

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ЛАНГБЕЙНИТА И ВАНТГОФФИТ ИЗ ФУМАРОЛЬНЫХ
ЭКСКАЛЯЦИЙ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК (КАМЧАТКА)

© 2022 г. М. О. Булах¹, *, почетный чл. И. В. Пеков¹, Н. Н. Кошлякова¹,
д. чл. С. Н. Бритвин², М. А. Назарова³

¹Московский государственный университет, Геологический факультет,
Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

³Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
б-р Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

*e-mail: aregon27@mail.ru

Поступила в редакцию 20.05.2022 г.

После доработки 23.05.2022 г.

Принята к публикации 23.05.2022 г.

В статье дана характеристика сульфатов экскаляционного происхождения — лангбейнита $K_2Mg_2(SO_4)_3$, двух модификаций кальциолангбейнита $K_2Ca_2(SO_4)_3$ (новые данные), а также вантгоффита $Na_6Mg(SO_4)_4$ (первые минералогические данные для этого генетического типа) из активных fumarol вулкана Толбачик на Камчатке. Эти минералы ассоциируют с безводными сульфатами и арсенатами меди, минералами групп афтиталита и аллюодита, крашенинниковитом, ангидритом, санидином, кристобалитом, тридимитом, теноритом, гематитом и др. Лангбейнит и кальциолангбейнит образуют между собой ряд твердых растворов, в котором большинство составов соответствует диапазонам $(Mg_{2.0-1.6}Ca_{0.0-0.4})$ и $(Ca_{1.2-2.0}Mg_{0.8-0.0})$. Показано, что в кальциолангбейните с содержанием выше 20 мол. % $K_2Mg_2(SO_4)_3$ при медленном остывании может происходить распад на кубический кальциолангбейнит с меньшим содержанием Mg и лангбейнит. Впервые в минералах группы лангбейнита выявлены примеси меди и цинка, максимальные концентрации которых отмечаются в лангбейните с низким содержанием Ca и достигают 0.53 атома на формулу (ниже — а. ф.) для Zn (10.0 мас. % ZnO) и 0.18 а. ф. для Cu (3.3 мас. % CuO). Эти элементы замещают Mg и Ca. Обнаружены разновидности лангбейнита и кальциолангбейнита, обогащенные Na (до 0.31 а. ф. = 2.3 мас. % Na_2O). Прочие значимые примеси в этих минералах представлены Rb, Cs, Mn, Cd, Al, Fe. В fumarольном вантгоффите присутствуют примеси K, Ca, Mn, Zn, Cu, Fe (суммарно до 0.47 а. ф.). Столь значительное проявление катионного изоморфизма в минералах группы лангбейнита и вантгоффите установлено только на Толбачике и связано в первую очередь со своеобразными условиями их кристаллизации в высокотемпературных вулканических fumarолах.

Ключевые слова: лангбейнит, кальциолангбейнит, вантгоффит, fumarола, вулкан Толбачик, КР-спектр

DOI: 10.31857/S0869605522030029

Группа лангбейнита объединяет пять природных двойных сульфатов с общей формулой $A_2^+M_2^{2+}(SO_4)_3$: лангбейнит $K_2Mg_2(SO_4)_3$, манганолангбейнит $K_2Mn_2(SO_4)_3$, кальциоланг-

бейнит $K_2Ca_2(SO_4)_3$, ефремовит $(NH_4)_2Mg_2(SO_4)_3$ и ферроефремовит $(NH_4)_2Fe_2^{2+}(SO_4)_3$. Все эти минералы имеют кубическую сингонию и пространственную группу $P2_13$; только у кальциолангбейнита, как недавно было показано нами, в природе установлены две полиморфных модификации – кубический кальциолангбейнит-С (пространственная группа $P2_13$) и ромбический кальциолангбейнит-О ($P2_12_12_1$). Они обладают одинаковой топологией структуры и по этой причине рассматриваются, невзирая на заметные различия в рентгенографических характеристиках и свойствах, как структурные разновидности минерального вида кальциолангбейнита (Pekov et al., 2022).

В основе кристаллических структур всех этих минералов находится каркас из искаженных MO_6 -октаэдров двух типов и SO_4 -тетраэдров, соединенных вершинами и чередующихся между собой. В полостях каркаса размещаются крупные А-катионы, которые также занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции с координационными числами IX и X (Zemann, Zemann, 1957; Gattow, Zemann, 1958; Mereiter, 1979; Yamada et al., 1981; Speer, Salje, 1986; Pekov et al., 2012, 2022).

Среди синтетических соединений известен целый ряд сульфатов со структурой лангбейнита, в которых октаэдрически координированные катионы представлены Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , а в крупнокатионной позиции преобладают K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Pt^+ или NH_4^+ . Синтезированы также лангбейнитоподобные фазы с тетраэдрическими анионными комплексами $(CrO_4)^{2-}$, $(SeO_4)^{2-}$, $(MoO_4)^{2-}$, $(PO_4)^{3-}$ и $(AsO_4)^{3-}$; в последних двух случаях электронейтральность обеспечивается нахождением в октаэдрической позиции трех- или четырехвалентных катионов – Sc^{3+} , Cr^{3+} , REE^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} (Abrahams, Bernstain, 1977; Hikita et al., 1980; Yamada et al., 1981; Latush et al., 1983; Devarajan, Salje, 1984; Speer, Salje, 1986; Vlokh et al., 2004; Zapeka et al., 2013; Lander et al., 2017; Мартынов и др., 2017).

Лангбейнит впервые был описан в 1891 г. в образцах из соляного рудника Вильгелмсхалль (Гарц, Германия). Название минерал получил в честь Адальберта Лангбейна, директора химической фабрики города Штассфурта в Германии (Zuckschwerdt, 1891). Лангбейнит сравнительно широко распространен в морских эвапоритовых отложениях, содержащих залежи калийных солей. В некоторых месторождениях (Стебникское и Калуш-Голыньское на Украине, Карлсбад в штате Нью-Мексико в США) он слагает скопления промышленного масштаба и служит важным компонентом калийных руд. В эвапоритах лангбейнит встречается в ассоциации с галитом, сильвинном, эпсомитом, полигалитом, кизеритом, иногда с карналлитом и афтталитом, образуя сплошные массы, зерна, нитевидные агрегаты, иногда кристаллы тетраэдрического габитуса (Коробцова, 1955; Stewart, 1963; Ходькова, 1968; Иванов, Воронова, 1972; Вишняков и др., 2016). Известен и лангбейнит эксгальционного происхождения. Так, в литературе есть данные о его находках в fumarолах вулканов Центрально-Американской дуги – Исалько в Сальвадоре, Пакайя и Сантьягито в Гватемале, Момотомбо и Сьерро-Негро в Никарагуа. Там этот минерал отмечен вместе с афтталитом и гексагональным сульфатом Na (метатенардитом) в fumarольных камерах с температурой 400–900 °С, а также в ассоциациях с ангидритом, тенардитом, афтталитом, халькокианитом и англезитом в более низкотемпературных (100–200 °С) зонах fumarол (Stoiber, Rose, 1974). На исландских вулканах Элдфелль и Фиммвердьюхаулс лангбейнит встречается в fumarолах с температурой 80–230 °С в виде белых корок, покрывающих вулканический шлак (Balić-Žunić et al., 2016). В fumarольных эксгальциях вулкана Толбачик на Камчатке этот сульфат впервые отмечен в начале 1990-х гг. (Вергасова, Филатов, 1993), но до настоящего времени не описывался. Известны находки лангбейнита и в газовых возгонах техногенных аналогов вулканических fumarол – в горелых отвалах угледобывающих предприятий Челябинского угольного бассейна на

Южном Урале (Чесноков, Щербакова, 1991) и на горящих угольных шахтах Авиньона во Франции (Masalehdani et al., 2009).

Mn-доминантный аналог лангбейнита — манганолангбейнит — найден в 1922 г. в фумарольных эксгалляциях вулкана Везувий в Италии в ассоциации с тенардитом, галитом и афтиталитом (Zambonini, Carobbi, 1924; Bellanca, 1947). О других его находках не сообщалось.

Кубический кальциолангбейнит впервые обнаружен в эксгалляциях фумаролы Ядовитой на вулкане Толбачик (Pekov et al., 2012). Немногим позднее в соседней фумароле Арсенатной выявлена ромбическая модификация этого сульфата. Почти одновременно с этим она была установлена в пирометаморфических породах комплекса Хатрурим на территории Израиля и Палестины, где встречается совместно с афтиталитом, тенардитом, ларнитом, фторэллестадитом, геленитом, тернеситом (Galuskina et al., 2014; Galuskin et al., 2016; Pekov et al., 2022); кубическая модификация кальциолангбейнита в Хатрурине не встречена.

Первый аммониевый представитель группы — ефремовит — открыт в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна на Южном Урале в 1985 г. Он найден в техногенных псевдофумаролах в ассоциации с самородной серой, кладноитом и масканьитом (Щербакова, Баженова, 1989). Известны его находки и в других подобных объектах — в псевдофумаролах горящих угольных разработок в Чехии (Sejkora, Kotrlý, 2001), Венгрии (Szakáll, Kristály, 2008), Силезии (Польша) (Parafiniuk, Kruszewski, 2009), Хоккайдо (Япония) (Shimobayashi et al., 2011). В природных условиях ефремовит достоверно зафиксирован только в эксгалляциях фумаролы Бокка Гранде на Флегрейских полях (Италия), где он находится совместно с хайзингитом-(Al) и буссенготитом (Russo et al., 2017). Там же, в ассоциации с опалом, годовиковитом, адраноситом, хайзингитом-(Al) и масканьитом, недавно описан его железистый аналог — ферроефремовит (Kasatkin et al., 2021).

Из опубликованных химических анализов минералов группы лангбейнита большая часть относится к собственно лангбейниту и кальциолангбейниту из фумарольных эксгалляций Толбачика (Pekov et al., 2012, 2022). В последней работе нами кратко охарактеризован ряд твердых растворов между толбачинскими лангбейнитом и кальциолангбейнитом. Установлено, что Са-доминантные члены ряда, содержащие более 0.1 атома на формулу (далее — а. ф.) Mg, относятся к кубической модификации, тогда как образцы состава $K_2(Ca_{2.0-1.9}Mg_{0.0-0.1})(SO_4)_3$ имеют ромбическую структуру. О присутствии других химических компонентов (примесей) в этих сульфатах в работах (Pekov et al., 2012, 2022), по сути, лишь упомянуто.

Сведения об изоморфизме в минералах группы лангбейнита из других объектов весьма скудны. Имеющиеся в литературе химические анализы лангбейнита из эвапоритовых отложений немногочисленны (Zuckschwerdt, 1891; Коробцова, 1955; Anthony et al., 2003) и характеризуют этот сульфат как достаточно чистое в химическом отношении соединение, что подтверждают и наши данные (электронно-зондовый анализ лангбейнита из месторождения Стебник приведен в табл. 1). М.С. Коробцовой (1955) в лангбейните из соляных месторождений Прикарпатья отмечены только небольшие примеси железа (0.40 мас. % Fe_2O_3) и марганца (около 0.03 мас. % MnO). Для лангбейнита из вулканических фумарол и их техногенных аналогов особенности химического состава не описаны (за исключением уже упомянутых данных о толбачинских образцах), как и для манганолангбейнита. В кальциолангбейните-О из пирометаморфических пород комплекса Хатрурим содержание примесей оказалось ниже порога обнаружения электронно-зондовым методом (Pekov et al., 2022). Относительно примесей в аммониевых членах группы известно следующее: эмпирическая формула ефремовита из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна имеет вид $[(NH_4)_{2.00}K_{0.06}Na_{0.02}]_{\Sigma 2.08}(Mg_{1.79}Fe_{0.06}^{2+}Ca_{0.04}Mn_{0.02})_{\Sigma 1.91}S_{3.01}O_{12}$ (Щербакова, Баженова, 1989), а состав ферроефремовита из эксгалляций Флегрейских

Таблица 1. Химический состав лангбейнита из эвапоритовых отложений месторождения калийных солей Стебник (Украина) (1) и из фумарольных эксгалиций вулкана Толбачик (Камчатка) (2–14)
Table 1. Chemical composition of langbeinite from the Stebnik potassium salt deposit (Ukraine) (1) and fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia) (2–14)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	мас. %													
Na ₂ O		0.47	2.27	1.08	0.64	0.46	2.07	2.00	0.28	0.59		0.34	0.90	0.32
K ₂ O	23.05	22.49	20.09	20.97	21.31	20.34	17.58	17.44	21.80	21.53	21.58	21.66	21.00	20.71
Rb ₂ O		0.25		0.56	0.25	0.81	1.38	0.96	0.40	0.61	0.25	0.29	0.23	0.16
MgO	19.09	18.50	17.54	17.10	16.90	13.94	13.18	13.02	16.34	16.49	15.12	15.94	15.99	14.87
CaO		0.20	0.13	0.18	0.45	0.48	0.22	0.30	1.90	2.66	3.40	3.44	4.13	5.25
MnO				0.20	0.41	0.42	0.48	0.49	0.51		0.18	0.41	0.19	0.37
CuO				0.40	1.94	3.31	1.22	1.52			1.04	0.79		0.64
ZnO			1.31	2.16	0.61	5.93	8.42	9.99	0.47	0.85	1.23	0.40		0.41
Al ₂ O ₃							0.10		0.09					
Fe ₂ O ₃					0.40				1.80					0.27
SO ₃	58.35	57.49	57.59	57.41	57.03	55.16	54.65	55.16	56.43	57.07	57.12	56.72	58.55	57.74
Сумма	100.49	99.40	98.92	100.06	99.94	100.85	99.30	100.88	100.02	99.80	99.92	99.99	100.99	100.74
Формульные коэффициенты в расчете на 12 атомов O														
K	2.02	2.00	1.79	1.87	1.91	1.87	1.64	1.61	1.97	1.93	1.94	1.94	1.84	1.84
Na			0.22	0.08	0.05	0.06	0.29	0.28	0.02	0.05		0.04	0.07	0.04
Rb		0.01		0.03	0.01	0.04	0.06	0.04	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
Ca						0.04	0.02	0.02				0.02		0.01
ΣA	2.02	2.01	2.01	1.98	1.97	2.01	2.01	1.95	2.01	2.01	1.95	2.01	1.92	1.90
Na		0.06	0.09	0.07	0.04				0.02	0.03		0.01	0.05	
Mg	1.96	1.92	1.83	1.78	1.77	1.50	1.44	1.40	1.73	1.73	1.59	1.67	1.64	1.54
Ca		0.01	0.01	0.01	0.03				0.14	0.20	0.26	0.24	0.30	0.38
Mn				0.01	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03		0.01	0.02	0.01	0.02
Cu				0.02	0.10	0.18	0.07	0.08			0.06	0.04		0.03
Zn			0.07	0.11	0.03	0.32	0.45	0.53	0.02	0.04	0.06	0.02		0.02
Al							0.01		0.01					
Fe					0.01				0.05					0.01
ΣM	1.96	1.99	2.00	2.00	2.00	2.03	2.00	2.04	2.00	2.00	1.98	2.00	2.00	2.00
ΣMe	3.98	4.00	4.01	3.98	3.97	4.04	4.01	3.99	4.01	4.01	3.93	4.01	3.92	3.90
S ⁶⁺	3.01	3.01	3.02	3.01	3.01	2.99	3.00	2.99	3.00	3.01	3.02	2.99	3.02	3.01

Примечание. ΣM = Mg + Ca + ^MNa + Mn + Cu + Zn + Al + Fe. ΣA = K + ^ANa + Rb + ^ACa; ΣMe – сумма всех металлов. Пустая клетка обозначает содержание компонента ниже предела обнаружения. Ан. 2, 4, 6–8, 10, 11, 13 – фумарола Арсенатная, ан. 5, 9, 12, 14 – фумарола Ядовитая, ан. 3 – фумарола Главная Теноритовая.

