



УДК 551.231

В. М. Округин¹, Н. А. Малик¹, С. В. Москалева¹,
Е. Ю. Плутахина¹, М. В. Чубаров¹, В. В. Козлов³

¹ *Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
г. Петропавловск-Камчатский
e-mail: okrugin74@gmail.com*

² *Камчатский государственный университет им. Витуса Беринга,
Петропавловск-Камчатский,*

³ *Oxford Instruments OM – Moscow Office, Москва, 105 005*

Новые данные о минералах в продуктах фумарольной деятельности Авачинского вулкана (2013–2014 гг.)

В статье приводятся новые данные о фазовом и химическом составе возгонов и сублиматов — одного из самых активных «домашних» вулканов Камчатки Авачинского — полученные в результате комплексных (с элементами мониторинга) исследований, выполненных в течение 2013–2014 гг. Изучение естественных (возгоны) и экспериментальных (сублиматы кварцевых трубок) отложений высокотемпературных фумарол с применением новейших методов физико-химического анализа, выполненное в лабораториях вулканогенного рудообразования, активного вулканизма, Аналитического центра ИВиС ДВО РАН (г. Петропавловск-Камчатский), ИПТМ РАН (г. Черноголовка) позволило: — подтвердить присутствие известных ранее минералов с детализацией их химического состава; — установить более широкий спектр химических элементов при аномально высоких концентрациях мышьяка, теллура, селена, свинца, меди, цинка, кадмия, висмута, молибдена, ванадия, таллия и выявить минеральные формы некоторых из них; — обнаружить новые, прежде не встреченные на вулкане, соединения таллия с йодом, йодом и свинцом; — установить первую для вулканов Камчатки минеральную форму рения — рений-содержащий оксид (?).

Введение

Авачинский вулкан — один из самых активных и доступных вулканов Камчатки. Он располагается в непосредственной близости от г. Петропавловска-Камчатского, что позволяет проводить, практически, круглогодичные исследования состава фумарольных газов и продуктов их реакции с вмещающими породами. В тоже время его специфическое географическое положение таит большую угрозу для краевого центра и его окрестностей (гг. Елизово, Вилючинск). Известно, что за исторический период произошло до четырнадцати извержений, пять из которых отнесены к числу сильных (1737, 1779, 1827, 1926, 1945 гг.) [6].

Авачинский вулкан представляет собой андезит-базальтовый вулкан типа Сомма-Везувий, с закупоренным (во время извержения 1991 г.) лавовой пробкой кратером Молодого конуса [5]. Во время межэруптивных циклов он находится в состоянии постоянной фумарольной деятельности. Выходы газовых струй сконцентрированы по периферии лавовой пробки и вдоль кольцевых трещин, развитых вдоль северо-западной кромки кратера (так называемый «Серный гребень»). Максимальные температуры фумарол в 1974 г. не превышали 470°С.

В начале октября 2001 г. в результате фреатического взрыва вершинная часть конуса (лавовая

пробка и склоны) была разрушена с образованием своеобразного тектонического рва с размерами: длина более 1 000 м, ширина 5–15 м и глубина до 17–20 м. В местах пересечения этой трещинной структуры с краями кратера появились новые фумарольные площадки, получившие названия — Восточная и Западная (рис. 1) [7]. Единичные замеры температур фумарольных газов, выполненные авторами в период с 2001 по 2012 гг. показали значения порядка 420–440°С. В 2013 г. во время режимных наблюдений были впервые обнаружены фумаролы с температурами 630–660°С [3]. В связи с этим в 2013–2014 гг. сотрудниками лабораторий активного вулканизма, вулканогенного рудообразования ИВиС ДВО РАН, КФ ГС РАН были организованы комплексные полевые и лабораторные исследования вершинной части вулкана, включающие: — визуальные (в единичных случаях аэровизуальные) наблюдения за состоянием фумарольной деятельности с замерами температур; — опробование газов с отбором конденсатов; — минералогическое картирование естественных фумарольных ассоциаций — твёрдых продуктов реакций в системе газ-порода (возгонов); — эксперименты с кварцевыми трубками, установленными в устьевые части наиболее высокотемпературных газовых струй для оценки форм нахождения химических элементов, переносимых в газовой форме (размеры трубок: длина 0,95–1,5 м

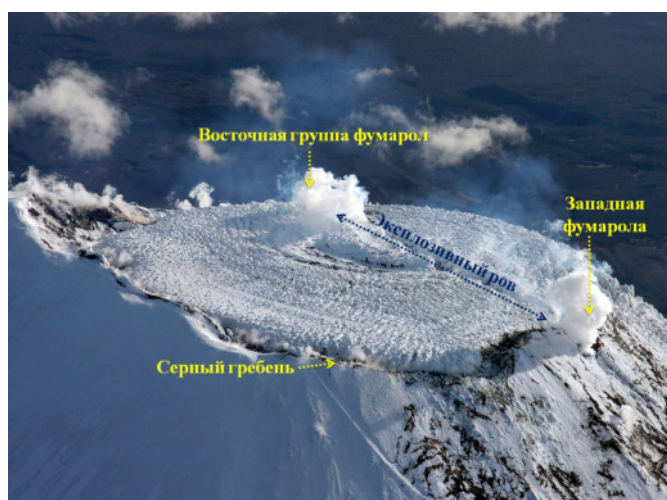


Рис. 1. Расположение fumarольных площадок на вершине Авачинского вулкана.

