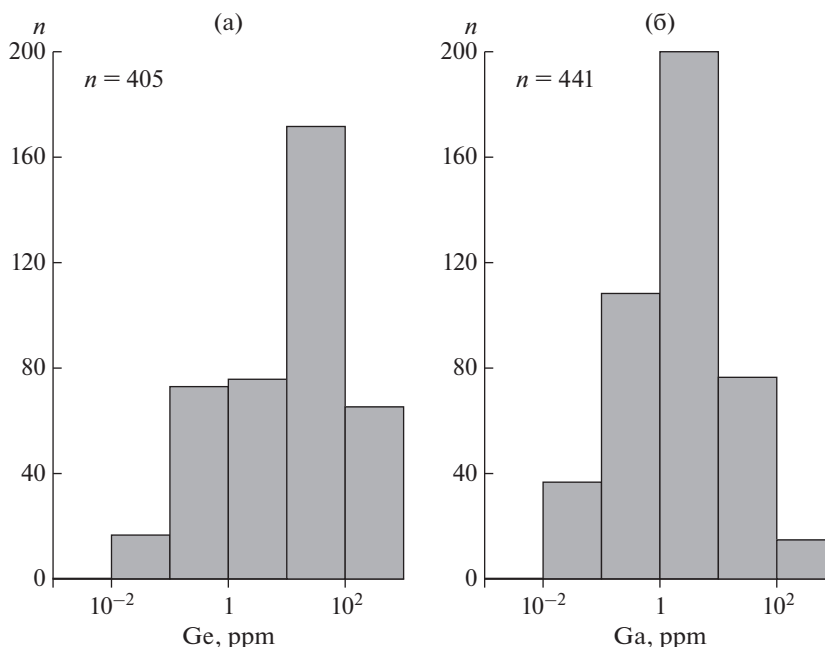


Рис. 7. Гистограммы значений концентраций германия (а) и галлия (б) в природных флюидах.

ции германия имеют хорошую положительную корреляцию с концентрациями галлия (рис. 11).

Галлий. Данных о концентрации галлия во флюидах в опубликованной литературе несколько больше, чем германия – 441 анализ в 26 публикациях. В табл. 6 приведены данные из 11 статей. Результаты, опубликованные до 2015 года, были приведены в обзоре (Прокофьев и др., 2016). Концентрации галлия во флюидах изменяются гораздо шире, чем в расплавах: от 0.02 до 320 ppm при среднем геометрическом значении 2.0 ppm (+7.80/–1.17).

Подобно германию, проводилось изучение поведения концентраций галлия с похожими по химическим свойствам элементами (свинцом, цинком, оловом, сурьмой, мышьяком), а также макрокомпонентами природных флюидов (натрием, калием, железом, хлором, кремнием и алюминием) и микрокомпонентами (рубидием, лантаном, европием и иттербием).

Из первой группы элементов установлена отчетливая положительная корреляция концентраций галлия во флюидах с концентрациями свинца, цинка, олова (рис. 8), и отсутствие корреляции с содержаниями сурьмы и мышьяка. В отличие от германия, для галлия совсем не наблюдается корреляция с концентрациями хлора (рис. 8). Из макрокомпонентов установлена слабая корреляция концентраций галлия с железом, натрием, калием и алюминием (рис. 9) и не наблюдается корреляции с кремнием. В то же время наблюдается хорошая корреляция со всеми изученными микроэлементами – рубидием, лантаном, европием и иттербием (рис. 10).

Среднее геометрическое значение концентрации германия в гидротермальных флюидах

17.0 ppm, а галлия 2.0 ppm, т. е. соотношение концентраций этих элементов во флюидах обратное по сравнению с расплавами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Германий в периодической таблице Д.А. Менделеева расположен ниже Si и похож на него по химическим свойствам. Он не образует собственных месторождений и извлекается в качестве сопутствующего компонента при переработке различных сфалеритсодержащих руд гидротермальных месторождений разных типов, включая колчеданно-полиметаллические и осадочные месторождения и магмато-гидротермальные полиметаллические жилы (Shanks III et al., 2017). Кроме того, германий добывают из гидротермально измененных угольных месторождений (Seredin, Finkelman, 2008). В гидротермальных флюидах Ge обычно образует гидроксидные комплексы, при этом отсутствуют доказательства образования стабильных хлоридных комплексов с германием (Pokrovski, Schott, 1998; Wood, Samson, 2006). Поведение германия в расплавах в литературе не обсуждается.

Галлий в периодической таблице Д.А. Менделеева расположен ниже В и Al и должен вести себя подобно этим элементам. Более 80% рафинированного Ga в мире получают как побочный продукт при переработке бокситовых руд, а оставшиеся 20% извлекают из полиметаллических сфалеритсодержащих руд (Foley et al., 2017). Поведение Ga в гидротермальных флюидах недостаточно изучено. Предполагается, что главную роль в его переносе играют гидроксильные комплексы (Wood, Samson, 2006; Тарнопольская и др.,

