

Kleimenov D. A., Albrecht V. G., Erokhin Yu. V., Batalin A. S., Batalina A. A., Polenov Yu. A. The Berezovskoe Gold Deposit. History and Mineralogy. Ekaterinburg; Uralskii Rabochiy, **2005**. 200 p. (in Russian).

Krause W., Belendorff K., Bernhardt H.-J., McCammon C., Effenberger H., Mikenda W. Crystal chemistry of the tsumcorite-group minerals. New data on ferrilotharmeyerite, tsumcorite, thometzekite, mounanaite, helmutwinklerite, and a redefinition of gartrellite. *Eur. J. Miner.* **1998**. Vol. 10. P. 179—206.

Ksenofontov D. A., Kabalov Yu. K., Pekov I. V., Zubkova N. V., Ekimenkova I. A., Pushcharovskiy D. Yu. Refinement of the crystal structure of fornacite using the Rietveld method. *Doklady Earth Sci.* **2014**. Vol. 456. N 1. P. 520—523.

Lheur C., Meisser N. Découverte de minéraux rares a Castelnau-de-Brassac (Tarn). *Le Règne Minéral*. **2010**. Vol. 91. P. 46.

Malofeeva L. P., Ponomarev V. S. Vanadium-bearing vauquelinite from the oxidation zone of the Berezovskoye gold deposit. *Uralskaya Letnyaya Mineralogicheskaya Shkola-99*. Ekaterinburg, **1999**. P. 312—313 (in Russian).

Mills S. J., Etschmann B., Kampf A. R., Poirier G., Newville M. Sb⁵⁺ and Sb³⁺ substitution in segnitite: a new sink for As and Sb in the environment and implications for acid mine drainage. *Amer. Miner.* **2014**. Vol. 99. P. 1355—1359.

Pekov I. V., Khanin D. A., Yapaskurt V. O., Pakunova A. V., Ekimenkova I. A. Beudantite — segnitite series minerals from the oxidation zone of the Berezovskoye gold deposit, Middle Urals: chemical variations, behavior of admixtures and antimonian varieties. *Zapiski RMO (Proc. Russain Miner. Soc.)*. **2015**. Vol. 143. N 3. P. 89—105 (in Russian).

Pekov I. V., Kleimenov D. A., Chukanov N. V., Yakubovich O. V., Massa W., Belakovskiy D. I., Patov L. A. Bushmakinite, Pb₂Al(PO₄)(VO₄)(OH), a new mineral of the brackebuschite group from oxidized zone of Berezovskoye gold deposit, Middle Urals. *Zapiski RMO (Proc. Russain Miner. Soc.)*. **2002**. Vol. 131. N 2. P. 62—71 (in Russian).

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

Yakubovich O. V., Massa W., Pekov I. K. Crystal structure of the new mineral bushmakinite, Pb₂{(Al,Cu)[PO₄][V,Cr,P]O₄}(OH)}. *Doklady Earth Sci.* **2002**. Vol. 382. P. 100—105.

Zubkova N. V., Pushcharovskiy D. Yu., Giester G., Tillmanns E., Pekov I. V., Kleimenov D. A. The crystal structure of arsensumebite, Pb₂Cu[(As,S)O₄]₂(OH). *Miner. Petrol.* **2002**. Vol. 75. P. 79—88.

Поступила в редакцию
17 июня 2015 г.

УДК 548.736

ЗРМО, № 2, 2016
Zapiski RMO, N 2, 2016

© А. А. ЗОЛОТАРЕВ,* д. чл. Н. В. ВЛАДЫКИН,** д. чл. С. В. КРИВОВИЧЕВ,*
Т. Л. ПАНИКОРОВСКИЙ*

КРИСТАЛЛОХИМИЯ НЕПТУНИТА ХАН-БОГДИНСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА (МОНГОЛИЯ)

* Кафедра кристаллографии, Институт наук о Земле,
Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург,
Университетская наб., 7/9; e-mail: aazolotarev@gmail.com

** Институт геохимии им. А. П. Виноградова, Сибирское отделение РАН,
664033, Иркутск, ул. Фаворского, д. 1А

Дана кристаллохимическая характеристика нептуниита $\text{KNa}_2\text{LiFe}_2\text{Tl}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}$ из пород Хан-Богдинского массива щелочных гранитов Южной Монголии. Минерал является практически чистой Fe разновидностью и адекватно описывается в рамках нецетросимметричной группы *Cs*, причиной чего являются упорядочения Tl и Fe по октаэдрическим позициям.

Ключевые слова: нептуниит, чистая Fe-разновидность, уточнение кристаллической структуры, эквивалентные и анизотропные тепловые параметры, межатомные расстояния, пироксеновые и октаэдрические пепочки; манганнептуниит.

A. A. ZOLOTAREV,* N. V. VLADYKIN,** S. V. KRIVOVICHEV,* T. L. PANIKOROVSKII.*
CRYSTAL CHEMISTRY OF NEPTUNITE FROM THE KHAN BOGDO ALKALINE MASSIF
(MONGOLIA)

* Crystallography dept., Institute of Earth Sciences,
St. Petersburg State University, Saint Petersburg

** A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of RAS, Irkutsk

Crystal chemical characteristics have been studied for neptunite from alkaline granites of the Khan Bogdo massif (Southern Mongolia). The mineral occurs to be the practically clear Fe-variety of its species. Refinement of its crystal structure was carried out in two space groups: centric $C2/c$ and acentric Cc . It is indicated that correct space group is the acentric Cc due to ordering of octahedral cations Ti and Fe. The structure was refined to $R_1 = 0.025$ ($wR_2 = 0.057$) for 4889 reflections with $|F_o| \geq 4\sigma F$. Unit cell parameters: $a = 16.4542(7)$, $b = 12.5115(4)$, $c = 9.9980(4)$ Å, $\beta = 115.542(5)^\circ$, $V = 1857.10(15)$ Å³, $Z = 4$. Ti octahedra show strong distortions: one bond Ti—O 1.75 Å, another bond 2.20 Å, and four Ti—O bonds around 2.0 Å. Fe octahedra have a more regular shape with an average bond length Fe—O 2.13—2.14 Å. Empirical formula calculated on the basis of chemical analysis is $(K_{0.86}Cs_{0.02}Zn_{0.02}Ca_{0.01})_{\Sigma 0.91}Na_{1.90}Li_{0.82}(Fe_{1.54}^{2+}Fe_{0.22}^{3+}Mn_{0.16}Mn_{0.04})_{\Sigma 1.96}Ti_{2.1}(Si_{7.76}Al_{0.25})O_{24}$. Structural formula is $K_{0.97}Na_{1.90}(Li_{0.94}Na_{0.06})_{\Sigma 1.00}(Fe_{1.80}Mn_{0.15}Mg_{0.05})_{\Sigma 2.00}Ti_2Si_8O_{22}(O,OH)_2$. Idealized formula is $KNa_2LiFe_2Ti_2Si_8O_{24}$.

Key words: Fe-dominant neptunite, refined crystal structure, equivalent and anisotropic displacement parameters, inter-atomic distances, pyroxene type and octahedral chains, mangan-neptunite.