и диаметр 2–5 см). Такой метод экспериментальных исследований впервые применили Ф. Ле Герн и А. Бернард на вулкане Мерапи (Индонезия). Он приобрёл популярность и стал использоваться в частности на вулканах Момотомбо (Центральная Америка), Сент-Хеленс (Северная Америка), Вулькано (Средиземноморье) и других [1, 17]. На Камчатке такие эксперименты проводились в конце 90-ых годов прошлого столетия на вулкане Мутновский [1, 17].

Методы исследований

Основной метод полевых работ на fumarольных полях Авачинского вулкана (который пользовались авторы данного сообщения) — минералогическое картирование с отбором наиболее представительных образцов новообразований, конденсатов вулканических газов и талых вод.

В лабораторных условиях возгоны и сублиматы изучались по комплексной методике, разработанной в лаборатории вулканогенного рудообразования ИВиС ДВО РАН, в основу которой положено: — макроскопическое описание образцов с отбором наиболее представительных и оригинальных разновидностей; — обогащение до состояния «монофракция»; — сложная схема пробоподготовки для получения наиболее полной характеристики минерального, химического состава оптическими и локальными физико-химическими способами диагностики.

Получение концентратов («монофракций») минералов производилось с помощью стереомикроскопов Leica EZ 4 D (Leica Microsystems) и Stemi 2000-C (Carl Zeiss). Особенности макростроения минеральных агрегатов и стекловатых фаз были выявлены с помощью современного прецизионного микроскопа Discovery V.12 (Carl Zeiss). Фазовый и химический состав возгонов и сублиматов изучался на приборах XRD-7000 MAXima (Shimadzu) и S4 Pioneer (Bruker) в АЦ ИВиС ДВО РАН г. Петропавловск-Камчатский, методами ICP-MS и ICP-AES в АСИЦ ИПТМ РАН (г. Черноголовка). Детальная

Таблица 1. Химический состав возгонов и сублиматов (по данным ICP, в ppb)

Элемент	Возгоны, мкг/г		Сублиматы, мкг/г	
	макс.	средн.	макс.	средн.
B	12.61	6.99	1752.50	1140.40
Na	12998.16	3265.90	70612.70	33028.30
K	193.61	39.67	44567.20	21333.10
Cu	53.85	15.63	5857.70	1459.50
Zn	399.35	61.58	2804.20	1266.10
As	78598.19	11934.27	776252.10	204745.70
Se	4661.69	1709.17	63259.60	21327.20
Rb	81.02	15.07	1593.10	457.70
Cd	331.98	70.69	2820.50	1029.70
In	131.21	27.37	817.00	289.90
Sn	834.79	142.23	678.80	289.10
Sb	100.07	25.83	194.10	68.80
Te	4439.91	841.86	40999.70	10703.40
Cs	98.68	17.09	400.30	102.40
W	6.37	1.32	11.10	5.90
Re	52.36	13.54	8255.50	1884.10
Tl	203.75	56.49	5960.70	1379.90
Pb	12851.99	1966.29	15935.40	4637.40
Bi	299.75	66.37	3423.90	825.90

характеристика микроморфологии, химического состава минералов и рентеноаморфных соединений, особенностей их внутреннего строения (в отдельных случаях до наноуровня) выполнена с помощью сканирующих электронных микроскопов Tescan Vega3 SEM и Tescan Lyra3 FE SEM (программное обеспечение AZtec).

Результаты исследований

Детально изучены морфология, фазовый и химический состав твёрдых продуктов fumarольной деятельности (возгоны, сублиматы, отобранные в 2013–2014 гг.). Методами РФА и ICP в них обнаружены аномальные концентрации бора, калия, натрия, железа, ванадия, меди, свинца, цинка, висмута, мышьяка, сурьмы, селена, теллура, молибдена, вольфрама, серебра, кадмия, индия, олова, цезия, рения, таллия, йода (табл. 1). Уточнен и расширен спектр минералов, слагающих возгоны и сублиматы (табл. 2) [2, 11, 12, 13, 14].

