

УДК 549.6 + 548.736.6 (470.21)

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МЕГАЦИКЛИТЕ

Н.В. Зубкова

Геологический факультет МГУ, Москва, nata_zubkova@rambler.ru

И.В. Пеков

Геологический факультет МГУ, Москва; Институт Геохимии и аналитической химии РАН, Москва

Н.В. Чуканов

Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка

Д.В. Лисицин

ФГУ «Музей Самоцветы», Москва

М.Х. Рабаданов

Институт Кристаллографии РАН, Москва

Д.Ю. Пуцаровский

Геологический факультет МГУ, Москва

Охарактеризованы вторая и третья в мире находки мегациклита $\text{KNa}_8\text{Si}_9\text{O}_{18}(\text{OH})_9 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ в двух щелочных массивах Кольского полуострова, Россия. На горе Расвумчорр в Хибинском массиве он образует обильные позднегидротермальные прожилки толщиной до 1.5 мм, редко призматические индивиды длиной до 1.5 см, в крупном ультраагпаитовом пегматите в ассоциации с микроклином, эгирином, содалитом, лампрофиллитом, ломоносовитом, щербаконитом, виллиомитом, дельхайелитом, фосинаитом-(Ce), клинофосинаитом, натиситом, ловозеритом, тисиналитом, накафитом, расвумитом, ревдитом и др. В Ловозерском массиве мегациклит найден в пегматите «Палитра» на горе Кедыкверпах в виде белых и желтовато-коричневатых сферолитов диаметром до 2 мм с ревдитом и захаровитом в полостях среди микроклина и натросилита. Химический состав минерала из Хибин (мас. %): K_2O 3.69, Na_2O 19.85, SiO_2 42.74, H_2O 33.03, сумма 99.31. Эмпирическая формула (расчет на $[\text{Si}_9(\text{O}, \text{OH})_{27}]$): $\text{K}_{0.99}\text{Na}_{8.11}\text{Si}_9\text{O}_{18.10}(\text{OH})_{8.96} \cdot 18.75\text{H}_2\text{O}$. Подробно интерпретирован ИК-спектр, получена высококачественная порошковая рентгенограмма мегациклита. Уточнена его кристаллическая структура, $R_{\text{int}} = 0.0339$ для 8206 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. Мегациклит моноклинный, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 24.8219(16)$, $b = 11.9236(8)$, $c = 14.8765(9)$ Å, $\beta = 94.486(5)^\circ$; $V = 4389.5(5)$ Å³. Структурная формула: $\text{K}_2\text{Na}_{16}\text{Si}_{18}\text{O}_{34}(\text{OH})_{18}[\text{O}_{0.75}(\text{OH})_{0.25}]_2(\text{H}_2\text{O})_{36}[(\text{H}_2\text{O})_{0.75}(\text{OH})_{0.25}]_2$ ($Z = 2$). Приведены полные данные по локальному балансу валентных усилий на анионах, детально охарактеризована система водородных связей в структуре.

В статье 6 таблиц, 5 рисунков и список литературы из 11 названий.

Водный силикат натрия и калия, мегациклит относится к числу редчайших минералов. До настоящего времени была известна только одна его находка — на горе Расвумчорр в Хибинском щелочном массиве на Кольском полуострове (Россия), в ультраагпаитовых пегматоидных жилах, сложенных в основном калиевым полевым шпатом, фенакситом и дельхайелитом. Минерал образует здесь бесцветные зерна неправильной формы, достигающие 3 мм, и их агрегаты до 5 мм, включенные в крупные индивиды фенаксита; отмечались тесные срастания мегациклита с чисто натриевым водным силикатом ревдитом $\text{Na}_{16}[\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_5]_2[\text{Si}_8\text{O}_{15}(\text{OH})_6](\text{OH})_{10} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ (Хомяков и др., 1993). В названии минерала (от греч. mega — большой, kuklos — кольцо) отражена интереснейшая особенность его кристаллической структуры — присутствие уникального, необычно крупного изолированного кольцевого радикала из 18 Si-тетраэдров. По результатам рентгеновского исследования монокристалла, извлеченного из голтишного материала, было установлено, что

мегациклит моноклинный, $P2_1/c$, $a = 24.91$, $b = 11.94$, $c = 14.92$ Å, $\beta = 94.47^\circ$, $V = 4426$ Å³. Электронно-зондовый анализ показал следующий химический состав: Na_2O 19.75, K_2O 3.62, SiO_2 43.42, сумма 66.79 мас.%. Содержание воды прямым методом не определялось. С учетом результатов расшифровки структуры была предложена идеализированная формула минерала: $\text{Na}_8\text{KSi}_9\text{O}_{18}(\text{OH})_9 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, $Z = 4$ (Ямнова и др., 1992; Хомяков и др., 1993).