ВВЕДЕНИЕ

Нептунит $KNa_2Li(Fe,Mg,Mn)_2Ti_2Si_8O_{24}$, относительно редкий минерал, впервые был описан в породах Южной Гренландии (Flink, 1893). Позднее минерал был обнаружен в ассоциации с бенитоитом и джоакинитом-(Ce) в натролитовых жилах Сан-Бенито, Калифорния (Ford, 1909; Bradley, 1909; Laird, Albee, 1972); в породах щелочных массивов Кольского п-ва (Fersman, 1926; Борисов и др., 1965); в фенитах Сил-Лейк, Лабрадор, Канада (Heinrich, Quon, 1963); в кварцевых сиенитах Карлингфорд, Ирландия (Nockolds, 1950); в щелочном массиве Дарай-Пиёз, Таджикистан (Дусматов, Кабанова, 1967). В группу нептуниита помимо собственно Fe-доминантного нептуниита входят еще два близких минерала — магнионептуниит (Mg-доминантный член) и манганнептуниит (Mn-доминантный член), а также ванадиевая разновидность манганнептуниита — ватацумит. Все минеральные разновидности этой группы имеют почти одинаковые физические свойства (Задов и др., 2011). В целом проявления нептуниита встречаются в щелочных, ненасыщенных кремнеземом породах, таких как фойяит-пегматиты (Гренландия, Кольский п-ов) или контактовые метасоматиты (Калифорния, Лабрадор) (Kunz et al., 1991), а также в породах с кварцем (щелочные граниты) — Хан-Богдо, Дарай-Пиёз, Карлингфорд.

Кристаллическая структура нептуниита впервые была расшифрована в 1965—1966 годах практически одновременно для двух образцов из разных месторождений: Ловозеро, Кольский п-ов (Борисов и др., 1965), и Сан-Бенито, Калифорния (Cannillo et al., 1966). Первые структурные работы базировались на данных, полученных фотометодом, и требовали дальнейшего уточнения, однако основной структурный мотив нептуниита был достоверно определен. Нептуниит был описан как центросимметричный моноклинный минерал с пространственной группой $C2/c$ ($R = 11$ %, Cannillo et al., 1966). В ходе исследований было отмечено, что нептуниит проявляет пьезоэлектрические свойства, что невозможно для центросимметричных кристаллов (Cannillo et al., 1966), в

связи с чем Е. Канилло и соавторы предположили для нептунита нецентросимметричную группу Cc , однако ввиду недостатка данных не смогли уточнить структуру в данной группе. Более того, авторы предположили, что возможная ацентричность нептунита связана с упорядочением катионов в цепочках октаэдров. Детальное исследование калифорнийского нептунита методами нейтроно- и рентгеноструктурного анализов при различных температурах и методом мёссбауэровской спектроскопии показало, что минерал ацентричный, описывается группой Cc , что, как и предполагалось ранее, связано с упорядочением Fe и Ti по октаэдрическим позициям (Kunz et al., 1991). Манганнептунит (Золотарев и др., 2007) и его ванадиевая разновидность ватацумит (Matsubara et al., 2003) также были описаны в рамках нецентросимметричной группы Cc . Магнезионептунит (Задов и др., 2011), напротив, был уточнен в рамках центросимметричной группы $C2/c$, с неупорядоченным характером распределения Ti, Mg и Fe по октаэдрическим позициям, что связано с высокотемпературными условиями образования минерала (Каримова и др., 2012).

Данная работа посвящена кристаллохимии нептунита из пород Хан-Богдинского массива щелочных гранитов, Южная Монголия. Хан-Богдинский массив площадью 1200 км² — самый крупный массив щелочных гранитов мира (Владыкин и др., 1981; Vladykin, 2013). Он сложен катафоритовыми гранитами главной фазы и жильными редкометалльными гранитами и пегматитами. Нептунит встречается в пегматите расслоенной гранит-пегматитовой дайки мощностью 16 м и протяженностью 800 м. Пегматит сложен кварцем, микроклином, альбитом, арфведсонитом, эгирином и редкометалльными минералами — эльпидитом (до 20 % в породе) и распавшимся неизвестным желтым титаносиликатом (Минералы..., 2006). Нептунит замещает желтый титаносиликат и образует выделения красно-коричневого цвета размером до 10×3 мм или мелкие зерна до 1 мм. Других вторичных минералов в пегматите не обнаружено.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Монокристалльная съемка отобранного образца нептунита проводилась на дифрактометре Agilent Technologies «Xcalibur», оснащенном плоским детектором отраженных рентгеновских лучей типа CCD, с использованием монокроматического MoK_{α} -излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Параметры элементарной ячейки определены и уточнены методом наименьших квадратов на основе 10 499 рефлексов с 2θ в пределах от 5.276 до 59.994°. Структура решена прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0.0254$ ($wR_2 = 0.0566$) для 4889 независимых рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma F$ в группе Cc и до $R_1 = 0.0475$ ($wR_2 = 0.1063$) для 2575 независимых рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma F$ в группе $C2/c$ с использованием программы SHELX (Sheldrick, 2008), встроенной в комплекс OLEX2 (Dolomanov et al., 2009). Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1. Окончательная модель включает в себя координаты и анизотропные тепловые параметры для всех атомов (табл. 2 и 3). Межатомные расстояния (Å) нептунита представлены в табл. 4. В табл. 2—4 представлены данные для

Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры нептунита
Crystallographic data and parameters of the neptunite structure refinement

Сингония	Моноклинная	
Параметры элементарной ячейки		
a , Å	16.4542(7)	
b , Å	12.5115(4)	
c , Å	9.9980(4)	
β , °	115.542(5)	
V , Å ³	1857.10(15)	
Z	4	
ρ_{calc} (мг/мм ³)	3.24	
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	3.23	
Диапазон значений 2θ °	от 5.276 до 59.994	
Диапазон значений h, k, l	$-23 \leq h \leq 23, -17 \leq k \leq 17,$ $-14 \leq l \leq 14$	
Всего рефлексов	10449	
Пространственная группа	$C2/c$	Cc
$F(000)$	1774.0	1766.0
Всего независимых рефлексов	2713 [$R_{\text{int}} = 0.0290, R_{\text{sigma}} = 0.0261$]	5313 [$R_{\text{int}} = 0.0230,$ $R_{\text{sigma}} = 0.0368$]
Данные/фиксированные параметры/ уточняемые параметры	2713/0/184	5313/0/362
S	1.441	1.046
$R_1 [I > 2\sigma(I)], wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0475, wR_2 = 0.1063$	$R_1 = 0.0254, wR_2 = 0.0566$
R_1, wR_2 (по всем данным)	$R_1 = 0.0497, wR_2 = 0.1070$	$R_1 = 0.0290, wR_2 = 0.0607$
Максимальный и минимальный пики на разностной карте электронной плотности, $e \text{ \AA}^{-3}$	0.86, -0.98	0.42/-0.47
Параметр Флека		0.114(12)

уточнения в группе Cc , подобные данные для пространственной группы $C2/c$ в данной работе не представлены.

