КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2025, том 70, № 2, с. 225–243

ОБЗОРЫ

УДК 548.3:549.761

К 100-летию кафедры кристаллографии
Санкт-Петербургского государственного университета

БЕЗВОДОРОДНЫЕ ПРИРОДНЫЕ СУЛЬФАТЫ С ЩЕЛОЧНЫМИ КАТИОНАМИ: СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ГЕНЕТИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

© 2025 г. Н. В. Зубкова[1,*], И. В. Пеков[1], Н. В. Потехина[1], Д. Ю. Пущаровский[1]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

**E-mail: n.v.zubkova@gmail.com*

Поступила в редакцию 03.11.2024 г.
После доработки 25.12.2024 г.
Принята к публикации 25.12.2024 г.

Приведен обзор данных о кристаллохимии и генетической минералогии всех известных природных безводородных сульфатов с видообразующими щелочными катионами – Na или/и K (61 минеральный вид, 48 структурных типов). Для них значимы только два генетических типа минерализации – вулканический фумарольный и эвапоритовый. Обе эти минералообразующие системы характеризуются низким давлением, но сильно различаются температурой и способами кристаллизации. В рамках структурной классификации рассматриваемые минералы подразделены на две большие группы: с анионным мотивом, представленным только тетраэдрами SO_4 (также дополнительные анионы: F, Cl, CO_3); с гетерополиэдрическими анионными мотивами, построенными из тетраэдров SO_4 и полиэдров катионов с относительно высокими силовыми характеристиками (Mg, Mn, Zn, Cu, Fe, V, Al, Bi, Mo, As, Te, иногда Ca). Это согласуется с генетическими типами: среди эвапоритовых минералов преобладают представители первой группы, а среди фумарольных – второй. Выявлена четкая положительная корреляция между степенью полимеризации гетерополиэдрического анионного мотива и числом минералов, в которых известны такие мотивы разной размерности: в 18 минералах гетерополиэдрический мотив представлен каркасами или псевдокаркасами разной топологии, в 11 – слоями, в восьми – цепочками, и только в одном установлен островной мотив. Рассмотрены различные виды распада твердых растворов и другие твердофазные трансформации в высокотемпературных сульфатах с афтиталитоподобными структурами из вулканических фумарол.

DOI: 10.31857/S0023476125020034, **EDN:** BYZQNW

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение
1. Природные безводородные сульфаты с щелочными катионами
1.1. Генетические типы минерализации и особенности химического состава
1.2. Химико-структурные особенности
1.3. Высокотемпературные сульфаты семейства афтиталита: структурные соотношения и твердофазные трансформации
Выводы

ВВЕДЕНИЕ

Сера занимает особое место в геохимии и минералогии. В геохимических классификациях ее обычно относят не к петрогенным, а к “малым” элементам, поскольку кларк – среднее содержание в литосфере – у серы менее 0.1 мас. %. Согласно последним данным он составляет 0.062 мас. %, т.е. ниже, чем у O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, а также у Ti, Mn и P [1]. По распространенности в континентальной земной коре сера занимает пятнадцатое место, в морской воде – шестое [2, 3], но обладает более богатой и разнообразной минералогией, нежели подавляющее большинство других химических элементов. Зафиксировано немногим более 1300 собственных минералов серы, что составляет около 22% (!) от всего известного разнообразия минеральных видов, насчитывающего шесть тысяч. По этому показателю сера занимает пятое место, существенно уступая только кислороду с ~4900 собственными минеральными видами и водороду (~3300), а незначительно – кремнию (~1700) и

кальцию (~1350). Причина такого многообразия минералов серы заключается в ее способности хорошо обосабливаться в структурах минералов, легко менять степень окисления в зависимости от окислительно-восстановительных условий минералообразования (что делает серу чувствительным и важным геохимическим индикатором) и формировать в кристаллах многочисленные анионы принципиально разных типов. В подавляющем большинстве минералов серы присутствуют простой сульфидный S^{2-} или сульфатный $(S^{6+}O_4)^{2-}$ анион, однако в природе известен целый ряд иных форм серы (круг которых заметно расширился в результате работ последних лет): это сульфитный анион $(S^{4+}O_3)^{2-}$, тиосульфатная $(S_2O_3)^{2-} = (S^{6+}O_3S^{2-})^{2-}$ и сульфгидрильная HS^- группы, анион S_5^{2-}, анион-радикалы $S_3^{\bullet-}$, $S_2^{\bullet-}$, $S_4^{\bullet-}$, нейтральные молекулы S_6, S_4 и другие формы [4, 5].

В природе бескислородные и кислородсодержащие соединения серы сопоставимы по количеству, а два главных химических класса ее минералов – это сульфиды и сульфаты. В эндогенных минералообразующих системах в целом сильно преобладают сульфиды, тогда как главная масса и главное разнообразие минералов с сульфатной серой – собственно сульфатов и оксосолей других химических классов с дополнительным анионом $(SO_4)^{2-}$ – связаны с приповерхностными образованиями, где окисление серы до S^{6+} происходит при участии атмосферного или гидросферного кислорода. Среди экзогенных минералообразующих систем резко доминируют низкотемпературные системы (ниже 50–70°C), именно с этим связано то, что в большинстве природных сульфатов содержится в той или иной форме водород: чаще всего в виде анионных групп OH^- и/или нейтральных молекул H_2O, иногда в виде катионов H^+, H_3O^+ или NH_4^+, изредка в иной форме. Среди известных 450 минералов класса сульфатов только 77 относятся к безводородным. Заслуживает внимания тот факт, что в составе 61 из этих 77 минералов (79%) в качестве видообразующих катионов содержатся щелочные металлы – натрий или/и калий, тогда как доля минералов с видообразующими Na или/и K среди H-содержащих природных сульфатов заметно меньше – это 108 из 373, т.е. 29%. Действием только внешних (геохимических) факторов такую значительную разницу в видовом разнообразии H-содержащих и безводородных природных сульфатов с щелочными катионами объяснить невозможно. Очевидно, здесь задействованы и сугубо кристаллохимические причины.

В структурном отношении безводородные и H-содержащие, особенно высоководные, сульфаты заметно различаются. В частности, эти различия весьма существенны для сульфатов с крупными одновалентными катионами, какими являются Na^+ и K^+. Кристаллохимия природных сульфатов в целом охарактеризована в детальном обзоре [2], однако с момента выхода в свет этой работы прошла четверть века, и за это время появилось много новых данных. Особенно вырос объем информации о безводородных сульфатных минералах с щелочными катионами, формирующихся в специфических природных обстановках, которые характеризуются сочетанием высоких температур (200–1000°C) с низким (по сути, атмосферным) давлением и газовым транспортом вещества – в вулканических фумаролах и близких к ним по физическим параметрам минералообразующих системах, связанных с природными и техногенными угольными пожарами – так называемых псевдофумаролах. Более половины – 34 из 61 – известных природных безводородных сульфатов с щелочными катионами открыто уже в XXI веке, 33 из них – в отложениях фумарол или псевдофумарол. Основной вклад в изучение кристаллических структур этих новых минералов внесли специалисты кафедры кристаллографии Санкт-Петербургского университета (**СПбГУ**) и кафедры кристаллографии и кристаллохимии Московского университета (**МГУ**), которые определили структуры 29 из 33 безводородных фумарольных сульфатов с щелочными катионами, открытых в XXI веке, а также структурно изучили пять ранее известных минералов (табл. 1). Особо отметим, что целый ряд этих минералов изучен специалистами МГУ и СПбГУ совместно. В настоящем обзоре обобщены структурные и химические данные о природных безводородных сульфатах с щелочными катионами, а также рассмотрены сравнительный и генетический аспекты их кристаллохимии и минералогии.

1. ПРИРОДНЫЕ БЕЗВОДОРОДНЫЕ СУЛЬФАТЫ С ЩЕЛОЧНЫМИ КАТИОНАМИ

1.1. Генетические типы минерализации и особенности химического состава

В табл. 1 представлены все признанные сегодня Международной минералогической ассоциацией в качестве самостоятельных минеральных видов природные безводородные сульфаты, содержащие в качестве видообразующих щелочные катионы – 61 минерал. В это число входят 24 минерала, в которых эти катионы представлены только Na, 20 – только K, 16 – упорядоченными по разным структурным позициям K и Na, один – упорядоченными по разным структурным позициям K и Cs.

Кратко рассмотрим генетический аспект минералогии безводородных сульфатов с щелочными катионами. Из табл. 1 хорошо видно, что их главное разнообразие связано с наземными эксгаляционными минералообразующими системами: среди этих минералов лишь девять не найдены в отложениях фумарол или псевдофумарол, а 41 минерал известен только в фумарольной формации. Они отнесены к фумаролам и псевдофумаролам окислительного типа, где возникают при температурах выше 200°C (в большинстве случаев выше

Таблица 1. Природные безводородные сульфаты, их кристаллографические характеристики и основные строительные элементы структуры

Минерал	Формула	Доп. анион	Пр. гр., Z a, b, c, Å α, β, γ, град	V, Å^3	Мотив полиэдров катионов средних размеров (если есть) и анионных групп *	Литература
1. Минералы, известные в отложениях вулканических фумарол и связанных с природными угольными пожарами псевдофумарол						
Тенардит + ♦♣	Na_2SO_4		*Fddd*, 8 9.829(1), 12.302(2), 5.368(1)	709.54	Изолированные тетраэдры SO_4	[6]
Арканит + ♣	K_2SO_4		*Pnma*, 4 7.4763(2), 5.77262(16), 10.0630(3)	434.30(2)	Изолированные тетраэдры SO_4	[7]
Метатенардит ++	Na_2SO_4		$P6_3/mmc$, 2 5.3467(9), 7.0876(16)	157.47	Изолированные тетраэдры SO_4	[8]
Афтиталит** + ♦ Стр. архетип: метатенардит Стр. тип: афтиталит	$K(K,Na)_2Na(SO_4)_2$		$P\bar{3}m1$, 1 5.6801(6), 7.309(3)	204.22	Изолированные тетраэдры SO_4	[9]
Натроафтиталит ++ Стр. архетип: метатенардит Стр. тип: афтиталит	$K(Na,K)_2Na(SO_4)_2$		$P\bar{3}m1$, 1 5.6014(3), 7.1507(5)	194.30(2)	Изолированные тетраэдры SO_4	[10]
Беломаринаит ++ Стр. архетип: афтиталит	$KNaSO_4$		$P3m1$, 2 5.6072(3), 7.1781(4)	195.45(2)	Изолированные тетраэдры SO_4	[11]
			$P3m1$, 2 5.6088(3), 7.1858(4)	195.77(1)		[10]
Пальмиерит** + ♣ Стр. архетип: метатенардит Стр. тип: пальмиерит	$K_2Pb(SO_4)_2$		$R\bar{3}m$, 3 5.497(1), 20.864(2)	545.98	Изолированные тетраэдры SO_4	[12]
Стеклит ++ Стр. тип: безводные квасцы	$KAl(SO_4)_2$		$P321$, 1 4.7281(3), 7.9936(5)	154.76(17)	Гетерополиэдрические слои из тригональных призм AlO_6 и тетраэдров SO_4	[13]
Явапайит ♣ Стр. тип: явапайит	$KFe(SO_4)_2$		$C2/m$, 2 8.152(5), 5.153(4), 7.877(5) 94.90(7)	329.7	Гетерополиэдрические слои из Fe-октаэдров и тетраэдров SO_4	[14]
Элдфеллит Стр. тип: явапайит	$NaFe(SO_4)_2$		$C2/m$, 2 8.043(4), 5.139(2), 7.115(4) 92.13(2)	293.9(2)	То же	[15]
Глауберит + ♦	$Na_2Ca(SO_4)_2$		$C2/c$, 4 10.129(2), 8.306(2), 8.533(2) 112.19(1)	664.72	Изолированные тетраэдры SO_4	[16]
Саранчинаит ++	$Na_2Cu(SO_4)_2$		$P2_1$, 8 9.0109(5), 15.6355(8), 10.1507(5) 107.079(2)	1367.06(12)	Разорванный гетерополиэдрический каркас из тетрагональных пирамид Cu и тетраэдров SO_4	[17]
Лангбейнит + ♦ Стр. тип: лангбейнит	$K_2Mg_2(SO_4)_3$		$P2_13$, 4 9.919(2)	975.9	Гетерополиэдрический каркас из октаэдров Mg и изолированных тетраэдров SO_4	[18]
Манганолангбейнит** Стр. тип: лангбейнит	$K_2Mn_2(SO_4)_3$		$P2_13$, 4 10.1073(13)	1032.5(4)	Гетерополиэдрический каркас из октаэдров Mn и тетраэдров SO_4	[19]

Продолжение таблицы 1.