полей соответствует формуле [(NH₄)_{1.85}K_{0.12}Na_{0.01}]_{Σ1.98}(Fe_{1.11}²⁺Mg_{0.87}Mn_{0.06})_{Σ2.04}S_{2.99}O₁₂ (Kasatkin et al., 2021).

В фумарольных эксгалициях Толбачика известен еще один магниально-щелочной сульфат – вантгоффит Na₆Mg(SO₄)₄. Этот минерал был открыт, как и лангбейнит, в соляном руднике Вильгелмсхалль в Гарце (Германия) в 1902 г. и получил название в честь известного голландского химика Я.Х. Вант-Гоффа (Kubierschky, 1902).

Вантгоффит имеет моноклинную сингонию и пространственную группу $P2_1/c$. Кристаллическая структура $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$ была впервые определена в 1964 г. на синтетическом образце (Fischer, Hellner, 1964), а позднее уточнена на природном вантгоффите (Balić-Žunić et al., 2020). Атомы Mg центрируют слабо искаженные кислородные октаэдры, тогда как атомы Na находятся в трех неэквивалентных позициях: в искаженных октаэдрах и в семивершинниках двух типов, которые близки по конфигурации к пятиугольной дипирамиде. Сульфатные тетраэдры и катионные полиэдры образуют два типа слоев. В слоях первого типа октаэдры $[\text{MgO}_6]$ чередуются с сульфатными тетраэдрами, образуя цепочки, пространство между которыми внутри слоя занимают полиэдры $[\text{Na}(1)\text{O}_7]$, соединенные попарно общими ребрами. Слои второго типа составляют цепочки из полиэдров $[\text{Na}(2)\text{O}_7]$, которые общими ребрами связаны с октаэдрами $[\text{Na}(3)\text{O}_6]$ и с другой частью сульфатных тетраэдров (Fischer, Hellner, 1964; Balić-Žunić et al., 2020).

Вантгоффит встречается в морских эвапоритовых отложениях, где ассоциирует в основном с галитом, сильвинитом, карналлитом, лангбейнитом, бледитом, левеитом (Иванов, Воронова, 1972; Anthony et al., 2003; Babel, Schreiber, 2014). Отмечен этот сульфат и в fumarольных эксгалациях — на вулканах Элдфелль и Фиммвердьюхаулс в Исландии, где находится в ассоциации с глауберитом, тенардитом и левеитом (Mitolo et al., 2008; Balić-Žunić et al., 2016), и на Толбачике (Pekov et al., 2015; Shchipalkina et al., 2021), однако описаний эксгалационного вантгоффита не приводилось.

В вантгоффите из эвапоритовых отложений не зафиксировано изоморфных примесей в сколь-нибудь значимых количествах (Kubierschky, 1902; Нгуен и др., 1973; Anthony et al., 2003). В единственном опубликованном анализе эксгалационного вантгоффита из fumarолы Арсенатной на Толбачике (Shchipalkina et al., 2021) установлены CuO в количестве 4.4 мас. %, ZnO — 2.0 мас. %, а также MnO и CaO — по 0.2 мас. %.

Нами детально изучено свыше сотни образцов минералов группы лангбейнита и вантгоффита из активных fumarол вулкана Толбачик. Ранее было опубликовано только небольшое количество полученных данных, в основном относящихся к химическому составу и кристаллохимии кальциолангбейнита (Pekov et al., 2012, 2022), а в настоящей работе систематически охарактеризованы условия нахождения и морфологическое разнообразие этих сульфатов, специфика их химического состава с акцентом на распределение примесных катионов, приведены результаты рентгенографических и КР-спектроскопических исследований. Также в данной статье впервые дана минералогическая характеристика эксгалационного вантгоффита.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ И МОРФОЛОГИЯ

Толбачик, входящий в Ключевскую группу вулканов в северной части Восточного вулканического пояса Камчатки, представляет собой вулканический массив, включающий потухший андезитовый вулкан Острый Толбачик, действующий базальтовый вулкан Плоский Толбачик и Толбачинскую региональную зону ареального вулканизма площадью 875 км², южная часть которой именуется Толбачинским долом. Наиболее интересные в минералогическом отношении действующие fumarолы расположены в привершинной части Второго шлакового конуса Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. (СП БТТИ). Этот конус, расположенный в 18 км к югу от Плоского Толбачика и имеющий высоту около 300 м, представляет собой моногенный вулкан, возникший в 1975 г. (Большое..., 1984). На нем до сих пор проявлена fumarольная деятельность: на поверхности здесь наблюдаются многочисленные выходы газов, температура которых, по данным наших измерений 2012–2021 гг., достигает 500 °С.

Фумаролы Второго конуса СП БТТИ относятся к окислительному типу. Благодаря высокой проницаемости шлаковых построек вулканический газ в них еще до начала эксгаляционного минералообразования смешивается с кислородом воздуха, поэтому формирующаяся в фумаролах минерализация представлена в основном разнообразными кислородными соединениями, в меньшей степени – фторидами и хлоридами. В фумаролах Толбачика к настоящему времени достоверно установлено около трех с половиной сотен минеральных видов, свыше трети из которых – новые и в большинстве своем неизвестные в других геологических формациях минералы. Представители более распространенных минеральных видов, встречающихся и в иных обстановках, здесь нередко характеризуются необычными наборами примесей и своеобразными схемами изоморфных замещений. Основным геохимическим фактором, определившим минеральное разнообразие и минералогическую уникальность фумарольных систем Толбачика, стало обогащение эксгаляций халькофильными элементами – Cu, Zn, Pb, Sn, As, Se, Tl и др., что позволило сформироваться рудной минерализации, нетипичной для фумарол подавляющего большинства других вулканов (Вергасова, Филатов, 1993; Пеков и др., 2020).

Сульфаты группы лангбейнита, представленные членами ряда лангбейнит-кальциолангбейнит, и вантгоффит установлены в инкрустациях нескольких активных фумарол Второго конуса СП БТТИ. Основное их количество сосредоточено в трех фумаролах – Арсенатной, Ядовитой и Главной Теноритовой.

В фумароле Арсенатной встречаются как лангбейнит, так и обе полиморфных модификации кальциолангбейнита. Подробные сведения о зональном распределении эксгаляционных минеральных ассоциаций в разрезе этой фумаролы приведены в работах (Пеков et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2020). Лангбейнит-кальциолангбейнитовая минерализация развита в средней (по разрезу) части фумаролы, в т.н. сульфатной и полиминеральной зонах, где измеренная нами температура в разных участках колеблется в интервале 180–400 °С. В наиболее высокотемпературных из этих камер, в инкрустациях, состоящих в основном из арсенатов (главным образом это йохиллерит, кальцийохиллерит, бадаловит, никенихит, тилазит и свабит), ангидрита, сульфатов группы афтиталита, обогащенного As санидина, фторфлогопита, гематита, иногда кристобалита или тридимита, встречается преимущественно кальциолангбейнит, в т.ч. ромбический, обычно в небольшом количестве. Выше, в ассоциациях, где, помимо названных минералов, широкое развитие имеют разнообразные чисто медные арсенаты (ламмерит, ламмерит-β, козыревскит, эриклаксаманит, поповит), урусовит и брадачекит, а также тенорит, одними из ведущих минералов в инкрустациях являются кальциолангбейнит-С и особенно лангбейнит. Еще выше по разрезу, в полостях с различными медными сульфатами и оксосульфатами (федотовитом, пийпитом, вульфитом и т.п.), кальциолангбейнит имеет заметно меньшее распространение, тогда как лангбейнит здесь весьма обилен. Вантгоффит в фумароле Арсенатной встречается в тех же зонах, что и лангбейнит, в ассоциации с ним, а также с крашенинниковитом, эвхлорином, федотовитом, пийпитом, вульфитом, англезитом, теноритом, гематитом, фазами кремнезема, санидином, селлаитом, иногда с сильвином, галитом и фторфлогопитом.

В инкрустациях фумаролы Ядовитой, наиболее подробное описание которой приводится в работе (Вергасова, Филатов, 2016), лангбейнит и кальциолангбейнит-С тесно ассоциируют с санидином, федотовитом, эвхлорином, пийпитом, паравульфитом, хлоротионитом, пальмиеритом, саранчинаитом, ламмеритом, лионситом, псевдобрुकитом, теноритом и гематитом. Кальциолангбейнит-О здесь не выявлен. Вантгоффит отмечен совместно с лангбейнитом, эвхлорином, вульфитом, хлоротионитом и теноритом.

В Главной Теноритовой фумароле лангбейнит и вантгоффит наблюдаются в тесных сростаниях друг с другом, а также с кононовитом, саранчинаитом, англезитом, силь-

вином, галитом и теноритом. Кальциолангбейнит в инкрустациях этой fumarолы не установлен.

Кристаллы лангбейнита и кальциолангбейнита-С из fumarольных эксгалаций имеют, как правило, тетраэдрический или, будучи образованы равномерно развитыми гранями тетраэдров {111} и {1-11}, псевдооктаэдрический габитус. Иногда на них присутствуют слабо проявленные грани куба {100} и/или ромбододекаэдра {110}.

Для лангбейнита типичны хорошо оформленные бесцветные водяно-прозрачные кристаллы, размером не превышающие 0.7 мм (обычно <0.2 мм), которые нарастают на выделения кальциолангбейнита-С либо образуют мелкие (площадью до 1–2 см²) щеточки на измененном базальтовом шлаке (рис. 1, а, рис. 2, а, б). Нередко наблюдаются в разной степени расщепленные индивиды – от блочных кристаллов с мозаичными гранями до сферокристаллов (рис. 2, в, г). Иногда лангбейнит слагает яснокристаллические или стекловатые корочки толщиной до 1–2 мм. В fumarольных камерах с медными сульфатами встречены лангбейнитовые “пузыри”, представляющие собой полые образования сферической или неправильной формы с хрупкими стенками из пористого тонкокristаллического агрегата лангбейнита. Они достигают 6 см в поперечном сечении. В Главной Теноритовой fumarоле лангбейнит иногда наблюдается в виде кремово-коричневатых “почек”, состоящих из сильно расщепленных кристаллов (?) таблитчатого облика (рис. 3), что нехарактерно для этого сульфата в других fumarолах. Мы считаем, что это псевдоморфозы лангбейнита по вантгоффиту.

Кальциолангбейнит-С наблюдается в fumarольных инкрустациях в виде бесцветных, снежно-белых, светло-серых, бледно- или густо-розовых, желтых, рыжеватых и нежно-коричневых кристаллов или же зерен неправильной формы величиной до 2 мм. Они образуют гроздевидные агрегаты и щетки площадью до нескольких десятков квадратных сантиметров, покрывающие измененный базальтовый шлак или выделения более ранних эксгалационных минералов (рис. 1, б, в). Для кристаллов кальциолангбейнита-С характерны “потертые”, скругленные ребра, а также кавернозная или мозаичная поверхность граней (рис. 2, д); хорошо ограненные индивиды весьма редки. Встречаются искаженные (уплощенные и удлинённые), а также скелетные (реберные и вершинные) кристаллы (рис. 1, г). Часто этот сульфат образует массивные корки толщиной до 2 мм (рис. 2, а, б), а также тонкокristаллические “нашлепки” толщиной в несколько микрон на поверхности других минералов.

Кальциолангбейнит-О в виде кристаллов не встречен (Rekov et al., 2022). Для него типичны массивные бесцветные, сероватые или желтоватые корочки толщиной до 0.5 мм (рис. 2, е, рис. 4, г).

В Арсенатной и Ядовитой fumarолах распространены совместные агрегаты лангбейнита и кальциолангбейнита-С, состоящие из индивидов нескольких зарождений. Кальциолангбейнит-С нередко обрастает более ранние выделения лангбейнита (рис. 4, а, в), являясь одновременно подложкой для его кристаллов поздних зарождений (рис. 2, д). Зональные кристаллы, в которых бы прослеживалась закономерная последовательная смена Са-доминантного члена ряда Mg-доминантным или наоборот, для этих сульфатов не характерны, но в отдельных кристаллах лангбейнита иногда достаточно отчетливо проявлены зоны различного состава.

Иногда в индивидах кальциолангбейнита наблюдаются структуры распада, представляющие собой очень мелкие – величиной в несколько микрон – субиндивиды лангбейнита в матрице кальциолангбейнита-С (идентификация этих фаз проводилась методом КР-спектроскопии – см. ниже) (рис. 4, а, б).