Нами установлены еще два проявления мегациклита — в Хибинском и соседнем Ловозерском щелочных массивах.

В Хибинах минерал обнаружен на той же горе Расвумчорр, но в несколько отличной от первоначального местонахождения обстановке. Мегациклит встречен в крупном ультращелочном пегматите, вскрытом карьером рудника Центральный. Это пегматитовое тело неправильной формы, залегающее в уртигах неподалеку от контакта с нефелин-апатитовой породой, прослежено в длину более чем на 10 м при максимальной мощности не менее 1 м. В пегматите можно выде-

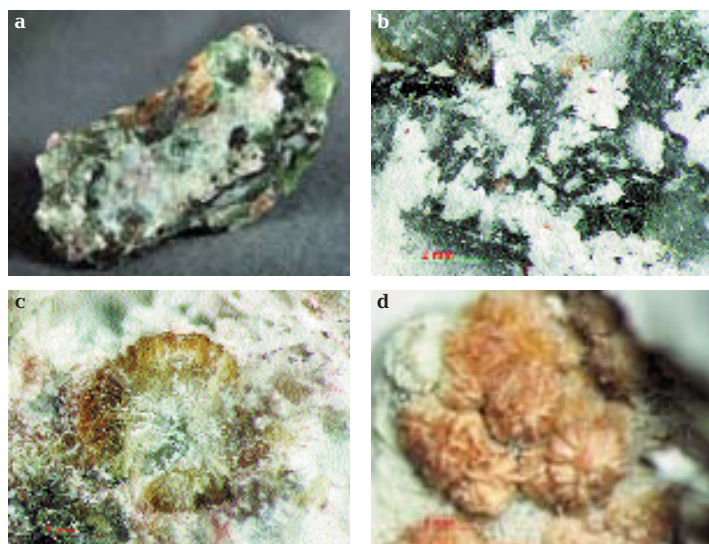


Рис. 1. Характер выделений мегациклита: a, b — рудник Центральный, г. Расвумчорр, Хибинь; c, d — пегматит "Палитра", г. Кедыкверпахк, Ловозеро. Фото: a — С.И. Пеков, b-d — А.В. Касаткин, И.В. Пеков.

a — белая корка мегациклита, развитая по трещине ультращелочного пегматита (образец расколот по прожилку мегациклита; коричневый минерал — тисиналит, темно-коричневый — ломоносвит, зеленый — эгирин). Образец 3 x 7 см. Коллекция Д.В. Лисицина.

b — сростки кристаллов мегациклита, нарощие на стенку трещины. Коллекция И.В. Пекова.

c — полихромный (бесцветное ядро и медово-коричневая периферическая зона) сферолит мегациклита в массе ревдита. Коллекция В.Г. Гришина.

d — сросток светло-коричневых радиальных сростков мегациклита с белым ревдитом в полости среди микроклина. Коллекция В.Г. Гришина.

лить минеральные ассоциации, соответствующие трем последовательно сменявшим друг друга стадиям. Наиболее ранними минералами являются калиевый полевой шпат, нефелин, содалит, щелочные пироксен (эгирин-салит) и амфибол, эвдиалит, лампрофиллит, ильменит, фторапатит. Вторую стадию можно определить как «сухую» ультраапатитовую: в ходе нее сформировались безводные и низководные высокощелочные минералы: зеленый игольчатый эгирин (главный минерал данной ассоциации), пектолит, магнезиоастрофиллит, ломоносвит, щербаквит, баритолампрофиллит, вилломит, фенаксит, дельхайелит, фосинаит-(Ce), клинофосинаит, натисит (замещает ильменит), цирсианит (дает каймы и псевдоморфозы по эвдиалиту), казаковит, накафит (развивается по фторапатиту), сидоренкит, джерфишерит, расвумит, а также сфалерит и молибденит. Третья стадия — высокощелочная гидротермальная; судя по продуктам — богатым водой минералам с «рыхлыми» структурами — она является низкотемпературной: очевидно, не выше 200–250°C. Некоторые из «сухих» ультращелочных минералов становятся в этих условиях неустойчивыми и замещаются родственными фазами, обедненными щелочными катионами и содержащими воду: цирсианит — ловозеритом, казаковит — тисиналитом, дельхайелит — гидродельхайелитом и пектолитом. Другие продукты гидротермальной стадии заполняют не крупные каверны и трещины — это шафрановскит, ершовит, мегациклит, ревдит, грумантиг, плохо раскристаллизованные щелочные силикаты с Mn и Ti.