ИК-спектр нептунита был получен на ИК Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 при комнатной температуре в диапазоне 400—4000 см⁻¹ (рис. 1). Приготовление образца проводилось по стандартной методике путем прессования в таблетки 2 мг исследуемого вещества и 200 мг KBr. Обработка данных выполнена при помощи пакета программ OPUS. На полученном ИК-спектре нептунита отчетливо видны сильные полосы: 1130, 985, 954, 864, 829, 750, 682, 649, 557, 493 см⁻¹, широкое плечо 1020 см⁻¹ и слабые полосы 904 и 424 см⁻¹. Наблюдаемая сильная полоса поглощения 493 см⁻¹ отвечает колебаниям $M-O$ в FeO_6 и TiO_6 октаэдрах. Присутствуют две полосы асимметричных валентных ν_3 (в области 990—920 см⁻¹) и асимметричных деформационных ν_4 (в области 660—570 см⁻¹) колебаний SiO_4 тетраэдров с симметрией C_2 . Согласно А. Н. Лазареву (1968), наиболее высокочастотная полоса ~1130 см⁻¹ и плечо 1020 см⁻¹ отнесены к колебаниям ν_{as} связи $Si-O-Si$, к колебаниям ν_s $Si-O-Si$ отнесена полоса 649 см⁻¹. Слабые полосы на склоне

Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов в структуре нептунита

Coordinates and equivalent displacement parameters (\AA) for atoms
in the neptunite crystal structure

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U(eq), \text{\AA}^2 \cdot 10^3$
Na1	0.2662(2)	0.1970(3)	0.1970(3)	19.2(7)
Na2	-0.2616(2)	-0.1988(3)	-0.3031(4)	16.9(7)
K1	0.0032(16)	0.4206.7(9)	0.2505(3)	22.9(2)
Li1	0.5040(9)	0.4355(5)	0.2550(17)	9.8(16)
Ti1	0.34302(7)	0.32365(10)	0.32365(10)	5.8(2)
Fe1	-0.33724(6)	-0.31583(9)	-0.09597(10)	8.8(2)
Ti2	0.08861(8)	0.05416(10)	0.11292(13)	5.7(2)
Fe2	-0.08729(6)	-0.06090(9)	-0.1114(1)	8.0(2)
Si1	0.14691(12)	0.40723(14)	0.0623(2)	5.0(4)
Si1A	-0.14324(12)	-0.40523(15)	-0.0590(2)	5.5(4)
Si2	0.52524(12)	0.22598(15)	-0.08493(19)	5.3(4)
Si2A	-0.52166(12)	-0.22862(15)	-0.0848(2)	5.1(4)
Si3	0.27078(11)	0.02623(15)	0.6096(2)	5.4(3)
Si3A	0.22992(12)	0.47578(15)	0.3914(2)	5.2(3)
Si4	0.39532(12)	0.35043(15)	0.57984(19)	5.6(3)
Si4A	0.10643(12)	0.14816(15)	0.41653(19)	5.1(3)
O1	0.4578(3)	0.4504(4)	0.5730(6)	6.2(10)
O1A	0.0512(3)	0.0444(4)	0.4292(6)	8.1(11)
O2	0.4571(4)	0.3243(4)	0.0732(6)	6.3(10)
O2A	-0.4562(3)	-0.3291(4)	-0.0660(6)	8.3(10)
O3	0.1094(4)	0.1667(4)	0.2608(6)	9.8(11)
O3A	-0.1094(4)	-0.1696(4)	-0.2660(6)	10.0(11)
O4	0.3714(3)	0.4312(4)	0.2249(5)	10.4(10)
O4A	-0.3746(3)	-0.4487(4)	-0.2571(5)	11.6(10)
O5	0.2073(3)	0.0741(4)	0.0969(6)	8.6(10)
O5A	-0.2078(3)	-0.0796(4)	-0.0894(6)	7.4(10)
O6	0.2135(3)	0.1344(4)	0.5399(6)	7.9(9)
O6A	0.2904(3)	0.3683(4)	0.4532(6)	9.8(10)
O7	0.2148(3)	0.3089(4)	0.0790(6)	6.2(9)
O7A	-0.2026(3)	-0.3036(4)	-0.0660(6)	8.7(10)
O8	0.3343(3)	0.0061(3)	0.5234(5)	8.4(9)
O8A	0.1683(3)	0.4900(3)	0.4808(5)	7.9(9)
O9	0.1596(3)	0.4508(4)	0.2236(5)	9(1)
O9A	-0.1590(3)	-0.4486(4)	-0.2212(5)	9.3(10)
O10	0.3968(3)	0.2120(4)	0.2526(6)	9.3(10)
O10A	-0.3939(3)	-0.2088(4)	-0.2558(6)	9.9(10)
O11	0.4644(3)	0.1170(4)	0.0257(6)	8.4(10)
O11A	-0.4596(3)	-0.1202(4)	-0.0250(5)	8.5(10)
O12	0.4274(3)	0.2408(3)	0.5262(5)	6.3(9)
O12A	0.0699(3)	0.2548(4)	0.4675(6)	8.8(9)

Межатомные расстояния (Å) в структуре нептунита
Inter-atomic distances (Å) in crystal structure of neptunite

Связь	Длина	Связь	Длина	Связь	Длина
Na1—O3	2.435(7)	Ti1—O2	2.022(5)	Si1—O7	1.621(5)
Na1—O5	2.475(6)	Ti1—O4	1.742(5)	Si1—O8A	1.639(5)
Na1—O6	2.876(6)	Ti1—O5A	2.112(5)	Si1—O9	1.629(5)
Na1—O6A	2.502(6)	Ti1—O7	2.028(5)	Si1—O11A	1.623(5)
Na1—O7	2.529(6)	Ti1—O7A	2.202(5)	⟨Si1—O⟩	1.628
Na1—O10	2.469(6)	Ti1—O10	1.960(5)	Si1A—O7A	1.586(5)
Na1—O12	2.651(6)	⟨Ti1—O⟩	2.011	Si1A—O8	1.634(5)
⟨Na1—O⟩	2.563	Fe1—O2A	2.111(6)	Si1A—O9A	1.621(6)
Na2—O3A	2.395(6)	Fe1—O4A	2.209(5)	Si1A—O11	1.624(5)
Na2—O5A	2.437(6)	Fe1—O5	2.221(5)	⟨Si1A—O⟩	
Na2—O6	2.536(6)	Fe1—O7	2.222(5)	Si2—O2	1.633(5)
Na2—O7A	2.509(6)	Fe1—O7A	2.110(5)	Si2—O10A	1.589(5)
Na2—O10A	2.423(6)	Fe1—O10A	1.983(5)	Si2—O11	1.643(5)
Na2—O12A	2.793(6)	Fe1—O2A	2.111(6)	Si2—O12	1.650(6)
⟨Na2—O⟩	2.516	⟨Fe1—O⟩	2.143	⟨Si2—O⟩	1.6287
K1—O8	2.847(5)	Ti2—O1	2.013(5)	Si2A—O2A	1.613(5)
K1—O8A	2.865(5)	Ti2—O1A	2.073(5)	Si2A—O10	1.615(5)
K1—O9	2.773(5)	Ti2—O2A	2.177(5)	Si2A—O11A	1.647(5)
K1—O9A	2.777(6)	Ti2—O3	1.962(5)	Si2A—O12	1.661(5)
K1—O11	3.208(5)	Ti2—O4A	1.766(5)	⟨Si2A—O⟩	1.634
K1—O11	3.090(6)	Ti2—O5	2.043(6)	Si3—O5	1.602(5)
K1—O11A	3.230(5)	⟨Ti2—O⟩	2.006	Si3—O6	1.624(5)
K1—O11A	3.138(6)	Fe2—O1	2.164(5)	Si3—O8	1.636(5)
K1—O12	2.869(5)	Fe2—O1A	2.146(5)	Si3—O9A	1.616(5)
K1—O12A	2.861(5)	Fe2—O2	2.200(5)	⟨Si3—O⟩	1.620
⟨K1—O⟩	2.966	Fe2—O3A	1.971(5)	Si3A—O5A	1.615(5)
Li1—O1	2.176(13)	Fe2—O4	2.194(5)	Si3A—O6A	1.629(5)
Li1—O1A	2.081(14)	Fe2—O5A	2.100(5)	Si3A—O8A	1.625(5)
Li1—O2	2.151(13)	⟨Fe2—O⟩	2.129	Si3A—O9	1.605(5)
Li1—O2A	2.096(13)	Si4—O1	1.639(5)	⟨Si3A—O⟩	1.618
Li1—O4	2.070(15)	Si4—O3A	1.597(6)	Si4A—O1A	1.620(5)
Li1—O4A	2.059(15)	Si4—O6A	1.657(5)	Si4A—O3	1.596(6)
⟨Li1—O⟩	2.106	Si4—O12	1.640(5)	Si4A—O6	1.668(5)
		⟨Si4—O⟩	1.634	Si4A—O12A	1.632(5)
				⟨Si4A—O⟩	1.629