Таблица 2. Фазовый состав возгонов и сублиматов

Название	Формула	Возгоны	Сублиматы
Самородная сера	S	+	
α -кристобалит	SiO ₂	+	
Лимонит	Fe ₂ O ₃ *nH ₂ O	+	
Гипс	CaSO ₄ *2H ₂ O	+	
Алуноген	Al ₂ (SO ₄) ₃ *17H ₂ O	+	
Алунит	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	+	
Ангидрит	CaSO ₄	+	+
Натроалунит	NaAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	+	
Галотрихит-пикеренгит	(Fe,Mg)Al ₂ (SO ₄)*22H ₂ O	+	
Эпсомит	MgSO ₄ *7H ₂ O	+	
Халькантит	CuSO ₄ *5H ₂ O	+	
Сассолин	B(OH) ₃	+	
Барит	BaSO₄	+	+
Опал	SiO ₂ *nH ₂ O	+	
Гематит	α -Fe ₂ O ₃	+	+
Магнетит	FeFe ₂ O ₄	+	
Хадемит	Al(SO ₄)F*5H ₂ O	+	
Годовикит	NH ₄ (Al,Fe)*(SO ₄) ₂	+	
Англезит	PbSO ₄	+	+
Аурипигмент	As₂S₃		
Реальгар	As₄S₄	+	+
Антимонит	Sb₂S₃ ?		+
Пирит	FeS₂	+	+
Марказит	FeS₂	+	
Халькопирит	CuFeS₂	+	+
Галит	NaCl	+	+
Сильвин	KCl	+	+
Йодид таллия	TlI	+	+
Йодид таллия и свинца	Pb₂TlI₅		+
Re-содержащая фаза	KReO₄	+	+
Касситерит	SnO₂		+
Макконелит	CuCrO₂	+	
Купрошпинель	CuFe₂O₄	+	
Магнезиоферрит	MgFe ₂ O ₄	+	
Тенардит-арканит	(K,Na) ₂ SO ₄	+	+
Галенит	PbS	+	+
Висмутин	Bi₂S₃	+	+
Гриноцит	CdS	+	+
Сфалерит	ZnS	+	+
Сфалерит-гриноцит	(Zn,Cd)S; Cd до 20-40%		+
In-содержащий сфалерит	(Zn,In)S; In до 14%		+
Чаллоколлоит	KPb₂Cl₅		+
Котунит	PbCl₂		+
Ферберит	FeWO₄		+

Примечание: жирным шрифтом выделены наиболее распространённые минеральные фазы.

Возгоны. Минеральные агрегаты, называемые возгонами, слагают корки в приповерхностной зоне фумарольных площадок вокруг выходов газовых струй. Минеральный и химический составы этих продуктов реакций в системе газ-порода (андези-базальты пирокластической и эффузивной фаций) контролируются, главным образом, температурой. Верхняя часть корок обычно покрыта сульфатами,

хлоридами, оксидами и самородной серой сложного химического состава. Нижняя часть — представлена опаловидным кварцем и кристобалитом, реже гипсом и ангидридом с переменными количествами оксидов железа, сульфатов щелочных металлов. Подложка — мелко-тонкообломочные, как правило, разности вулканитов в различной степени изменённых за счёт метасоматических процессов.

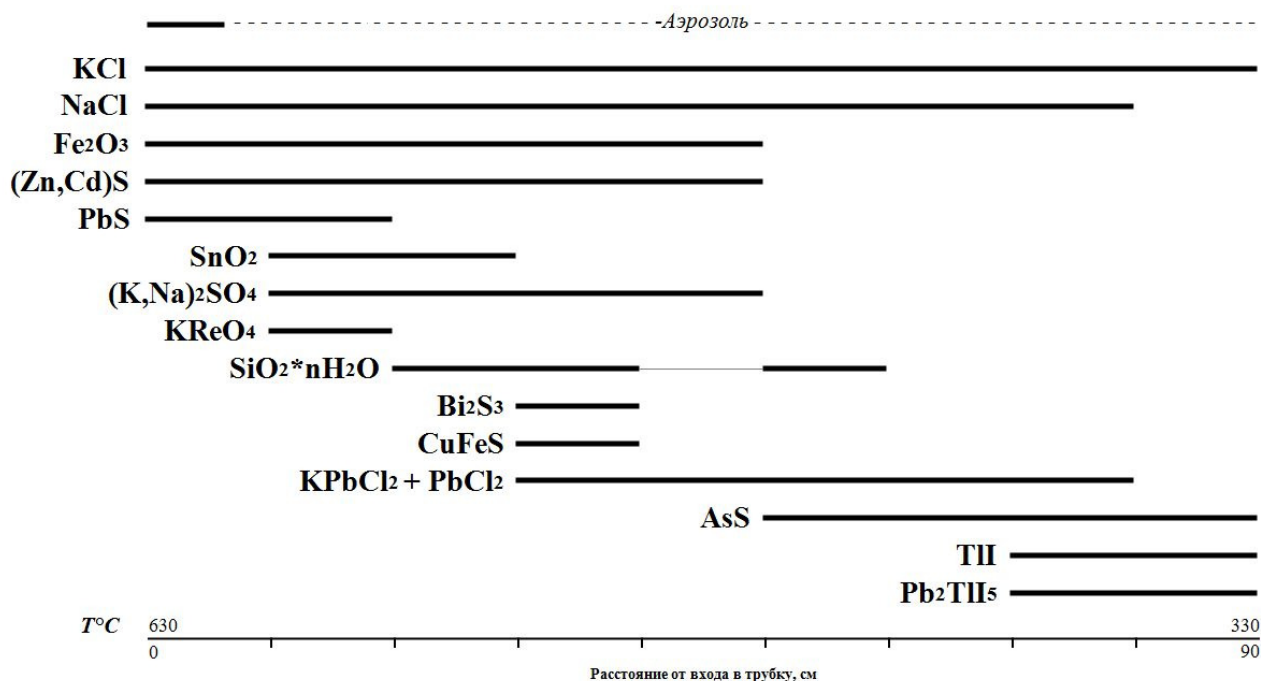


Рис. 2. Схема последовательности отложения сублиматов.