Минерал	Формула	Доп. анион	Пр. гр., Z a, b, c, Å α, β, γ, град	V, Å^3	Мотив полиэдров катионов средних размеров (если есть) и анионных групп *	Литература
Кальциолангбейнит ++ Кальциолангбейнит-C Стр. тип: лангбейнит Кальциолангбейнит-O Стр. тип: $K_2Cd_2(SO_4)_3$	$K_2Ca_2(SO_4)_3$		$P2_13$, 4 10.1887(4) $P2_12_12_1$, 4 10.3330(2), 10.5027(2), 10.1763(2)	1057.68(4) 1104.37(4)	Гетерополиэдрический каркас из октаэдров Ca и изолированных тетраэдров SO_4	[20] [21]
Вантгоффит + ♦	$Na_6Mg(SO_4)_4$		$P2_1/c$, 2 9.7761(6), 9.1998(4), 8.2040(5) 113.518(7)	676.56(7)	Гетерополиэдрические слои из Mg-октаэдров и тетраэдров SO_4	[22]
Добровольскийит ++ Стр. тип: добровольскийит	$Na_4Ca(SO_4)_3$		$R3$, 18 15.7223(2), 22.0160(5)	4713.1(2)	Разорванный гетерополиэдрический каркас из димеров Ca-полиэдров и тетраэдров SO_4	[23]
Купродобровольскиит ++ Стр. тип: добровольскийит	$Na_4Cu(SO_4)_3$		$R3$, 18 15.702(2), 22.017(5)	4701.0(2)	Разорванный гетерополиэдрический каркас из димеров Cu-семивершинников и тетраэдров SO_4	[24]
Петровит ++	$Na_{12}Cu_2(SO_4)_8$		$P2_1/c$, 2 12.6346(8), 9.0760(6), 12.7560(8) 108.75(9)	1385.1(3)	Изолированные кластеры $[Cu_2(SO_4)_8]^{12-}$ из семивершинников Cu и тетраэдров SO_4	[25]
Ительменит ++	$Na_4Mg_3Cu_3(SO_4)_8$		$Pbca$, 4 9.568(2), 8.790(2), 28.715(8)	2415.0(11)	Гетерополиэдрический каркас из тетрагональных пирамид Mg и Cu, октаэдров Mg и тетраэдров SO_4	[26]
Бубноваит ++	$K_2Na_8Ca(SO_4)_6$		$P31c$, 4 10.804(3), 22.011(6)	2225(2)	Изолированные тетраэдры SO_4	[27]
Майзланит ++	$K_2Na(ZnNa)Ca(SO_4)_4$		$C2/c$, 4 16.007(2), 9.5239(11), 9.1182(10) 94.828(7)	1385.2(3)	Гетерополиэдрический псевдокаркас из (Zn,Na)-октаэдров и тетраэдров SO_4 (можно добавить Ca-октаэдры)	[28]
Корякит ++	$NaKMg_2Al_2(SO_4)_6$		$R\bar{3}$, 3 8.1124(11), 22.704(7)	1294.0(5)	Гетерополиэдрический каркас из Mg-октаэдров, Al-октаэдров и тетраэдров SO_4	[29]
Филоксенит ++	$(K,Na,Pb)_4(Na,Ca)_2(Mg,Cu)_3(Fe^{3+}_{0.5}Al_{0.5})(SO_4)_8$		$P\bar{1}$, 2 8.8410(3), 8.9971(3), 16.1861(5) 91.927(3), 94.516(3), 90.118(3)	1282.77(7)	Гетерополиэдрический каркас из октаэдров (Mg,Cu) и (Fe,Al) и тетраэдров SO_4	[30]
Кононовит ++ Стр. тип: титанит	$NaMg(SO_4)F$	F	$C2/c$, 4 6.662(2), 8.584(3), 7.035(2) 114.06(3)	367.4(1)	Гетерополиэдрический каркас из октаэдров MgO_4F_2 и тетраэдров SO_4	[31] (синтетический аналог); [32]
Канторит ++	$K_2NaMg(SO_4)_2F$	F	$Pna2_1$, 4 6.9894(7), 7.1378(7), 17.925(2)	894.25(16)	Гетерополиэдрические цепочки из октаэдров Mg и тетраэдров SO_4	[33]
Шуваловит ++	$K_2(Ca_2Na)(SO_4)_3F$	F	$Pnma$, 4 13.2383(4), 10.3023(3), 8.9909(4)	1226.22(7)	Изолированные тетраэдры SO_4	[34]
Крашенинниковит ++	$KNa_2CaMg(SO_4)_3F$	F	$P6_3/mcm$, 6 16.6682(2), 6.9007(1)	1660.36(4)	Гетерополиэдрический псевдокаркас из Ca-октаэдров, октаэдров Mg и тетраэдров SO_4	[35]

Продолжение таблицы 1.

Минерал	Формула	Доп. анион	Пр. гр., Z a, b, c, Å α, β, γ, град	V, Å^3	Мотив полиэдров катионов средних размеров (если есть) и анионных групп *	Литература
Караколит + ♣ Стр. архетип: апатит	$Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$	Cl	$P6_3/m$, 2 9.81(2), 7.14(2) $P2_1/m$, 4 19.62, 9.81, 7.14 120.0	595.1 1190.1	Изолированные тетраэдры SO_4	[36] [37]
Эолосит Стр. тип: апатит	$Na_2(Na_2Bi)(SO_4)_3Cl$	Cl	$P6_3/m$, 2 9.626(3), 6.880(3)	552.1(3)	Изолированные тетраэдры SO_4*	[38]
Белоусовит ++	$KZn(SO_4)Cl$	Cl	$P2_1/c$, 4 6.8904(5), 9.6115(7), 8.2144(6) 96.582(2)	540.43(7)	Слои из тетраэдров ZnO_3Cl и SO_4	[39]
Хлоротионит +	$K_2Cu(SO_4)Cl_2$	Cl	$Pnma$, 4 7.732(2), 6.078(1), 16.292(3)	765.6	Гетерополиэдрические цепочки из искаженных октаэдров $Cu[O_2Cl_2]Cl_2$ и тетраэдров SO_4	[40]
Дансит-(Mn) ♣ Стр. тип: дансит	$(Na_{21}Mn)(SO_4)_{10}Cl_3$	Cl	$I\bar{4}3d$, 4 15.882(3)	4041.8(4)	Изолированные тетраэдры SO_4*	[41]
Дансит-(Fe) ♣ Стр. тип: дансит	$(Na_{21}Fe^{2+})(SO_4)_{10}Cl_3$	Cl	$I\bar{4}3d$, 4 15.9291(9)	4006(1)	Изолированные тетраэдры SO_4*	[41]
Эвхлорин + Стр. тип: эвхлорин	$KNaCu_3O(SO_4)_3$	O	$C2/c$, 8 18.41(5), 9.43(3), 14.21(5) 113.7(3)	2258(9)	Слои из кластеров полиэдров Cu (два октаэдра и четыре тетрагональные пирамиды) и SO_4 тетраэдров	[42]
			$C2/c$, 8 18.131(15), 9.386(8), 14.353(12) 113.217(12)	2245(3)		[43]
Пунинит ++ Стр. тип: эвхлорин	$Na_2Cu_3O(SO_4)_3$	O	$C2/c$, 8 17.41(1), 9.39(1), 14.40(1) 112.04(7)	2183(2)	Слои из кластеров полиэдров Cu (два сильно искаженных октаэдра / тетрагональных пирамиды и четыре тетрагональные пирамиды) и SO_4 тетраэдров	[44]
Федотовит ++ Стр. тип: эвхлорин	$K_2Cu_3O(SO_4)_3$	O	$C2/c$, 8 19.037(6), 9.479(2), 14.231(5) 111.04(3)	2396.8	То же	[45]
Криптохальцит ++ Стр. тип: криптохальцит	$K_2Cu_5O(SO_4)_5$	O	$P\bar{1}$, 4 10.0045(3), 12.6663(4), 14.4397(5) 102.194(3), 101.372(3). 90.008(3)	1751.73(10)	Псевдокаркас из октаэдров, тетрагональных пирамид и тригональных бипирамид Cu и тетраэдров SO_4	[46]
Цезиодимит ++ Стр. тип: криптохальцит	$CsKCu_5O(SO_4)_5$	O	$P\bar{1}$, 4 10.0682(4), 12.7860(7), 14.5486(8) 102.038(5), 100.847(4), 89.956(4)	1797.5(2)	То же	[46]
Вульфит ++	$K_3NaCu_4O_2(SO_4)_4$	O	$Pn2_1a$, 4 14.2810(6), 4.9478(2), 24.1127(11)	1703.79(13)	Гетерополиэдрические цепочки из тетрагональных пирамид Cu и тетраэдров SO_4	[47]

Продолжение таблицы 1.

Минерал	Формула	Доп. анион	Пр. гр., Z a, b, c, Å α, β, γ, град	V, Å^3	Мотив полиэдров катионов средних размеров (если есть) и анионных групп *	Литература
Паравульфит ++	$K_5Na_3Cu_8O_4(SO_4)_8$	O	$P2/c$, 2 13.9043(10), 4.9765(3), 23.5855(17) 90.209(6)	1631.98(19)	То же	[47]
Элеомеланит ++	$(K_2Pb)Cu_4O_2(SO_4)_4$	O	$P2_1/n$, 2 9.3986(3), 4.9811(1), 18.2293(5) 104.409(3)	811.63(4)	Гетерополиэдрические цепочки из октаэдров Cu и тетраэдров SO_4	[48]
Ключевскит ++ Стр. тип: ключевскит	$K_3Cu_3Fe^{3+}O_2(SO_4)_4$	O	$I2$, 4 18.667(7), 4.94(2), 18.405(7) 101.5(2)	1663.2	Гетерополиэдрические цепочки из Fe-октаэдров, Cu-полиэдров (квадраты и тетрагональные пирамиды) и тетраэдров SO_4	[49]
Алюмоключевскит ++ Стр. тип: ключевскит	$K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$	O	$I2$, 4 18.772(7), 4.967(2), 18.468(7) 101.66(1)	1686(1)	Гетерополиэдрические цепочки из Al-октаэдров, Cu-полиэдров (квадраты и/или тетрагональные пирамиды) и тетраэдров SO_4	[50]
			$P\bar{1}$, 2 4.952(3), 11.978(6), 4.626(12), 87.119(9), 80.251(9), 78.070(9)	836.3(9)		[44]
Эласмохлоит ++	$Na_3Cu_6BiO_4(SO_4)_5$	O	$P2_1/n$, 4 10.1273(9), 10.1193(8), 1.1120(16) 102.272(8)	2114.1(3)	Гофрированные слои из тетрагональных пирамид и искаженных октаэдров Cu, полиэдров Bi и тетраэдров SO_4	[51]
Камчаткит ++	$KCu_3O(SO_4)_2Cl$	O, Cl	$Pna2_1$, 4 9.741(5), 12.858(6), 7.001(3)	877(1)	Гетерополиэдрический каркас из цепочек Cu-октаэдров, соединенных тетраэдрами SO_4	[52]
			$Pnma$, 4 9.755(2), 7.0152(15), 12.886(3)	881.8(3)		[44]
Пийпит ++	$K_4NaCu_4O_2(SO_4)_4Cl$	O, Cl	$I4$, 2 13.60(2), 4.98(1)	921.1	Гетерополиэдрические цепочки из тетрагональных пирамид Cu и тетраэдров SO_4	[53]
Набокоит ++ Стр. тип: набокоит	$KCu_6CuTe^{4+}O_4(SO_4)_5Cl$	O, Cl	$P4/ncc$, 4 9.833(1), 20.591(2)	1990.9	Гетерополиэдричекий псевдокаркас из октаэдров и тетрагональных пирамид Cu, пирамид TeO_4 и тетраэдров SO_4	[54]
Атласовит ++ Стр. тип: набокоит?	$KCu_6Fe^{3+}BiO_4(SO_4)_5Cl$	O, Cl	$P4/ncc$, 4 9.86(2), 20.58(2)	2001	Предположительно совпадает с мотивом в набокоите (с замещением $Bi^{3+} \rightarrow Te^{4+}$ и $Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+}$)	[55] (только кристаллографические характеристики)
Нишанбаевит ++	$KAl_2O(AsO_4)(SO_4)$	O, AsO_4	$Pbcm$, 4 15.487(3), 7.2582(16), 6.6014(17)	742.1(3)	Гетерополиэдрические слои из цепочек Al-полиэдров (тригональные бипирамиды AlO_5 и октаэдры AlO_6) и тетраэдров AsO_4 и SO_4	[56]

Окончание таблицы 1.