Таблица 4

Анизотропные тепловые параметры для атомов в структуре нептунита ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)
 Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) for atoms in the crystal structure of neptunite

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na1	17.4(16)	21.5(15)	19.6(17)	-7.7(14)	9.0(14)	-8.4(13)
Na2	13.2(15)	23.3(15)	17.5(17)	-4.6(13)	9.6(13)	-4.3(13)
K1	12.0(4)	38.8(6)	17.5(4)	0.1(11)	5.9(3)	-0.1(10)
Li1	10(3)	12(3)	9(3)	4(5)	5(2)	5(5)
Na1	10(3)	12(3)	9(3)	4(5)	5(2)	5(5)
Ti1	4.6(5)	7.1(5)	5.7(6)	1.0(4)	2.2(5)	1.0(4)
Fe1	6.9(4)	11.0(4)	8.9(5)	2.2(4)	3.9(4)	0.6(3)
Ti2	4.3(5)	8.3(5)	5.4(6)	-3.1(4)	3.0(5)	-0.6(4)
Fe2	6.7(4)	9.9(4)	7.6(5)	-1.0(4)	3.3(4)	-0.9(3)
Si1	4.4(8)	5.3(7)	5.0(9)	-0.6(6)	1.8(7)	-0.1(6)
Si1A	4.9(8)	6.8(8)	5.6(9)	-0.1(7)	3.0(7)	-0.5(6)
Si2	4.7(9)	6.0(8)	4.2(9)	-0.1(6)	1.0(7)	0.1(6)
Si2A	4.4(8)	5.2(8)	6.6(9)	-0.2(6)	3.4(7)	-0.9(6)
Si3	4.7(8)	6.2(7)	4.7(9)	-0.3(6)	1.6(7)	0.3(7)
Si3A	5.0(8)	5.6(8)	5.7(9)	-0.5(6)	2.8(7)	-0.3(7)
Si4	5.7(8)	6.4(7)	5.6(9)	-0.3(6)	3.4(7)	0.6(6)
Si4A	4.5(8)	5.4(7)	5.4(9)	0.7(6)	2.2(7)	-1.0(7)
O1	7(2)	5(2)	9(2)	-1.0(16)	5.2(18)	-1.6(15)
O1A	6(2)	10(2)	7(2)	2.8(17)	0.5(18)	0.1(16)
O2	9(2)	7(2)	6(2)	2.0(17)	5.8(19)	-0.3(17)
O2A	5(2)	6(2)	10(3)	-1.0(17)	0(2)	2.9(17)
O3	12(2)	7(2)	11(3)	-0.8(17)	5(2)	-1.0(18)
O3A	12(2)	12(2)	9(3)	-1.4(17)	7(2)	-1.8(18)
O4	11(2)	8(2)	14(2)	0.9(16)	6.9(17)	-1.4(16)
O4A	6.8(19)	14(2)	14(2)	3.0(17)	4.8(16)	1.9(16)
O5	8(2)	8(2)	8(3)	-0.3(18)	2(2)	0.9(18)
O5A	6(2)	6(2)	10(3)	1.6(18)	4(2)	3.1(17)
O6	5(2)	4.8(19)	12(2)	-2.8(17)	2.6(18)	1.3(17)
O6A	8(2)	9(2)	11(2)	1.7(18)	2.5(19)	-0.2(17)
O7	4.7(19)	6.9(19)	10(2)	-1.6(16)	5.4(17)	-0.3(15)
O7A	8(2)	7(2)	10(2)	1.6(18)	2.4(18)	3.1(16)
O8	7(2)	8(2)	11(3)	-2.1(18)	5.3(19)	0.2(17)
O8A	10(2)	7.3(19)	11(3)	-1.4(18)	9(2)	-2.2(17)
O9	6(2)	15(2)	5(2)	-1.2(17)	1(2)	-1.2(18)
O9A	11(2)	10(2)	6(2)	-2.2(17)	2(2)	1.1(18)
O10	7(2)	9(2)	9(2)	1.2(18)	1(2)	1.7(18)
O10A	9(2)	12(2)	6(2)	0.1(19)	0.4(19)	-1.4(19)
O11	8(2)	6(2)	10(3)	1.2(17)	3(2)	1.2(17)
O11A	4(2)	9(2)	10(3)	-2.2(18)	0.8(19)	-1.4(17)
O12	7(2)	4.4(19)	10(2)	-2.5(16)	6.2(18)	1.0(16)
O12A	11(2)	9(2)	10(2)	2.4(17)	7.8(18)	0.6(18)

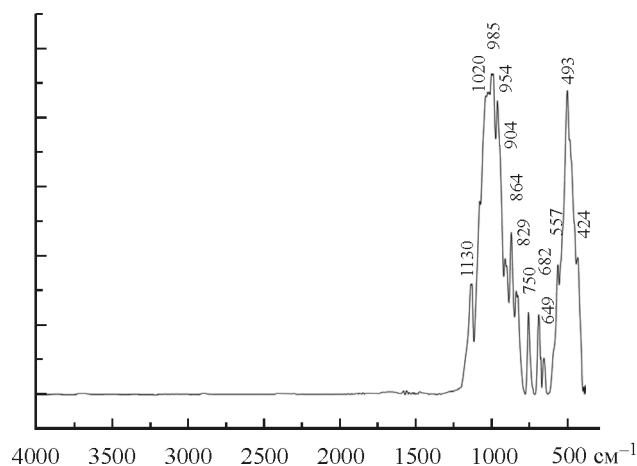


Рис. 1. Инфракрасный спектр нептунита.

Fig. 1. IR-spectrum of neptunite.