Вантгоффит в fumarольных инкрустациях наблюдается чаще всего в виде корочек, состоящих из мелких (до 0.3 мм), обычно расщепленных, кристаллов пластинчатого или таблитчатого облика, собранных в “почки” размером 0.5–1 мм (рис. 5, а, б, г). Встречаются его несколько искаженные, иногда седловидно изогнутые псевдоромбодрические кристаллы (рис. 5, в), величина которых не превышает 0.2 мм. Выделения

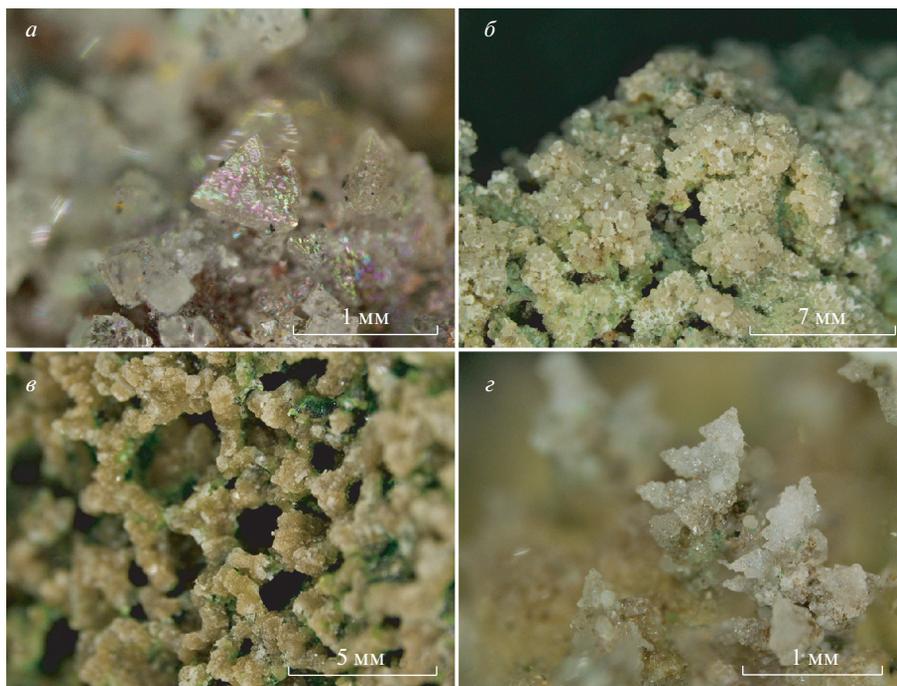


Рис. 1. Минералы группы лангбейнита в fumarольных инкрустациях вулкана Толбачик: (а) тетраэдрические кристаллы лангбейнита, нарастающие на измененный шлак; (б) щетка кристаллов кальциолангбейнита-С с вростками голубовато-зеленого аларсита и желто-зеленого козыревскита; (в) щетка кристаллов кальциолангбейнита-С с вростками зеленого пийпита; (з) скелетные вершинные кристаллы кальциолангбейнита-С, каждая “ветвь” которых обрастает скелетными реберными кристаллами лангбейнита.

Fig. 1. Langbeinite-group minerals in fumarolic incrustations of the Tolbachik volcano: (a) tetrahedral crystals of langbeinite growing on altered basalt scoria; (б) brush of calciolangbeinite-C crystals with ingrowths of bluish-green alarsite and yellow-green kozyrevskite; (в) brush of calciolangbeinite-C crystals with ingrowths of green piypite; (з) skeletal crystals of calciolangbeinite-C (vertex-developed form) each “branch” of which is overgrown with skeletal crystals of langbeinite (edge-developed form).

этого сульфата бесцветные либо окрашены в молочно-белый, коричневато-желтый или светло-кофейный цвета.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Данные по химическому составу сульфатов получены в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии МГУ с помощью сканирующих электронных микроскопов JEOL JSM-6480LV и Superprobe JXA-8230, оснащенных энергодисперсионными спектрометрами. Анализы выполнены при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 7 нА. Использовались следующие стандарты: К – микроклин, Na – альбит, Rb – $Rb_2Nb_4O_{11}$, Cs – $Cs_2Nb_4O_{11}$, Mg – диопсид, Ca – $CaSiO_3$, Fe – FeS_2 , Mn – $MnTiO_3$, Cu – Cu, Zn – ганит, Cd – CdS, Al – жадеит, S – $SrSO_4$. Содержания прочих элементов с атомными номерами >8 , а также N оказались ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом.

Эмпирические формулы минералов группы лангбейнита приведены в расчете на 12 атомов кислорода, вантгоффита – на 16 атомов кислорода.

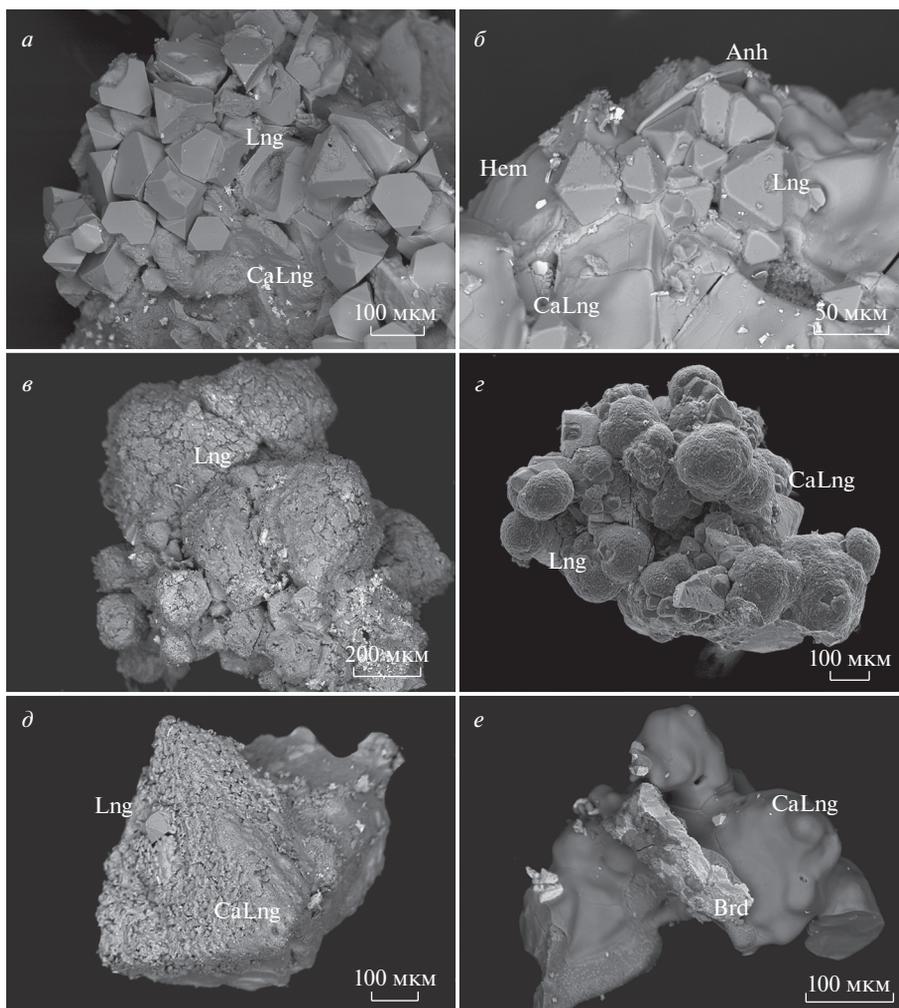


Рис. 2. Морфология минералов группы лангбейнита из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик: (а) тетраэдрические кристаллы лангбейнита (Lng), нарастающие на массивную корку кальциолангбейнита-С (CaLng); (б) псевдооктаэдрические кристаллы лангбейнита на массивной корке кальциолангбейнита-С с ангидритом (Anh) и гематитом (Hem); (в) сrostок расщепленных кристаллов лангбейнита; (г) агрегат сферолитов лангбейнита на корке кальциолангбейнита-С; (д) тетраэдрический кристалл кальциолангбейнита-С с мозаичной поверхностью граней и нарастающим на него псевдооктаэдрическим кристаллом лангбейнита; (е) массивная корка кальциолангбейнита-О с вrostками брадачекита (Brd) и гематита. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Fig. 2. Morphology of langbeinite-group minerals from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano: (a) tetrahedral crystals of langbeinite (Lng) overgrowing a massive crust of calciolangbeinite-C (CaLng); (b) pseudo-octahedral crystals of langbeinite on massive crust of calciolangbeinite-C with anhydrite (Anh) and hematite (Hem); (c) cluster of split langbeinite crystals; (g) aggregate of spherulites of langbeinite on calciolangbeinite-C; (d) tetrahedral calciolangbeinite-C crystal with mosaic face surface overgrowing by pseudo-octahedral langbeinite crystal; (e) massive crust of calciolangbeinite-O with bradaczekite (Brd) and hematite. SEM (BSE) images.

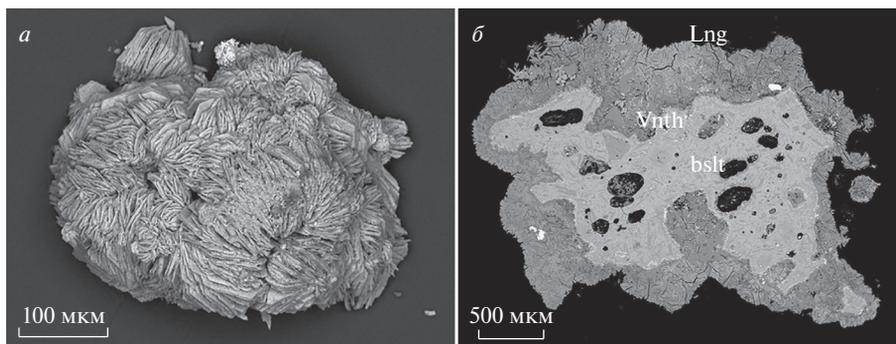


Рис. 3. Псевдоморфозы лангбейнита по вантгоффиту: (а) “почка”, состоящая из расщепленных табличатых кристаллов вантгоффита, замещенных лангбейнитом; (б) полированный срез аналогичной “почки”: в агрегате лангбейнита (Lng) – реликты вантгоффита (Vnth), в центральной части сохраняется неизменный базальт (bslt). РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Fig. 3. Pseudomorphs of langbeinite after vanthoffite: (a) “kidney” consisting of split tabular vanthoffite crystals replaced by langbeinite; (b) polished section of a similar kidney: relics of vanthoffite (Vnth) in the langbeinite aggregate (Lng) with unaltered basalt (bslt) in the core of “kidney”. SEM (BSE) images.

При расчете эмпирических формул лангбейнита и кальциолангбейнита принималось, что двухвалентные катионы, Al и Fe (в соответствии с сильно окислительным характером среды минералообразования примесное железо рассчитано как Fe^{3+}) занимают октаэдрическую позицию *M*, а Na предпочтительно входит в позицию *A*. При этом: (1) в случае превышения суммы M^{2+} над 2.00 а. ф. избыток Ca, в силу наибольшего среди двухвалентных катионов радиуса Ca^{2+} , помещался в позицию *A*; (2) при недостатке двухвалентных катионов *M*-позиция дополнялась Na до 2.00 а. ф.

Представительные выборки анализов лангбейнита и кальциолангбейнита представлены в табл. 1 и 2 соответственно.

Как было показано нами ранее, для лангбейнита и кальциолангбейнита из фумарольных эксгальций Толбачика характерны широкие вариации отношения Ca : Mg в октаэдрических позициях. Доля Ca в позиции *A*, как правило, невелика: редко превышает 0.05 а. ф., и лишь в отдельных случаях достигает 0.2 и даже 0.4 а. ф. (Pekov et al., 2022). Количество Ca в октаэдрической позиции в лангбейните варьирует главным образом в пределах 0.00–0.4 а. ф. (рис. 6). В Ca-доминантной части ряда выявлена серия составов от практически чистого $K_2Ca_2(SO_4)_3$ (кальциолангбейнит-*O*), в котором концентрация магния находится ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом, до промежуточного члена ряда с 50 мол. % $K_2Mg_2(SO_4)_3$, однако большинство анализов лежит в области $(Ca_{1.2-2.0}Mg_{0.8-0.0})$ (рис. 6).

Около десятка анализов кальциолангбейнита с содержанием выше 20 мол. % $K_2Mg_2(SO_4)_3$ получены с помощью расфокусированного до площадки 5×5 мкм зонда на образцах со структурами распада.

Помимо Ca в лангбейните и Mg в кальциолангбейните, в этих минералах зафиксирован ряд других элементов-примесей.

В первую очередь, это халькофильные элементы – медь и цинк. Самые высокие их концентрации – 0.53 а. ф. Zn (9.9 мас. % ZnO) и 0.18 а. ф. Cu (3.3 мас. % CuO) – отмечаются в почти бескальциевом лангбейните (рис. 6, 7) из ассоциации с медными сульфатами. В наиболее обогащенном этими элементами образце содержание минала $K_2(Zn,Cu)_2(SO_4)_3$ достигает 30 мол. %. Для обеих полиморфных модификаций каль-

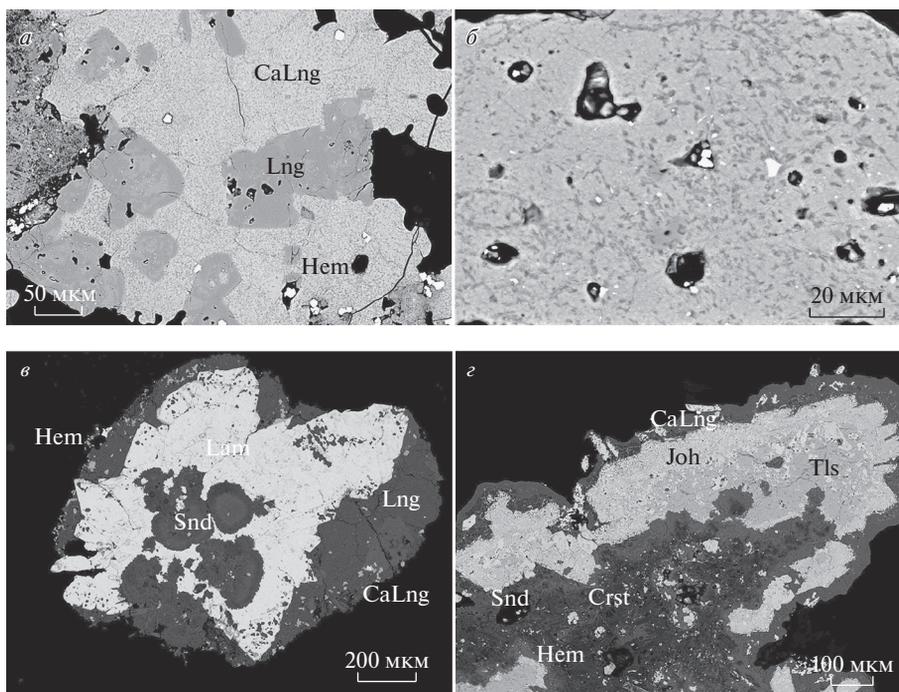


Рис. 4. Минералы группы лангбейнита из fumarольных эксгаляций вулкана Толбачик: (а) кристаллы лангбейнита (Lng), обросшие кальциолангбейнитом (CaLng) со структурами распада; (б) кальциолангбейнит со структурами распада; (е) корка из кальциолангбейнита-С и лангбейнита с вростками гематита (Hem), покрывающая сросток кристаллов ламмерита (Lam) с включениями сферолитов санидина (Snd); (z) корочка кальциолангбейнита-О на йохиллерите (Joh) и тилазите (Tls), которые нарастают на агрегат санидина и кристобалита (Crst), замещающего основную массу базальта. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Fig. 4. Langbeinite-group minerals from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano: (a) langbeinite (Lng) crystals overgrown by calciolangbeinite (CaLng) with breakdown structures; (b) calciolangbeinite with breakdown structures; (e) crust of calciolangbeinite-C and langbeinite with hematite inclusions (Hem) covering aggregate of lammerite crystals (Lam) with inclusions of sanidine spherulites (Snd); (r) calciolangbeinite-O crust on johillerite (Joh) and tilasite (Tls), which overgrow aggregate of sanidine and cristobalite (Crst). Polished sections. SEM (BSE) images.