Минерал	Формула	Доп. анион	Пр. гр., Z a, b, c, Å α, β, γ, град	V, Å^3	Мотив полиэдров катионов средних размеров (если есть) и анионных групп *	Литература
Фальгарит	$K_4(V^{+4}O)_3(SO_4)_5$	O	$P2_1/n$, 4 8.7209(5), 16.1777(6) 4.4614(7) 106.744(5)	1953.77(17)	Гетерополиэдрический каркас из октаэдров VO_6 и тетраэдров SO_4	[57]
Хасановит	$KNa(MoO_2)(SO_4)_2$	O	$P2_1/c$, 4 9.6225(2), 11.4049(3), 8.1421(2) 99.179(1)	882.10	Гофрированные гетерополиэдрические слои из октаэдров MoO_6 и тетраэдров SO_4	[58]
2. Минералы, не найденные в фумарольных или близких к ним по физическим параметрам системах						
Калистронцит Стр. тип: пальмиерит	$K_2Sr(SO_4)_2$		$R\bar{3}m$, 3 5.45826(5), 20.8118(2)	536.968(3)	Изолированные тетраэдры SO_4	[59]
Когаркоит	$Na_3(SO_4)F$	F	$P2_1/m$, 12 18.0790(20), 6.958(1), 11.443(2) 107.71	1371.24	Изолированные тетраэдры SO_4	[60]
Сульфогалит	$Na_6(SO_4)_2FCl$	F, Cl	$Fm\bar{3}m$, 4 10.10(1)	1030.3	Изолированные тетраэдры SO_4	[61]
Галеит	$Na_{15}(SO_4)_5F_4Cl$	F, Cl	$P31m$, 3 12.197(4), 13.955(10)	1797.91	Изолированные тетраэдры SO_4	[62]
			$P31m$, 3 12.1903(2), 13.9454(2)	1794.69(6)		[63]
Шайрерит	$Na_{21}(SO_4)_7ClF_6$	F, Cl	$P31m$, 3 12.197(4), 19.359(11)	2494.14	Изолированные тетраэдры SO_4	[64]
			$P31m$, 3 12.1859(3), 19.3080(6)	2483.04(14)		[63]
Дансит Стр. тип: дансит	$(Na_{21}Mg)(SO_4)_{10}Cl_3$	Cl	$I\bar{4}3d$, 4 15.900(7)	4020.1(2)	Изолированные тетраэдры SO_4*	[65]
Буркеит	$Na_6(CO_3)(SO_4)_2$	CO_3	$Pmnm$, 2 5.198(1), 9.255(1), 7.085(1)	340.84	Изолированные тетраэдры SO_4 и изолированные треугольные группы CO_3	[66]
Ганксит	$Na_{22}K(SO_4)_9(CO_3)_2Cl$	CO_3, Cl	$P6_3/m$, 2 10.46(2), 21.19(4)	2009.8	Изолированные тетраэдры SO_4 и изолированные треугольные группы CO_3	[67]
Гекторфлоресит	$Na_9(SO_4)_4(IO_3)$	IO_3	$P2_1/a$, 4 18.775(4), 6.9356(7), 14.239(2) 108.91(2)	1754.0(4)	Структурные данные не опубликованы	[68]

*В случае смешанной позиции, статистически заселенной катионами разных размеров (крупным и среднего размера), при рассмотрении полиэдрического мотива учитывается доминирующий в позиции катион.

**Приведены параметры элементарной ячейки для синтетического аналога.

♦ Встречается в фумаролах и эвапоритах.

♣ Встречается в фумаролах и континентальных гипергенных образованиях.

+ Известен в фумаролах вулкана Толбачик на Камчатке.

++ Открыт (описан как новый минеральный вид) в фумаролах вулкана Толбачик.

300°C). Геологическим объектом “номер один” в мире, где сосредоточено главное разнообразие этих минералов, выступают активные фумарольные поля вулкана Толбачик на Камчатке: известны 44 (!) безводородных сульфата с щелочными катионами, из которых 34 открыты здесь. Сочетание высокой температуры с низким давлением препятствует фиксации водорода (в любой форме) в кристаллической фазе, а обогащенность вулканических газов серой обусловливает обилие и многообразие ее соединений в фумарольных сублиматах. Геохимическая специфика фумарольных систем Толбачика (как и ряда других вулканов) во многом обусловлена тем, что горячий вулканический газ, несущий серу, халькофильные элементы (Cu, Zn, Pb, As) и галогены (F, Cl), смешивается на стадии, предшествующей кристаллизации минералов, с атмосферным воздухом. Это обеспечивает резко окислительную обстановку минералообразования, в результате сера входит в минералы только в сульфатной форме. Литофильные элементы (Na, K, Ca, Mg, Al, Si, Ti) в основном выщелачиваются горячим газом из базальта (обломки базальтового шлака и базальтовые вулканические бомбы слагают здесь стенки фумарольных камер), как и Fe [69]. Важнейшей особенностью фумарольного типа минерализации помимо исключительного широкого видового разнообразия безводородных сульфатов с щелочными катионами является их очень “пестрый” химический состав. В первую очередь это касается состава катионов: в большинстве этих минералов наряду с Na и/или K присутствуют в качестве видообразующих другие компоненты: Cs, Mg, Ca, Al, V, Mn, Fe и халькофильные элементы – Cu, Zn, Pb, Bi, Mo, Te. В качестве дополнительных анионов фиксируют O^{2-} (не входящий в состав сульфатных групп), F^-, Cl^-, AsO_4^{3-}. Такое многообразие компонентов обусловлено в первую очередь физико-химическими особенностями фумарольной системы, где в легкоподвижном состоянии одновременно оказываются химические элементы, “поставляемые” магматическим очагом, и те, что были мобилизованы химически агрессивным горячим вулканическим газом из горных пород, вмещающих фумарольную камеру, в том числе ее приустьевую зону, в которой при преодолении температурного барьера осуществляется эксгаляционное минералообразование. Аналогичные процессы происходят в псевдофумаролах с той разницей, что здесь источником тепла, редких элементов и отчасти самого газа является горящий уголь (угольные пожары) или горящая сульфидная руда (колчеданные пожары).

Еще одна геологическая формация, значимая в отношении минералогенеза безводородных сульфатов с щелочными катионами – эвапоритовая. По условиям минералогенеза она резко контрастирует с фумарольной: общее у них только низкое (атмосферное или близкое к нему) давление, температуры в эвапоритовых системах практически никогда не превышают 50°C (обычно еще ниже), а минералы (в частности, обсуждаемые сульфаты) возникают путем прямой кристаллизации из водных растворов и при последующем диагенетическом преобразовании осадков.

В эвапоритовых толщах, формирующихся из усыхающих морских бассейнов, возникают скопления лангбейнита и афтиталита, иногда настолько крупные, что служат промышленными калийными рудами [70]. В месторождениях морского осадочного типа образуются также тенардит, глауберит, вантгоффит и калистронцит. Отметим, что все перечисленные безводородные сульфаты с щелочными катионами, известные в эвапоритах морского типа, кроме калистронцита, встречаются и в вулканических фумаролах, причем лангбейнит и афтиталит зачастую входят в число главных минералов фумарольных отложений. Все эти шесть минералов относятся к простым (тенардит) или двойным сульфатам без дополнительных анионов, а в катионной части у двойных сульфатов присутствуют только щелочные (Na, K) и щелочноземельные (Mg, Ca, Sr) металлы (табл. 1).

Другой тип эвапоритов, когда формируются безводородные сульфаты с щелочными катионами, – это осадки континентальных соленых озер сульфатного или сульфатно-хлоридного типа. К ним по обстановке минералогенеза близки отложения минеральных источников соответствующих геохимических типов, и в настоящем обзоре они рассмотрены совместно. Здесь практически не образуются богатые калием сульфаты, зато широко развиты натриевые. Главным из них выступает тенардит, к которому могут присоединяться глауберит, сульфогалит, буркеит, ганксит, галеит, шайерит, когаркоит. Налицо яркие химические отличия этой минерализации от происходящей в эвапоритах морского типа: в обсуждаемых сульфатах из озерных эвапоритов среди катионов резко доминирует Na (большинство перечисленных минералов имеет чисто натриевый катионный состав), и для целого ряда характерно присутствие дополнительных анионов: Cl^-, F^-, CO_3^{2-}. Примечательно, что все эти натриевые безводородные сульфаты с дополнительными анионами попали во вторую часть табл. 1: они не найдены в фумарольных отложениях, в которых все известные на сегодня безводородные фтор- и хлорсульфаты содержат в видообразующем количестве помимо щелочных катионы с более высокой валентностью: Ca, Mg, Mn, Zn, Cu, Al, Fe, Pb, Bi, Te.

Нет сомнения, что в целом более бедный катионный состав эвапоритовых минералов (Na, K, Mg, Ca, Sr) по сравнению с фумарольными обусловлен геохимическими различиями этих природных систем. В то же время яркая химическая (и кристаллохимическая) индивидуальность безводородных сульфатов в осадках именно континентальных водоемов (озерные эвапориты и отложения сильно минерализованных источников) не вполне понятна: этот вопрос требует дополнительного изучения.

В других геологических формациях сколь-либо существенных скоплений или разнообразия

безводородных сульфатов с щелочными катионами не зафиксировано. Отдельные их находки связаны с поздними парагенезисами в щелочных массивах (также эти минералы известны в составе гетерофазных включений в минералах щелочных пород), зоной окисления рудных месторождений, проявлениями селитры и некоторыми другими объектами.

Таким образом, значимых генетических типов минерализации для безводородных сульфатов с щелочными катионами в природе два – это фумарольный (высокотемпературный – главный предмет внимания в настоящем обзоре; незначительная в общегеологическом масштабе, фумарольная формация имеет большое значение для минералогии и особенно кристаллохимии) и эвапоритовый (низкотемпературный, где разнообразие этих минералов не столь велико, зато иногда формируются их крупные скопления).

1.2. Химико-структурные особенности

Сульфаты – оксосоли с изолированными тетраэдрическими анионными группами SO_4^{2-}, поэтому их структурная классификация основана на рассмотрении гетерополиэдрических анионных мотивов (в случаях, когда возможно их выделение) с участием тетраэдров SO_4 и полиэдров катионов металлов или полуметаллов с относительно высокими силовыми характеристиками – малых и средних размеров, двух- или трехвалентных, реже с более высокой валентностью [71–75]. Этот же подход применен к рассматриваемым минералам, среди которых можно выделить достаточно обширные группы соединений с гетерополиэдрическими цепочками (рис. 1), слоями (рис. 2) и каркасами (рис. 3), тогда как лишь один минерал характеризуется островным гетерополиэдрическим мотивом.

Изолированные тетраэдры SO_4 (в том числе вместе с другими изолированными анионными группами) выделяем как самостоятельный анионный комплекс в двух случаях. Во-первых, когда минерал содержит только крупные щелочные катионы; во-вторых, когда они присутствуют в составе минерала совместно с крупными двухвалентными катионами – Ca (в случаях, когда он формирует полиэдры с достаточно длинными расстояниями Ca–O – более 2.6 Å), Sr или Pb. К этой группе относятся все безводородные сульфаты с щелочными катионами, не встречающиеся в фумарольных системах, и прежде всего девять минералов, составляющие вторую часть табл. 1. Отметим, что треугольный карбонатный анион CO_3 и “зонтичный” иодатный анион $I^{5+}O_3$ присутствуют только в минералах этой генетической группы. Заслуживает внимания то, что дополнительные анионы (F, Cl, CO_3, IO_3) присутствуют в восьми из девяти этих сульфатов (кроме калистронцита), однако ни в одном из них в качестве дополнительного аниона не выступает O^{2-}.