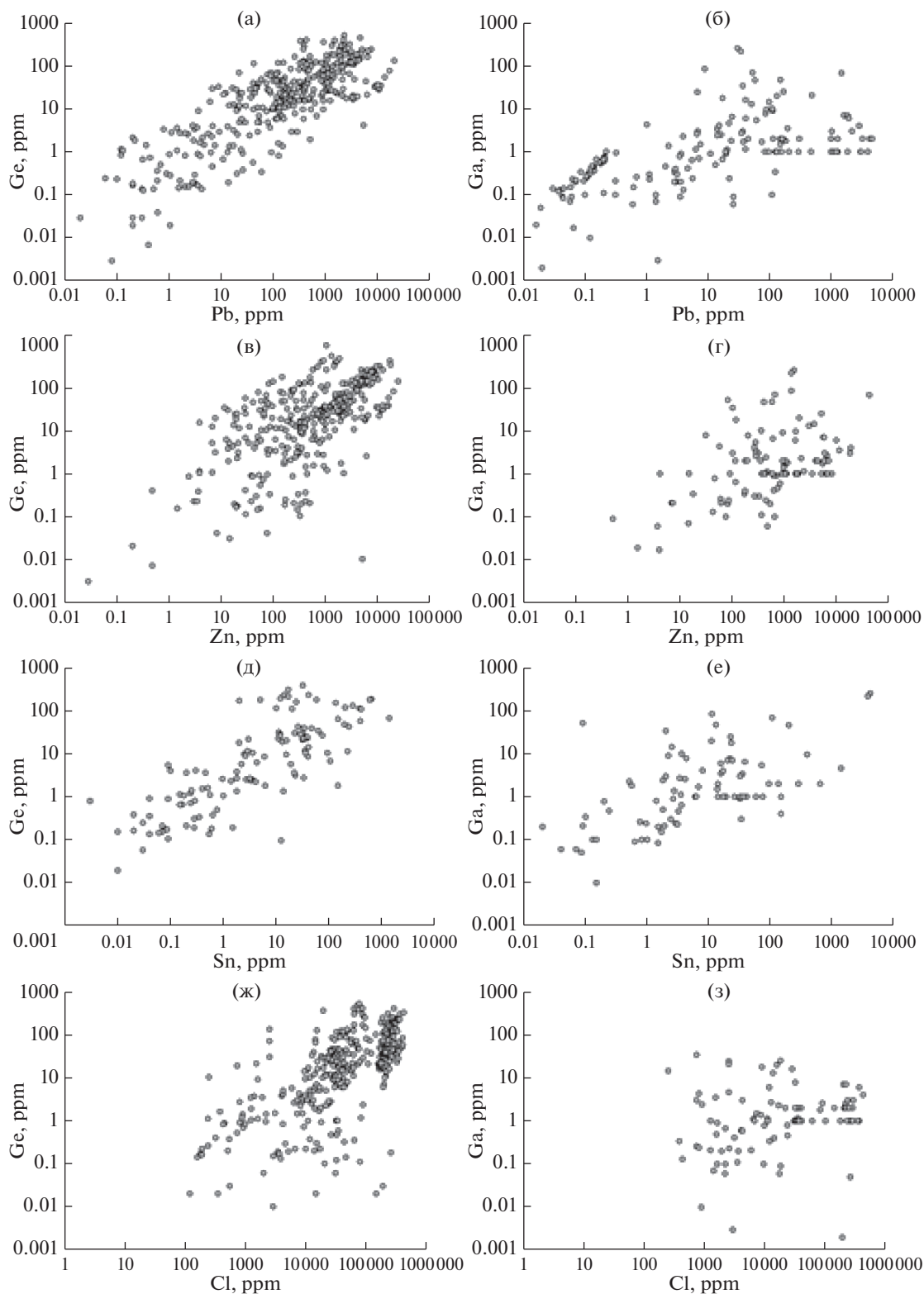


Рис. 8. Диаграммы Ge–Pb (а), Ga–Pb (б), Ge–Zn (в), Ga–Zn (г), Ge–Sn (д), Ga–Sn (е), Ge–Cl (ж), Ga–Cl (з) для природных флюидов.

2016). Также было экспериментально установлено фракционирование галлия в гетерогенном водном флюиде с накоплением его в газовой фазе

вследствие особенностей процесса гидролиза хлоридных комплексов (Buchkov et al., 2011; Nekrasov et al., 2013). Ga имеет тенденцию накоп-

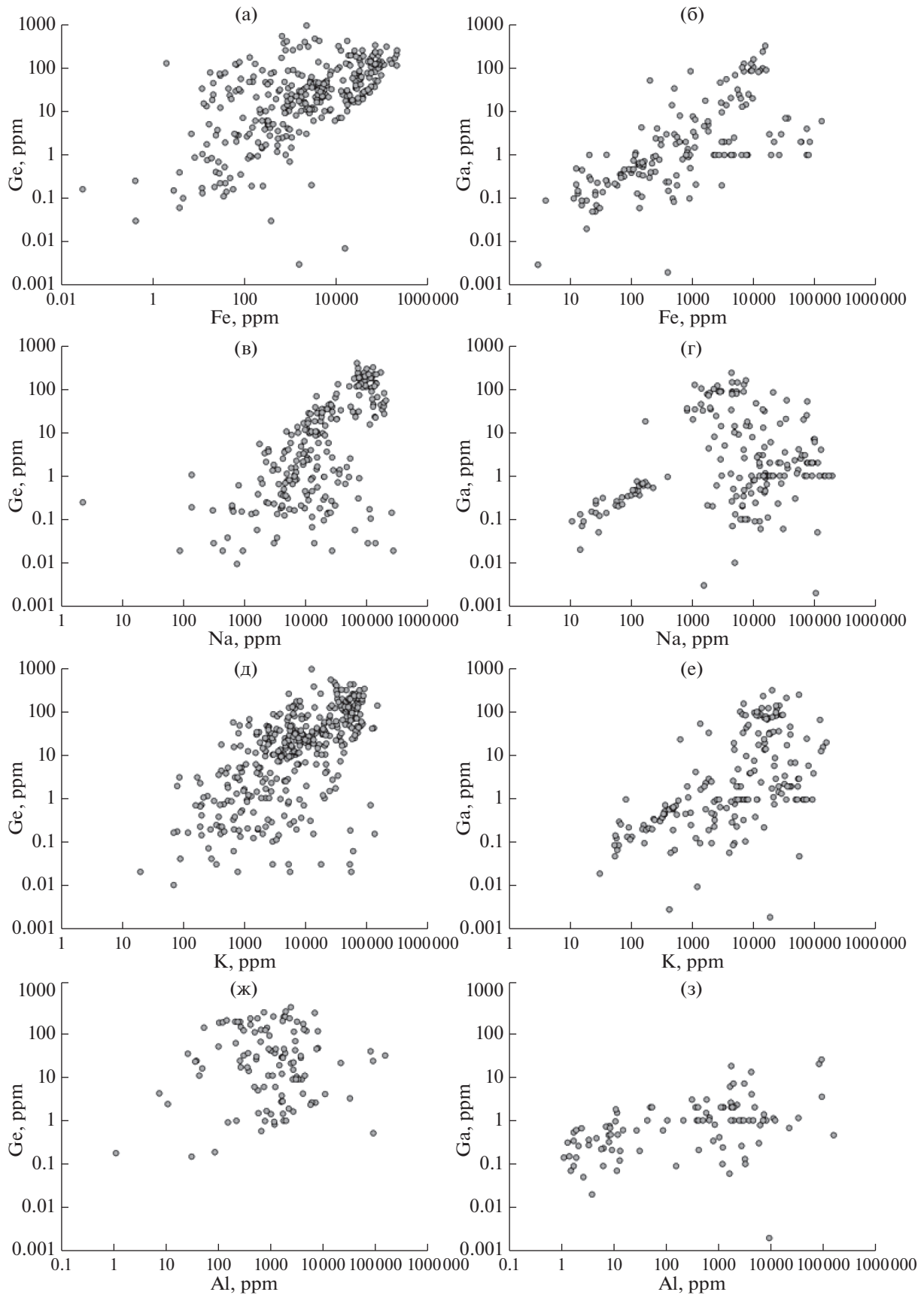


Рис. 9. Диаграммы Ge–Fe (а), Ga–Fe (б), Ge–Na (в), Ga–Na (г), Ge–K (д), Ga–K (е), Ge–Al (ж), Ga–Al (з) для природных флюидов.