циолангбейнита эти примеси менее характерны. Максимальная общая концентрация Zn и Cu, зафиксированная в кальциолангбейните-С, составляет 0.25 а. ф. (2.8 мас. % CuO и 1.5 мас. % ZnO), но в большинстве изученных образцов она не превышает 0.1 а. ф. или вовсе оказывается ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом.

В одном из образцов кальциолангбейнита-С отмечен кадмий в количестве 0.02 а. ф. Cd (0.7 мас. % CdO).

Обычно присутствует небольшое количество марганца (до 0.05 а. ф. Mn = 1.0 мас. % MnO), реже отмечаются железо (до 0.05 а. ф. Fe^{3+} = 1.8 мас. % Fe_2O_3) и алюминий (не более 0.01 а. ф. Al = 0.1 мас. % Al_2O_3).

Одновалентные катионы, помимо видообразующего калия, в минералах группы лангбейнита представлены натрием (до 0.31 а. ф. Na = 2.3 мас. % Na_2O) и рубидием (до 0.06 а. ф. Rb = 1.3 мас. % Rb_2O). В обогащенном кадмием кальциолангбейните-С за-

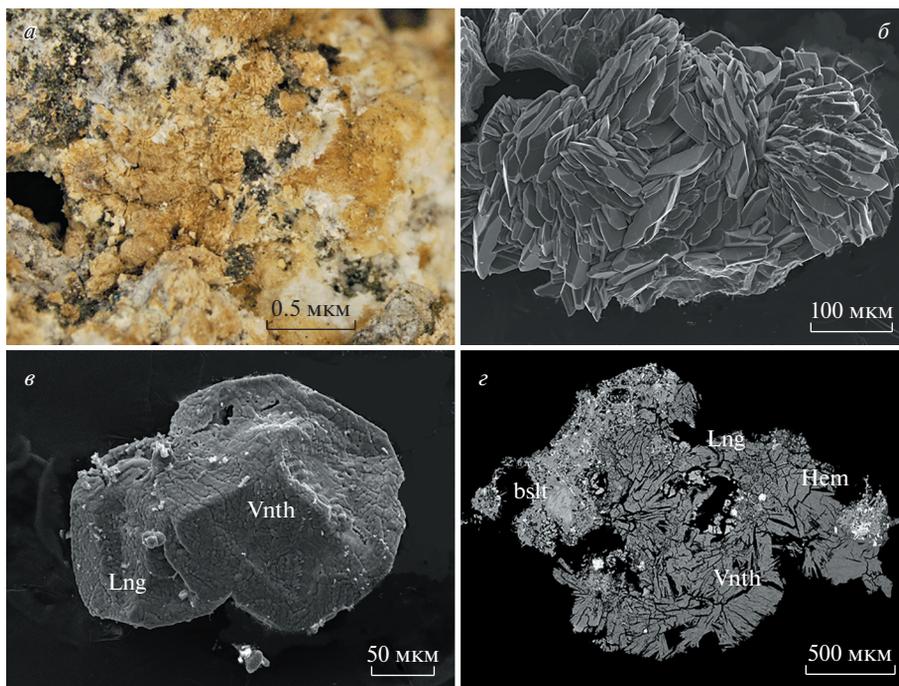


Рис. 5. Вантгоффит из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик: (а) светло-коричневая корочка из таблитчатых кристаллов вантгоффита, нарастающая на агрегат белого лангбейнита на измененном шлаке; (б) сросток таблитчатых кристаллов вантгоффита; (в) сросток псевдоромбоэдрических искаженных кристаллов вантгоффита (Vnth), на поверхность которых нарастают мельчайшие сферолиты лангбейнита (Lng); (г) агрегат кристаллов вантгоффита на измененном базальте (bslt) с мелкими наростами лангбейнита и гематита (Hem) (полированный срез). б–г – РЭМ-изображения: б – во вторичных электронах; в, г – в отраженных электронах.

Fig. 5. Vanthoffite from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano: (a) light brown crust of tabular vanthoffite crystals overgrowing aggregate of white langbeinite on basalt scoria; (b) cluster of tabular vanthoffite crystals; (c) cluster of pseudo-rhombohedral distorted vanthoffite crystals (Vnth) with small spherulites of langbeinite (Lng); (d) aggregate of vanthoffite crystals on altered basalt scoria (bslt) with overgrowing langbeinite and hematite (Hem) (polished section). б–г – REM images (б – SE; в, г – BSE).

фиксирован также цезий в количестве 0.01 а. ф. Cs = 0.4 мас. % Cs₂O. Отметим, что при электронно-зондовом анализе образцов лангбейнита с высокой концентрацией Zn в результате наложения аналитических линий Kα Na и Lα Zn количество Na оказывалось завышенным, поэтому в полученных анализах оно впоследствии было скорректировано исходя из того, что на 10 мас. % ZnO приходится около 1 мас. % “фиктивного” Na₂O.

Для вантгоффита из эксгаляций Толбачика характерны примеси Zn, Cu, Mn, Fe, Ca, K (табл. 3). Их наибольшие отмеченные концентрации таковы: Zn – 0.14 а. ф. = 2.0 мас. % ZnO, Cu – 0.12 а. ф. = 1.7 мас. % CuO, Mn – 0.09 а. ф. = 1.2 мас. % MnO, Fe – 0.02 а. ф. = 0.5 мас. % Fe₂O₃, Ca – 0.04 а. ф. = 0.4 мас. % CaO, K – 0.06 а. ф. = 0.6 мас. % K₂O. Некоторый наблюдаемый в анализах нашего вантгоффита дефицит натрия относительно идеального содержания крупных катионов Na + K + Ca = 6 а. ф. (табл. 3) опре-

Таблица 2. Химический состав кальциолангбейнита-О (1–2) и кальциолангбейнита-С (3–12) из фумарол вулкана Толбачик
Table 2. Chemical composition of calciolangbeinite-С and calciolangbeinite-О from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	мас. %											
Na ₂ O	0.35	0.36	1.06		0.71	0.53	0.21	0.20	0.62	0.43	0.40	
K ₂ O	20.50	19.10	20.46	21.03	21.21	19.71	20.73	21.62	20.71	21.08	20.97	21.71
Rb ₂ O	0.47	0.44	0.53	0.65	0.26	1.27	0.47	0.57	0.42	0.57	0.33	0.26
Cs ₂ O						0.40						
MgO		0.92	1.92	2.25	2.73	3.41	3.45	3.73	3.78	4.17	6.17	8.20
CaO	24.30	24.56	21.05	21.27	19.65	18.88	18.11	19.32	18.81	17.38	16.29	11.87
MnO				0.13	0.26		0.34		0.24	0.27		0.23
CuO							1.68		0.25	0.51		0.40
ZnO						0.57	0.31		0.97			0.93
CdO						0.68						
Fe ₂ O ₃										0.37		
SO ₃	53.07	54.25	53.68	54.77	54.24	53.62	53.16	54.92	54.86	54.95	54.19	54.00
Сумма	98.69	98.63	98.70	100.10	99.06	99.07	98.46	100.36	100.68	99.73	98.56	97.59
Формульные коэффициенты в расчете на 12 атомов О												
K	1.97	1.80	1.95	1.97	2.01	1.88	1.99	2.02	1.93	1.98	1.98	2.06
Na	0.01	0.05	0.05			0.02	0.02		0.05		0.03	
Rb	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	0.06	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.01
Ca		0.04										
Cs						0.01						
ΣА	2.00	1.91	2.03	2.00	2.02	1.97	2.03	2.05	2.00	2.01	2.03	2.07
Na	0.04		0.10		0.10	0.06	0.01	0.03	0.04	0.06	0.03	
Mg		0.10	0.21	0.25	0.30	0.38	0.39	0.41	0.41	0.46	0.68	0.91
Ca	1.96	1.90	1.69	1.68	1.56	1.51	1.46	1.51	1.47	1.37	1.29	0.94
Mn				0.01	0.02		0.02		0.02	0.02		0.01
Cu							0.10		0.01	0.03		0.02
Zn						0.03	0.02		0.05			0.05
Cd						0.02						
Fe										0.01		
ΣМ	2.00	2.00	2.00	1.94	1.98	2.00	2.00	1.95	2.00	1.95	2.00	1.93
ΣMe	4.00	3.91	4.03	3.94	4.00	3.97	4.03	4.00	4.00	3.95	4.03	4.00
S ⁶⁺	3.00	3.01	3.01	3.02	3.02	3.01	3.00	3.01	3.01	3.03	3.00	3.01

Примечание. $\Sigma M = Mg + Ca + {}^M Na + Mn + Cu + Zn + Cd + Fe$; $\Sigma A = K + {}^A Na + Rb + {}^A Ca$; ΣMe – сумма всех металлов. Пустая клетка обозначает содержание компонента ниже предела обнаружения. Ан. 1–4, 6, 7, 10, 11 – фумарола Арсенатная, ан. 5, 8, 9, 12 – фумарола Ядовитая.

деленно связан с небольшой потерей этого компонента в ходе электронно-зондового анализа, что в целом типично для столь богатых Na соединений.

Компонентов, которые могли бы замещать S⁶⁺, в изученных минералах не выявлено.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Исследование образцов методом порошковой рентгеновской дифрактометрии осуществлялось с помощью дифрактометра Rigaku R-AXIS Rapid II с цилиндрическим IP детектором (монохроматизированное CoK α -излучение; геометрия Дебая–Шеррера, $d = 127.4$ мм). Интегрирование исходных данных с цилиндрического детектора произведено с помощью программного пакета osc2tab (Бритвин и др., 2017).

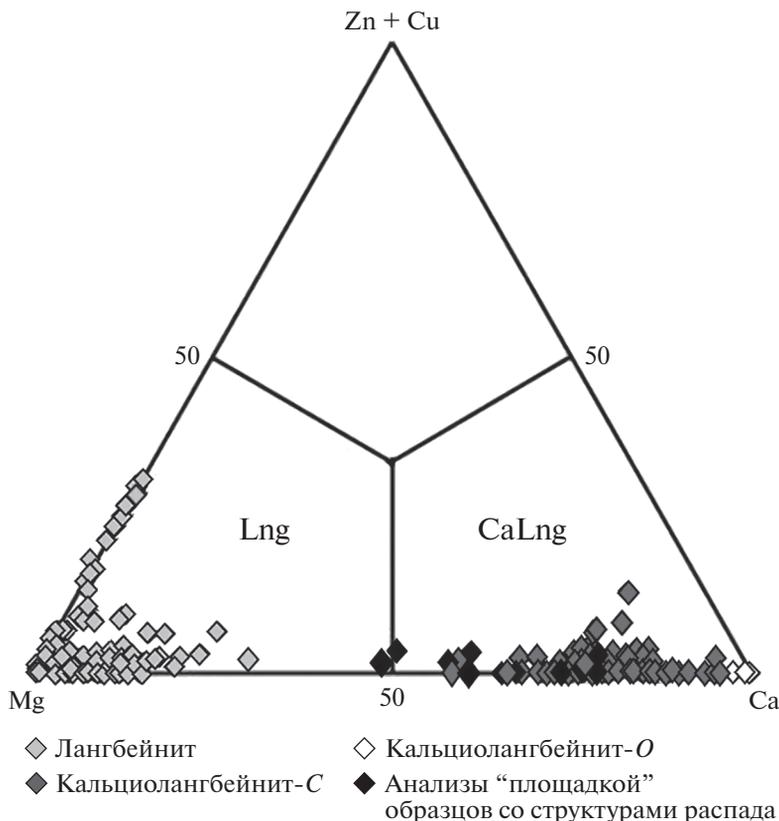


Рис. 6. Соотношения между главными октаэдрически координированными катионами – Mg, Ca и халькофильными Zn + Cu – в минералах группы лангбейнита из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик, Камчатка.

Fig. 6. Ratios of Mg, Ca and chalcophile Zn + Cu in langbeinite-group minerals from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka.

Параметры элементарных ячеек, рассчитанные по порошковым рентгенограммам лангбейнита и кальциолангбейнита-С различного состава, приведены в табл. 4.

Для образца толбачинского лангбейнита с минимальным содержанием примесей параметр a и объем V элементарной ячейки весьма близки к таковым для синтетического аналога лангбейнита ($a = 9.92 \text{ \AA}$, $V = 977 \text{ \AA}^3$; Mereiter, 1979). С увеличением содержания минала $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ в ряду лангбейнит-кальциолангбейнит значения a и V возрастают практически линейно (рис. 8).

СПЕКТРОСКОПИЯ КРС

Съемка спектров комбинационного рассеяния света (рамановских спектров) осуществлялась на кафедре минералогии МГУ имени М.В. Ломоносова на спектрометре EpSpectr R532 (Россия) при длине волны лазерного излучения 532 нм и мощности луча на выходе 4 мВт. Спектры получены на произвольно ориентированных образцах в диапазоне $200\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ в режиме накопления сигнала в течение 1 с при усреднении по 50–70 экспозициям (на рисунках приводится диапазон до 1500 см^{-1} , поскольку да-

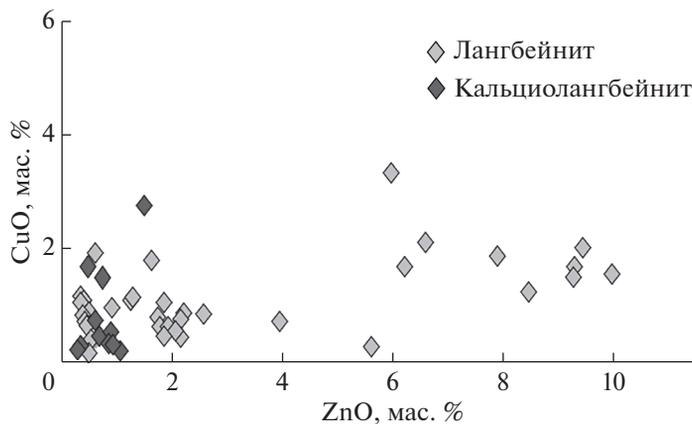


Рис. 7. Соотношения примесных меди и цинка в минералах группы лангбейнита из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик.

Fig. 7. Ratios of admixed copper and zinc in langbeinite-group minerals from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka.