низкочастотной полосы ν_3 колебаний $\sim 904 \text{ cm}^{-1}$ соответствуют валентным симметричным ν_1 колебаниям SiO_4 тетраэдров. Следует отметить, что спектральные картины для centrosymmetric и noncentrosymmetric нептунита теоретически должны различаться. Понижение симметрии согласно теоретико-групповому анализу должно приводить к расщеплению полос асимметричных валентных ν_3 (в области $990\text{--}920 \text{ cm}^{-1}$) и асимметричных деформационных ν_4 (в области $620\text{--}570 \text{ cm}^{-1}$) колебаний SiO_4 тетраэдров. Для MO_6 октаэдров аналогичное расщепление полос поглощения должно проходить в интервале $420\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$. При сравнении реальных ИК-спектров манганнептунита (Chukanov, 2014) и нептунита (данная работа) для манганнептунита наблюдается предсказанное теоретико-групповым анализом расщепление полос (рис. 2). При этом наиболее существенное расщепление

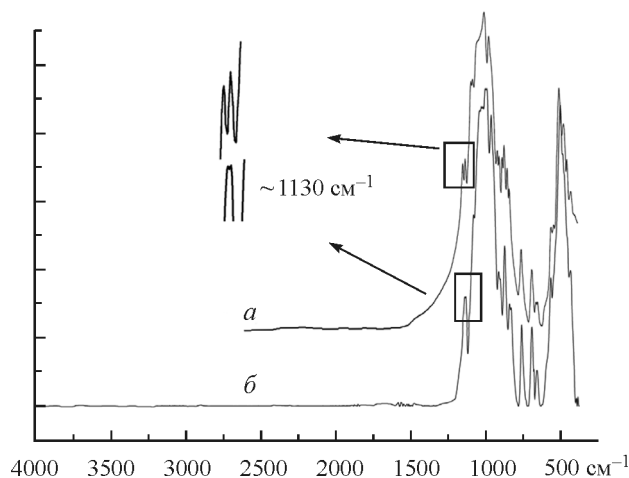


Рис. 2. Сравнение инфракрасных спектров: *a* — манганнептунита (Chukanov, 2014); *б* — нептунита (настоящая работа).

Fig. 2. Comparison of IR spectra: *a* — mangan-neptunite (Chukanov, 2014); *b* — neptunite (this work).

Таблица 5

Данные порошковой рентгенографии нептунита

X-ray powder-diffraction pattern for neptunite

№ п. п.	2 θ ° эксп.	d (Å) эксп.	d (Å) выч.	hkl	Относительная интенсивность
1	9.160(3)	9.160(3)	9.567	110	100
2	11.37(3)	7.773(17)	7.721	11 $\bar{1}$	4
3	18.47(3)	4.799(7)	4.816	22 $\bar{1}$	4
4	19.63(4)	4.519(9)	4.510	002	3
5	23.07(3)	3.852(4)	3.838	13 $\bar{1}$	3
6	25.202(8)	3.5308(11)	3.519	131	8
7	26.871(17)	3.315(2)	3.310	33 $\bar{1}$	4
8	27.8770(16)	3.19778(18)	3.189	13 $\bar{2}$	67
9	28.765(14)	3.1010(15)	3.092	51 $\bar{2}$	2
10	29.36(2)	3.039(2)	3.031	33 $\bar{2}$	2
11	30.26(2)	2.952(2)	2.940	22 $\bar{3}$	3
12	30.884(9)	2.8929(8)	2.889	510	2
13	32.638(19)	2.7413(16)	2.734	51 $\bar{3}$	1
14	35.900(4)	2.4994(3)	2.494	62 $\bar{2}$	4
15	36.34(4)	2.470(3)	2.467	511	1
16	37.502(12)	2.3962(7)	2.392	440	5
17	41.56(4)	2.171(2)	2.168	043	1
18	47.24(5)	1.9223(17)	1.919	26 $\bar{2}$	1

Таблица 6

Химический состав нептунита*

Chemical composition of neptunite

Оксид	Мас. %	Элемент	Количество атомов на формулу (O = 24)
K ₂ O	4.36	K	0.86
Na ₂ O	6.33	Na	1.90
Fe ₂ O ₃	3.72	Fe ³⁺	0.22
FeO	11.94	Fe ²⁺	1.54
Al ₂ O ₃	2.80	Al	0.25
TiO ₂	18.11	Ti	2.10
Li ₂ O	1.32	Li	0.82
MgO	0.15	Mg	0.04
CaO	0.08	Ca	0.01
ZnO	0.17	Cs	0.02
Cs ₂ O	0.30	Cs	0.02
MnO	1.23	Mn	0.16
SiO ₂	50.22	Si	7.76
Сумма	100.55	O	24.00

Примечание. * Данные химического анализа из микроанализа (Институт геохимии, аналитик В. К. Халтуева). Содержание Li определено методом атомной абсорбции.

наблюдается в области колебаний MO_6 октаэдров. Также расщепление полос фиксируется для области асимметричных валентных и асимметричных деформационных колебаний SiO_4 тетраэдров. На ИК-спектре Хан-Богдинского нептунита также проявляется расщепление, что отчетливо видно на примере высокочастотной полосы $\sim 1130 \text{ см}^{-1}$. Тем не менее полученные данные по ИК спектроскопии не позволяют однозначно судить о наличии или отсутствии центра симметрии для нептунита.

Порошковая съемка образца нептунита была проведена на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV при следующих условиях: 40 кВ, 30 мА, излучение CuK_{α} , диапазон углов 2θ $5\text{--}65^\circ$, скорость съемки — $2^\circ/\text{мин}$, шаг 0.02° . Обработка полученных данных производилась с помощью программы PDXL2. Результаты анализа представлены в табл. 5. Данные химического анализа исследуемого образца нептунита представлены в табл. 6.

ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из истории вопроса уточнения структуры нептунита и его разновидностей в двух пространственных группах, отличающихся между собой наличием центра инверсии, в данной работе структура исследуемого образца нептунита была последовательно уточнена в центросимметричной группе $C2/c$ и нецентросимметричной группе Cc . Из сравнительного анализа параметров уточнения (табл. 1) можно сделать вывод, что более предпочтительной группой для описания Хан-Богдинского нептунита является нецентросимметричная группа Cc . Проверка cif-файла (<http://checkcif.iucr.org>) уточнения в группе Cc фиксирует возможное наличие центра инверсии (реального или псевдо), при этом проверка возможности повышения симметрии специализированной программой PLATON (Speak, 2009) оставляет без повышения группу Cc , фиксируя наличие псевдоцентросимметричности. Подобные данные уточнения хорошо согласуются с данными уточнения структуры калифорнийского нептунита (Kunz et al., 1991). Стоит также отметить, что все атомы уточнены в анизотропном приближении и параметры уточнения не вызывают сомнений в правильности выбора пространственной группы Cc . Значения параметра Флека (характеристика для нецентросимметричных групп) также находятся в пределах допустимых значений 0.114(12).

Основу структуры нептунита составляет кремнекислородный каркас, состоящий из цепочек пироксенового типа вершинносвязанных тетраэдров SiO_4 , вытянутых вдоль направлений $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$, пересекающихся под углами 80 и 100° и связанных друг с другом вдоль направления $[001]$. Кремнекислородный каркас переплетается в нептуните с подобным каркасом, состоящим из цепочек реберносвязанных октаэдров TiO_6 и FeO_6 , аналогично вытянутых вдоль направлений $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ и связанных друг с другом вдоль $[001]$ общими вершинами, а также Li-октаэдрами (рис. 3, $a\text{--}z$). В структуре присутствуют также внекаркасные катионы Na и K (позиций Na1, Na2 и K1). В целом структурный мотив всех минералов группы нептунита однотипен и подробно описан в предыдущих публикациях (Борисов и др., 1965; Cannillo et al., 1966; Каримова и др., 2012).