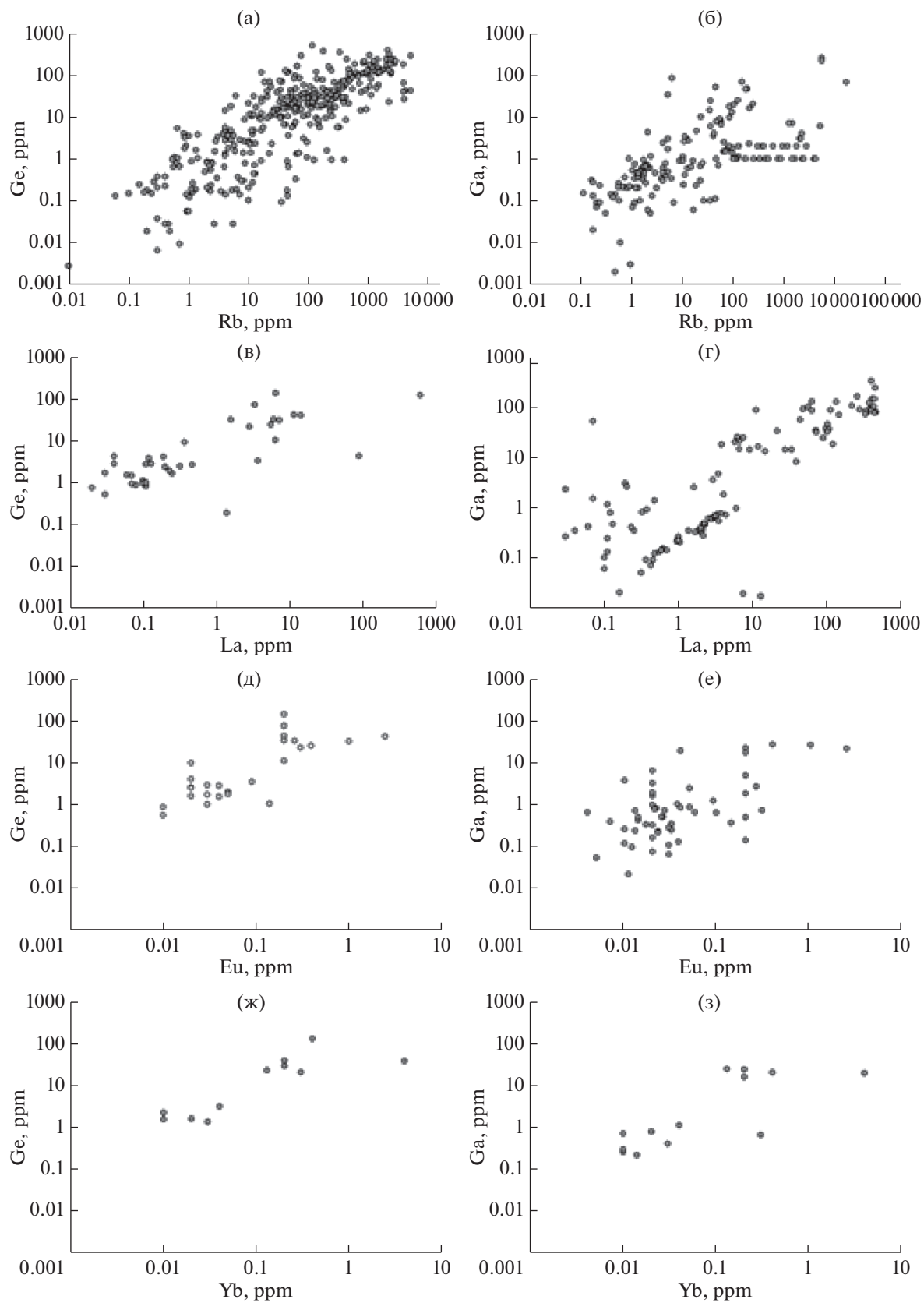


Рис. 10. Диаграммы Ge–Rb (а), Ga–Rb (б), Ge–La (в), Ga–La (г), Ge–Eu (д), Ga–Eu (е), Ge–Yb (ж), Ga–Yb (з) для природных флюидов.

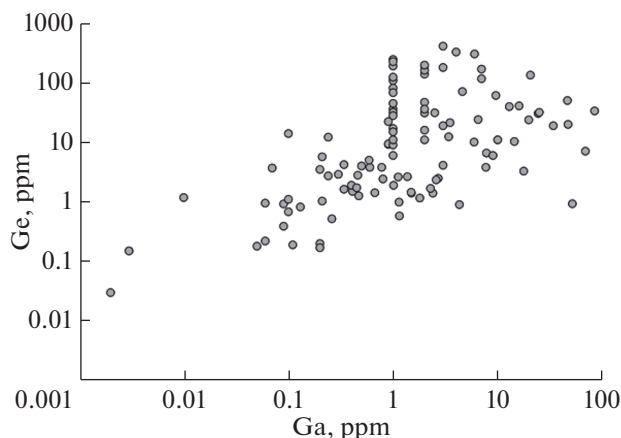


Рис. 11. Взаимная корреляция концентраций германия и галлия в природных флюидах.

ливаться в остаточном силикатном расплаве в процессах магматической дифференциации (Breiter et al., 2013; Simons et al., 2017). Возможно, это объясняет наличие высоких концентраций галлия в силикатном расплаве, на порядок превышающих концентрации германия в расплаве.

Имеющиеся данные говорят о более высоких концентрациях германия в природных гидротермальных флюидах по сравнению с галлием. Чтобы понять причины этого, мы сравнили их растворимость в слабоконцентрированных гидротермальных флюидах при разных температурах.

Нами было проведено термодинамическое моделирование растворимости оксидов Ga (Ga_2O_3) и Ge (GeO_2 , аргунит) в воде при давлении насыщенного пара H_2O ($P_{\text{нас}}$) и 100 МПа. Данные для расчета заимствованы из работ (Pokrovski et al., 1997; Diakonov et al., 1997; Bénézeth et al., 1997 для Ga и Pokrovski, Schott, 1998 для Ge). Расчеты про-

дидлись с помощью программного комплекса HCh (Шваров, 2008), предназначенного для исследования равновесий в мультисистемах. Расчет показывает, что растворимость GeO_2 определяется исключительно $\text{Ge}(\text{OH})_4(\text{aq})$, а в растворимость Ga_2O_3 частицы $\text{Ga}(\text{OH})_3(\text{aq})$ и $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ вносят практически равный вклад. При этом растворимость оксидов германия в водных растворах на несколько порядков превышает растворимость оксидов галлия (рис. 12). Исходя из данных расчетов, можно заключить, что природные флюиды являются, как правило, недосыщенными относительно аргунита $\alpha\text{-GeO}_2$. Поэтому осаждение германия из флюидов возможно либо в виде примеси при гидротермальной кристаллизации кварца, либо на эффективном восстановительном геохимическом барьере, например, массивных сульфидных рудах или угольных залежах, в которых германий часто накапливается. Вместе с тем концентрации галлия в природных флюидах близки к насыщению в водных растворах, и для осаждения галлия достаточно простого уменьшения температуры, или, например, нарушения химического равновесия вследствие гетерогенизации флюида. Высокие концентрации галлия в магматических флюидах из включений в сапфире северо-восточной Тасмании (Zaw et al., 2006) не могут объясняться переносом галлия гидрокомплексами, и, по-видимому, свидетельствуют о существовании другой формы нахождения галлия в водных флюидах. В частности, как отмечают авторы работы Тарнопольская и др. (2016) рудоносные растворы, которые сформировались при метаморфизме эвапоритовых отложений, характеризующихся высокой солёностью и кислотностью, могут содержать высокие концентрации хлоридных комплексов галлия (GaCl_3 и GaCl_4). Нейтрализация таких растворов может приводить к рудообразованию.

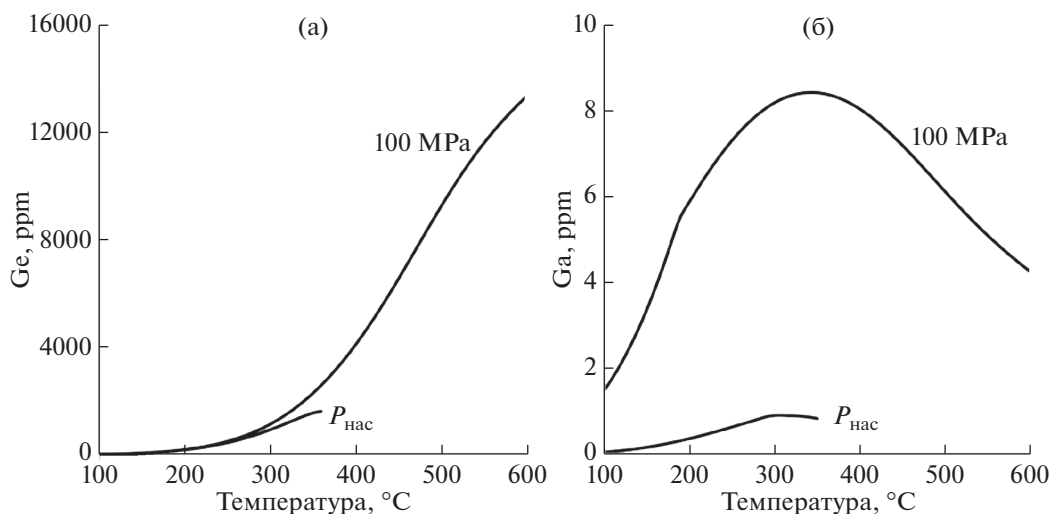


Рис. 12. Рассчитанные растворимости оксидов Ge (GeO_2 аргунит) (а) и Ga_2O_3 (моноклинный) (б) в воде в зависимости от температуры при давлениях насыщенного пара H_2O ($P_{\text{нас}}$) и 100 МПа.