Семь обсуждаемых сульфатов известны как в фумаролах, так и в континентальных гипергенных

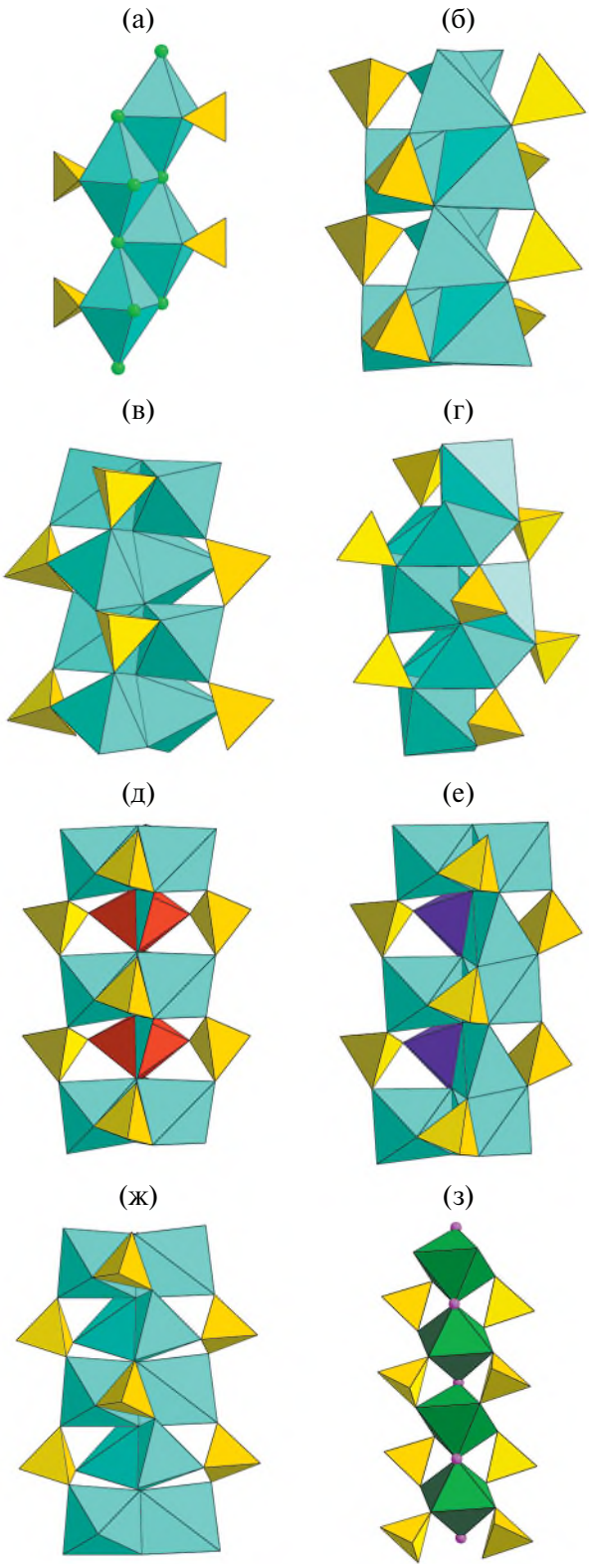

Рис. 1. Гетерополиэдрические цепочки в структурах хлоротионита $K_2Cu(SO_4)Cl_2$ (а), вульфита $K_3NaCu_4O_2(SO_4)_4$ (б), паравульфита $K_5Na_3Cu_8O_4(SO_4)_8$ (в), элеомеланита $(K_2Pb)Cu_4O_2(SO_4)_4$ (г), ключевскита $K_3Cu_3Fe^{3+}O_2(SO_4)_4$ (д), алюмоключевскита $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$ (е), пийпита $K_4NaCu_4O_2(SO_4)_4Cl$ (ж) и канторита $K_2NaMg(SO_4)_2F$ (з).

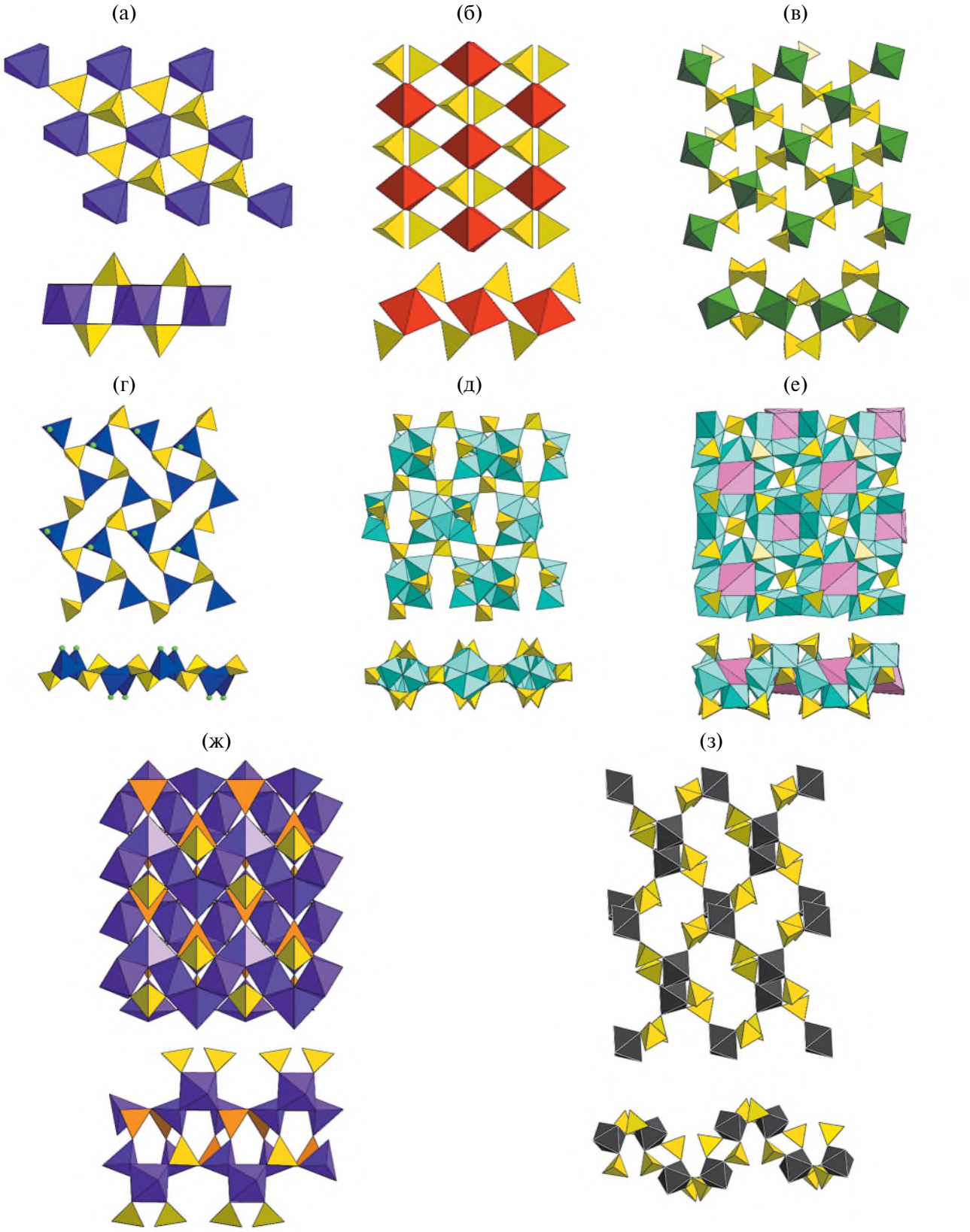

Рис. 2. Гетерополиэдрические слои в структурах стеклита $KAl(SO_4)_2$ (а), явапайита $KFe(SO_4)_2$ и элдфеллита $NaFe(SO_4)_2$ (б), вантгоффита $Na_6Mg(SO_4)_4$ (в), белоусовита $KZn(SO_4)Cl$ (г), эвхлорина $KNaCu_3O(SO_4)_3$ и структурно близких пунинита $Na_2Cu_3O(SO_4)_3$ и федотовита $K_2Cu_3O(SO_4)_3$) (д), эласмохлоита $Na_3Cu_6BiO_4(SO_4)_5$ (е), нишанбаевита $KAl_2O(AsO_4)(SO_4)$ (ж) и хасановита $KNa(MoO_2)(SO_4)_2$ (з).

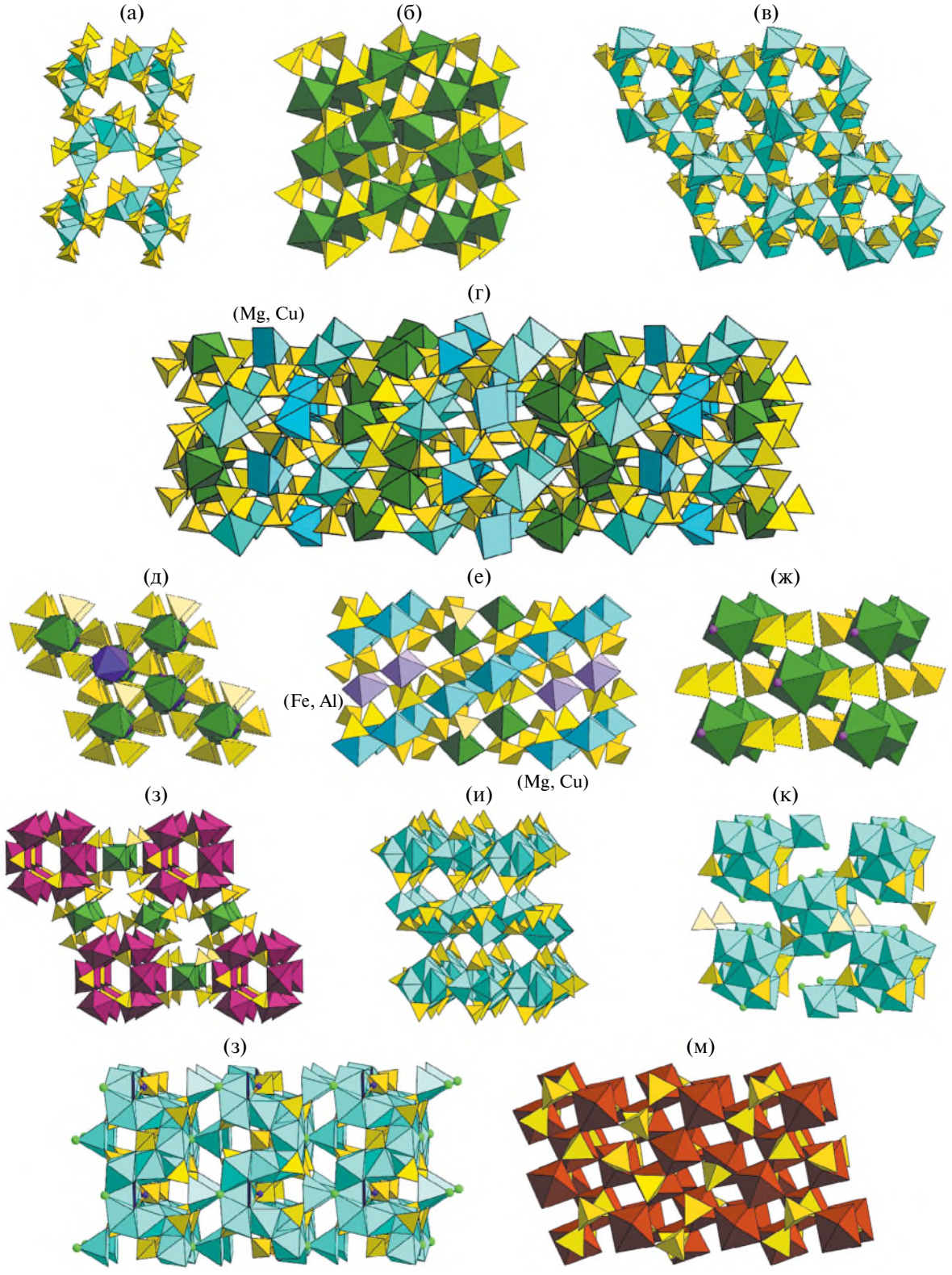

Рис. 3. Гетерополиэдрические каркасы в структурах саранчинаита $Na_2Cu(SO_4)_2$ (а), лангбейнита $K_2Mg_2(SO_4)_3$ (аналогичный в структурах кальциолангбейнита-*C* $K_2Ca_2(SO_4)_3$ и манганолангбейнита $K_2Mn_2(SO_4)_3$) (б), купродобровольскиита $Na_4Cu(SO_4)_3$ (в), ительменита $Na_4Mg_3Cu_3(SO_4)_8$ (г), корякита $NaKMg_2Al_2(SO_4)_6$ (д), филоксенита $(K,Na,Pb)_4(Na,Ca)_2(Mg,Cu)_3(Fe^{3+}_{0.5}Al_{0.5})(SO_4)_8$ (е), кононовита $NaMg(SO_4)F$ (ж), крашенинниковита $KNa_2CaMg(SO_4)_3F$ (з), криптохальцита $K_2Cu_5O(SO_4)_5$ и цезиодимита $CsKCu_5O(SO_4)_5$ (и), камчаткита $KCu_3O(SO_4)_2Cl$ (к), набокоита $KCu_6CuTe^{4+}O_4(SO_4)_5Cl$ и, предположительно, атласовита $KCu_6Fe^{3+}BiO_4(SO_4)_5Cl$) (л), фальгарита $K_4(V^{+4}O)_3(SO_4)_5$ (м).