Самородная сера образует: — мелкокристаллические перистые и плотные агрегаты кристаллов, часто вместе с галотрихитом (при температурах менее 114°С); — инкрустации и натечные формы (при температурах 100–220°С). Преимущественным распространением пользуется самородная сера с ромбической структурой — как наиболее устойчивой формой (в природе существуют две модификации самородной серы: — моноклинная нестабильная, кристаллизуется при $T = 112,4\text{--}114^\circ\text{C}$; — ромбическая устойчивая — результат превращения моноклинной при снижении температуры до $95,6^\circ\text{C}$). Самородная сера отличается широкими вариациями концентраций мышьяка, селена и теллура [12].

Кроме, собственно, самородной серы, в возгонах диагностированы сульфиды мышьяка в виде натечных и почкообразных форм различных оттенков с преобладанием рыжего цвета. Количество мышьяка в них варьирует от 5 до 70%, условно можно выделить модификации, химический состав которых пересчитывается на теоретические формулы аурипигмента (As_2S_3) и реалгара (AsS).

Опаловидный кварц слагает серые пористые участки корок мощностью до 10 см, в пустотах часто встречаются тонкопластинчатые белые агрегаты барита, гипса, микрозёрна галенита, гематита.

Несмотря на незначительные изменения концентраций хлора в конденсатах и хлористого водорода в фумарольных газах, при минералогическом картировании установлено увеличение со временем количества хлоридов (сильвина и галита) в фумарольных корках. Такие минералы отличаются характерным

обликом (цвет, габитус) — «пушистые» хрупкие белые агрегаты кристаллов.

Сублиматы. В минералогии отложений, накапливающихся на стенках в кварцевых трубках при протекании по ним высокотемпературных газов, выявлены элементы зональности, обусловленные температурным градиентом. В интервале температур $\sim 500\text{--}630^\circ\text{C}$ на внутренних стенках трубок осаждаются только твёрдые частицы аэрозоля, привнесённые потоком газа. Минеральный состав таких частиц — галит, сильвин, гематит, сульфиды. В области температур $\sim 220\text{--}500^\circ\text{C}$ происходит накопление основной массы оксидов, сульфатов и сульфидов. В низкотемпературной части $< 220^\circ\text{C}$ отлагаются рентгеноаморфные стеклообразные соединения серы, отличающиеся широкими вариациями мышьяка. Они преобладают по сравнению с остальными сублиматами (рис. 2).

Среди хлоридов диагностированы: — отдельные кубические зёрна галита с размерами до 10–15 мкм; — удлинённые зёрна сильвина до 1 мм и их скелетные сростания; — микрозёрна котунита и чаллоколлоита. Последние встречены в ассоциации с тенардитом и рентгеноаморфной мышьяковистой серой [10].

Сульфаты представлены минералами ряда тенардит-арканит (рис. 3), образующими плотную серую матрицу мощностью до 1,5 мм, на которой развивается рудная минерализация — зёрна гематита, сфалерита, гринокита, галенита, касситерита и других минералов (табл. 2). Сфалерит, минерал типа сфалерит-гринокита и гринокит образуют кристаллические агрегаты — сростания размером до 100 мкм,