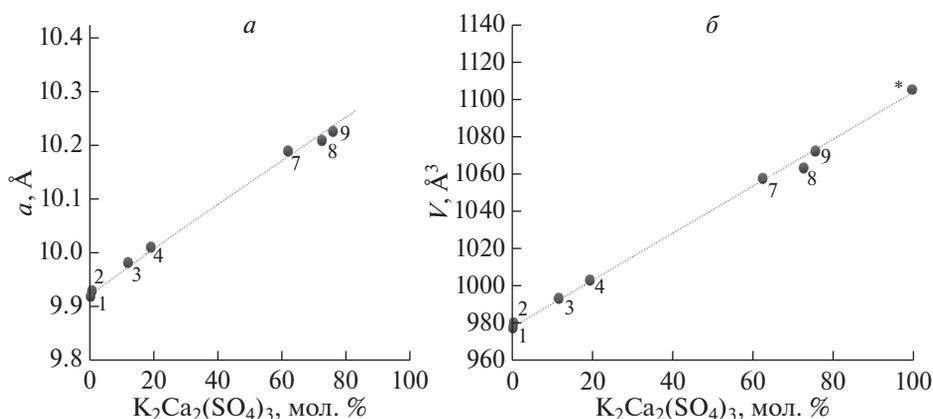


Рис. 8. Зависимость (а) параметра a и (б) объема V кубической элементарной ячейки от содержания минерала $K_2Ca_2(SO_4)_3$ для членов ряда лангбейнит–кальциолангбейнит. Цифры соответствуют номерам образцов в табл. 4. * – объем ромбической элементарной ячейки кальциолангбейнита- O , по данным из работы (Реков et al., 2022).

Fig. 8. The dependence of (a) parameter a and (б) cubic unit-cell volume V on the $K_2Ca_2(SO_4)_3$ content for members of the langbeinite-calcio-langbeinite series. Numbers correspond to Table 4. * – the orthorhombic unit-cell volume of calcio-langbeinite- O (Pekov et al., 2022).

лее полос выше уровня фона не наблюдается). Диаметр фокального пучка составлял 10 мкм.

В КР-спектрах как минералов группы лангбейнита, так и вантгоффита, полосы с частотами выше 400 см^{-1} соответствуют колебаниям связей S–O в тетраэдрических сульфатных группах (Latush et al., 1983; Nakamoto, 2009). Полносимметричным валентным колебани-

Таблица 3. Химический состав вантгоффита из фумарол вулкана Толбачик
Table 3. Chemical composition of vanthoffite from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano

	1	2	3	4	5	6	7*
	мас. %						
Na ₂ O	32.72	32.65	33.38	31.13	30.24	30.72	30.53
K ₂ O	0.08	0.33	0.10		0.28	0.20	
MgO	7.44	6.57	6.95	6.58	6.03	6.57	4.66
CaO	0.17	0.22					0.19
MnO		0.61		0.28	0.33	0.41	0.19
CuO				0.27	0.65	1.71	4.42
ZnO		0.42	1.03	1.57	2.01		2.03
Fe ₂ O ₃				0.51			
SO ₃	60.41	60.83	60.66	59.47	59.32	58.67	56.86
Сумма	100.82	101.63	102.12	99.81	98.86	98.28	98.88
	Формульные коэффициенты в расчете на 16 атомов O						
K	0.01	0.04	0.01		0.03	0.02	
Na	5.67	5.64	5.75	5.50	5.38	5.49	5.57
Ca	0.02	0.02					0.02
Mg	0.99	0.87	0.92	0.89	0.83	0.90	0.65
Mn		0.05		0.02	0.03		0.02
Cu				0.02	0.05	0.12	0.31
Zn		0.03	0.07	0.11	0.14		0.14
Fe ³⁺				0.02			
ΣM	0.99	0.95	0.99	1.06	1.05	1.02	1.12
ΣMe	6.69	6.65	6.75	6.56	6.46	6.53	6.71
S ⁶⁺	4.05	4.07	4.04	4.06	4.09	4.06	4.02

Примечание. * Анализ из работы (Shchipalkina et al., 2021). $\Sigma M = \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Cu} + \text{Zn} + \text{Fe}$. $\Sigma Me = \Sigma M + \text{Na} + \text{K} + \text{Ca}$. Пустая клетка обозначает содержание компонента ниже предела обнаружения. Ан. 1, 4, 7 – фумарола Арсенатная, ан. 2, 3, 5 – фумарола Главная Теноритовая, ан. 6 – фумарола Ядовитая.

ям ν_1 (A_1) отвечают интенсивные полосы в интервале $1000\text{--}1050\text{ см}^{-1}$, асимметричным валентным ν_3 (F_2) – серии полос в диапазоне $1070\text{--}1300\text{ см}^{-1}$; к деформационным симметричным ν_2 (E) и асимметричным ν_4 (F_2) колебаниям относятся полосы в интервалах $400\text{--}500$ и $550\text{--}700\text{ см}^{-1}$ соответственно. Слабая полоса в районе 215 см^{-1} в спектре вантгоффита принадлежит колебаниям связей $Me\cdots O$ или решеточным акустическим модам.

Ранее в литературе рассматривались спектры КРС искусственных аналогов манганолангбейнита $K_2Mn_2(SO_4)_3$ (Latush et al., 1983) и ефремовита (Košek et al., 2018), синтетических лангбейнитоподобных сульфатов с составами $Tl_2Cd_2(SO_4)_3$, $Rb_2Cd_2(SO_4)_3$ и $(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$ (Latush et al., 1983) и членов искусственно полученного ряда $K_2Mg_2(SO_4)_3\text{--}Na_{1.9}K_{0.1}Mg_2(SO_4)_3$ (Trussov et al., 2019), а также природного ферроефремовита (Kasatkin et al., 2021). В нашей работе (Rekov et al., 2022) даны КР-спектры кальциолангбейнита-*O* из фумарольных эксгаляций Толбачика и пирометаморфических пород комплекса Хатрурим (Израиль), кальциолангбейнита-*C* с Толбачика и лангбейнита из эвапоритов месторождения калийных солей Стебник (Украина). В настоящей статье приведены результаты последующих, более детальных спектроскопических исследований серии толбачинских образцов минералов группы лангбейнита различного химического состава.

Таблица 4. Параметры элементарных ячеек лангбейнита и кальциолангбейнита-С разного состава из фумарол вулкана Толбачик (2–9) в сравнении с данными для синтетического аналога лангбейнита (1)

Table 4. Unit cell parameters of langbeinite and calciolangbeinite-C with different composition from the Tolbachik volcano (2–9) in comparison with data for a synthetic analogue of langbeinite (1)

№ п/п	Эмпирическая формула	<i>a</i> , Å	<i>V</i> , Å ³
Лангбейнит, <i>P</i> 2 ₁ 3, <i>Z</i> = 4			
1	K ₂ Mg ₂ (SO ₄) ₃ (Mereiter, 1979)	9.92	977
2	(K _{2.00} Rb _{0.01})Σ2.01(Mg _{1.92} Na _{0.06} Ca _{0.01})Σ1.99S _{3.01} O ₁₂	9.9320(2)	979.75(7)
3	(K _{1.95} Na _{0.04} Rb _{0.01})Σ2.00(Mg _{1.68} Ca _{0.23} Cu _{0.04} Mn _{0.02} Na _{0.02} Fe _{0.01})Σ2.00S _{3.00} O ₁₂	9.976(2)	992.7(5)
4	(K _{1.84} Na _{0.04} Ca _{0.01} Rb _{0.01})Σ1.90(Mg _{1.54} Ca _{0.38} Cu _{0.03} Mn _{0.02} Zn _{0.02})Σ1.99S _{3.01} O ₁₂	10.01(6)	1003.5(5)
5	(K _{1.79} Na _{0.22})Σ2.01(Mg _{1.83} Na _{0.09} Zn _{0.07} Ca _{0.01})Σ2.00S _{3.02} O ₁₂	8.887(1)	966.4(2)
6	(K _{1.71} Na _{0.22} Rb _{0.04} Ca _{0.02})Σ1.99(Mg _{1.45} Zn _{0.45} Cu _{0.08} Mn _{0.03})Σ1.99S _{3.01} O ₁₂	9.90(1)	970.6(7)
Кальциолангбейнит-С, <i>P</i> 2 ₁ 3, <i>Z</i> = 4			
7	K _{2.01} (Ca _{1.24} Mg _{0.70} Na _{0.05} Mn _{0.02} Fe _{0.01} Al _{0.01})Σ2.03S _{3.00} O ₁₂ (Pekov et al., 2012)	10.1887(4)	1057.68(4)
8	(K _{1.98} Rb _{0.02})Σ2.00(Ca _{1.44} Mg _{0.45} Na _{0.06} Mn _{0.02})Σ1.97S _{3.02} O ₁₂	10.21(1)	1063(3)
9	(K _{1.97} Na _{0.01} Rb _{0.01})Σ1.99(Ca _{1.51} Mg _{0.35} Na _{0.09} Zn _{0.03} Mn _{0.01} Cu _{0.01})Σ2.00S _{3.02} O ₁₂	10.23(1)	1071.5(7)

Различия в КР-спектрах лангбейнита (рис. 9) и обеих модификаций кальциолангбейнита (рис. 10) выражены в первую очередь в положении и форме полосы симметричных валентных колебаний ν_1 . В спектре высокомагнезильного лангбейнита с минимальным количеством примесей, как и в спектре лангбейнита из Стебника, она узкая и симметричная, с максимумом при 1053–1054 см⁻¹. В спектрах образцов, обогащенных более тяжелыми, чем Mg, элементами – Ca, Zn и/или Cu – проявлена слабая асимметрия этой полосы, а также ее небольшой – не далее чем до 1047 см⁻¹ – сдвиг в сторону более низких частот. У кальциолангбейнита-С полоса симметричных валентных колебаний находится в диапазоне 1034–1025 см⁻¹ (с увеличением количества Ca она тоже смещается в сторону низких частот). Она асимметрична и имеет отчетливое плечо при 1005 см⁻¹. В спектрах образцов, содержащих менее 10 мол. % K₂Mg₂(SO₄)₃, данная полоса расщеплена на компоненты 1007 и 1025–1026 см⁻¹, а при самом низком количестве лангбейнитового минерала (около 5 мол. % и менее, т.е. у кальциолангбейнита-О) она представлена дублетом с компонентами 994–1000 и 1011–1012 см⁻¹, осложненным небольшим плечом около 1021 см⁻¹.

Отмеченное понижение частот у полос, соответствующих симметричным валентным колебаниям, при увеличении концентрации Ca, Zn и Cu закономерно и обусловлено большей атомной массой данных элементов по сравнению с Mg. Асимметрия полосы ν_1 в лангбейните и кальциолангбейните-С с различными комбинациями катионов связана с понижением локальной симметрии среды вокруг тетраэдрических сульфатных групп при вовлечении разнотипных катионов в колебания связей S–O. Отчетливо выраженное расщепление этой полосы в низкомагнезильных образцах кальциолангбейнита вызвано общим понижением симметрии структуры при переходе от кубической модификации к ромбической. Возникновение дублета в области симметричных валентных колебаний у ромбических фаз вместо единственной полосы у кубических модификаций наблюдалось ранее и при КР-спектроскопическом изучении фазовых переходов в ряде синтетических лангбейнитоподобных сульфатов (Latush et al., 1983).

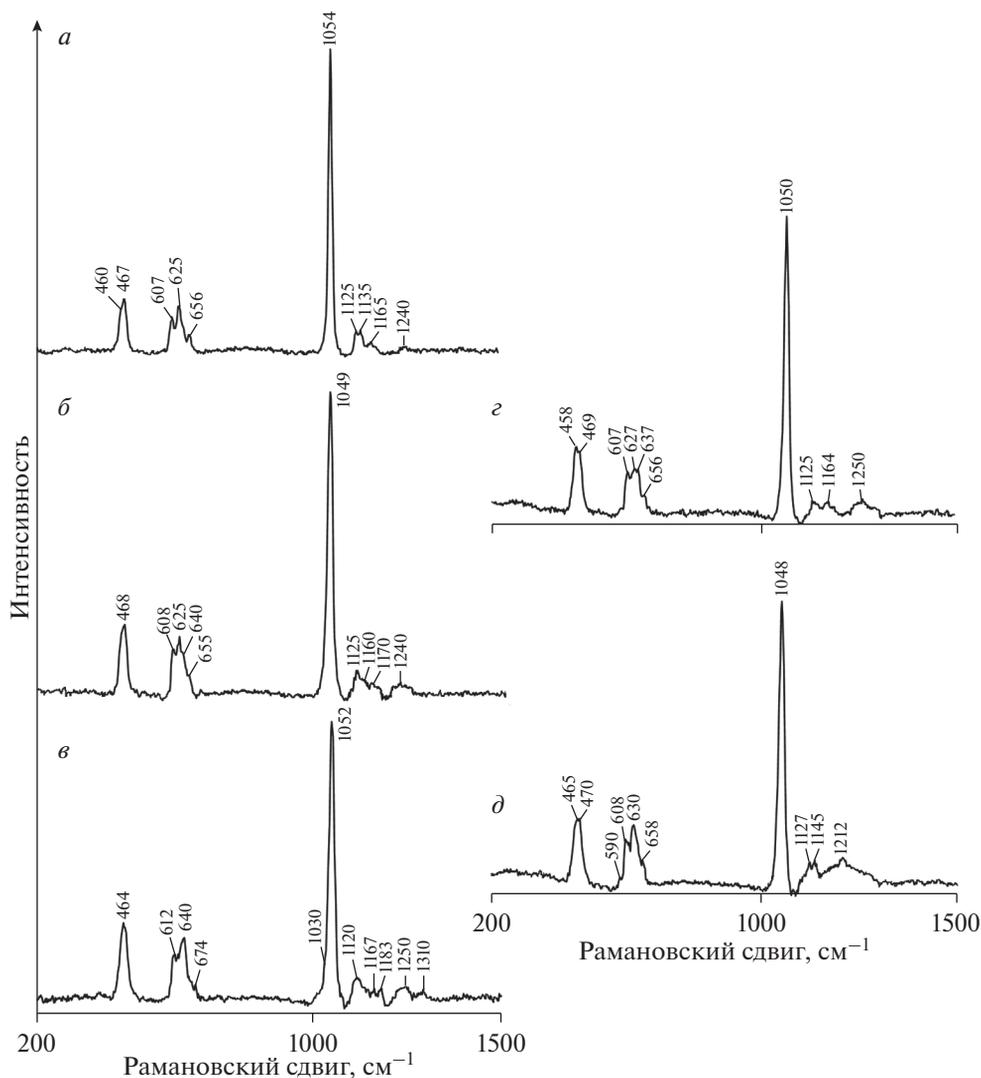


Рис. 9. Спектры КРС образцов лангбейнита разного состава из fumarолевых эксгаляций вулкана Толбачик (Камчатка). Эмпирические формулы образцов: (а) $(K_{2.00}Rb_{0.01})\Sigma_{2.01}(Mg_{1.92}Na_{0.06}Ca_{0.01})\Sigma_{1.99}S_{3.01}O_{12}$; (б) $(K_{1.98}Rb_{0.02})\Sigma_{2.00}(Mg_{1.70}Ca_{0.30})\Sigma_{2.00}S_{3.00}O_4$; (в) $(K_{1.79}Na_{0.22})\Sigma_{2.01}(Mg_{1.83}Na_{0.09}Zn_{0.07}Ca_{0.01})\Sigma_{2.00}S_{3.02}O_{12}$; (г) $(K_{1.91}Na_{0.06}Rb_{0.03})\Sigma_{2.00}(Mg_{1.80}Cu_{0.10}Zn_{0.04}Ca_{0.03}Mn_{0.03})\Sigma_{2.00}S_{3.00}O_{12}$; (д) $(K_{1.71}Na_{0.22}Rb_{0.04}Ca_{0.02})\Sigma_{1.99}(Mg_{1.45}Zn_{0.45}Cu_{0.08}Mn_{0.03})\Sigma_{1.99}S_{3.01}O_{12}$.