образованиях: тенардит, арканит, пальмиерит, караколит, дансит-(Mn), дансит-(Fe) и явапайит. При формальной видообразующей роли катионов M^{2+} = Mn, Fe и Mg в данситах, имеющих общую формулу $(Na_{21}M^{2+})(SO_4)_{10}Cl_3$, эти двухвалентные катионы не занимают собственной позиции в структуре, а присутствуют в качестве небольшой примеси в позиции Na [65, 41]. Только в структуре явапайита присутствуют гетерополиэдрические слои из Fe-октаэдров и тетраэдров SO_4 (рис. 2б). В прочих все катионные полиэдры крупные, и выделять гетерополиэдрический мотив нет оснований. В качестве дополнительного аниона в минералах этой генетической группы известен только Cl: это дансит-(Mn), дансит-(Fe) и караколит.

Интересно отметить, что все четыре известных в природе сульфата с антиперовскитовыми структурами – сульфогалит, галеит, шайерит, когаркоит [75] – относятся к безводородным галогеносульфатам Na, которые встречаются в континентальных эвапоритах, но неизвестны ни в морских эвапоритах, ни в фумарольных отложениях (табл. 1).

Как в морских эвапоритах, так и в фумаролах встречаются пять безводородных сульфатов с щелочными катионами: тенардит, афтиталит, лангбейнит, глауберит и вантгоффит. Ни в одном из них нет дополнительного аниона. В структурах минералов, в которых присутствует катион среднего размера *M* (в данной группе минералов это только Mg в октаэдрической координации), можно выделить гетерополиэдрический мотив *M*–S–O: слои в структуре вантгоффита (рис. 2в) и каркас в лангбейните (рис. 3б).

Наиболее широким не только химическим, но и структурным разнообразием среди безводородных сульфатов с щелочными катионами характеризуются эндемики фумарольной формации – 41 минерал. Примечательно, что в структурах всего шести из них не удается выделить (в ключе применяемого в работе подхода) гетерополиэдрический анионный мотив. Это минералы, в которых катионные позиции заняты (преимущественно заселены) только Na и/или K либо щелочными металлами и Ca в крупных полиэдрах: метатенардит, натроафтиталит, беломаринаит, бубноваит, шуваловит и эолосит (при формальной видообразующей роли Bi^{3+} не занимает собственную позицию в апатитоподобной структуре эолосита $Na_2(Na_2Bi)(SO_4)_3Cl$, а присутствует в качестве примеси в позиции Na [38]). В двух последних минералах присутствует дополнительный анион (F в шуваловите и Cl в эолосите).

В 20 сульфатах, относящихся к этой генетической группе, видообразующим катионом среднего размера является Cu^{2+}, занимающий собственные структурные позиции – одну или несколько. В 16 из этих минералов присутствуют дополнительные анионы, координирующие катионы Cu, причем в 15 из них (кроме хлоротионита) содержатся не входящие в состав сульфатных групп анионы O^{2-}. Кристаллохимия этого оригинального семейства фумарольных медных оксо- и хлороксосульфатов в целом обсуждается в [76].

Если рассматривать гетерополиэдрические анионные мотивы сульфатов этой генетической группы с точки зрения степени их полимеризации, то для них наименее характерен островной мотив: единственный пример – изолированные кластеры из семивершинников Cu и тетраэдров SO_4, описанные в структуре петровита.

В восьми минералах выделяются гетерополиэдрические цепочки различной конфигурации из полиэдров катионов средних размеров (координационные числа от 4 до 6) и тетраэдров SO_4. Среди них преобладают Cu-содержащие сульфаты: хлоротионит (рис. 1а), вульфит (рис. 1б), паравульфит (рис. 1в), элеомеланит (рис. 1г), ключевскит (рис. 1д), алюмоключевскит (рис. 1е) и пийпит (рис. 1ж), причем в ключевските и алюмоключевските помимо медных полиэдров в построении гетерополиэдрических цепочек участвуют октаэдры FeO_6 и AlO_6 соответственно. Все эти минералы имеют дополнительный анион O и/или Cl. Единственным не содержащим Cu минералом такого строения является фторсульфат канторит, в структуре которого присутствуют цепочки из октаэдров MgO_6 и SO_4-тетраэдров (рис. 1з)

В структурах еще восьми минералов этой генетической группы зафиксированы гетерополиэдрические слои из тетраэдров SO_4 и полиэдров катионов средних размеров. В элдфеллите (рис. 2б) и хасановите (рис. 2з) эти полиэдры – октаэдры, центрированные соответственно Fe^{3+} и Mo^{6+}, в стеклите – тригональные призмы Al (рис. 2а), в нишанбаевите – октаэдры и тригональные бипирамиды Al (рис. 2ж). Полиэдры Cu^{2+} в медных минералах – октаэдры и тетрагональные пирамиды: у членов группы эвхлорина (эвхлорин, пунинит и федотовит (рис. 2д)) и эласмохлоита к таким же полиэдрам добавляются искаженные тетрагональные пирамиды Bi^{3+} с дополнительными удлиненными расстояниями Bi–O (рис. 2е). В структуре белоусовита выделяются слои из тетраэдров двух типов – ZnO_3Cl и SO_4 (рис. 2г). Только два сульфата из этих восьми не имеют дополнительного аниона – стеклит и элдфеллит, во всех остальных дополнительные анионы представлены Cl (белоусовит) или O (в нишанбаевите – O вместе с AsO_4).

Наиболее распространенными анионными мотивами в безводородных щелочных сульфатах этой генетической группы являются гетерополиэдрические каркасы различной конфигурации – они зафиксированы в 17 минералах (рис. 3). Полиэдры катионов средних размеров (даны в скобках для каждого минерала) представлены октаэдрами – кальциолангбейнит (Ca), манганолангбейнит (Mn) (рис. 3б), майзланит {(Zn,Na) и Ca}, корякит (Mg и Al) (рис. 3д), филоксенит {(Mg,Cu) и (Fe,Al)} (рис. 3е), кононовит (Mg) (рис. 3ж), крашенинниковит (Ca и Mg) (рис. 3з), камчаткит (Cu) (рис. 3к),

фальгарит (V) (рис. 3м), тетрагональными пирамидами – саранчинаит (Cu) (рис. 3а), октаэдрами и тетрагональными пирамидами – ительменит (Mg и Cu) (рис. 3г), октаэдрами, тетрагональными пирамидами и тригональными бипирамидами – криптохальцит и цезиодимит (Cu) (рис. 3и), октаэдрами, тетрагональными пирамидами и пирамидами Te(Bi)O_4 – набокоит и, вероятно, атласовит (Cu и Te/Bi) (рис. 3л) или семивершинниками – добровольскийит и купродобровольскиит (Ca и Cu соответственно) (рис. 3в). В девяти из них нет дополнительного аниона, а в оставшихся восьми дополнительный анион представлен F (кононовит, крашенинниковит), O (криптохальцит, цезиодимит, фальгарит), O и Cl (камчаткит, набокоит, атласовит).

Интересно четкое распределение дополнительных анионов (в первую очередь монокомпонентных, "точечных": F^-, Cl^-, O^{2-}) между сульфатами этой генетической группы, имеющими разный катионный состав. "Чисто фумарольные" фторсульфаты представлены четырьмя минеральными видами, и все четыре содержат только щелочные и щелочноземельные катионы в разных комбинациях: это кононовит $NaMg(SO_4)F$, канторит $K_2NaMg(SO_4)_2F$, шуваловит $K_2(Ca_2Na)(SO_4)_3F$ и крашенинниковит $KNa_2CaMg(SO_4)_3F$. В отличие от них все известные только в вулканических фумаролах безводородные оксо-, хлор- и хлороксосульфаты с щелочными металлами (18 минералов) (табл. 1) содержат в качестве видообразующих халькофильные элементы: Cu, Zn, Pb, Bi, As, Te, и ни в одном из них нет щелочноземельных катионов, как и фтора. Два относящихся к этой же генетической группе безводородных оксосульфата из псевдофумарол, порожденных угольными пожарами, содержат помимо щелочных видообразующие сидерофильные металлы – V (фальгарит) или Mo (хасановит).

1.3. Высокотемпературные сульфаты семейства афтиталита: структурные соотношения и твердофазные трансформации

Особое место среди природных безводородных сульфатов занимают афтиталитоподобные минералы. Несмотря на простоту валового химического состава, они не только характеризуются значительной структурной вариативностью, но и демонстрируют разнообразие и своеобразие твердофазных превращений.

К структурному типу собственно афтиталита относятся изоструктурные афтиталит $K_3Na(SO_4)_2$ и натроафтиталит $Na_3K(SO_4)_2$ (пр. гр. $P\bar{3}m1$), родственен им беломаринаит $K_2Na_2(SO_4)_2$ (пр. гр. $P\bar{3}m1$). Искусственных соединений со структурным типом афтиталита, в том числе безводородных щелочных сульфатов, существенно больше. Известны также природные и синтетические сульфаты со структурами, производными от структуры афтиталита (табл. 1) [24, 27, 77, 78]. Структурным архетипом для обширного семейства афтиталитоподобных соединений служит тип Na_2SO_4 (I), в котором в природе кристаллизуется метатенардит [8], а в химии синтетических соединений он отвечает гексагональной β-фазе – стабильному при температуре выше 473°C твердому раствору Na_2SO_4–K_2SO_4 (пр. гр. $P6_3/mmc$) [79]. В системе Na_2SO_4–K_2SO_4 эта фаза является не только самой высокотемпературной, но и самой высокосимметричной, характеризуется наименьшим числом катионных позиций (рис. 4). Для соединений этого структурного типа, в частности метатенардита, фиксируется ориентационное разупорядочение сульфатного тетраэдра [8]. Для сульфатов структурного типа афтиталита с общей формулой $^{XII}X^{X}Y_2[^{VI}M(^{IV}SO_4)_2$ (в рассматриваемых минералах M = Na, X и Y = K, Na) основной "строительной единицей" является слой $[M(SO_4)_2]$, в котором каждый тетраэдр SO_4 связан кислородными вершинами с тремя полиэдрами MO_6 (рис. 4) [78]. Таким образом, каждый полиэдр MO_6 соединен с шестью тетраэдрами SO_4. Катион X координирован 12 атомами кислорода. Его позиция располагается между слоями состава $[M(SO_4)_2]$. X-центрированный двенадцативершинник соединен с шестью тетраэдрами SO_4. Катион Y координирован десятью атомами кислорода. При упорядочении K и Na в позиции Y симметрия снижается до $P\bar{3}m1$, что соответствует структурному типу беломаринаита, производному от афтиталитового [11]. Производными от структурного архетипа метатенардита можно считать также структурные типы пальмиерита $K_2Pb(SO_4)_2$, бубноваита $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$ и добровольскийита $Na_4Ca(SO_4)_3$ (табл. 1). Все перечисленные в этом абзаце минералы можно объединить в структурно-химическое семейство афтиталита.