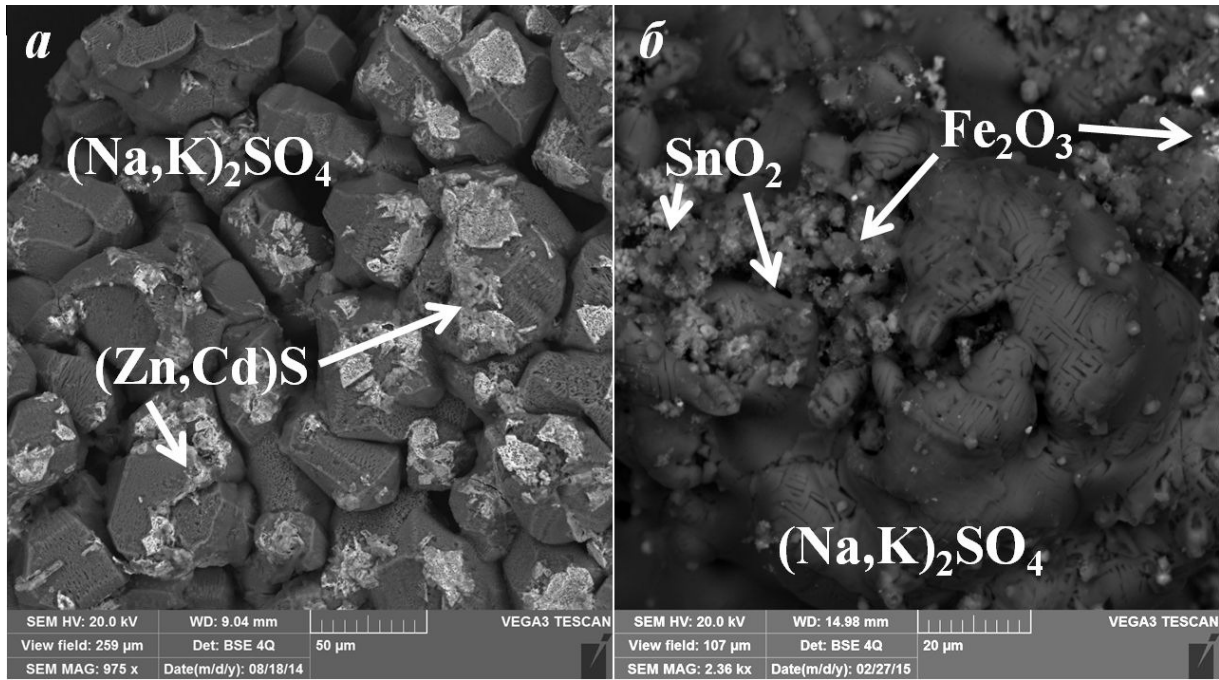


Рис. 3. а — формы выделения агрегатов K^+ тенардита в сростаниях с мирабилитом и пластинчатыми кристаллами минералов типа гринокит-сфалерит; б — микрокристаллы касситерита и оксидов железа на матрице тенардит-арканита со сферическими формами выделения и характерной штриховкой. (Фото SEM Vega3, BSE).

ассоциирующие с тенардитом. В подавляющем большинстве случаев в сфалерите установлено присутствие кадмия (до 20–30% вес). Характерная особенность гринокита — наличие больших количеств индия (до 14% вес).

Идиоморфные кубические и октаэдрические зёрна галенита на тенардит-арканитовой матрице слабают обособленную форму в кварцевой трубке. С помощью Tescan Lyga3 FE SEM изучена наноморфология граней этого сульфида свинца, на которых видны возможные структуры роста (рис. 4,5).

Первые находки. Впервые для Авачинского вулкана и активных вулканов Камчатки обнаружены рений-содержащие фазы, одна из которых может быть рассчитана на формулу KReO_4 (рис. 7). Данные о наличии рения в продуктах современной вулканической деятельности на Камчатке были получены в 2013 г., при изучении состава талых вод снежного покрова лавовых потоков извержения ТТИ им. 50-летия ИВиС ДВО РАН [4, 9].

В бордово-рыжих натечных агрегатах As-S возгонов и рыже-чёрных рентгеноаморфных стёклам такого же состава установлены минералы таллия и йода: йодид таллия — TlI , йодид таллия со свинцом — Pb_2TlI_5 .

Йодид таллия диагностирован как среди возгонов, так и в сублиматах. Он представлен хорошо ограниченными кристаллами кубического и октаэдрического габитуса с характерными следами «разъедания» на гранях и рёбрах при размерах 5–15 мкм. Отдельные агрегаты йодидов таллия до-

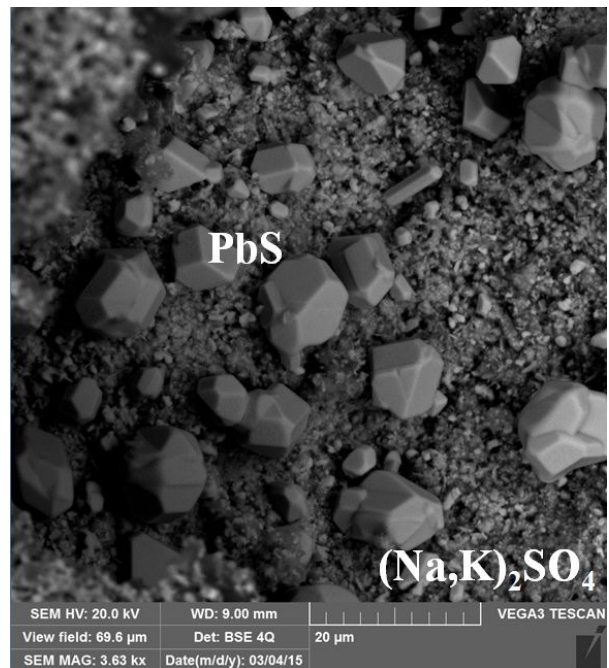


Рис. 4. Идиоморфные кубические и октаэдрические кристаллы галенита PbS на матрице K -тенардита $(\text{Na,K})_2\text{SO}_4$ (Фото SEM Vega3, BSE).