Таблица 6. Концентрация германия и галлия (ppm) в природных флюидах разного генезиса по данным изучения состава включений в минералах

Объект, местонахождение	Минерал	<i>n</i>	C, ppm	Литература
Германий				
Сухой Лог, Россия	<i>Q</i>	1	4.28	Лаверов и др., 2000
Berezovskoe, Central Urals	<i>Q</i>	4	0.18–2.80	Baksheev et al., 2001
Huanuni dep., Bolivia	<i>Q</i>	2	10–120	Muller et al., 2001
Kawahage, Central Japan	<i>Q</i>	4	29–72	Kurosawa et al., 2003a
Kawakami, Central Japan	<i>Q</i>	2	0.003–0.007	Kurosawa et al., 2003b
Bajo de la Alumbrera, Argentina	<i>Q</i>	3	100–930	Harris et al., 2003
Витватерсранд, Африка	<i>Q</i>	2	0.58–0.92	Сафонов, Прокофьев, 2006
Нежданинское, Саха-Якутия	<i>Q</i>	7	1.1–134.8	Бортников и др., 2007
Дальнегорское, Россия	<i>Fl, Q</i>	6	0.9–6.6	Баскина и др., 2009
Сарылах и Сентачан, Россия	<i>Q</i>	26	0.04–20.0	Бортников и др., 2010
Kofu granite, Japan	<i>Q</i>	49	3.0–390.0	Kurosawa et al., 2010
Промежуточное, Россия	<i>Q</i>	1	3.7	Волков, Прокофьев, 2011
Сентябрьское, Россия	<i>Q</i>	4	0.03–0.30	Николаев и др., 2013
Северо-Восток России	<i>Fl, Q</i>	10	0.2–61.1	Горячев и др., 2014
Darasun, Transbaykalia, Russia	<i>Q</i>	30	0.19–39.70	Prokofiev, Selector, 2014
Дражное, Якутия, Россия	<i>Q</i>	3	0.4–1.6	Аристов и др., 2015
Аркачан, Якутия, Россия	<i>Q</i>	5	0.02–12.20	Гамянин и др., 2015
Тихое, Россия	<i>Q</i>	6	0.15–0.83	Колова и др., 2015
Джультетта, Россия	<i>Q</i>	1	0.15	Прокофьев и др., 2015
Северо-Восток России	<i>Q</i>	5	0.02–1.18	Волков и др., 2016
Западная Чукотка, Россия	<i>Q</i>	4	0.15–0.93	Николаев и др., 2016
Tsushima, Japan	<i>Q</i>	89	2.0–249.0	Kurosawa et al., 2016
Родионовское, Россия	<i>Q</i>	3	0.16–3.78	Волков и др., 2017
Новоширокинское, Россия	<i>Q</i>	1	0.06	Прокофьев и др., 2017
Двойное, Россия	<i>Q</i>	3	0.02–0.15	Колова и др., 2018
Кольский полуостров, Россия	<i>Q</i>	3	0.68–1.26	Прокофьев и др., 2018a
Западная Чукотка, Россия	<i>Q</i>	1	5.7	Прокофьев и др., 2018b
Aducha-Taryn, NE Russia	<i>Q</i>	13	0.01–2.20	Gamyanin et al., 2018
North-East Russia	<i>Q</i>	14	0.10–9.40	Vikent'eva et al., 2018
Huangshan, Anhui, China	<i>Q</i>	4	1.0–9.0	Zhang, Audetat, 2018
Центральная Чукотка, Россия	<i>Q</i>	1	0.22	Прокофьев и др., 2019
USA, China, Australia, Norway	<i>Q</i>	85	1.0–411.0	Audetat A., Zhang, 2019
Галлий				
Аркачан, Якутия, Россия	<i>Q</i>	6	0.24–4.08	Гамянин и др., 2015
Тихое, Россия	<i>Q</i>	4	0.003–0.23	Колова и др., 2015
Джультетта, Россия	<i>Q</i>	1	0.003	Прокофьев и др., 2015
Северо-Восток России	<i>Q</i>	1	0.01	Волков и др., 2016
Западная Чукотка, Россия	<i>Q</i>	1	51.7	Николаев и др., 2016
Родионовское, Россия	<i>Q</i>	1	0.45	Волков и др., 2017
Новоширокинское, Россия	<i>Sph</i>	1	0.49	Прокофьев и др., 2017
Кольский полуостров, Россия	<i>Q</i>	2	0.10–0.47	Прокофьев и др., 2018a
Западная Чукотка, Россия	<i>Q</i>	1	0.21	Прокофьев и др., 2018b
Tennessee, Kentucky, USA	<i>Cal</i>	4	0.08–0.21	Smith-Schmitz, Appold, 2018
USA, China, Australia, Norway	<i>Q</i>	37	0.1–7.0	Audetat A., Zhang, 2019

Примечания. Минералы: *Q* – кварц, *Sph* – сфалерит, *Fl* – флюорит, *Cal* – кальцит; *n* – количество определений. Данные по концентрации галлия во флюидных включениях за 2005–2014 г.г. опубликованы ранее (Прокофьев и др., 2016).

ВЫВОДЫ

1. Обобщены данные по концентрациям германия и галлия в природных магматических расплавах, полученные при исследованиях состава закалочных стекол вулканических пород и включений в минералах.

2. Установлено, что концентрации германия в магматических расплавах изменяются от 0.96 до 17.6 ppm (1472 определения). Среднее геометрическое значение концентрации германия в силикатных расплавах 1.56 ppm, что достаточно близко к значению кларка (1.8 ppm). Показано, что концен-

трации галлия в магматических расплавах изменяются от 0.47 до 495 ppm (8755 определений). Среднее геометрическое значение концентрации галлия в силикатных расплавах составляет 19.0 ppm, что также близко к значению кларка (18 ppm).

3. Диапазон концентраций Ge в гидротермальных флюидах изменяется от 0.01 до 930 ppm (405 определений) при среднем геометрическом значении 17.0 ppm. Концентрации галлия во флюидах изменяются от 0.02 до 320 ppm (441 определение) при среднем геометрическом значении 2.0 ppm.

4. Обсуждаются возможные причины разных концентраций германия и галлия в природных расплавах и флюидах.

Авторы благодарны А.В. Волкову и Н.Л. Миронову за конструктивную критику и ценные советы.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-05-00387-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аристов В.В., Прокофьев В.Ю., Имамендинов Б.Н., Кряжев С.Г., Алексеев В.Ю., Сидоров А.А. (2015) Особенности рудообразования на золото-кварцевом месторождении Дражное (Восточная Якутия, Россия). *ДАН*. **464**(1), 65-70.