Интереснейшей чертой генетической кристаллохимии и минералогии высокотемпературных сульфатов этого семейства является способность к разнообразным твердофазным превращениям, которая особенно ярко проявилась в высокотемпературных природных системах. В первую очередь это явления распада (рис. 5). Известны не менее десяти типов распадов в системе Na_2SO_4–K_2SO_4–($CuSO_4$, $MgSO_4$, $CaSO_4$, $PbSO_4$). В подавляющем большинстве случаев исходной фазой выступает метатенардит – высокотемпературный гексагональный ($P6_3/mmc$) твердый раствор с общей формулой $(Na,K,Ca,Mg,Cu,Zn,Pb)_{2-x}SO_4$, который при снижении температуры претерпевает распад, причем разные химические разновидности этого минерала ведут себя по-разному. В результате распада зафиксировано более десятка минералов: сам метатенардит (вторичный), афтиталит, натроафтиталит, беломаринаит, пальмиерит, купродобровольскиит, а также не относящиеся к семейству афтиталита арканит K_2SO_4, тенардит Na_2SO_4, вантгоффит $Na_6Mg(SO_4)_4$, петровит $Na_{12}Cu_2(SO_4)_8$ и саранчинаит $Na_2Cu(SO_4)_2$. Эти преобразования и их продукты изучены [10, 24, 80, 81] на материале из высокотемпературных (300–800°C) фумарольных систем вулкана Толбачик, главным образом на

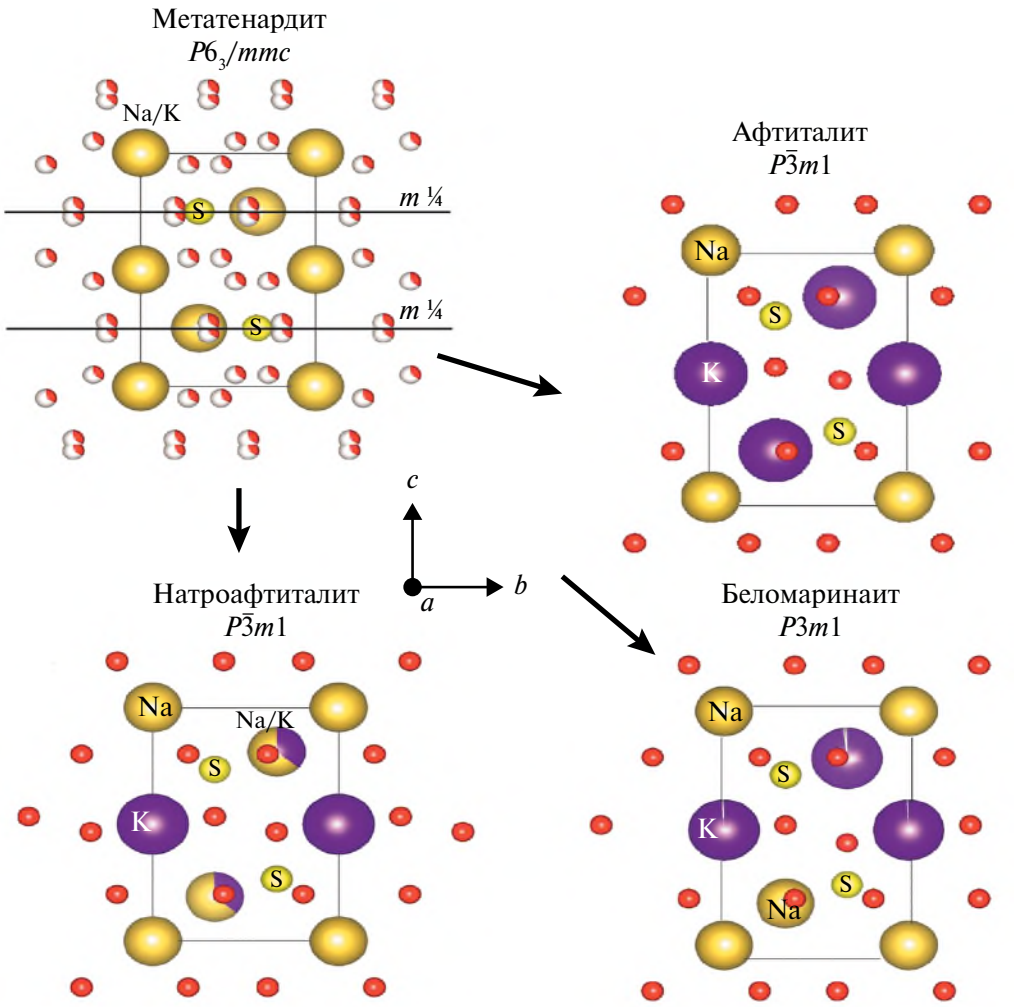

Рис. 4. Общий вид кристаллических структур метатенардита [8], афтиталита [9], натроафтиталита и беломаринаита [10]. Маленькими шариками показаны атомы кислорода, стрелки – направления твердофазных трансформаций в исследованных образцах.

образцах из активной фумаролы Арсенатная. Кроме того, результаты исследования твердофазных превращений, в том числе явлений полиморфизма в природных и синтетических афтиталитоподобных сульфатах, а также кристаллохимические предпосылки для этого приведены в [82–85]. Отметим, что именно в фумарольных условиях возможно образование метатенардита, который, еще раз подчеркнем, выступает здесь родоначальником большинства из этих минералов не только в структурном (как носитель соответствующего структурного архетипа), но и в прямом генетическом смысле. Для метатенардита характерно вхождение примесей K и двухвалентных катионов Ca, Mg, Cu, Zn в количествах, бóльших, чем предел их растворимости в Na_2SO_4 при более низких температурах. В одних случаях эти примеси стабилизируют метатенардит (закаленная форма) при комнатной температуре [8], а в других при более медленном остывании системы происходит распад метатенардитового твердого раствора, нередко с последующими трансформациями возникших уже при распаде сульфатных фаз (рис. 5).

Не только типы, но и кристаллохимические механизмы распада метатенардитового твердого раствора разнообразны. Один из механизмов заключается в упорядочении катионов Na и K с образованием чисто щелочных сульфатов, в том числе производных от метатенардита структурных типов с более низкой симметрией. Так возникают разнообразные продукты распада, как правило, пары минералов. В ряде случаев одной из фаз в них оказывается вторичный метатенардит, уже с пониженным содержанием K: метатенардит–беломаринаит (рис. 5б), метатенардит–натроафтиталит (рис. 5в), тенардит–афтиталит, афтиталит–арканит (рис. 5г). Интересны механизмы распада с перераспределением примесных катионов (в первую очередь двухвалентных) путем выделения их в собственные фазы. Это характерно, например, для структур распада метатенардит–вантгоффит (рис. 5а), где Mg выделяется в собственную фазу, и метатенардит–метатенардит – две

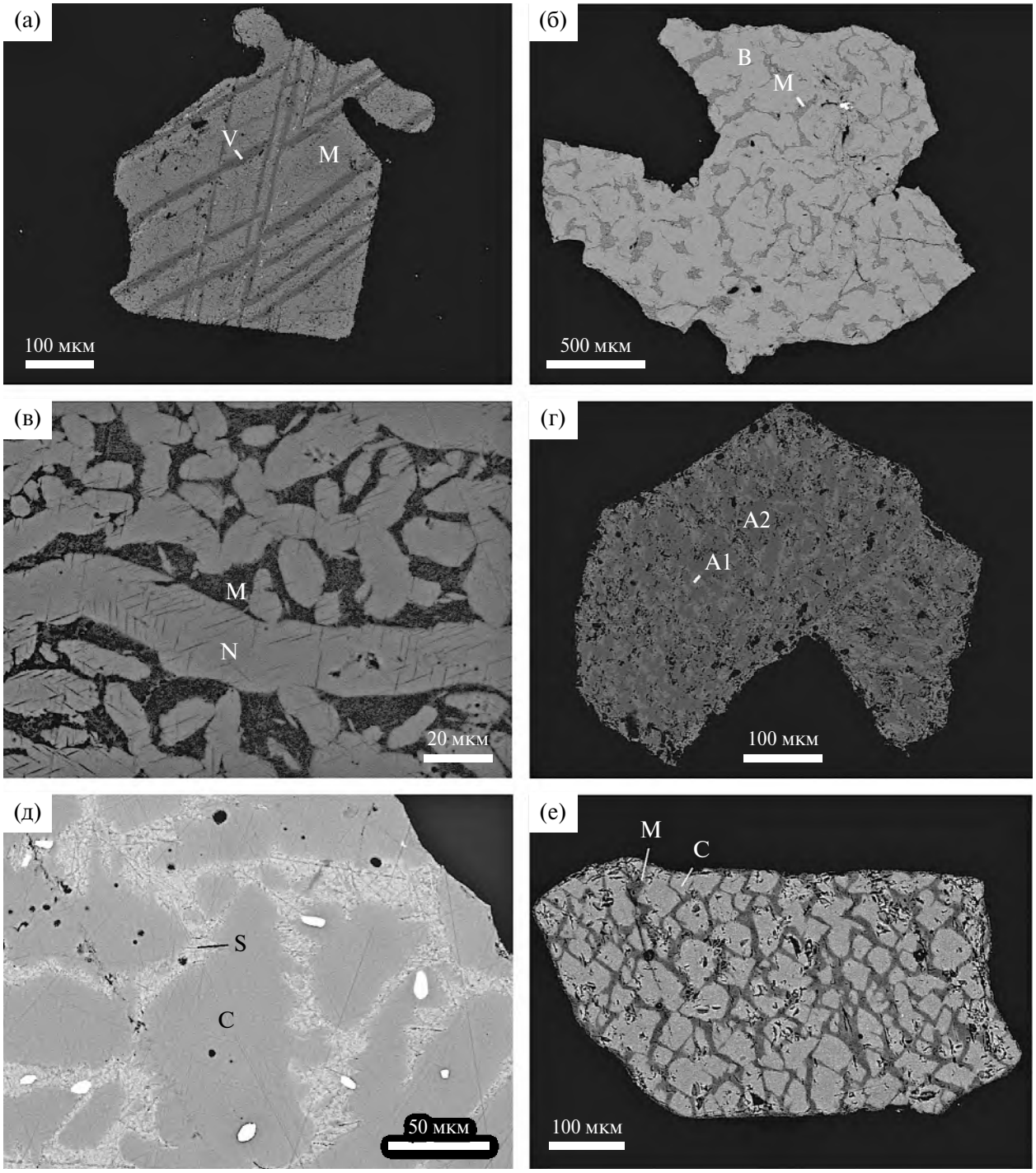

Рис. 5. Взаимодействия минералов, образовавшихся в результате распада в афтиталитоподобных сульфатах из отложений фумаролы Арсенатная, вулкан Толбачик, Камчатка: а – метатенардит (M)–вантгоффит (V); б – метатенардит (M)–беломаринаит (B); в – метатенардит (M)–натроафтиталит (N); г – арканит (A1)–афтиталит (A2); д – купродобровольскиит (C)–саранчинаит (S); е – метатенардит (M)–Zn-содержащий купродобровольскиит (C). Полированные срезы. Изображения получены с помощью растрового электронного микроскопа в режиме детектирования отраженных электронов.

фазы со структурой метатенардита отличаются друг от друга (и от исходного метатенардита) содержанием примесных Ca, Cu и K, а также, предположительно, ориентацией сульфатных тетраэдров в структуре [10, 80]. Кроме того, были впервые описаны закономерные срастания афтиталита и пальмиерита. Их можно рассматривать как результат твердофазных превращений исходной высокотемпературной богатой свинцом фазы с предположительной формулой $(K,Na,Pb)_{2-x}(SO_4)$. Закономерная ориентация доменов афтиталита и пальмиерита в кристаллах обусловлена близостью топологии структурных блоков

в кристаллических структурах этих минералов, а именно слоев $^2[M(SO_4)_2]$ (M = Na, Pb) [81].