стигают 150 мкм. Йодид таллия со свинцом Pb_2TlI_5 встречается пока только среди сублиматов в виде единичных удлинённых призматических кристаллов длиной до 15 мкм (рис. 6).

Содержания таллия в валовых пробах fumarольных корок по данным РФА достигают 0,016 вес.%,

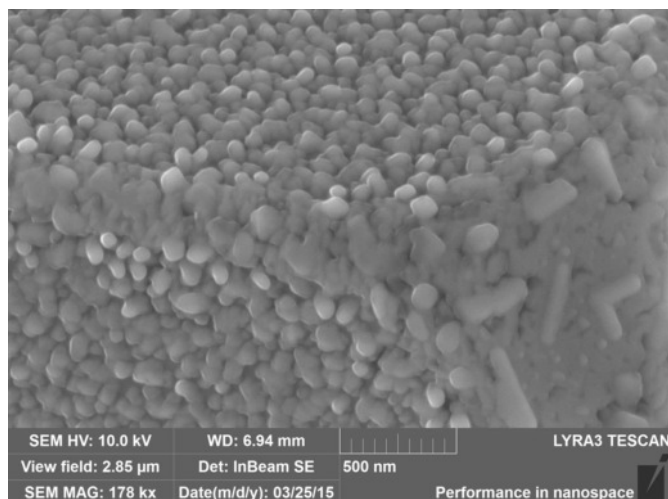


Рис. 5. Наноструктура поверхности кристалла галенита (Фото SEM Lyra3, BSE)

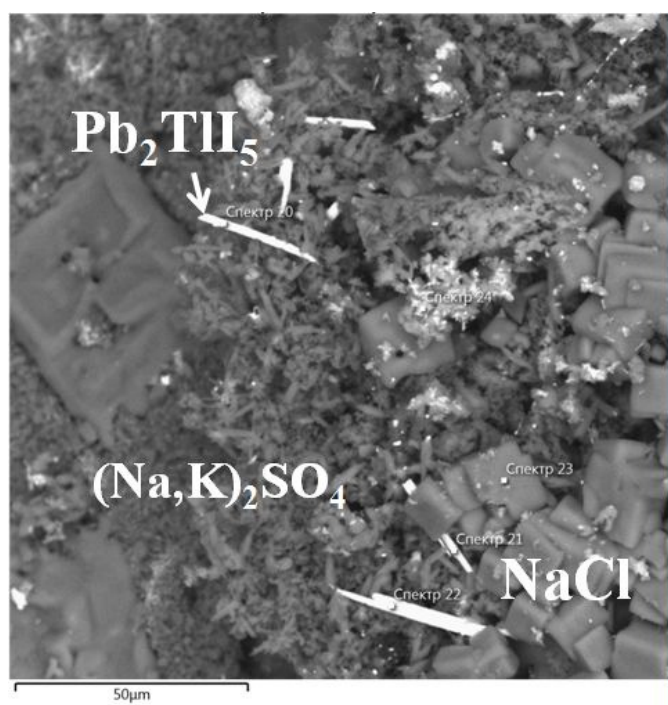


Рис. 6. Игольчатые кристаллы йодида свинца и таллия Pb_2TI_5 на матрице тенардит-арканита $(Na,K)_2SO_4$ с кубическими формами галита $NaCl$. (Фото SEM Vega3, BSE).

а йода — до 0,11 вес.%. Максимальная концентрация таллия в сублиматах — 5961 ppb (по данным ICP).

Таллий-содержащие минералы были найдены в: — возгонах вулкана Плоский Толбачик (Камчатка) [19]; — кратере La Fossa (о. Вулкано, Италия) [16]; таллий-йод-содержащие фазы: — Мутновский вулкан (Камчатка, сублиматы, возгоны — новый минерал — мутновскит); — «горячая зона» штольни № 1 Родникового; — окисленных рудах Асачинского эпитеpмальных золото-серебряных месторождений [1, 15, 20].