Баскина В.А., Прокофьев В.Ю., Лебедев В.А., Борисовский С.Е., Добровольская М.Г., Якушев А.И., Горбачева С.А. (2009) Состав рудоносных растворов и источники бора Дальнегорского скарново-боросиликатного месторождения (Приморье, Россия). *Геология рудных месторождений*. **51**(3), 203-221.

Бортников Н.С., Гамянин Г.Н., Викентьева О.В., Прокофьев В.Ю., Алпатов В.А., Бахарев А.Г. (2007) Состав и происхождение флюидов в гидротермальной системе Нежданинского золоторудного месторождения (Саха-Якутия, Россия). *Геология рудных месторождений*. **49**(2), 99-145.

Бортников Н.С., Гамянин Г.Н., Викентьева О.В., Прокофьев В.Ю., Прокопьев А.В. (2010) Золото-сурьмяные месторождения Сарылах и Сентачан (Саха-Якутия): пример совмещения мезотермальных золото-кварцевых и эпitherмальных антимонитовых руд. *Геология рудных месторождений*. **52**(5), 381-417.

Волков А.В., Прокофьев В.Ю. (2011) Условия формирования и состав рудообразующих флюидов золото-серебряного месторождения Промежуточное (Центральная Чукотка, Россия). *Геология и геофизика* **52** (11), 1835-1850.

Волков А.В., Сидоров А.А., Савва Н.Е., Прокофьев В.Ю., Колова Е.Е., Мурашов К.Ю., Земскова М.И. (2016) Особенности эпitherмального рудообразования в Кедонском палеозойском вулканоплутоническом поясе Северо-Востока России, по данным геохимических исследований Au-Ag оруденения. *Вулканология и сейсмология*. (6), 3-21.

Волков А.В., Прокофьев В.Ю., Тюкова Е.Э., Сидоров В.А., Мурашов К.Ю., Сидорова Н.В., Земскова М.А. (2017) Новые данные по геологии и геохимии золото-кварцевого месторождения Родионовское (Северо-Восток России). *Геология рудных месторождений*. **59**(2), 93-112.

Гамянин Г.Н., Викентьева О.В., Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С. (2015) Аркачан – новый золото-висмут-сидерит-сульфидный тип месторождений в оло-

воносном Западно-Верхоянском районе (Якутия). *Геология рудных месторождений*. **57**(6), 513-545.

Горячев Н.А., Гамянин Г.Н., Прокофьев В.Ю., Савва Н.Е., Веливецкая Т.А., Игнатьев А.В. (2014) Серебро-кобальтовый тип минерализации Верхне-Сейчанского рудного узла (Северо-Восток России). *Геология рудных месторождений*. **56**(5), 362-386.

Колова Е.Е., Волков А.В., Прокофьев В.Ю., Савва Н.Е., Али А.А., Сидоров А.А. (2015) Особенности рудообразующего флюида Au-Ag-эпitherмального месторождения Тихое (Северо-Восток России). *ДАН*. **463**(5), 566-570.

Колова Е.Е., Волков А.В., Савва Н.Е., Прокофьев В.Ю., Сидоров А.А. (2018) Особенности рудообразования на эпitherмальном Au-Ag-месторождении Двойное (Западная Чукотка). *ДАН*. **478**(5), 561-565.

Лаверов Н.П., Прокофьев В.Ю., Дистлер В.В., Юдовская М.Ю., Спиридонов А.М., Гребенщикова В.И., Матель Н.Л. (2000) Новые данные об условиях рудоотложения и составе рудообразующих флюидов золотоплатинового месторождения Сухой Лог. *ДАН*. **371**(1), 88-92.

Наумов В.Б., Коваленко В.И., Дорофеева В.А., Ярмлюк В.В. (2004) Средние содержания петрогенных, летучих и редких элементов в магматических расплавах различных геодинамических обстановок. *Геохимия*. (10), 1113-1124.

Naumov V.B., Kovalenko V.I., Dorofeeva V.A., Yarmolyuk V.V. (2004) Average concentrations of major, volatile, and trace elements in magmas of various geodynamic settings. *Geochem. Int.* **42**(10), 977-987.

Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Миронова О.Ф. (2009) Основные физико-химические параметры природных минералообразующих флюидов. *Геохимия*. (8), 825-851.

Naumov V.B., Dorofeeva V.A., Mironova O.F. (2009) Principal physicochemical parameters of natural mineral-forming fluids. *Geochem. Int.* **47**(8), 777-802.

Наумов В.Б., Коваленко В.И., Дорофеева В.А., Гирнис А.В., Ярмлюк В.В. (2010) Средний состав магматических расплавов главных геодинамических обстановок по данным изучения расплавов включений в минералах и закалочных стекол пород. *Геохимия*. (12), 1266-1288.

Naumov V.B., Kovalenko V.I., Dorofeeva V.A., Girnits A.V., Yarmolyuk V.V. (2010) Average compositions of igneous melts from main geodynamic settings according to the investigation of melt inclusions in minerals and quenched glasses of rocks. *Geochem. Int.* **48**(12), 1185-1207.

Николаев Ю.Н., Прокофьев В.Ю., Аплеталин А.В., Власов Е.А., Бакшеев И.А., Калько И.А., Комарова Я.С. (2013) Золото-теллуридная минерализация Западной Чукотки: минералогия, геохимия и условия образования. *Геология рудных месторождений*. **55**(2), 114-144.

Николаев Ю.Н., Бакшеев И.А., Прокофьев В.Ю., Нагорная Е.В., Марущенко Л.И., Сидорова Ю.Н., Читалин А.Ф., Калько И.А. (2016) Au-Ag минерализация порфирово-эпitherмальных систем Баимской зоны (Западная Чукотка, Россия). *Геология рудных месторождений*. **58**(4), 319-345.

Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Дорофеева В.А. (2016) Концентрация галлия в природных расплавах и флюидах. *Геохимия*. (8), 718-733.

Prokof'ev V.Yu., Naumov V.B., Dorofeeva V.A. (2016) Gallium concentration in natural melts and fluids. *Geochem. Int.* **54**(8), 691-705.

Прокофьев В.Ю., Али А.А., Волков А.В., Савва Н.Е., Колова Е.Е., Сидоров А.А. (2015) Геохимические осо-