Несколько хуже пока изучены явления распада медьсодержащего метатенардита, приводящие к возникновению медно-щелочных сульфатов, включая структурно родственный афтиталиту купродобровольскиит $Na_4Cu(SO_4)_3$. Этот минерал и петровит $Na_{12}Cu_2(SO_4)_8$ могут образовывать срастания с признаками одновременного образования (парагенные), причем в матрице купродобровольскиита наблюдаются закономерно распределенные включения еще одного безводородного Na–Cu-сульфата – саранчинаита $Na_2Cu(SO_4)_2$ (рис. 5д). Эксперименты по нагреву кристаллов с такими структурами распада показали, что при температурах выше 600°C купродобровольскиит еще стабилен, а саранчинаит уже растворяется в его матрице [24]. Таким образом, саранчинаит можно рассматривать как фазу, появляющуюся в данных кристаллах в результате трансформации образующейся при более высокой температуре фазы со структурным типом добровольскийита $Na_4Ca(SO_4)_3$ [23], в случае Cu-содержащей системы это купродобровольскиит. Кристаллографические предпосылки для такого типа распада требуют дальнейшего исследования.

Интересен обнаруженный недавно распад обогащенного Zn метатенардита на вторичный метатенардит и Zn-содержащий (до 3.8 мас. % ZnO) купродобровольскиит (рис. 5е). Для понимания механизма этого типа распада необходимо исследование стабильности такой системы при нагреве и поведения при последующем охлаждении.

ВЫВОДЫ

Природные безводородные сульфаты с видообразующими щелочными металлами представляют собой большую группу минералов: сегодня она насчитывает 61 минеральный вид, что составляет 1% от всего видового разнообразия минерального царства; из них 34 минерала открыты в XXI веке. Такое сильное увеличение их числа весьма представительно расширило статистику и показало, насколько широким разнообразием и ярким своеобразием в химическом и структурном аспектах характеризуются эти сульфаты. Так, в их составе в качестве видообразующих компонентов наряду с анионом SO_4^{2-} и щелочными катионами (Na, K, Cs) зафиксированы катионы Mg, Ca, Sr, Mn^{2+}, Zn, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, V^{4+}, Al, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Mo^{6+}, Te^{4+} и дополнительные анионы O^{2-} (не входящие в состав сульфатных групп), F^-, Cl^-, CO_3^{2-}, IO_3^-, AsO_4^{3-}. Структурное разнообразие и своеобразие этих минералов наилучшим образом иллюстрирует то, что они кристаллизуются в 48 (!) структурных типах, из которых для большинства известно лишь несколько (как правило, не более трех–пяти) или вообще по одному представителю не только в природе, но и среди синтетических соединений.

Для безводородных сульфатов с щелочными катионами в природе значимы только два генетических типа минерализации: вулканический фумарольный и эвапоритовый. Обе эти формации приповерхностные и характеризуются низким (по сути, атмосферным) давлением, но прочие главные параметры минералообразования у них сильно различаются: в вулканических фумаролах и близких к ним по условиям минералогенеза системах кристаллизация сульфатов происходит при высоких температурах (200–1000°C) непосредственно из газовой фазы или с ее участием, а в эвапоритах они образуются при температурах ниже 50°C путем прямой кристаллизации из водных растворов или при диагенетическом преобразовании осадков. Фумарольные системы при незначительных масштабах минерализации порождают главное разнообразие безводородных сульфатов с щелочными катионами – видовое (здесь их известно 52 из 61, включая 41 минеральный вид, эндемичный для фумарольных систем), химическое и структурное. В эвапоритовой формации разнообразие таких сульфатов, как видовое, так и химическое, заметно меньше, зато некоторые из них могут давать крупные скопления. Подчеркнем, что практически все безводородные сульфаты с щелочными катионами, образующиеся в эвапоритах морского происхождения, известны и в фумарольных отложениях, тогда как минералы рассматриваемой группы, кристаллизующиеся в отложениях континентальных водоемов (озер и минеральных источников), неизвестны в фумаролах, за малым исключением. Отметим, что все известные в природе сульфаты с антиперовскитовыми структурами относятся к безводородным галогеносульфатам Na и встречаются в континентальных эвапоритах, но неизвестны ни в морских эвапоритах, ни в фумарольных отложениях.

В рамках структурной классификации безводородные сульфаты с щелочными катионами можно подразделить на две основные группы: у которых анионный мотив представлен только изолированными тетраэдрами SO_4 или тетраэдрами SO_4 и дополнительными анионами: F, Cl, CO_3; у которых можно выделить гетерополиэдрический анионный мотив с участием тетраэдров SO_4 и полиэдров (октаэдров, тетрагональных пирамид, тригональных бипирамид, тригональных призм, тетраэдров, квадратов, семивершинников) катионов металлов или полуметаллов M с относительно высокими силовыми характеристиками (с зарядом +2 и выше: Mg, Mn, Zn, Cu, Fe, V, Al, Bi, Mo, As, Te, иногда Ca). Это разделение в целом согласуется с генетическими типами: среди эвапоритовых минералов резко преобладают представители первой группы, а среди фумарольных – второй. Гетерополиэдрические мотивы M–SO_4($-X$) (X – дополнительный анион, который присутствует не во всех случаях) характеризуются разной размерностью. Прослеживается четкая положительная корреляция между числом минералов, в которых установлены мотивы M–SO_4($-X$) разной размерности, и степенью полимеризации такого мотива: так, из общего числа минералов с

гетерополиэдрическими мотивами M–SO_4(–X), составляющего 38 (табл. 1), в 18 это каркасы или псевдокаркасы разной топологии (13 типов), в 11 – слои (восемь типов), в восьми – цепочки (восемь типов) и только в одном – островной мотив.

Среди 450 минералов класса сульфатов только 77 относятся к безводородным, и в составе 61 из этих 77 минералов (79%) содержатся в качестве видообразующих катионов Na или/и K, тогда как доля таких минералов среди H-содержащих природных сульфатов всего 29%: это 108 из 373. Представляется, что это обусловлено в первую очередь не геохимическими, а кристаллохимическими причинами: вероятно, крупные одновалентные катионы Na^+, особенно K^+, могут исполнять в структурах сульфатов строительную функцию, близкую к той, что выполняют нейтральные, но формирующие водородные связи молекулы H_2O. Это, с одной стороны, увеличивает разнообразие структурных типов высокотемпературных сульфатов и расширяет поля устойчивости (в первую очередь в сторону высоких температур) безводородных сульфатов с щелочными катионами в целом, а с другой – приводит к "конкурентной борьбе" между Na^+/K^+ и H_2O при структурообразовании сульфатов в относительно низкотемпературных системах, которую щелочные металлы "генерально" проигрывают (как показывает статистика), в силу, видимо, уже физико-химических причин. Можно предположить, что эта закономерность, найденная для сульфатов пока только эмпирически, будет справедлива и для иных оксосолей с тетраэдрическими анионами, содержащих видообразующие Na или/и K, в частности фосфатов и арсенатов.

Особый интерес при изучении твердофазных трансформаций представляют афтиталитоподобные минералы, формирующиеся в вулканических фумарольных системах. Родоначальником целой серии сульфатов как в структурном (носитель соответствующего структурного архетипа), так и в прямом генетическом смысле здесь выступает метатенардит – высокотемпературный (кристаллизующийся при температурах выше 473°C) гексагональный ($P6_3/mmc$) твердый раствор с общей формулой $(Na,K,Ca,Mg,Cu,Zn,Pb)_{2-x}SO_4$, который при остывании претерпевает распад, а иногда и другие (дальнейшие) твердофазные преобразования. Установлено не менее десяти типов трансформаций, в результате которых метатенардитовый твердый раствор с разным составом примесных катионов, распадаясь по различным кристаллохимическим механизмам, дает разные комбинации вторичных безводородных сульфатов с щелочными катионами. Понимание закономерностей, управляющих этими трансформациями, представляется важным для минералогии и химии сульфатов в целом.

Таким образом, природные безводородные сульфаты с видообразующими щелочными металлами – обширная и весьма специфичная группа минералов, обладающая яркой индивидуальностью в химическом, структурном и генетическом отношениях. Авторы настоящего обзора надеются, что он окажется полезен для развития минералогии и кристаллохимии этих соединений.

Работа в части генетико-минералогического анализа выполнена по госбюджетной теме "Минералогическое изучение месторождений Арктической зоны России с целью их комплексного освоения" (№ госрегистрации 121061600049-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rudnick R.L., Gao S.* // Treatise on Geochemistry / Eds. Holland H.D., Turekian K.K. 2003. V. 3. https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4
2. *Hawthorne F.C., Krivovichev S.V., Burns P.C.* // Rev. Mineral. Geochem. 2000. V. 40. P. 1. https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.1
3. *Pushcharovsky D.Yu.* // Crystallography Reports. 2023. V. 68 (Suppl. 1). P. S206. https://doi.org/10.1134/S1063774523601545
4. *Chukanov N.V., Shchipalkina N.V., Shendrik R.Yu. et al.* // Minerals. 2022. V. 12. P. 1456. https://doi.org/10.3390/min12111456
5. *Пеков И.В., Чуканов Н.В., Щербаков В.Д. и др.* // Записки Рос. минерал. о-ва. 2024. Т. 153. С. 12. https://doi.org/10.31857/S0869605524010023
6. *Hawthorne F.C., Ferguson R.B.* // Can. Mineral. 1975. V. 13. P. 181. https://pubs.geoscienceworld.org/mac/canmin/article-abstract/13/2/181/11030/Anhydrous-sulphates-I-Refinement-of-the-crystal
7. *Зубкова Н.В., Пеков И.В., Ксенофонтов Д.А. и др.* // Докл. РАН. 2018. Т. 479. С. 63. https://doi.org/10.7868/S0869565218010152
8. *Pekov I.V., Shchipalkina N.V., Zubkova N.V. et al.* // Can. Mineral. 2019. V. 57. P. 885. https://doi.org/10.3749/canmin.1900050
9. *Okada K., Ossaka J.* // Acta Cryst. B. 1980. V. 36. P. 919. https://doi.org/10.1107/S0567740880004852
10. *Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Chukanov N.V. et al.* // Can. Mineral. 2020. V. 58. P. 167. https://doi.org/10.3749/canmin.1900076
11. *Filatov S.K., Shablinskii A.P., Vergasova L.P. et al.* // Mineral. Mag. 2019. V. 83. P. 569. https://doi.org/10.1180/mgm.2018.170
12. *Tissot R.G., Rodriguez M.A., Sipola D.L., Voigt J.A.* // Powder Diffraction. 2001. V. 16. P. 92. https://doi.org/10.1154/1.1370567
13. *Мурашко М.Н., Пеков И.В., Кривовичев С.В. и др.* // Записки Рос. минерал. о-ва. 2012. Т. 141. С. 36.
14. *Graeber E.J., Rosenzweig A.* // Am. Mineral. 1971. V. 56. P. 1917.
15. *Balić-Žunić T., Garavelli A., Acquafredda P. et al.* // Mineral. Mag. 2009. V. 73. P. 51. https://doi.org/10.1180/minmag.2009.073.1.51
16. *Araki T., Zoltai T.* // Am. Mineral. 1967. V. 52. P. 1272.
17. *Siidra O.I., Lukina E.A., Nazarchuk E.V. et al.* // Mineral. Mag. 2018. V. 82. P. 257. https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.037
18. *Mereiter K.* // Neues Jahr. Mineral. Mh. 1979. P. 182.