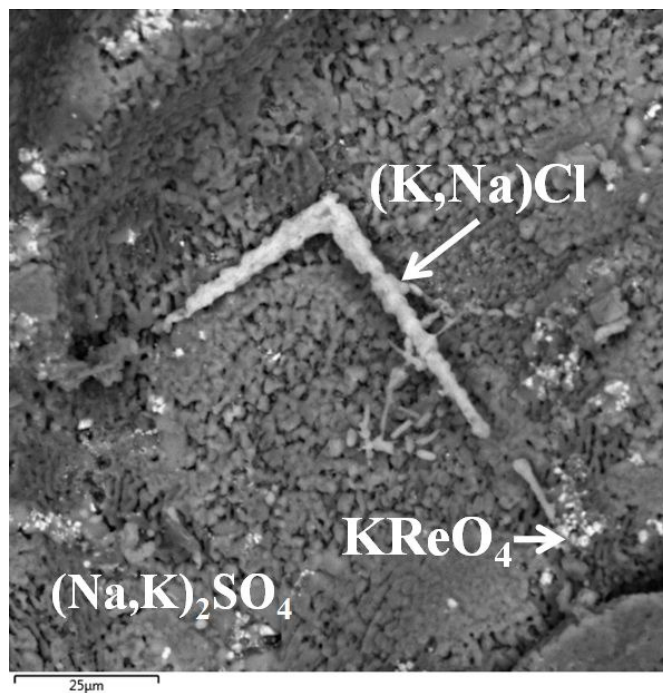


Рис. 7. «L»-образная форма галита $NaCl$ и сильвина KCl в срастании с микрокристаллами рениевой фазы $KReO_4$ на тенардит-арканита $(Na,K)_2SO_4$ матрице (Фото SEM Vega3, BSE).

Ферберит можно также отнести к числу новых неожиданных находок. Он встречается в сублиматах в виде идиоморфных пластинчатых кристаллов, ассоциирующих с касситеритом, индий-содержащим гринокитом, минералом типа-сфалерит-гринокита и гематитом (рис. 8).

Заключение

В настоящее время на fumarольных полях Авачинского вулкана происходит естественный вынос самых разнообразных химических элементов и их соединений. Он сопровождается образованием широкого спектра минералов и рентгеноаморфных фаз. Среди них авторами установлен ряд новых, ранее неизвестных соединений, как для этого вулкана, так и других вулканов Камчатки. Продолжение детальных комплексных в «режиме мониторинга» исследований позволит получить новые данные о химическом составе, формах переноса и накопления различных химических элементов, в первую очередь образующих руды цветных и благородных металлов. Результаты таких исследований будут способствовать: — дальнейшему развитию фундаментального учения о рудных месторождениях (вулканогенных, в частности); — разработке новых минералого-геохимических признаков среднесрочного прогноза вулканической активности; — оценке реальных масштабов выноса продуктов вулканической деятельности, их возможного негативного воздействия на окружающую среду.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИВиС и КФГС В. В. Ящук, Б. К. Пономареву,

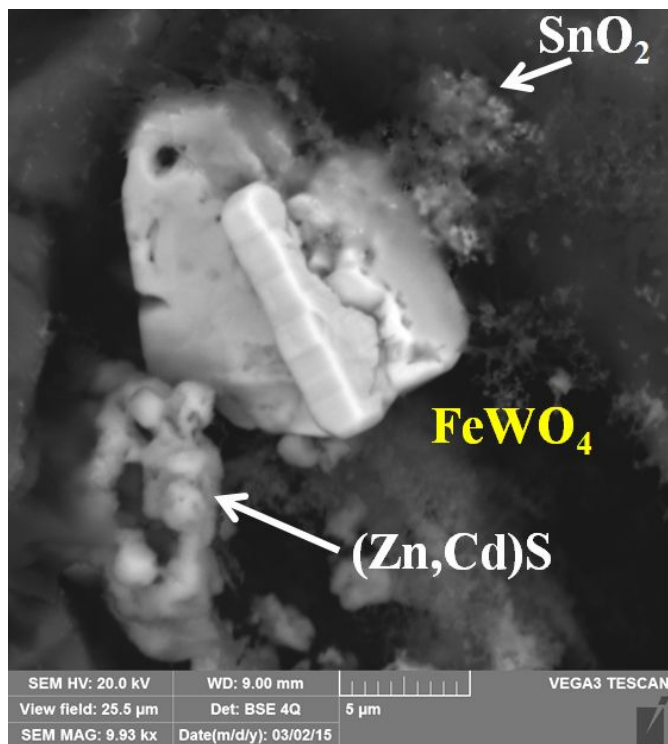


Рис. 8. Идиоморфный пластинчатый кристалл ферберита FeWO_4 с характерными насечками в ассоциации с касситеритом SnO_2 и гринокит-сфалеритом $(\text{Zn,Cd})\text{S}$ на матрице тенардита Na_2SO_4 (Фото SEM Vega3, BSE).

А. Н. Биченко, Я. Д. Муравьеву за помощь в проведении полевых работ; В. В. Куликову, Р. Н. Куликовой, В. Ф. Лунькову, А. А. Платонову, Ш. С. Кудаевой, О. А. Зобенько, Д. А. Яблоковой всемерно способствовавших подготовке образцов для химико-аналитических исследований; аналитикам А. М. Округиной, М. В. Чубарову, С. В. Москалевой, Е. В. Карташёвой, Н. Ю. Курносой, М. А. Назаровой, Н. И. Чебровой (ИВиС ДВО РАН), В. К. Карандашеву (ИПТМ РАН), В. Л. Косорукову (МГУ им. М. В. Ломоносова), М. А. Лукашевой (Представительство фирмы Tescan S-Petersburg), способствовавшим выполнению данного исследования.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР ИВиС ДВО РАН; при финансовой поддержке Минобрнауки России, в рамках программы стратегического развития ФГБОУ ВПО «Камчатский государственный университет имени Витуса Беринга» на 2012–2016 г.