Причиной понижения симметрии у ацентричных представителей группы нептунита является упорядоченность катионов в октаэдрических цепочках, в

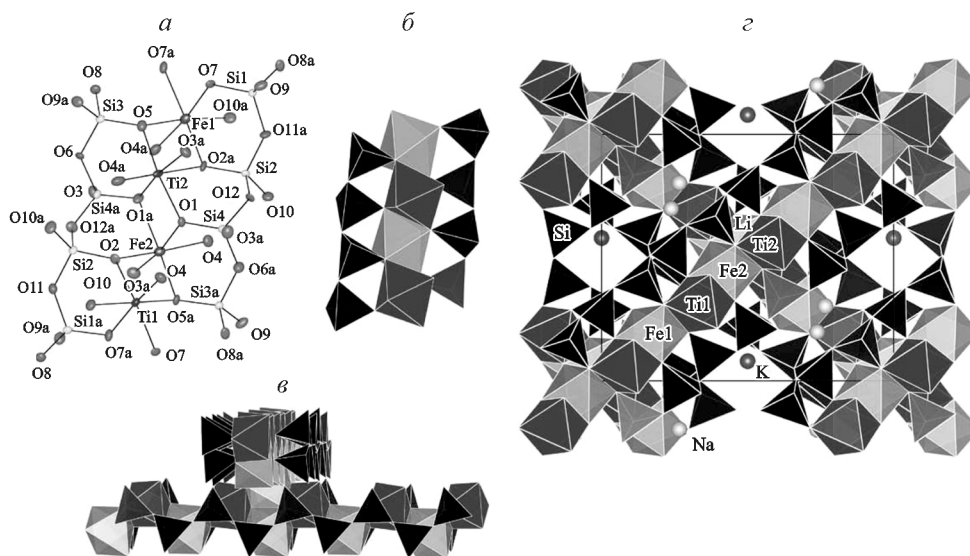


Рис. 3. Структурные фрагменты нептунита.

a — SiO₄ цепочки пироксенового типа, соединенные с октаэдрической цепочкой в атомарном представлении; *б* — в полиэдрическом представлении; *в* — пересекающиеся SiO₄ цепочки пироксенового типа и октаэдрические цепочки; *с* — проекция структуры перпендикулярно оси *c*. Эллипсоиды тепловых колебаний атомов изображены на уровне вероятности 80 %.

Fig. 3. Structural fragments of neptunite: SiO₄ pyroxene type chains connected with octahedral chain, shown in ball-and-stick (*a*) and polyhedral representation (*b*); crossing of SiO₄ pyroxene type chains and octahedral chains (*в*); projection of the crystal structure along view *c* (*с*). Thermal ellipsoids are drawn at the 80 % probability level.

то время как в centrosymmetric структурах распределение катионов по октаэдрам разупорядочено.

В centrosymmetric представлении структура Хан-Богдинского нептунита является разупорядоченной: в ней имеют место две смешанные Ti—Fe октаэдрические позиции, с заселенностью Ti и Fe в каждой примерно 50 %. Чередувание неэквивалентных октаэдрических позиций в реберно связанных цепочках происходит попарно: —(Ti,Fe)₂—(Ti,Fe)₂—(Ti,Fe)₁—(Ti,Fe)₁—(Ti,Fe)₂—(Ti,Fe)₂— или в общем виде —M₂—M₂—M₁—M₁—M₂—M₂— (рис. 4, *a*). Октаэдры Ti—Fe имеют относительно правильную форму, с примерно одинаковыми длинами связями Ti,Fe—O ($\langle \text{Ti,Fe1—O} \rangle$ 2.075 Å, $\langle \text{Ti,Fe2—O} \rangle$ 2.068 Å).

В упорядоченном варианте модели структуры Хан-Богдинского нептунита имеются 4 неэквивалентные октаэдрические позиции (две Ti и две Fe) в пределах реберно связанных цепочек (колонок) с чередованием через один октаэдр: —Fe1—Ti1—Fe2—Ti2—Fe1—Ti1— (рис. 4, *б*). При этом октаэдры Ti сильно искажены, что обусловлено смещением атомов Ti из центров октаэдров (Kunz et al., 1991). Длина одной связи Ti—O составляет около 1.75 Å, второй — около 2.20 Å, а четыре оставшиеся связи имеют длину около 2.0 Å (рис. 4, *a*). Октаэдры Fe имеют более правильную форму, со средним значением длины связи $\langle \text{Fe—O} \rangle$ 2.13—2.14 Å (рис. 4, *a*), что указывает на упорядочение Ti и Fe по октаэдрическим позициям и согласуется с данными для калифорнийского нептунита (Kunz et al., 1991).

В табл. 7 представлены некоторые кристаллохимические характеристики исследованного нами образца нептунита в сравнении с данными для нептуни-

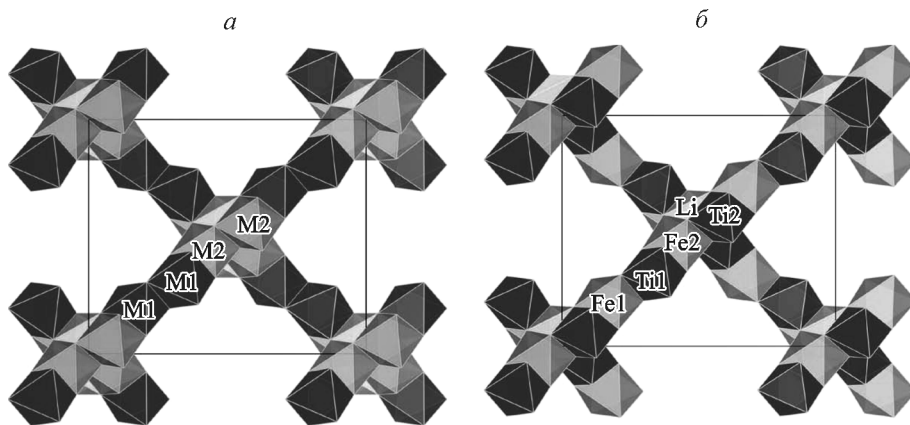


Рис. 4. Октаэдрические цепочки, вытянутые вдоль направлений $[100]$ и $[\bar{1}10]$.

a — последовательность чередования октаэдров $-(\text{Ti,Fe})_2-(\text{Ti,Fe})_2-(\text{Ti,Fe})_1-(\text{Ti, Fe})_1-(\text{Ti, Fe})_2-(\text{Ti,Fe})_2-$ в группе $C2/c$; *b* — последовательность чередования октаэдров $-\text{Fe}1-\text{Ti}1-\text{Fe}2-\text{Ti}2-\text{Fe}1-\text{Ti}2-$ в группе Cc .

Fig. 4. Octahedral chains extended along $[100]$ и $[\bar{1}10]$: *a* — the sequence of interleaving $-(\text{Ti,Fe})_2-(\text{Ti,Fe})_2-(\text{Ti,Fe})_1-(\text{Ti, Fe})_1-(\text{Ti, Fe})_2-(\text{Ti,Fe})_2-$ in space group $C2/c$; *b* — the sequence of interleaving $-\text{Fe}1-\text{Ti}1-\text{Fe}2-\text{Ti}2-\text{Fe}1-\text{Ti}2-$ in space group Cc .