Fig. 9. The Raman spectra of langbeinite with various compositions from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia).

В областях, соответствующих деформационным колебаниям S—O, также отмечают некоторые различия. Асимметричные деформационные колебания (ν_4) при 550–700 cm^{-1} в спектре чисто магнезиального лангбейнита дают отчетливый триплет. Как видно на рис. 9, при появлении в минерале каких-либо изоморфных примесей конфи-

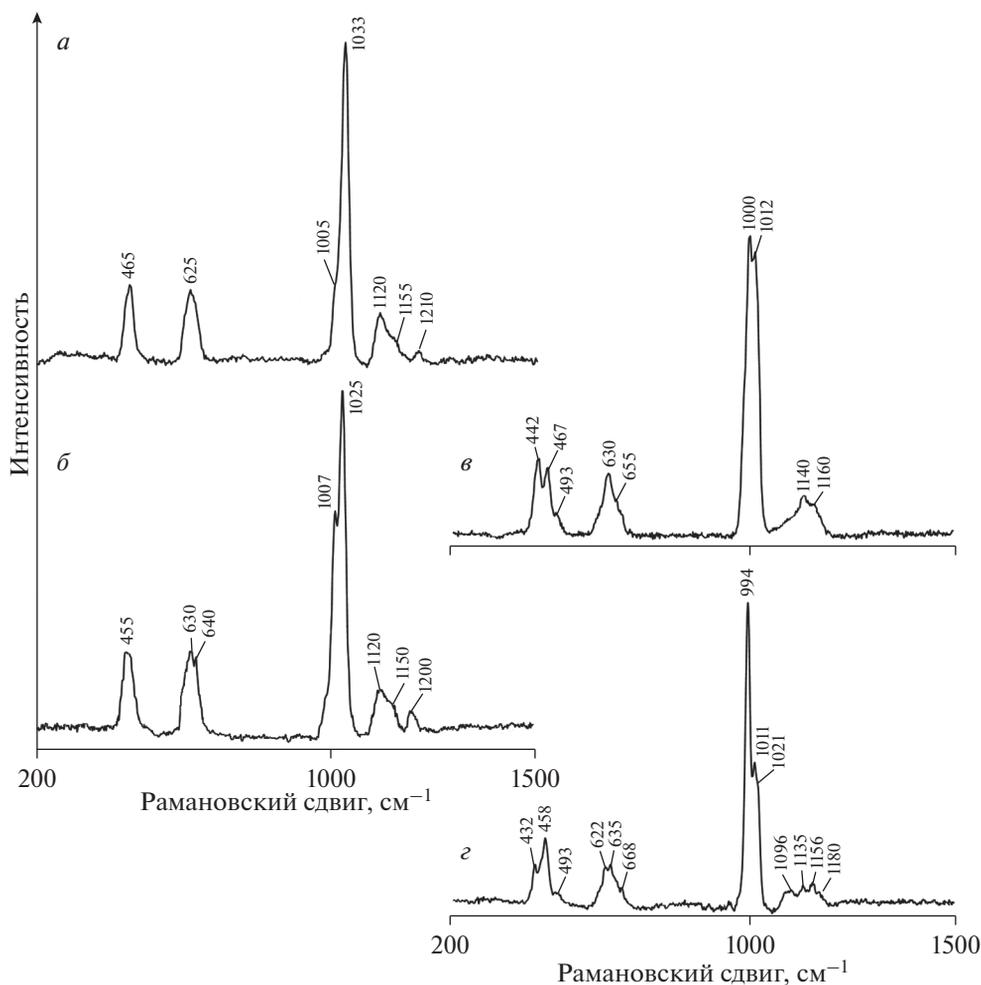


Рис. 10. Спектры КРС образцов кальциолангбейнита-*C* (*a*, *б*) и кальциолангбейнита-*O* (*в*, *з*) разного состава из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик (Камчатка). Эмпирические формулы образцов: (*a*) $(\text{K}_{1.98}\text{Rb}_{0.02})\Sigma 2.00(\text{Ca}_{1.44}\text{Mg}_{0.45}\text{Na}_{0.06}\text{Mn}_{0.02})\Sigma 1.97\text{S}_{3.02}\text{O}_{12}$; (*б*) $(\text{K}_{1.92}\text{Na}_{0.06}\text{Rb}_{0.02})\Sigma 2.00(\text{Ca}_{1.70}\text{Mg}_{0.18}\text{Na}_{0.08}\text{Cu}_{0.03}\text{Mn}_{0.01})\Sigma 2.00\text{S}_{3.01}\text{O}_{12}$; (*в*) $(\text{K}_{1.80}\text{Na}_{0.05}\text{Ca}_{0.04}\text{Rb}_{0.02})\Sigma 1.91(\text{Ca}_{1.90}\text{Mg}_{0.10})\Sigma 2.00\text{S}_{3.01}\text{O}_{12}$; (*з*) $(\text{K}_{1.97}\text{Rb}_{0.02}\text{Na}_{0.01})\Sigma 2.00(\text{Ca}_{1.96}\text{Na}_{0.04})\Sigma 2.00\text{S}_{3.00}\text{O}_{12}$.

Fig. 10. The Raman spectra of calciolangbeinite-*C* (*a*, *б*) and calciolangbeinite-*O* (*в*, *з*) with various compositions from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia).

гурация спектра меняется. У кальциолангбейнита-*C* полоса ν_4 более узкая, а расщеплена она только у образцов с низким (около 10 мол. %) содержанием минерала $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$. В спектрах кальциолангбейнита-*O* расщепление полос проявлено в области как асимметричных, так и симметричных деформационных колебаний.

В КР-спектрах образцов со структурами распада (рис. 11) наблюдаются две полосы в области валентных симметричных колебаний: при 1052 см^{-1} , характерная для лангбейнита, и при 1026 см^{-1} , относящаяся к кубическому кальциолангбейниту. Из этого

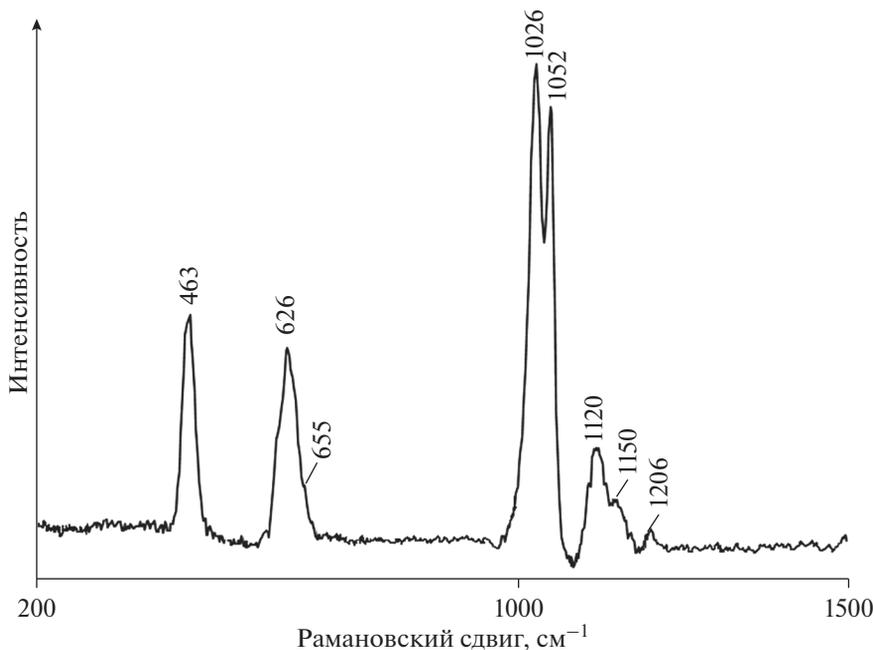


Рис. 11. Спектр КРС образца, содержащего структуры распада и по валовому составу соответствующего кальциолангбейниту с 40 мол. % $K_2Mg_2(SO_4)_3$ (фумарола Арсенатная, вулкан Толбачик).

Fig. 11. The Raman spectrum of sample which corresponds in gross composition to calciolangbeinite with 40 mol. % $K_2Mg_2(SO_4)_3$ and contains breakdown structures (the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano).

можно заключить, что продукты распада высокомагнезиального кальциолангбейнита представлены лангбейнитом и кальциолангбейнитом-С.

Данных по КР-спектроскопии вантгоффита в литературе найти не удалось: спектр КРС этого минерала публикуется нами впервые. В спектре толбачинского вантгоффита (рис. 12) полностью симметричные валентные колебания (ν_1) S—O дают дублет с компонентами 1005 и 1016 cm^{-1} . В областях симметричных (ν_2) (440–500 cm^{-1}) и асимметричных (ν_4) (600–660 cm^{-1}) деформационных колебаний полосы тоже расщеплены, что обусловлено обсуждавшимся выше присутствием в структуре этого минерала двух сортов сульфатных тетраэдров, размещающихся в разнотипных слоях (см. Valić-Žunić et al., 2020).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показывают полученные нами данные, минералы группы лангбейнита и вантгоффит из фумарольных эксгалляций вулкана Толбачик, в отличие от своих практически чистых в химическом отношении аналогов из эвапоритовых отложений, характеризуются широкими вариациями катионного состава, которые связаны с присутствием разнообразных изоморфных примесей, входящих в позиции *M* (главным образом) и *A*.

Преобладающее число толбачинских образцов минералов группы лангбейнита по соотношению Ca и Mg относится к диапазонам составов ($Mg_{2.0-1.6}Ca_{0.0-0.4}$) для лангбейнита и ($Ca_{1.2-2.0}Mg_{0.8-0.0}$) для кальциолангбейнита. Образованию твердого раствора между магниевым и кальциевым членами группы способствовали, очевидно,

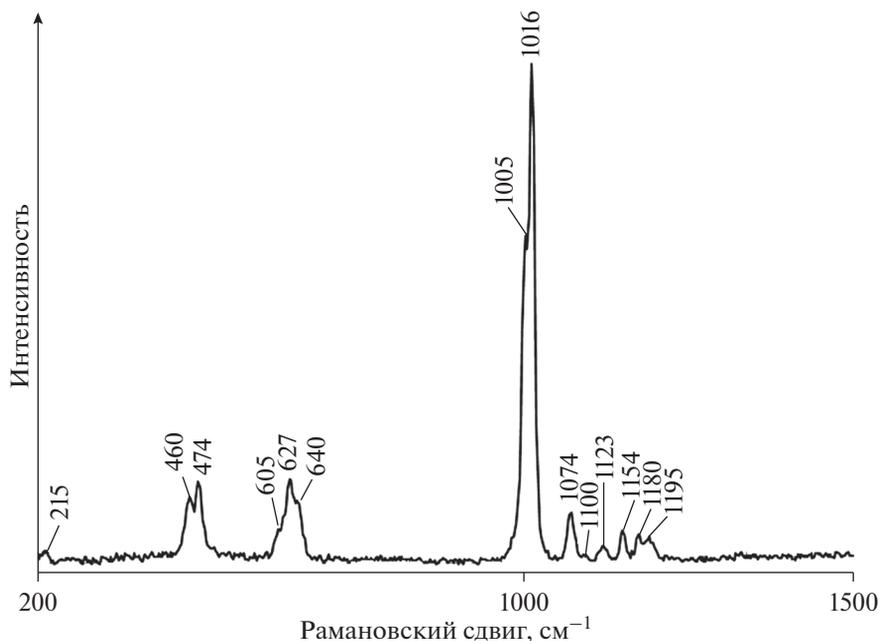


Рис. 12. Спектр КРС вантгоффита из fumarолы Главной Теноритовой (вулкан Толбачик) с эмпирической формулой $\text{Na}_{5.76}\text{K}_{0.01}\text{Mg}_{0.92}\text{Zn}_{0.07}\text{S}_{4.04}\text{O}_{16}$.

Fig. 12. The Raman spectrum of vanthoffite from the Glavnaya Tenoritovaya fumarole (Tolbachik volcano) with composition $\text{Na}_{5.76}\text{K}_{0.01}\text{Mg}_{0.92}\text{Zn}_{0.07}\text{S}_{4.04}\text{O}_{16}$.

высокие температуры кристаллизации в fumarольных полостях: в соответствии с данными геотермометрии (Pekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2021) и результатами наших измерений температуры, можно предполагать, что лангбейнит и кальциолангбейнит с широкими вариациями отношения $\text{Ca} : \text{Mg}$ сформировалась в основном при температурах не ниже 400°C . Изоморфизм между Ca^{2+} и Mg^{2+} в этих сульфатах, тем не менее, и в данных условиях оказался ограничен, причиной чему определенно является существенная разница в радиусах этих катионов (в октаэдрической координации – 0.72 \AA для Mg , 1.00 \AA для Ca : Shannon, 1976). Собственно кристаллохимический аспект серии твердых растворов лангбейнит–кальциолангбейнит обсуждался детально в нашей предыдущей работе (Pekov et al., 2022), поэтому подробнее остановимся на явлениях распада в промежуточных членах ряда, о чем ранее не было известно.

Различные по составу члены твердого раствора $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3\text{--K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ со структурой лангбейнита неоднократно получали искусственным путем (Ramsdell, 1935; Morey et al., 1964; Rowe et al., 1967). Для этого порошки простых сульфатов K , Mg и Ca , смешанные в различных пропорциях в соответствии с заданным составом синтезируемого сульфата, расплавляли при температурах выше 870°C , а затем резко охлаждали, что приводило к закаливанию продуктов кристаллизации (Morey et al., 1964). Непрерывный твердый раствор $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3\text{--K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$, согласно результатам термодинамического моделирования и экспериментальным данным, устойчив в широком температурном диапазоне – вплоть до температуры плавления, которая варьирует в зависимости от соотношений компонентов в системе (Tesfaye et al., 2020; Yazhenskikh et al., 2021). Нижняя граница его устойчивости, однако, экспериментально не определялась, и возмож-

ность распада при охлаждении не рассматривалась. Для образцов из фумарол Толбачика составы исходных фаз, оцененные на участках со структурами распада при помощи расфокусированного электронного пучка, соответствуют области обогащенного магнием кальциолангбейнита ($\text{Ca}_{1.0-1.6}\text{Mg}_{1.0-0.4}$); один анализ формально относится к высококальциевому лангбейниту (рис. 6). Образовавшись при достаточно высоких температурах (вероятно, более 400 °С), эти представители ряда оказывались неустойчивыми при снижении температуры и распадались на лангбейнит и кальциолангбейнит-С с небольшим содержанием Mg. В то же время, в других, и достаточно многочисленных, образцах кальциолангбейнита, относящихся к тому же диапазону составов, признаков распада не наблюдается. По-видимому, такие различия связаны со скоростью охлаждения образцов: распад твердого раствора происходит при медленном остывании инкрустаций в фумарольных полостях, тогда как при быстром извлечении образцов из горячих камер срабатывает эффект закаливания.