- бенности рудообразующего флюида эпиптермального Au-Ag месторождения Джульетта (Северо-Восток России). *ДАН*. **460**(3), 329-333.
- Прокофьев В.Ю., Калинин А.А., Лобанов К.В., Бэнкс Д.А., Боровиков А.А., Чичеров М.В. (2018а) Состав рудообразующих флюидов золотой минерализации Печенгской структуры зеленокаменного пояса Печенга-Имандра-Варзуга (Кольский полуостров, Россия). *Геология рудных месторождений*. **60**(4), 317-341.
- Прокофьев В.Ю., Калько И.А., Волков А.В., Николаев Ю.Н., Кривицкая Н.Н., Сидоров А.А. (2018б) Особенности рудообразования на Алярмаутском поднятии (Западная Чукотка). *ДАН*. **479**(2), 173-178.
- Прокофьев В.Ю., Киселева Г.Д., Доломанова-Тополь А.А., Кряжев С.Г., Зорина Л.Д., Краснов А.Н., Борисовский С.Е., Трубкин Н.В., Магазина Л.В. (2017) Минералогия и условия формирования Новоширокского золото-полиметаллического месторождения (Восточное Забайкалье, Россия). *Геология рудных месторождений*. **59**(6), 542-575.
- Прокофьев В.Ю., Волков А.В., Николаев Ю.Н., Калько И.А., Власов Е.А., Вольфсон А.А., Сидоров А.А. (2019) Условия формирования Au-Ag эпиптермальной минерализации Кайэнмываамского рудного поля, Центральная Чукотка. *Руды и металлы*. (1), 52-57.
- Сафонов Ю.Г., Прокофьев В.Ю. (2006) Модель консидиментационного гидротермального образования золотоносных рифов бассейна Витватерсранд. *Геология рудных месторождений*. **48**(6), 475-511.
- Тарнопольская М.Е., Бычков А.Ю., Шваров Ю.В. (2016) Экспериментальное исследование растворимости оксида галлия в хлоридных растворах при 300–400°C. *Геохимия*. (7), 659-663.
- Tarnopolskaia M.E., Bychkov A.Yu., Shvarov Yu.V. (2016) Experimental Study of Gallium Oxide Solubility in Chloride Solutions at 300–400°C. *Geochem. Int.* **54**(7), 640-644.
- Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. (1988) *Континентальная кора*. М.: Мир, 384.
- Шваров Ю.В. (2008) HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows. *Геохимия*. **46**(8), 898-903.
- Schvarov Yu.V. (2008) HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical system offered by Windows. *Geochem. Int.* **46**(8), 834-839.
- Allan A.S.R., Barker S.J., Millet M.A., Morgan D.J., Rooyakkers S.M., Schipper C.I., Wilson C.J.N. (2017) A cascade of magmatic events during the assembly and eruption of a super-sized magma body. *Contrib. Mineral. Petrol.* **172**, 1-34.
- Audetat A., Zhang D.H. (2019) Abundances of S, Ga, Ge, Cd, In, Tl and 32 other major to trace elements in high-temperature (350–700°C) magmatic-hydrothermal fluids. *Ore Geol. Rev.* **109**, 630-642.
- Bakshiev I.A., Prokof'ev V.Yu., Ustinov V.I. (2001) Genesis of metasomatic rocks and mineralized veins at the Berezovskoe deposit, Central Urals: evidence from fluid inclusions and stable isotopes. *Geochem. Int.* **39** (Suppl 2), S129-S144.
- Beier C., Bach W., Turner S., Niedermeier D., Woodhead J., Erzinger J., Krumm S. (2015) Origin of silicic magmas at spreading centres – an example from the South East Rift, Manus Basin. *J. Petrol.* **56**(2), 255-272.
- Belza J., Goderis S., Smit J., Vanhaecke F., Baert K., Terryn H., Claeys P. (2015) High spatial resolution geochemistry and textural characteristics of “microtektite” glass spherules in proximal Cretaceous-Paleogene sections: Insights into glass alteration patterns and precursor melt lithologies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **152**, 1-38.
- Bénézech P., Diakonov I.I., Pokrovski G.S., Dandurand J.-L., Schott J., Khodakovskiy I.L. (1997) Gallium speciation in aqueous solution. Experimental study and modeling: Part 2. Solubility of α -GaOOH in acidic solutions from 150 to 250°C and hydrolysis constants of gallium(III) to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **61**, 1345-1357.
- Benson T.R., Coble M.A., Rytuba J.J., Mahood G.A. (2017) Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to Li deposit in caldera basins. *Nature Communications*. **8**(270), 1-9.
- Bolte T., Holtz F., Almeev R., Nash B. (2015) The Blacktail Creek Tuff: an analytical and experimental study of rhyolites from the Heise volcanic field, Yellowstone hotspot system. *Contrib. Mineral. Petrol.* **169**(2), 1-24.
- Brandl P.A., Regelous M., Beier C., O'Neill H.St.C., Nebel O., Haase K.M. (2016) The timescales of magma evolution at mid-ocean ridges. *Lithos*. 240–243, 49-68.
- Breiter K., Gerdenova N., Kanicky V., Vaculovic T. (2013). Gallium and germanium geochemistry during magmatic fractionation and post-magmatic alteration in different types of granitoids: a case study from the Bohemian Massif (Czech Republic). *Geol. Carpathica*. **64**, 171-180.
- Bychkov A.Yu., Nekrasov S.Yu., Nikolaeva I.Yu., Matveeva S.S. (2011) Gallium oxide solubility in vapor and indicators of heterogeneous fluid filtration. *Mineral. Magazine*. **75**, 607-607.
- Cai Y.C., Fan H.R., Santosh M., Hu F.F., Yang K.F., Liu X., Liu Y.S. (2015) Silicate melt inclusions in clinopyroxene phenocrysts from mafic dikes in the eastern North China Craton: constraints on melt evolution. *J. Asian Earth Sci.* **97**, 150-168.
- Clay P.L., Busemann H., Sherlock S.C., Barry T.L., Kelley S.P., McGarvie D.W. (2015) 40 Ar/ 39 Ar ages and residual volatile contents in degassed subaerial and subglacial glassy volcanic rocks from Iceland. *Chem. Geol.* **403**, 99-110.
- Chamberlain K.J., Wilson C.J.N., Wallace P.J., Millet M.A. (2015) Micro-analytical perspectives on the Bishop Tuff and its magma chamber. *J. Petrol.* **56**(3), 605-640.
- Chamberlain K.J., Barclay J., Preece K., Brown R.J., Davidson J.P., EIMF (2016) Origin and evolution of silicic magmas at ocean islands: Perspectives from a zoned fall deposit on Ascension Island, South Atlantic. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **327**, 349-360.
- Cooper G.F., Wilson C.J.N., Millet M.A., Baker J.A. (2016) Generation and rejuvenation of a supervolcanic magmatic system: a case study from Mangakino volcanic centre, New Zealand. *J. Petrol.* **57**(6), 1135-1170.
- Diakonov I.I., Pokrovski G.S., Bénézech P., Schott J., Dandurand J.-L., Escalier J. (1997) Gallium speciation in aqueous solution. Experimental study and modeling: Part 1. Thermodynamic properties of Ga(OH)₄ – to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **61**, 1333-1343.
- Foley N.K., Jaskula B.W., Kimball B.E., Schulte R.F. (2017). Gallium. In: Schulz, K.J., DeYoung, J.H.j., Seal, R.L., Bradley, D.C. (Eds.), *Critical mineral resources of the United States. Economic and environmental geology and prospects for future supply*. USGS Professional Paper, 1802, H1-H35.
- Fontijn K., Costa F., Sutawidjaja I., Newhall C.G., Herrin J.S. (2015) A 5000-year record of multiple highly explosive mafic eruptions from Gunung Agung (Bali, Indonesia): implications for eruption frequency and volcanic hazards. *Bull. Volcanol.* **77**(7), 1-15.
- Gamyani G.N., Fridovsky V.Yu., Vikent'eva O.V. (2018) Noble-metal mineralization of the Adycha-Taryn metallo-