та из месторождения Сан-Бенито: параметры элементарных ячеек, геометрические характеристики октаэдрической позиции (средняя длина связи в октаэдре, объем октаэдра и степень искажения октаэдра). Видно, что степень искажения октаэдров Ti (рассчитанная по длинам связи центральный атом—лиганд) в 1.5—1.6 раза больше, чем для октаэдров Fe. Данные для образцов нептунита из Калифорнии и Монголии очень схожи, единственным отличием является заселенность Fe-доминантной октаэдрической позиции. Так, для Хан-Богдинского нептунита эти позиции практически полностью заселены Fe, с небольшим количеством Mn и практически полным отсутствием Mg, что согласуется с данными химического анализа (табл. 6). Суммировав структурные данные и данные химического анализа, заселенность позиций Fe можно представить в следующей форме: $\text{Fe}_{0.86}\text{Mn}_{0.10}\text{Mg}_{0.04}$ для Fe1 и $\text{Fe}_{0.94}\text{Mn}_{0.05}\text{Mg}_{0.01}$ для Fe2.

По данным химического анализа была рассчитана эмпирическая формула Хан-Богдинского нептунита (на 24 кислорода): $(\text{K}_{0.86}\text{Cs}_{0.02}\text{Zn}_{0.02}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 0.91} \cdot \text{Na}_{1.90}\text{Li}_{0.82}(\text{Fe}_{1.54}^{2+}\text{Fe}_{0.22}^{3+}\text{Mn}_{0.16}\text{Mn}_{0.04})_{\Sigma 1.96}\text{Ti}_{2.1}(\text{Si}_{7.76}\text{Al}_{0.25})\text{O}_{24}$. Кристаллохимическая формула на основе структурных исследований хорошо согласуется с эмпирической формулой и имеет следующий вид: $\text{K}_{0.97}\text{Na}_{1.90}(\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.06})_{\Sigma 1.00} \cdot (\text{Fe}_{1.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Mg}_{0.05})_{\Sigma 2.00}\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{O,OH})_2$. В табл. 8 представлены данные расчета локального баланса валентностей для Хан-Богдинского нептунита. Видно, что не участвующие в координации Si атомы O4 и O4a являются валентно ненасыщенными, что может свидетельствовать о незначительном замещении этих атомов OH-группами (Kunz et al., 1991; Каримова и др., 2012). Идеализированная формула минерала имеет вид: $\text{KNa}_2\text{LiFe}_2\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}$.

Катионы Li находятся в практически правильной октаэдрической координации со средней длиной связи $\langle \text{Li}-\text{O} \rangle = 2.106 \text{ \AA}$. Октаэдры Li через общие ребра связывают пересекающиеся Ti—Fe октаэдрические колонки (рис. 3, в, з). Катионы Na занимают две неэквивалентные внекаркасные позиции — Na1 и Na2. В позиции Na1 катионы находятся в 7-й координации со

Некоторые кристаллохимические характеристики нептунита

Some crystal chemical characteristics of neptunite

Месторождение	Сан-Бенито, Калифорния	Хан-Богдо, Монголия
Идеализированная формула	$\text{KNa}_2\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})_2\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}$	$\text{KNa}_2\text{LiFe}_2\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}$
Пространственная группа	<i>Cc</i>	<i>Cc</i>
Параметры ячейки		
<i>a</i> , Å	16.427(2)	16.4542(7)
<i>b</i> , Å	12.478(2)	12.5115(4)
<i>c</i> , Å	9.975(1)	9.9980(4)
β , °	115.56(1)	115.542(5)
<i>V</i> , Å ³	1844.5(1)	1857.10(15)
<i>Z</i>	4	4
Ti1	Ti	Ti
Fe1	$\text{Fe}_{0.78}\text{Mg}_{0.22}$	$\text{Fe}_{0.86}\text{Mn}_{0.10}\text{Mg}_{0.04}$
Ti2	Ti	Ti
Fe2	$\text{Fe}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}$	$\text{Fe}_{0.94}\text{Mn}_{0.05}\text{Mg}_{0.01}$
Ti1—O	1.705(4)—2.209(4)	1.742(6)—2.201(6)
$\langle \text{Ti1—O} \rangle$	2.001	2.011
Объем октаэдра, Å ³	10.4758	10.4758
<i>D</i> *	0.05856	0.05307
Fe1—O	1.984(4)—2.210(4)	1.983(6)—2.221(6)
$\langle \text{Fe1—O} \rangle$	2.132	2.143
Объем октаэдра, Å ³	12.6941	12.8819
<i>D</i>	0.03766	0.03485
Ti2—O	1.726(4)—2.198(4)	1.766(6)—2.177(6)
$\langle \text{Ti2—O} \rangle$	1.998	2.006
Объем октаэдра, Å ³	10.4105	10.5706
<i>D</i>	0.05243	0.04713
Fe2—O	1.969(5)—2.202(4)	1.972(6)—2.200(6)
$\langle \text{Fe2—O} \rangle$	2.127	2.129
Объем октаэдра, Å ³	12.6081	12.6212
<i>D</i>	0.02826	0.02923
Ссылка	Kunz et al., 1991	Данная работа

Примечание. * *D* — индекс искажения полиэдра (по длинам связи): $D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|l_i - l_{av}|}{l_{av}}$, где l_i — расстояние от центрального атома до *i*-го лиганда, l_{av} — средняя длина связи.

средней длиной связи $\langle \text{Na—O1} \rangle = 2.563 \text{ \AA}$, в то же время координационное число позиции Na2 равно 6 со средней длиной связи $\langle \text{Na—O2} \rangle = 2.516 \text{ \AA}$. Еще одну внекаркасную позицию занимают атомы К в десятичной координации со средней длиной связи $\langle \text{K—O} \rangle = 2.966 \text{ \AA}$.

Таким образом, исследованный нептунит из пород Хан-Богдинского массива щелочных гранитов Южной Монголии по кристаллохимическим показателям близок к нептуниту из месторождения Сан-Бенито (Калифорния). Минерал является практически полностью Fe разновидностью и адекватно описывается в рамках нецентросимметричной группы *Cc*, причиной чего является упорядочение Ti и Fe по октаэдрическим позициям. Пегматит, в кото-

Таблица 8
Локальный баланс валентностей нептунита; использованы параметры валентностей связей по Н. Е. Бризу и М. О'Кифи (Brese, O'Keeffe, 1991)
Local balance of valences for neptunite; bond-valence parameters taken according to (Brese, O'Keeffe, 1991)

Атом	Si1	Si2	Si3	Si4	Si1a	Si2a	Si3a	Si4a	Ti1	Ti2	Fe1	Fe2	Li1	K1	Na1	Na2	Σ
O1										0.59		0.31	0.15				2.01
O1a				0.96				1.01	0.57	0.50		0.33	0.19				2.03
O2		0.97										0.28	0.16				1.98
O2a						1.03		1.08		0.38	0.36		0.18				1.95
O3										0.67					0.18		1.93
O3a				1.07								0.53			0.20	0.20	1.80
O4									1.22			0.29	0.19				1.70
O4a										1.14	0.28		0.20				1.62
O5			1.06						0.45	0.54	0.27				0.16		2.03
O5a							1.03					0.37				0.18	2.03
O6			1.00				0.99								0.05	0.14	2.08
O6a				0.91				0.89							0.15		2.05
O7	1.01								0.56		0.27				0.14		1.98
O7a					1.11				0.35		0.36					0.15	1.97
O8					0.97									0.14			2.08
O8a	0.96		0.97				1.00							0.14			2.10
O9	0.99						1.05							0.18			2.22
O9a					1.01				0.68					0.17			2.20
O10						1.03											1.87
O10a		1.10									0.51					0.19	1.81
O11		0.95			1.00												2.07
O11a	1.00					0.94											2.05
O12						0.90											1.99
O12a		0.93		0.96				0.98	3.83							0.07	2.12
Σ	3.98	3.95	4.05	3.90	4.09	3.90	4.07	3.9	3.83	3.83	2.05	2.11	1.07	1.13	0.94	0.93	