Яркой общей чертой толбачинских лангбейнита, кальциолангбейнита и вантгоффита является присутствие значимых количеств примесных халькофильных элементов, в первую очередь Cu и Zn, которые не отмечались в этих сульфатах из других объектов.

Цинк предпочтительнее концентрируется в почти бескальциевом лангбейните, тогда как в кальциолангбейните этот элемент присутствует в существенно меньшем количестве (рис. 6, 7). Данный факт, вероятно, объясняется тем, что Zn^{2+} по величине ионного радиуса существенно ближе к Mg^{2+} , нежели к Ca^{2+} (ионные радиусы этих элементов в октаэдрической координации составляют 0.74, 0.72 и 1.00 Å соответственно: Shannon, 1976). Отметим, что синтетический цинковый аналог лангбейнита $\text{K}_2\text{Zn}_2(\text{SO}_4)_3$ известен давно; его монокристаллы удавалось получить методом Чохральского из расплава (490 °С) простых сульфатов (Speer, Salje, 1986). В толбачинском вантгоффите Zn^{2+} также определенно замещает магний.

Наибольшая зафиксированная концентрации меди (3.3 мас. % CuO) в минералах группы лангбейнита существенно ниже максимальной концентрации цинка (10.0 мас. % ZnO). Л. Ландер с соавторами (2017) отмечают, что попытки синтеза структурного аналога лангбейнита с $M = \text{Cu}^{2+}$ оказались безуспешными. Полученная вместо него ромбическая фаза $\text{K}_2\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_3$, по стехиометрии отвечающая лангбейнитоподобным соединениям, в структурном отношении существенно от них отличается: катионы Cu^{2+} в ее структуре центрируют плоские четырехугольники и четырехугольные пирамиды, а не октаэдры. При температурах выше 400 °С эта фаза сменяется аналогом федотовита $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ (Lander et al., 2017). В кислородных солях из фумарольных эксгалаций Толбачика значительный изоморфизм между Cu^{2+} и Mg^{2+} в октаэдрической координации характерен, например, для григорьевита (Pekov et al., 2014), дравертита (Pekov et al., 2017), арсенатов группы аллюодита (Koshlyakova et al., 2018), однако он все равно ограничен из-за того, что центрированные Cu^{2+} полиэдры имеют тенденцию к существенному геометрическому искажению вследствие эффекта Яна-Теллера (Pekov et al., 2018b). По этой же причине, вероятно, медь не входит в больших количествах и в лангбейнитовую структуру.

В ряде толбачинских фумарольных минералов Cu^{2+} проявляет изоморфизм и с крупными катионами, такими как K, Na, Pb, что отмечено в алеутите, аверьевите, пийпите, романорловите (Pekov et al., 2018b); недавно описан и метатенардит, содержащий до 4.4 мас. % CuO (Shchipalkina et al., 2021). Исходя из этих данных, можно предполагать, что в вантгоффите Cu^{2+} может входить не только в позицию Mg^{2+} , но и в небольшой степени замещать Na^+ по гетеровалентной схеме изоморфизма (вероятно, с образованием вакансий: $\text{Cu}^{2+} + \square^0 \rightarrow 2\text{Na}^+$).

Для фумарольных лангбейнита и кальциолангбейнита весьма типичной оказалась примесь натрия. Концентрация Na_2O в отдельных образцах достигает 2.3 мас. %. Изоморфная серия $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Na}_{1.8}\text{K}_{0.2}\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ с кубической структурой лангбейнита получена искусственным путем (Trussov et al., 2019). По мере возрастания степени замещения калия на натрий у этих фаз, в соответствии с правилом Вегарда, наблюдается линейное уменьшение размеров элементарной ячейки вплоть до $a = 9.71 \text{ \AA}$, $V = 915.6 \text{ \AA}^3$ при составе $\text{Na}_{1.78}\text{K}_{0.22}\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ (у лангбейнита без примесей $a = 9.92 \text{ \AA}$, $V = 977 \text{ \AA}^3$; Meringer, 1979). Соединения с содержанием $\text{Na} > 1.8$ а. ф. приобретают при комнатной температуре ромбическую симметрию с пространственной группой $P2_12_12_1$ (Trussov et al., 2019). У обогащенной Na разновидности лангбейнита с эмпирической формулой $(\text{K}_{1.79}\text{Na}_{0.22})_{\Sigma 2.01}(\text{Mg}_{1.83}\text{Na}_{0.09}\text{Zn}_{0.07}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 2.00}\text{S}_{3.02}\text{O}_{12}$ из Главной Теноритовой фумаролы параметр a (9.89 \AA) и объем V (966.4 \AA^3) элементарной ячейки тоже оказались меньше по сравнению с таковыми у “чистого” лангбейнита, а КР-спектр получился близким к спектру, который приведен в работе (Trussov et al., 2019) для фазы состава $\text{K}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$; полоса валентных симметричных колебаний ν_1 близ 1050 см^{-1} в нем асимметричная и более широкая, чем в спектрах лангбейнита без существенных примесей. Ни порошковая рентгенография, ни спектроскопия КРС не выявили в наших образцах посторонних фаз – собственных минералов натрия (например, вантгоффита или сульфатов группы афтиталита), которые гипотетически могли бы присутствовать в качестве вростков и случайно захватываться электронным пучком при микронзондовом анализе. Все эти данные свидетельствуют в пользу того, что натрий действительно входит в структуру толбачинского лангбейнита, частично замещая калий. Вхождение этого элемента в позиции M при его столь малом количестве подтвердить не удастся, но и такую возможность исключать нельзя.

В валовых химических анализах лангбейнита из эвапоритов Na присутствует нередко, но ему всегда сопутствует сопоставимое количество Cl, поэтому появление натрия в составе этого минерала связывают с включениями галита, что подтверждается также стехиометрией и рентгенофазовыми исследованиями (Коробцова, 1955). В аммониевых членах группы лангбейнита – ефремовите и ферроэфремовите – концентрация Na_2O составляет менее 0.2 мас. % (Шербакова, Баженова, 1989; Kasatkin et al., 2021). Таким образом, в таком большом количестве, как в образцах из фумарол Толбачика, натрий в природных сульфатах группы лангбейнита ранее достоверно не отмечался.

В фумаролах Толбачика минералы группы лангбейнита и вантгоффит кристаллизовались, вероятно, в ходе взаимодействия горячего вулканического газа с базальтом. Из данных об относительной летучести различных компонентов в фумарольных системах (Symonds, Reed, 1993; Zelenski et al., 2014) можно заключить, что Mg и Ca скорее всего были мобилизованы из вмещающей породы, источником K и S, а также примесных Cu, Zn, Cd, Rb, Cs стал фумарольный газ, а Na, Fe и Mn могли как привноситься газом, так и поступать из минералов базальта, который в камерах с сульфатными инкрустациями под действием газа интенсивно замещается агрегатами санидина и кристобалита. Вантгоффит, как показано в работе (Shchipalkina et al., 2021), может, кроме того, образовываться в результате распада твердых растворов в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--MgSO}_4$.

Высокие температуры кристаллизации и обогащение вулканических эксгаляций широким спектром элементов определили своеобразие химического состава фумарольных лангбейнита, кальциолангбейнита и вантгоффита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны М.Ф. Вигасиной за обсуждение спектров КРС. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 19-17-00050. Исследование минералов методом

порошковой рентгеновской дифрактометрии осуществлено на оборудовании ресурсного центра “Рентгенодифракционные методы исследования” СПбГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975–1976 (ред. С.А. Федотов). М., Наука, **1984**. 637 с.
- Бритвин С.Н., Доливо-Добровольский Д.В., Кржижановская М.Г. Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku RAXIS Rapid II // Записки РМО. **2017**. Т. 146. Вып. 3. С. 104–107.
- Вергасова Л.П., Филатов С.К. Минералы вулканических эксгалляций – особая генетическая группа (по материалам Толбачинского извержения 1975–1976 гг.) // Записки ВМО. **1993**. Т. 122. Вып. 4. С. 68–76.
- Вергасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно-эксталационной минерализации // Вулканология и сейсмология. **2016**. № 2. С. 3–17.
- Вишняков А.К., Московский Г.А., Гончаренко О.П., Вафина М.С., Вершина Д.С., Сопивник И.В. Минеральный состав галогенных пород центральной части Нивенской впадины Калининградско-Гданьского соленосного бассейна и условия их формирования // Литосфера. **2016**. № 4. С. 102–113.
- Иванов А.А., Воронова М.Л. Галогенные формации (минеральный состав, типы и условия образования; методы поисков и разведка месторождений минеральных солей). М.: Недра, **1972**. 328 с.
- Коробцова М.С. Минералогия калийных месторождений Восточного Прикарпатья / Вопросы минералогии осадочных образований. **1955**. Вып. 2. С. 3–137.
- Мартынов К.В., Некрасов А.Н., Котельников А.Р., Тананаев И.Г. Синтез и исследование химической устойчивости и прочности фосфатов циркония со структурой лангбейнита с мимиторами ВАО // Физика и химия стекла. **2017**. Т. 43. Вып. 1. С. 106–115.
- Неуен Т.Ч., Лобанова В.В., Франк-Каменецкий В.А. Первая находка вантгоффита в соляных отложениях Восточного Предкарпатья // Записки ВМО. **1973**. Т. 102. Вып. 2. С. 192–193.
- Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В., Кошлякова Н.Н., Щипалкина Н.В., Сандалов Ф.Д., Япаскурт В.О., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г. Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка) – минералогический и геохимический уникам // Геология и геофизика. **2020**. Т. 61. № 5–6. С. 826–843.
- Попова В.И., Попов В.А. Кристалломорфология некоторых эксгалляционных минералов Большого трещинного Толбачинского извержения (Камчатка) // Уральский минералогический сборник. **1995**. № 5. С. 235–245.
- Ходькова С.В. Лангбейнит Предкарпатья и его парагенезисы (на примере Стебникского месторождения) // Литология и полезные ископаемые. **1968**. № 6. С. 73–85.
- Чесноков Б.В., Щербакова Е.П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М.: Наука, **1991**. 152 с.
- Щербакова Е.П., Баженова Л.Ф. Ефремовит $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ – аммониевый аналог лангбейнита – новый минерал // Записки ВМО. **1989**. Т. 118. Вып. 3. С. 84–86.

Langbeinite-Group Minerals and Vanthoffite from Fumarolic Exhalations of the Tolbachik Volcano (Kamchatka)

M. O. Bulakh^{a, *}, I. V. Pekov^a, N. N. Koshlyakova^a, S. N. Britvin^b, and M. A. Nazarova^c

^aFaculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia

^bDepartment of Crystallography, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

^cInstitute of Volcanology and Seismology, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia

*e-mail: aregon27@mail.ru

The paper presents data on langbeinite $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, two modifications of calciolangbeinite $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ (new data) and vanthoffite $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$ (first data) from active fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. These minerals are associated with anhydrous sulfates and arsenates of copper, apththalite- and alluaudite-group minerals, krashennikovite, anhydrite, sanidine, cristobalite, tridymite, tenorite, hematite, etc. Langbeinite and calciolangbeinite form a solid-solution series in which most of samples belong to the range $(\text{Mg}_{2.0-1.6}\text{Ca}_{0.0-0.4})$ and $(\text{Ca}_{1.2-2.0}\text{Mg}_{0.8-0.0})$. Calciolangbeinite containing more than 20 mol % $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ demonstrates the breakdown into cubic calciolangbeinite with a lower Mg content and langbeinite upon slow cooling. Zinc and copper impurities were first revealed in langbeinite-group minerals. The maximum concentrations of these elements detected in langbeinite with a low Ca content are 0.53 apfu for Zn (10.0 wt % ZnO) and 0.18

apfu for Cu (3.3 wt % ZnO). They substitute Mg and Ca. Varieties of langbeinite and calciolangbeinite enriched with Na (up to 0.31 *apfu* = 2.3 wt % Na₂O) were found. Other distinct impurities in these minerals are represented by Rb, Cs, Mn, Cd, Al, Fe. Impurities of K, Ca, Mn, Zn, Cu, Fe (up to 0.47 *apfu* totally) occur in fumarolic vanthoffite. Significant cationic isomorphism in langbeinite-group minerals and vanthoffite are observed only at the Tolbachik volcano and are caused primarily by the specific conditions of their crystallization in high-temperature volcanic fumaroles.