19. *Oelkrug H., Brückel T., Hohlwein D. et al.* // Phys. Chem. Mineral. 1988. V. 16. P. 246. https://doi.org/10.1007/BF00220692
20. *Pekov I.V., Zelenski M.E., Zubkova N.V. et al.* // Mineral. Mag. 2012. V. 76. P. 673. https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.3.16
21. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Galuskina I.O. et al.* // Mineral. Mag. 2022. V. 86. P. 557. https://doi.org/10.1180/mgm.2021.95
22. *Balić-Žunić T., Pamato M.G., Nestola F.* // Acta Cryst. E. 2020. V. 76. P. 785. https://doi.org/10.1107/S2056989020005873
23. *Shablinskii A.P., Filatov S.K., Krivovichev S.V. et al.* // Mineral. Mag. 2021. V. 85. P. 233. https://doi.org/10.1180/mgm.2021.9
24. *Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N. et al.* // Mineral. Mag. 2024. V. 88. P. 49. https://doi.org/10.1180/mgm.2023.85
25. *Filatov S.K., Shablinskii A.P., Krivovichev S.V. et al.* // Mineral. Mag. 2020. V. 84. P. 691. https://doi.org/10.1180/mgm.2020.53
26. *Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Agakhanov A.A. et al.* // Mineral. Mag. 2018. V. 82. P. 1233. https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.089
27. *Gorelova L.A., Vergasova L.P., Krivovichev S.V. et al.* // Eur. J. Mineral. 2016. V. 28. P. 677. https://doi.org/10.1127/ejm/2016/0028-2530
28. *Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N., Shilovskikh V.V.* // Mineral. Mag. 2020. V. 84. P. 153. https://doi.org/10.1180/mgm.2019.68
29. *Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N., Vlasenko N.S.* // Mineral. Mag. 2020. V. 84. P. 283. https://doi.org/10.1180/mgm.2019.69
30. *Зубкова Н.В., Пеков И.В., Агаханов А.А. и др.* // Кристаллография. 2021. Т. 66. С. 51. https://doi.org/10.31857/S0023476121010239
31. *Reynaud M., Barpanda P., Rousse G. et al.* // Solid State Sci. 2012. V. 14. P. 15. https://doi.org/10.1016/j. solidstatesciences.2011.09.004
32. *Pekov I.V., Krzhizhanovskaya M.G., Yapaskurt V.O. et al.* // Eur. J. Mineral. 2015. V. 27. P. 575. https://doi.org/ 10.1127/ejm/2015/0027-2457
33. *Pekov I.V., Britvin S.N., Bulakh M.O. et al.* // Eur. J. Mineral. 2024. V. 36. P. 917. https://doi.org/ 10.5194/ejm-36-917-2024
34. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Britvin S.N. et al.* // Eur. J. Mineral. 2016. V. 28. P. 53. https://doi.org/10.1127/ejm/2015/0027-2471
35. *Pekov I.V., Zelenski M.E., Zubkova N.V. et al.* // Am. Mineral. 2012. V. 97. P. 1788. https://doi.org/10.2138/am.2012.4104
36. *Schneider W.* // Neues Jb. Mineral. Mh. 1967. P. 284.
37. *Schneider W.* // Neues Jb. Mineral. Mh. 1969. P. 58.
38. *Demartin F., Gramaccioli C.M., Campostrini I. et al.* // Am. Mineral. 2010. V. 95. P. 382. https://doi.org/ 10.2138/am.2010.3337
39. *Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Lukina E.A. et al.* // Mineral. Mag. 2018. V. 82. P. 1079. https://doi.org/ 10.1180/minmag.2017.081.084
40. *Giacovazzo C., Scandale E., Scordari F.* // Z. Kristallogr. 1976. V. 144. P. 226. https://doi.org/10.1524/zkri.1976.144.1-6.226
41. *Demartin F., Campostrini I., Castellano C. et al.* // Mineral. Mag. 2012. V. 76. P. 2773. https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.7.10
42. *Scordari F., Stasi F.* // Neues Jb. Mineral. Mh. 1990. P. 241.
43. *Siidra O.I., Borisov A.S., Lukina E.A.* // Phys. Chem. Min. 2019. V. 46. P. 403. https://doi.org/10.1007/s00269-018-1011-9
44. *Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N. et al.* // Eur. J. Mineral. 2017. V. 29. P. 499. https://doi.org/10.1127/ejm/2017/0029-2619
45. *Starova G.L., Filatov S.K., Fundamensky V.S., Vergasova L.P.* // Mineral. Mag. 1991. V. 55. P. 613. https://doi.org/10.1180/minmag.1991.055.381.14
46. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A. et al.* // Eur. J. Mineral. 2018. V. 30. P. 593. https://doi.org/10.1127/ejm/2018/0030-2725
47. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O. et al.* // Can. Mineral. 2014. V. 52. P. 699. https://doi.org/10.3749/canmin.1400018
48. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A. et al.* // Can. Mineral. 2020. V. 58. P. 625. https://doi.org/10.3749/canmin.2000032
49. *Gorskaya M.G., Filatov S.K., Rozhdestvenskaya I.V., Vergasova L.P.* // Mineral. Mag. 1992. V. 56. P. 411. https://doi.org/10.1180/minmag.1992.056.384.14
50. *Кривовичев С.В., Филатов С.К., Черепанский П.Н.* // Записки Рос. минерал. о-ва. 2008. Т. 137. С. 114.
51. *Pekov I.V., Britvin S.N., Agakhanov A.A. et al.* // Eur. J. Mineral. 2019. V. 31. P. 1025. https://doi.org/10.1127/ejm/2019/0031-2887
52. *Varaksina T.V., Fundamensky V.S., Filatov S.K., Vergasova L.P.* // Mineral. Mag. 1990. V. 54. P. 613. https://doi.org/10.1180/minmag.1990.054.377.14
53. *Effenberger H., Zemann J.* // Mineral. Mag. 1984. V. 48. P. 541. https://doi.org/10.1180/minmag.1984.048.349.10
54. *Pertlik F., Zemann J.* // Mineral. Petrol. 1988. V. 38. P. 291. https://doi.org/10.1007/BF01167095
55. *Попова В.И., Попов В.А., Рудашевский Н.С. и др.* // Записки Всесоюз. минерал. о-ва. 1987. Т. 116. С. 358.
56. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O. et al.* // Mineral. Petrol. 2023. V. 117. P. 247. https://doi.org/10.1007/s00710-022-00803-0
57. *Pautov L.A., Mirakov M.A., Siidra O.I. et al.* // Mineral. Mag. 2020. V. 84. P. 455. https://doi.org/10.1180/mgm.2020.22
58. *Мираков М.А., Паутов Л.А., Сийдра О.И. и др.* // Записки Рос. минерал. о-ва. 2023. Т. 152. С. 18. https://doi.org/10.31857/S0869605523010082
59. *Kemp S.J., Rushton J.C., Horstwood M.S.A., Nénert G.* // Am. Mineral. 2018. V. 103. P. 1136. https://doi.org/10.2138/am-2018-6194
60. *Fanfani L., Giuseppetti G., Tadini C., Zanazzi P.F.* // Mineral. Mag. 1980. V. 43. P. 753. https://doi.org/10.1180/minmag.1980.043.330.08

61. *Pabst A.* // Z. Kristallogr. 1934. B. 89. S. 514. https://doi.org/10.1524/zkri.1934.89.1.514
62. *Fanfani L., Nunzi A., Zanazzi P.F., Zanzari A.R.* // Mineral. Mag. 1975. V. 40. P. 357. https://doi.org/10.1180/minmag.1975.040.312.04
63. *Avdontceva M.S., Zolotarev A.A., Shablinskii A.P. et al.* // Symmetry. 2023. V. 15. P. 1871. https://doi.org/10.3390/sym15101871
64. *Fanfani L., Nunzi A., Zanazzi P.F. et al.* // Mineral. Mag. 1975. V. 40. P. 131. https://doi.org/10.1180/minmag.1975.040.310.03
65. *Shi N., Ma Z.* // Kexue Tongbao. 1987. V. 32. P. 478. (in Chinese).
66. *Giuseppetti G., Mazzi F., Tadini C.* // Neues Jb. Mineral. Mh. 1988. P. 203.
67. *Araki T., Zoltai T.* // Am. Mineral. 1973. V. 58. P. 799
68. *Ericksen G.E., Evans H.T., Jr., Mrose M.E. et al.* // Am. Mineral. 1989. V. 74. P. 1207.
69. *Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В. и др.* // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. С. 826. https://doi.org/10.15372/GiG2019167
70. *Валяшко М.Г.* Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М.: Изд-во МГУ, 1962. 397 с.
71. *Бокий Г.Б., Горогоцкая Л.И.* // Журн. структур. химии. 1969. Т. 10. С. 624.
72. *Sabelli C., Trosti-Ferroni R.* // Periodico Mineral. 1985. V. 54. P. 1.
73. *Расцветаева Р.К., Пущаровский Д.Ю.* // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. 1989. Т. 23. 172 с.
74. *Pushcharovsky D.Yu., Lima-de-Faria J., Rastsvetaeva R.K.* // Z. Kristallogr. 1998. V. 213. P. 141. https://doi.org/10.1524/zkri.1998.213.3.141
75. *Krivovichev S.V.* // Z. Kristallogr. 2008. V. 223. P. 109. https://doi.org/10.1524/zkri.2008.0008
76. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu.* // Acta Cryst. B. 2018. V. 74. P. 502. https://doi.org/10.1107/S2052520618014403
77. *Лазоряк Б.И.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. С. 307. https://doi.org/10.1070/RC1996v065n04ABEH000211
78. *Nikolova R., Kostov-Kytin V.* // Bulg. Chem. Commun. 2013. V. 45. № 4. P. 418. http://www.bcc.bas.bg/
79. *Dessureault Y., Sangster J., Pelton A.D.* // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. P. 2941. https://doi.org/10.1149/1.2087103
80. *Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Britvin S.N. et al.* // Can. Mineral. 2021. V. 59. P. 713. https://doi.org/10.3749/canmin.2000105
81. *Shchipalkina N.V., Koshlyakova N.N., Pekov I.V. et al.* // Can. J. Mineral. Petrol. 2023. V. 61. P. 609. https://doi.org/10.3749/2200062
82. *Белоусова М.Г., Сапрыкина О.Ю., Бубнова Р.С. и др.* // Вулканология и сейсмология. 2021. № 1. С. 57. https://doi.org/10.31857/S0203030620060127
83. *Шорец О.Ю., Филатов С.К., Фирсова В.А., Бубнова Р.С.* // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. С. 237. https://doi.org/10.31857/S013266512102013X
84. *Shablinskii A., Bubnova R., Shorets O. et al.* // Crystals. 2023. V. 14. P. 27. https://doi.org/10.3390/cryst14010027
85. *Shablinskii A.P., Filatov S.K., Biryukov Ya. P.* // Phys. Chem. Miner. 2023. V. 50. P. 30. https://doi.org/10.1007/s00269-023-01253-6

ANHYDROUS NATURAL SULFATES WITH ALKALI CATIONS: STRUCTURAL FEATURES, COMPARATIVE CRYSTAL CHEMISTRY, AND GENETIC MINERALOGY

N. V. Zubkova*, I. V. Pekov, N. V. Potekhina, D. Yu. Pushcharovsky

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

**E-mail: n.v.zubkova@gmail.com*

Abstract. This review presents data on the crystal chemistry and genetic mineralogy of all known natural anhydrous sulfates with species-defining alkali cations—Na or/and K (61 mineral species, 48 structural types). These minerals are primarily associated with two genetic mineralization environments: volcanic fumaroles and evaporites. Both environments are characterized by low (atmospheric) pressure but differ significantly in temperature and crystallization mechanisms. Based on structural classification, the studied minerals are divided into two major groups: (1) those with an anionic motif consisting solely of SO_4 tetrahedra (sometimes including additional anions such as F, Cl, or CO_3), and (2) those with heteropolyhedral anionic motifs composed of SO_4 tetrahedra and polyhedra of cations with relatively high-strength characteristics (e.g., Mg, Mn, Zn, Cu, Fe, V, Al, Bi, Mo, As, Te, and occasionally Ca). This classification aligns with genetic types: the first group predominates in evaporitic environments, while the second group is more common in fumarolic settings. A clear positive correlation has been established between the degree of polymerization of the heteropolyhedral anionic motif and the number of minerals in which such motifs occur. Specifically, 18 minerals exhibit frameworks or pseudo-frameworks of varying topologies, 11 minerals feature layered motifs, eight minerals contain chain-like motifs, and only one mineral contains isolated heteropolyhedral complexes. Additionally, the review discusses various types of solid-solution breakdown and other solid-state transformations in high-temperature sulfates with aphthitalite-like structures from volcanic fumaroles.