- genic zone: geochemistry of stable isotopes, fluid regime, and ore formation conditions. *Russian Geol. Geophys.* **59**(10), 1271-1287.
- Garcia M.O., Weis D., Swinnard L., Ito G., Pietruszka A.J. (2015) Petrology and geochemistry of volcanic rocks from the South Kaua'i Swell volcano, Hawai'i: Implications for the lithology and composition of the Hawaiian mantle plume. *J. Petrol.* **56**(6), 1179-1197.
- Golowin R., Portnyagin M., Hoernle K., Hauff F., Gurenko A., Garbe-Schonberg D., Werner R., Turner S. (2017a) Boninite-like intraplate magmas from Manihiki Plateau require ultra-depleted and enriched source components. *Nature Communications.* **8**(14322), 1-10.
- Golowin R., Portnyagin M., Hoernle K., Sobolev A., Kuzmin D., Werner R. (2017b) The role and conditions of second-stage mantle melting in the generation of low-Ti tholeiites and boninites: the case of the Manihiki Plateau and the Troodos ophiolite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **172**, 1-18.
- Greaney A.T., Rudnick R.L., Helz R.T., Gaschnig R.M., Piccoli P.M., Ash R.D. (2017) The behavior of chalcophile elements during magmatic differentiation as observed as preserved in Kilauea Iki lava lake, Hawaii. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **210**, 71-96.
- Haase K.M., Brand P.A., Devey C.W., Hauff F., Melchert B., Garbe-Schonberg D., Kokfelt T.F., Paulick H. (2016) Compositional variation and ^{226}Ra - ^{230}Th model ages of axial lavas from the southern Mid-Atlantic Ridge, $8^{\circ}48'$ S. *Geochemistry Geophysics Geosystems.* **17**, 199-218.
- Harris A.C., Kamenetsky V.S., White N.C., van Achterbergh E., Ryan C.G. (2003) Melt inclusions in veins: Linking magmas and porphyry Cu deposits. *Science.* **302**(5653), 2109-2111.
- Herbrich A., Hauff F., Hoernle K., Werner R., Garbe-Schonberg D., White S. (2016) A 1.5 Ma record of plume-ridge interaction at the Western Galapagos Spreading Center ($91^{\circ}40'$ - $92^{\circ}00'$ W). *Geochim. Cosmochim. Acta.* **185**, 141-159.
- Hertogen J., Janssens M.-J., Palme H. (1980) Trace elements in ocean ridge basalt glasses: implications for fractionations during mantle evolution and petrogenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **44**, 2125-2143.
- Huang S., Humayun M. (2016) Petrogenesis of high-CaO lavas from Mauna Kea, Hawaii: Constraints from trace element abundances. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **185**, 198-215.
- Hutchison W., Mather T.A., Pyle D.M., Boece A.J., Gleeson M.L.M., Yirgu G., Blundy J.D., Ferguson D.J., Vye-Brown C., Millar I.L., Sims K.W.W., Finch A.A. (2018) The evolution of magma during continental rifting: New constraints from the isotopic and trace element signatures of silicic magmas from Ethiopian volcanoes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **489**, 203-218.
- Jenner F.E., O'Neill H.St.C. (2012) Analysis of 60 elements in 616 ocean floor basaltic glasses. *Geochemistry Geophysics Geosystems.* **13**, 1-11.
- Jenner F.E., Arculus R.J., Mavrogenes J.A., Dyriw N.J., Nebel O., Hauri E.H. (2012) Chalcophile element systematics in volcanic glasses from the northwestern Lau Basin. *Geochemistry Geophysics Geosystems.* **13**(6), 1-26.
- Jenner F.E., Hauri E.H., Bullock E.S., König S., Arculus R.J., Mavrogenes J.A., Mikkelsen N., Goddard C. (2015) The competing effects of sulfide saturation versus degassing on the behavior of the chalcophile elements during the differentiation of hydrous melts. *Geochemistry Geophysics Geosystems.* **16**, 1490-1507.
- Jones M.R., Wanless V.D., Soule S.A., Kurz M.D., Mittelstaedt E., Fornari D.J., Curtice J., Klein F., Le Roux V., Brodsky H., Peron S., Schwartz D.M. (2019) New constraints on mantle carbon from Mid-Atlantic Ridge popping rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* **511**, 67-75.
- Kamenetsky V.S., Eggins S.M. (2012) Systematics of metals, metalloids, and volatiles in MORB melts: Effects of partial melting, crystal fractionation and degassing (a case study of Macquarie Island glasses). *Chem. Geol.* 302-303, 76-86.
- Kamenetsky V.S., Zelenski, Gurenko A., Portnyagin M., Ehrig K., Kamenetsky M., Churikova T., Feig S. (2017) Silicate-sulfide liquid immiscibility in modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka): Part II. Composition, liquidus assemblage and fractionation of the silicate melt. *Chem. Geol.* **471**, 92-110.
- Kemner F., Haase K.M., Beier C., Krumm S., Brandl P.A. (2015) Formation of andesite melts and Ca-rich plagioclase in the submarine Monowai volcanic system, Kermadec arc. *Geochemistry Geophysics Geosystems.* **16**, 4130-4162.
- Kimura J.I., Nagahashi V., Satoguchi Y., Chang Q. (2015) Origin of felsic magmas in Japanese subduction zone: Geochemical characterizations of tephra from caldera-forming eruptions <5 Ma. *Geochemistry Geophysics Geosystems.* **16**, 2147-2174.
- Kurosawa M., Sasa K., Shin K.-C., Ishii S. (2016) Trace-element compositions and Br/Cl ratios of fluid inclusions in the Tsushima granite, Japan: Significance for formation of granite-derived fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **182**, 216-239.
- Kurosawa M., Shimano S., Ishii S., Shima K., Kato T. (2003a) Quantitative trace element analysis of single fluid inclusions by proton-induced X-ray emission (PIXE): Application to fluid inclusions in hydrothermal quartz. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **67**(22), 4337-4352.
- Kurosawa M., Shimano S., Ishii S., Shima K., Nakajima T., Kato T. (2003b) Quantitative PIXE analysis of single fluid inclusions in quartz vein: Chemical composition of hydrothermal fluids related to granite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B.* **210**, 464-467.
- Kurosawa M., Ishi S., Sasa K. (2010) Trace-element compositions of single fluid inclusions in the Kofu granite, Japan: Implications for compositions of granite-derived fluids. *Island Arc.* **19**(1), 40-59.
- Larrea P., Widom E., Siebe C., Salinas S., Kuentz D. (2019) A re-interpretation of the petrogenesis of Paricutin volcano: Distinguishing crustal contamination from mantle heterogeneity. *Chem. Geol.* **504**, 66-82.
- Le Voyer M., Hauri E.H., Cottrell E., Kelley K.A., Salters V.J.M., Langmuir C.H., Hilton D.R., Barry P.H., Furi E. (2019) Carbon fluxes and primary magma CO₂ contents along the global mid-ocean ridge system. *Geochemistry Geophysics Geosystems.* **20**, 1387-1424.
- Lima S.M., Haase K.M., Beier C., Regelous M., Brandl P.A., Hauff F., Krumm S. (2017) Magmatic evolution and source variations at the Nifonea Ridge (New Hebrides island arc). *J. Petrol.* **58**(3), 473-479.
- Loewen M.W., Bindeman I.N. (2015) Oxygen isotope and trace element evidence for three-stage petrogenesis of the youngest episode (260-79 ka) of Yellowstone rhyolitic volcanism. *Contrib. Mineral. Petrol.* **170**(4), 1-25.
- Lucci F., Rossetti F., Becchio R., Theye T., Gerdes A., Opitz J., Baez W., Bardelli L., De Astis G., Viramonte J., Giordano G. (2018) Magmatic Mn-rich garnets in volcanic settings: Age and longevity of the magmatic plumbing system of the Miocene Ramadas volcanism (NW Argentina). *Lithos.* **322**, 238-249.
- Marshall A.S., Macdonald R., Rogers N.W., Fitton J.G., Tindle A.G., Nejbart K., Hinton R.W. (2009) Fractionation of peralkaline silicic magmas: the Greater Olkaria Volcanic Complex, Kenya Rift Valley. *J. Petrol.* **50**(2), 323-359.