Keywords: langbeinite, calciolangbeinite, vanthoffite, fumarole, Tolbachik volcano, Raman spectrum

REFERENCES

- Abrahams S.C., Bernstein J.L. Piezoelectric langbeinite-type K₂Cd₂(SO₄)₃. Room-temperature crystal structure and ferroelastic transformation. *J. Chem. Phys.* **1977**. Vol. 67. P. 2146–2150.
- Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. Handbook of Mineralogy. Borates, Carbonates, Sulfates, volume 5. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona, USA, **2003**. 813 p.
- Babel M., Schreiber B.C. Geochemistry of evaporates and evolution of seawater. In book: Treatise on Geochemistry, 2nd ed., Vol. 9. Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks. **2014**. P. 483–560.
- Balić-Žunić T., Garavelli A., Jakobsson S.P., Jonasson K., Katerinopoulos A., Kyriakopoulos K., Acquafredda P. Fumarolic minerals: an overview of active European volcanoes. In K. Nemeth (Ed.), Updates in Volcanology – From Volcano Modelling to Volcano Geology, **2016**. P. 267–322.
- Balić-Žunić T., Pamato M.G., Nestola F. Redetermination and new description of the crystal structure of vanthoffite, Na₆Mg(SO₄)₄. *Acta Cryst.* **2020**. E 76. P. 785–789.
- Bellanca A. Sulla simmetria della manganolangbeinite. Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Serie VIII. **1947**. Vol. 2. P. 451–455.
- Britvin S.N., Dolivo-Dobrovolsky D.V., Krzhizhanovskaya M.G. Software for processing the X-ray powder diffraction data obtained from the curved image plate detector of Rigaku RAXIS Rapid II diffractometer. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2017**. Vol. 146. N 3. P. 104–107 (in Russian).
- Chesnokov B.V., Shcherbakova E.P. Mineralogy of burnt dumps of the Chelyabinsk coal basin (experience of mineralogy of technogenesis). Moscow: Nauka, **1991**. 152 p. (in Russian)
- Devarajan V., Salje E. Phase transition in K₂Cd₂(SO₄)₃: investigation of non-linear dependence of spontaneous strain and morphic birefringence on order parameter as determined from excess entropy measurements. *J. Phys. Chem.* **1984**. Vol. 17. P. 5525–5537.
- Fischer W., Hellner E. Ueber die struktur des vanthoffits. *Acta Cryst.* **1964**. Vol. 17. P. 1613.
- Galuskin E.V., Galuskina I.O., Gfeller F., Krüger B., Kusz J., Vapnik Y., Dulski M. and Dzierżanowski P. Silicocarnotite, Ca₅[(SiO₄)(PO₄)](PO₄), a new “old” mineral from the Negev Desert, Israel, and the ternesite–silicocarnotite solid solution: indicators of high-temperature alteration of pyrometamorphic rocks of the Hatrurim Complex, Southern Levant. *Eur. J. Miner.* **2016**. Vol. 28. P. 105–123.
- Galuskina I.O., Vapnik Y., Lazic B., Armbruster T., Murashko M. and Galuskin E.V. Harmunite Ca-Fe₂O₄: A new mineral from the Jabel Harmun, West Bank, Palestinian Autonomy, Israel. *Amer. Miner.* **2014**. Vol. 99. P. 965–975.
- Gattow G., Zemann J. Über Doppelsulfate vom Langbeinit-Typ, A₂⁺B₂²⁺(SO₄)₃. *Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie.* **1958**. Vol. 293. P. 233–240.
- Hikita T., Sato S., Ikeda T. Phase transitions in some langbeinite-type compounds. *J. Phys. Soc. Japan.* **1977**. Vol. 42. P. 1656–1659.
- Ivanov A.A., Voronova M.L. Halogen formations (mineral composition, types and conditions of formation; methods of prospecting and exploration of mineral salt deposits). Moscow: Nedra, **1972**. 328 p. (in Russian)
- Kasatkin A.V., Plášil J., Škoda R., Campostrini I., Chukanov N.V., Agakhanov A.A., Karpenko V.Y., Belakovskiy D.I. Ferroefremovite, (NH₄)₂Fe₂(SO₄)₃, a new mineral from Solfatara di Pozzuoli, Campania, Italy. *Canad. Miner.* **2021**. Vol. 59 (1). P. 59–68.
- Khod'kova S.V. Langbeinite of the Carpathian region and its parageneses (on the example of the Stebnik deposit). *Lithology and mineral resources.* **1968**. N 6. P. 73–85 (in Russian).
- Korobtsova M.S. Mineralogy of potash deposits of the Eastern Carpathian region. *Problems of mineralogy of sedimentary geology.* **1955**. N 2. P. 3–137 (in Russian)
- Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Pekov I.V., Giester G., Sidorov E.G. Crystal chemistry of johillerite. *Canad. Miner.* **2018**. Vol. 56. P. 189–201.
- Košek F., Culka J., Jehlička A. Raman spectroscopic study of six synthetic anhydrous sulfates relevant to the mineralogy of fumaroles. *J. Raman Spectr.* **2018**. DOI: 10.1002/jrs.5363.
- Kubiarschky K. Über ein eigenthümliches Salzvorkommen im sogenannten Magdeburg-Halberstädter Becken. Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften, Berlin. **1902**. P. 404–413.

Lander L., Rouse G., Batuk D., Colin C., Alves C., Corte D., Tarascon J.-M. Synthesis, structure and electrochemical properties of K-double sulfates $K_2M_2(SO_4)_3$, with $M = Fe$ and Cu . *Inorganic Chem. (Amer. Chem. Soc.)*. **2017**. Vol. 56 (4). P. 2013–2021.

Latush L.T., Rabkin L.M., Torgashev V.I., Shuvalov L.A., Březina B. Raman spectra and phase transitions in some langbeinites. *Ferroelectrics*. **1983**. Vol. 48. P. 247–258.

Martynov K.V., Tananaev I.G., Nekrasov A.N., Kotel'nikov A.R. Synthesis and study of the chemical stability and strength of zirconium phosphates with the structure of langbeinite with imitators of high-level radioactive waste (HLRW). *Glass Phys. Chem.* **2017**. Vol. 43 (1). P. 75–82 (in Russian).

Masalehdani N.-N.M., Mees F., Dubois M., Coquinot Y., Potdevin J.-L., Fialin M., Blanc-Valleron M.-M. Condensate minerals from a burning coal-waste heap in Avion, Northern France. *Canad. Miner.* **2009**. Vol. 47. P. 573–591.

Mereiter K. Refinement of the crystal structure of langbeinite, $K_2Mg_2(SO_4)_3$. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*. **1979**. P. 182–188.

Morey G.W., Rowe J.J., Fournier R.O. The system $K_2Mg_2(SO_4)_3$ (langbeinite) – $K_2Ca_2(SO_4)_3$ (calcium-langbeinite). *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1964**. Vol. 26. P. 53–58.

Mitolo D., Garavelli A., Pedersen L., Balić-Žunić T., Jakobsson S.P., Vurro F. Mineralogy of actually forming sublimes at Eldfell Volcano, Heimaey (Vestmannaeyjar archipelago), Iceland. *Plinius*. **2008**. Vol. 34. P. 322.

Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A, 6th edition. Wiley & Sons, Inc., New Jersey, **2009**. 419 p.

Nguyen T.Ch., Lobanova V.V., Frank-Kamenetsky V.A. The first discovery of vanthoffite in salt deposits of the Eastern Carpathian region. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1973**. V. 102 (2). P. 192–193 (in Russian).

Parafiniuk J., Kruszewski L. Ammonium minerals from burning coal-dumps of the Upper Silesian Coal Basin (Poland). *Geological Quarterly*. **2009**. Vol. 53. P. 341–356.

Pekov I.V., Zelenski M.E., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Pushcharovsky D.Yu. Calcio-langbeinite $K_2Ca_2(SO_4)_3$, a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Miner. Mag.* **2012**. Vol. 76 (3). P. 673–682.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Kartashov P.M., Polekhovskiy Yu.S., Murashko M.N., Pushcharovsky D.Yu. Koksharovite, $CaMg_2Fe_4^{3+}(VO_4)_6$, and grigorievite, $Cu_3Fe_2^{3+}Al_2(VO_4)_6$, two new howarddevansite-group minerals from volcanic exhalations. *Eur. J. Miner.* **2014**. Vol. 26 (5). P. 667–677.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Britvin S.N., Vigasina M.F., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. New zinc and potassium chlorides from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia: mineral data and crystal chemistry. II. Flinteite, K_2ZnCl_4 . *Eur. J. Miner.* **2015**. Vol. 27. P. 581–588.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Dravertite, $CuMg(SO_4)_2$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Eur. J. Miner.* **2017**. Vol. 29 (2). P. 323–330.

Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchipalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization. *Eur. J. Miner.* **2018a**. Vol. 30. N 2. P. 305–322.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu. Copper minerals from volcanic exhalations – a unique family of natural compounds: crystal chemical review. *Acta Crystallographica*. **2018b**. B74. P. 502–518.

Pekov I.V., Agakhanov A.A., Zubkova N.V., Koshlyakova N.V., Shchipalkina N.V., Sandalov F.D., Yapaskurt V.O., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Oxidizing-type fumaroles of the Tolbachik Volcano, a mineralogical and geochemical unique. *Russian Geol. Geophys.* **2020**. Vol. 61. N 5–6. P. 675–688.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Galuskina I.O., Kusz J., Koshlyakova N.N., Galuskin E.V., Belakovskiy D.I., Bulakh M.O., Vigasina M.F., Chukanov N.V., Britvin S.N., Sidorov E.G., Vapnik Y., Pushcharovsky D.Yu. Calcio-langbeinite-O, a natural orthorhombic modification of $K_2Ca_2(SO_4)_3$, and the langbeinite-calcio-langbeinite solid-solution system. *Miner. Mag.* **2022**. Vol. 86. DOI: <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.95>

Popova V.I., Popov V.A. Crystal morphology of some exhalation minerals of the Great Fissure Tolbachik Eruption (Kamchatka). *Ural Miner. Miscellany*. **1995**. N 5. P. 235–245 (in Russian).

Ramsdell L.S. An X-ray study of the system K_2SO_4 – $MgSO_4$ – $CaSO_4$. *Amer. Miner.* **1935**. Vol. 20. P. 569–574.

Rowe J.J., Morey G.W., Silber C.C. The ternary system K_2SO_4 – $MgSO_4$ – $CaSO_4$. *J. Nucl. Chem.* **1967**. Vol. 29 (4). P. 925–942.

Russo M., Campostrini I., Demartin F. I minerali di origine fumarolica dei Campi Flegrei: Solfatara di Pozzuoli (Napoli) e dintorni. *Micro*. **2017**. Vol. 17. P. 122–192.

Sejkora J., Kotrlý M. Sulfáty vysokoteplotní oxidační minerální asociace; hořící odval dolu Kateřina v Radvanicích v Čechách. *Bulletin Mineralogicko-Petrografického Oddělení Národního Muzea v Praze*. **2001**. Vol. 9. P. 261–267.

Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* **1976**. A32. P. 751–767.

Shcherbakova Y.P., Bazhenova L.F. Efremovite $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ – ammonium analogue of langbeinite – a new mineral. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1989**. Vol. 118. N 3. P. 84–87 (in Russian)

Shchepalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Zubkova N.V., Varlamov D.A., Sidorov E.G. Unusual silicate mineralization in fumarolic sublimes of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia – Part I: Neso-, cyclo-, ino- and phyllosilicates. *Eur. J. Miner.* **2020**. Vol. 32. N 1. P. 101–119.

Shchepalkina N.V., Pekov I.V., Britvin S.N., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. Alkali sulfates with aphtitalite-like structures from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. III. Solid solutions and exsolutions. *Canad. Miner.* **2021**. Vol. 59. P. 713–727.

Shimobayashi N., Ohnishi M., Miura H. Ammonium sulfate minerals from Mikasa, Hokkaido, Japan: boussingaultite, godovikovite, efremovite and tschermigite. *J. Miner. Petrol. Sciences*. **2011**. Vol. 106. P. 158–163.

Speer D., Salje E. Phase transitions in langbeinites I. Crystal chemistry and structures of K-double sulfates of the langbeinite type $\text{M}^{++}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{M}^{++} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ca}$. *Phys. Chem. Miner.* **1986**. Vol. 13. P. 17–24.

Stewart F.H. Marine evaporates: Data of Geochemistry. Geological Survey Professional Paper 440-Y. Washington, **1963**. 52 p.

Stoiber R.E., Rose W.I. Fumarole incrustations at active Central American volcanoes. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1974**. Vol. 38. P. 495–516.

Symonds R.B., Reed M.H. Calculation of multicomponent chemical equilibria in gas-solid-liquid systems: calculation methods, thermochemical data, and applications to studies of high-temperature volcanic gases with examples from Mount St. Helens. *Amer. J. Sci.* **1993**. Vol. 293. P. 758–864.

Szakáll S., Kristály F. Ammonium sulphates from burning coal dumps at Kolmó and Pécs-Vasa, Mecsek Mts., South Hungary. *Mineralogia, Special Papers*. **2008**. Vol. 32. P. 154.

Tesfaye F., Lindberg D., Moroz M., Hupa L. Investigation of the K–Mg–Ca sulfate system as part of monitoring problematic phase transformations in renewable-energy power plants. *Energies*. **2020**. Vol. 13. Paper N 5366.

The Great Tolbachik Fissure Eruption (eds. S.A. Fedotov and Y.K. Markhinin). New York: Cambridge University Press, **1983**. 341 p.

Trussov I.A., L.L. Male, Driscoll L.L., Sanjuan M.L. Synthesis and structures of sodium containing $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ langbeinite phases. *J. Solid State Chem.* **2019**. P. 37–46.

Vergasova L.P., Filatov S.K. Minerals of volcanic exhalations – a new genetic group (after the data of Tolbachik volcano eruption in 1975–1976). *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1993**. Vol. 122. N 4. P. 68–76 (in Russian).

Vergasova L.P., Filatov S.K. A study of volcanogenic exhalation mineralization. *J. Volcan. Seismol.* **2016**. Vol. 10. N 2. P. 71–85.

Vishnyakov A.K., Moscovskiy G.A., Goncharenko O.P., Vafina M.S., Vershinin D.S., Sopivnik I.V. Mineral composition of halogenous rocks of the Nivensky hollow of the Kaliningrad-Gdansk saliferous basin and condition of their formation. *Lithosphere*. **2016**. N 4. P. 102–113 (in Russian).

Vlokh R., Giryk I., Vlokh O.V., Skab I., Say A., Uesu Y. Once more about “forbidden” domain structure and the isolated point in $\text{K}_2\text{Cd}_{2x}\text{Mn}_{2(1-x)}(\text{SO}_4)_3$ langbeinites. *Ukrain. J. Phys. Optics*. **2004**. Vol. 5. N 4. P. 141–146.

Yamada N., Maeda M., Adachi H. Structures of langbeinite-type $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ in cubic and orthorhombic phases. *J. Phys. Soc. Japan*. **1981**. Vol. 50. P. 907–913.

Yazhenskikh E., Jantzen T., Kobertz D., Hack K., Müller M. Crytical thermodynamic evaluation of the binary sub-systems of core sulfate system $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--MgSO}_4\text{--CaSO}_4$. *Calphad*. **2021**. Vol. 72. Paper N 102313.

Zambonini F., Carobbi G. Sulla presenza, tra i prodotti dell’attuale attivita del Vesuvio, del composto $\text{Mn}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_3$. *Prendiconti della Regia Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli*. **1924**. Vol. 30. P. 123–126.

Zapeka B., Klymiv I.M., Teslyuk I. Phase transitions in as-grown $\text{K}_{0.2}\text{Rb}_{1.8}\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ langbeinite crystals: a birefringence study. *Ukrain. J. Phys. Optics*. **2013**. Vol. 14. N 2. P. 70–73.

Zelenski M., Malik N., Taran Yu. Emissions of trace elements during the 2012–2013 effusive eruption of Tolbachik volcano, Kamchatka: enrichment factors, partition coefficients and aerosol contribution. *J. Volcan. Geotherm. Res.* **2014**. Vol. 285. P. 136–149.

Zemann A., Zemann J. Die Kristallstruktur von Langbeinit, $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$. *Acta Cryst.* **1957**. Vol. 10. P. 409–413.

Zuckschwert S. Langbeinit, ein neues Kaliummagnesiumsulfat. In: *Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie. Sitzungsberichte der Bezirksvereine. Bezirksverein für Sachsen und Anhalt. Sitzung in Stassfurt, den 19. April 1891*. Zeitschrift für angewandte Chemie, Jahrgang. **1891**. P. 354–356.