ром найден нептунит, по данным термобарогеохимии кристаллизовался из магматического расплава при температуре 750—800 °С. По всей видимости, сам нептунит кристаллизовался как вторичный при более низкой температуре за счет неизвестного первичного титаносиликата.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ для молодых кандидатов наук (МК-3296.2015.5). Рентгеновские исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Список литературы

- Борисов С. В., Клевцова Р. Ф., Бакакин В. В., Белов Н. В.* Кристаллическая структура нептуни-
та // Кристаллография. **1965**. Т. 10. № 6. С. 815—821.
- Владыкин Н. В., Коваленко В. И., Дорфман М. Д.* Минералогические и геохимические осо-
бенности Хан-Богдинского массива щелочных гранитов. М.: Наука, **1981**. 135 с.
- Дусматов В. Д., Кабанова Л. К.* О находке нептуни-та в Таджикистане // Докл. АН
ТаджССР. **1967**. Т. 10. № 6. С. 40—42.
- Задов А. Е., Газеев В. М., Каримова О. В., Перцев Н. Н., Пеков И. В., Галускин Е. В., Галуски-
на И. О., Гурбанов А. Г., Белаковский Д. И., Борисовский С. Е., Карташов П. М., Иванова А. Г.,
Якубович О. В.* Магнезионептунит $KNa_2Li(Mg,Fe)_2Ti_2Si_8O_{24}$ — новый минерал группы нептуни-
та // ЗРМО. **2011**. № 1. С. 57—66.
- Золотарев А. А., Кривовичев С. В., Яковенчук В. Н.* Уточнение структуры манганнептуни-
та // ЗРМО. **2007**. № 1. С. 118—123.
- Каримова О. В., Якубович О. В., Задов А. Е., Иванова А. Г., Урусов В. С.* Кристаллическая
структура магнезионептуни-та // Кристаллография. **2012**. Т. 57. № 4. С. 547—582.
- Лазарев А. Н.* Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, **1968**. 348 с.
- Минералы Монголии* / Под ред. М. И. Новгородовой. М.: ЭКОСТ, **2006**. 352 с.

References

- Borisov S. V., Klevtsova R. F., Bakakin V. V., Belov N. V.* The crystal structure of neptunite. *Crys-
tallogr. Rep.* **1965**. Vol. 10. N 6. P. 815—821 (in Russian).
- Bradley W. M.* On the analysis of the mineral neptunite from San Benito County, California. *Amer.
J. Sci.* **1909**. Vol. 28. P. 15—16.
- Brese N. E., O'Keefe M.* Bond-valence parameters for solids. *Acta Cryst.* **1991**. Vol. B 47.
P. 192—197.
- Cannillo E., Mazzi F., Rossi G.* The crystal structure of neptunite. *Acta Cryst.* **1966**. Vol. 21.
P. 200—208.
- Chukanov N. V.* Infrared spectra of mineral species. Springer, **2014**. 1726 p.
- Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K., Puschmann H.* OLEX2: A comple-
te structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* **2009**. Vol. 42. P. 339—341.
- Dusmatov V. D., Kabanova L. K.* About finding of neptunite in Tajikistan. *Proc. Acad. Sci.
TajSSR.* **1967**. Vol. 10. N 6. P. 40—42 (in Russian).
- Fersman A. E.* Minerals of the Kola Peninsula. *Amer. Miner.* **1926**. Vol. 11. P. 289—299.
- Flink G.* Om nagra mineral fran Gronland. *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar.*
1893. Vol. 15. P. 195—208.
- Ford W. E.* Neptunite crystals from San Benito, California. *Amer. J. Sci.* **1909**. Vol. 27. P. 235—
240.
- Heinrich E. W., Quon S. H.* Neptunite from Seal Lake, Labrador. *Canad. Miner.* **1963**. Vol. 7.
P. 650—654.
- Karimova O. V., Yakubovich O. V., Zadov A. E., Ivanova A. G., Urusov V. S.* The crystal structure
of magneziionep-
tunite. *Crystallogr. Rep.* **2012**. Vol. 57. N 4. P. 505—513.
- Kunz M., Armbruster T., Lager G. A., Schultz A. J., Goyette R. J., Lottermoser W., Amthauer G.*
Fe, Ti ordering and octahedral distortions in acentric neptunite: Temperature dependent X-ray and
neutron structure refinements and Mossbauer spectroscopy. *Phys. Chem. Miner.* **1991**. Vol. 18.
P. 199—213.

- Laird J., Albee A. L. Chemical composition and physical, optical, and structural properties of benitoite, neptunite and joaquinite. *Amer. Miner.* **1972**. Vol. 57. P. 85—102.
- Lazarev A. N. Vibrational spectra and structure of silicates. Leningrad: Nauka, **1968**. 348 p. (in Russian).
- Minerals of Mongolia. Ed. M. I. Novgorodova. Moscow: EKOST, **2006**. 352 p. (in Russian).
- Nockolds S. R. On the occurrence of neptunite and eudialyte in quartz-bearing syenites from Barnave Carlingford, Ireland. *Miner. Mag.* **1950**. Vol. 29. P. 27—33.
- Sheldrick G. M. A short history of SHELX. *Acta Cryst.* **2008**. Vol. A64. P. 112—122.
- Spek A. L. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Cryst.* **2009**. Vol. D65. P. 148—155.
- Vladykin N. V. Petrology and composition of Mesozoic rare-metal alkaline rocks in the South Gobi Desert, Mongolia. *Russian Geol. Geophys.* **2013**. Vol. 54. P. 413—432.
- Vladykin N. V., Kovalenko V. I., Dorfman M. D. Mineralogical and geochemical features of the Khan Bogdo alkaline granite massif. Moscow: Nauka, **1981**. 135 p. (in Russian).
- Zadov A. E., Gazeev V. M., Karimova O. V., Pertsev K. N., Pekov I. V., Galuskin E. V., Galuskina I. O., Gurbanov A. G., Belakovsky D. I., Borisovsky S. E., Kartashov P. M., Ivanova A. G., Yakobovich O. V. Magnesian neptunite $\text{KNa}_2\text{Li}(\text{Mg,Fe})_2\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}$ — a new mineral of the neptunite group. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2011**. N 1. P. 57—66 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. **2011**. Vol. 53. N 8. P. 775—782).
- Zolotarev A. A., Krivovichev S. V., Yakovenchuk V. N. Refinement of the mangan-neptunite structure. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2007**. N 1. P. 118—123 (in Russian; English translation: Geol. Ore Deposits. **2007**. Vol. 49. N 8. P. 835—838).

Поступила в редакцию
13 октября 2015 г.