- Marschall H.R., Wanless V.D., Shimizu N., Pogge von Strandmann P.A.E., Elliott T., Monteleone B.D. (2017) The boron and lithium isotopic composition of mid-ocean ridge and the mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **207**, 102-138.
- Mercer C.N., Hofstra A.H., Todorov T.I., Roberge J., Burgisser A., Adams D.T., Cosca M. (2015) Pre-eruptive conditions of the Hideaway Park topaz rhyolite: Insights into metal source and evolution of magma parental to the Henderson porphyry molybdenum deposit, Colorado. *J. Petrol.* **56**(4), 645-679.
- Muller B., Frischknecht R., Seward T.M., Heinrich C.A., Gallegos W.C. (2001) A fluid inclusion reconnaissance study of the Huanuni tin deposit (Bolivia), using LA-ICP-MS micro-analysis. *Mineral. Dep.* **36**, 680-688.
- Nekrasov S.Yu., Migdisov A.A., Williams-Jones A.E., Bychkov A.Yu. (2013) An experimental study of the solubility of gallium(III) oxide in HCl-bearing water vapour. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **119**, 137-148.
- Ngwa C.N., Hansteen T.H., Devey C.W., Zwan van der F.M., Suh C.E. (2017) Origin and evolution of primitive melts from the Debunsha Maar, Cameroon: Consequences for mantle source heterogeneity within the Cameroon Volcanic Line. *Lithos.* **288-289**, 326-337.
- Norling B., Rowe M.C., Chambefort I., Tepley III F.J., Morrow S. (2016) Volatile behavior and trace metal transport in the magmatic-geothermal system at Putauaki (Mt. Edgecumbe), New Zealand. *J. Volcan. Geotherm. Res.* **318**, 27-44.
- Park S.H., Michael P.J., Kamenov G.D., Lee S.M., Hauff F., Lee K.Y. (2018) Petrogenesis of basalts along the eastern Woodlark spreading center, equatorial western Pacific. *Lithos.* 316-317, 122-136.
- Peng P., Wang X.P., Lai Y., Wang C., Windley B. (2015) Large-scale liquid immiscibility and fractional crystallization in the 1780 Ma Taihang dyke swarm: Implications for genesis of the bimodal Xiong'er volcanic province. *Lithos.* 236-237, 106-122.
- Pokrovski G.S., Diakonov I.I., Benezeth P., Gurevich V.M., Gavrichev K.S., Gorbunov V.E., Dandurand J.-L., Schott J., Khodakovskiy I.L. (1997) Thermodynamic properties of gallium hydroxide oxide (α -GaOOH) at temperatures to 700 K. *Eur. J. Mineral.* **9**, 941-951.
- Pokrovski G.S., Schott J. (1998) Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV) hydroxide complexes from 25 to 350°C: Implications for the behavior of germanium and the Ge/Si ratio in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **62**, 1631-1642.
- Prokofiev V.Yu., Selector S.L. (2014) Fluid inclusion evidence for barbotage and its role in gold deposition at the Darasun goldfield (eastern Transbaykalia, Russia). *Central European J. Geosciences.* **6**(2), 131-138.
- Renzulli A., Serri G., Santi P., Mattioli M., Holm P.M. (2001) Origin of high-silica liquids at Stromboli volcano (Aeolian Islands, Italy) inferred from crustal xenoliths. *Bull. Volcanol.* **62**, 400-419.
- Ruth D.C.S., Cottrell E., Cortes J.A., Kelley K.A., Calder E.S. (2016) From passive degassing to violent Strombolian eruption: the case of the 2008 eruption of Llaima volcano, Chile. *J. Petrol.* **57**(9), 1833-1864.
- Schindlbeck J.C., Kutterolf S., Freundt A., Eisele S., Wang K.L., Frische M. (2018) Miocene to Holocene marine tephrostratigraphy offshore northern Central America and southern Mexico: Pulsed activity of known volcanic complexes. *Geochemistry Geophysics Geosystems.* **19**, 4143-4173.
- Schipper C.I., Le Voyer M., Moussallam Y., White J.D.L., Thordarson T., Kimura J.-I., Chang Q. (2016) Degassing and magma mixing during the eruption of Surtsey Volcano (Iceland, 1963-1967): the signatures of a dynamic and discrete rift propagation event. *Bull. Volcanol.* **78**(4), 1-19.
- Schulz, K.J., De Young, J.H.j., Seal, R.R.II., Bradley D.C. (2017) Critical mineral resources of the United States – Economic and environmental geology and prospects for future supply. *USGS Professional Paper.* 1802, 862.
- Shanks III, W.C.P., Kimball, B.E., Tolcin, A.C., Guberman, D.E. (2017). Germanium and indium. In: Schulz, K.J., DeYoung, J.H.J., Seal, R.I., C, B.D. (Eds.), *Critical mineral resources of the United States. Economic and environmental geology and prospects for future supply.* USGS Professional Paper, **1802**, 11-127.
- Seredin V.V., Finkelman R.B. (2008) Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types. *Internat. J. Coal Geol.* **76**, 4, 253-289.
- Simons, B., Andersen, J.C.O., Shail, R.K., Jenner, F.E. (2017). Fractionation of Li, Be, Ga, Nb, Ta, In, Sn, Sb, W and Bi in the peraluminous Early Permian Variscan granites of the Cornubian Batholith: Precursor processes to magmatic-hydrothermal mineralisation. *Lithos* **278-281**, 491-512.
- Smith-Schmitz S.E., Appold M.S. (2018) Prediction of ore fluid metal concentrations from solid solution concentrations in ore-stage calcite: Application to Illinois-Kentucky and Central Tennessee Mississippi Valley-type district. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **225**, 210-227.
- Sushchevskaya N.M., Shishkina T.A., Portnyagin M.V., Batanova V.G., Belyatsky B.V. (2019) Long-lasing influence of the discovery plume on tholeiitic magmatism in the South Atlantica: Data on basalts recovered by Hole 513a, DSDP Leg 71. *Geochem. Int.* **57**(2), 113-133.
- Swallow E.J., Wilson C.J.N., Myers M.L., Wallace P.J., Collins K.S., Smith E.G. (2018) Evacuation of multiple magma bodies and onset of caldera collapse in a supereruption, captured in glass and mineral compositions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **173**, 1-22.
- Tuohu R.M., Wallace P.J., Loewen M.W., Swanson D.A., Kent A.J.R. (2016) Magma transport and olivine crystallization depths in Kilauea's east rift zone inferred from experimentally rehomogenized melt inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **185**, 232-250.
- Vikent'eva O.V., Prokofiev V.Yu., Gamyaniin G.N., Goryachev N.A., Bortnikov N.S. (2018) Intrusion-related gold-bismuth deposits of North-East Russia: PTX parameters and sources of hydrothermal fluids. *Ore Geol. Rev.* **102**, 240-259.
- Wood, S.A., Samson, I.M. (2006). The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geol. Rev.* **28**, 57-102.
- Yang S., Humayun M., Salters V.J.M. (2018) Elemental systematics in MORB glasses from the Mid-Atlantic Ridge. *Geochemistry Geophysics Geosystems.* **19**, 4236-4259.
- Zaw K., Sutherland F.L., Dellapasqua F., Ryan C.G., Yui T.F., Mernagh T.P., Duncan D. (2006) Contrasts in gem corundum characteristics, eastern Australian basaltic fields: trace elements, fluid/melt inclusions and oxygen isotopes. *Mineral. Magazine.* **70** (6), 669-687.
- Zhang D.H., Audetat A. (2018) Magmatic-hydrothermal evolution of the barren Huangshan pluton, Anhui Province, China: A melt and fluid inclusion study. *Econ. Geol.* **113**(4), 803-824.