Список литературы

1. Зеленский М. Е., Казьмин Л. А., Округин В. М. Моделирование геохимических процессов на вулкане Мутновский (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2004. № 5. С. 37–50.
2. Иванов Б. В., Флёров Г. Б., Масуренко Ю. П. и др. Динамика и состав продуктов извержения Авачинского вулкана в 1991 г. // Вулканология и сейсмология. 1995. № 4–5. С. 5–27.
3. Малик Н. А., Зеленский М. Е. О температуре и составе газа фумарол вулкана Авачинский в 2012–2013 г. // Материалы региональной научной конференции «Вулканизм и связанные с ним процессы», посвящённой Дню вулканолога, 27–28 марта 2014 г. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН. 2014. С. 94–97.
4. Малик Н. А., Зеленский М. Е., Округин В. М. и др. Эмиссия элементов эруптивными газами ТТИ им. 50-летия ИВиС ДВО РАН // Материалы региональной научной конференции «Вулканизм и связанные с ним процессы», посвящённой Дню вулканолога, 29–30 марта 2013 г. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН. 2014. С. 92–105.
5. Масуренков Ю. П., Егорова И. А., Пузанков М. Ю. и др. Вулкан Авачинский. Действующие вулканы Камчатки. Том. 2. М.: Наука, 1991. С. 246–273.
6. Мелекесцев И. В., Брайцева О. А., Двигало В. Н. и др. Исторические извержения Авачинского вулкана на Камчатке (попытка современной интерпретации и классификации для долгосрочного прогноза типа и параметров будущих извержений). Часть II (1926–1991 гг.) // Вулканология и сейсмология. 1994. № 2. С. 3–23.
7. Мелекесцев И. В., Селивёрстов Н. И., Сенюков С. Л. Информационное сообщение об активизации в октябре 2001 г. вулкана Авачинский на Камчатке и проведённых исследованиях. // Вулканология и сейсмология. 2002. № 2. С. 79–80.
8. Меняйлов И. А. Зависимость состава вулканических газов от состояния вулканической активности и геохимический прогноз извержений // Бюлл. вулканол. станций. 1966. № 52. С. 42–48.
9. Округин В. М. Вулканическая фантазия — месяц третий // Горный вестник Камчатки. 2013. № 1 (23). С. 79–92.
10. Округин В. М., Малик Н. А., Москалёва С. В. и др. Применение сканирующей электронной и зондовой микроскопии для изучения продуктов современной вулканической деятельности. // Тезисы докладов. XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твёрдых тел. Черноголовка, 2015. С. 444–445.
11. Округин В. М., Малик Н. А., Плутахина Е. Ю. Экспериментальное изучение распределения химических элементов на Авачинском вулкане (2013–2014 гг.) // Материалы XXXII Крашенинниковских чтений. Петропавловск-Камчатский, 2015. С. 261–266.
12. Плутахина Е. Ю., Малик Н. А. Новые данные о фумарольной сере Авачинского вулкана. // Материалы XII региональной молодёжной конференции. «Природная среда Камчатки». Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2014. С. 31–40.
13. Серафимова Е. К. Минералогия возгонов вулканов Камчатки. М.: Наука, 1979. 167 с.
14. Серафимова Е. К., Овсянников А. А., Муравьев Я. Д. Вулканические эксгаляции вулкана Авачинский в постэруптивном процессе после извержения 1991 г. // Вулканология и сейсмология. 2002. № 4. С. 22–30.
15. Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России: в 2 кн. под ред. Ханчука А. И. // Владивосток: Дальнаука, 2006. Том. 2. С. 573–981.
16. Camprostrini I., Demartin F., Gramaccioli C. M. et al. Nephastosite, TlPb_2Cl_5 , a new thallium mineral from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. // Canadian Mineralogist. 2008. Vol. 46. P. 701–708.

17. *Le Guern F., Bernard A.* A new method for sampling and analyzing volcanic sublimates. Application to Merapi volcano, Java // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 1982. Vol. 12. P. 133–146.
18. *Okrugin V. M., Zelenskii M. E., Marynova V.K. et al.* Last news about volcanic activity in Kamchatka peninsula: Mutnovsky and Gorely volcanoes especially // *Proceedings of the Second International Workshop on Global Change: Connection to the Arctic*, 2001. Hokkaido University. 2001. P. 146–163.
19. *Siidra O.I., Vergasova L. P., Krivovichev S. V. et al.* Unique thallium mineralization in the fumaroles of Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. I. Markhininite, $TlBi(SO_4)_2$. // *Mineralogical Magazine*. 2014. Vol. 78. P. 1687–1698.
20. *Zelenski M., Balic-Zunic T., Bindi L. et al.* First occurrence of iodine in natural sulfosalts: The case of mutnovskite, $Pb_2 AsS_3(I,Cl,Br)$, a new mineral from the Mutnovsky volcano, Kamchatka Peninsula, Russian Federation // *American Mineralogist*. 2006. Vol. 91. P. 21–28.