Мегациклит, являющийся одной из наиболее поздних фаз, формирует сеть, местами весьма густую, ветвящихся прожилков. Если в своем первоначальном местонахождении (Хомяков и др., 1993) этот K,Na-силикат встречен в незначительном количестве, то в описываемом пегматите он распространен широко: мономинеральные прожилки имеют протяженность иногда более 10 см и мощность до 1.5 мм. Раскалывание породы по ним дало штупы с бесцветными или белыми корочками мегациклита (рис. 1a) площадью до 5 x 7 см. Прожилки сложены вытянутыми, реже изометричными пластинками без четко выраженных граней, достигающими в наибольшем измерении 1–1.5 мм, редко 2–3 мм, и обычно в той или иной мере изогнутыми. Как правило прожилки образованы субпараллельно-пластинчатыми агрегатами, в которых индивиды мегациклита ориентированы перпендикулярно или наклонно к зальбандам; в раздувах прожилков встречаются участки с "лежащими" пластинками. В единичных образцах встречены еще две морфологических разновидности минерала. Одна из них представлена ограненными кристаллами (рис. 1b) — ромбовидными пластинками и табличками до 0.5 мм (к сожалению, низкое качество граней не позволило провести гониометрические измерения), нарастающими на стенки небольших щелевидных полостей. Другая разновидность — розетки в трещинах, состоящие из грубообразованных бесцветных призматических кристаллов до 0.2–1.5 см: это самые крупные среди известных индивиды мине-

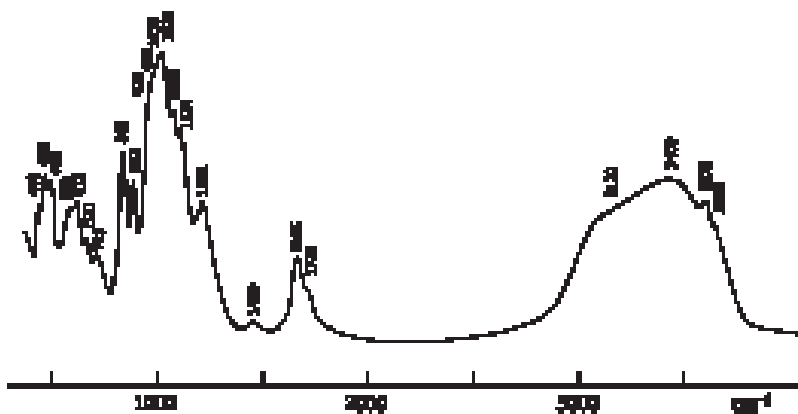


Рис. 2. ИК-спектр мегациклита.

рала.

В Ловозерском массиве мегациклит обнаружен в крупном ультращелочном пегматите "Палитра", вскрытом подземной выработкой на горе Кедыкверпах и подробно охарактеризованном недавно одним из авторов (Реков, 2005). Мегациклит находится в мелких полостях в микроклине и натросилите. С ним тесно ассоциирует ревдит, иногда захаровит, а из более ранних минералов - эгирин, виллиомит, серандит, нордит-(Се), вуоннемит, калиевый арфведсонит, сфалерит. Мегациклит образует сферолиты диаметром до 1.5–2 мм, которые иногда собраны в гроздь, заключенные в сахаровидную массу ревдита (рис. 1с), или в корочки, нарастающие на микроклине (рис. 1d). Эти сферолиты, с поверхности белые, палевые или желтовато-коричневатые, а во внутренних частях, как правило, бесцветные, состоят из пластинчатых или шестоватых индивидов.

Судя по обстановке нахождения и тесной ассоциации с минералами, неустойчивыми в контакте с поверхностными водами (виллиомит, натросилит, ревдит и др.), мегациклит в обоих случаях имеет эндогенное, а не гипергенное происхождение. Он, видимо, кристаллизовался из остаточного раствора, который мог быть обогащен Na и K, вынесенными при изменении из более ранних ультращелочных минералов. Мегациклит представляется одной из самых низкотемпературных гидротермальных фаз данных пегматитов. Он сформировался, видимо, при температурах не выше 100–130°C, когда подвижность Ti, Zr, Fe, Al даже в высокощелочных водных средах уже низка (об условиях образования таких гидротермалитов см.: Ловская и др., 2002).

Индивиды мегациклита обладают слюдоподобной спайностью и стекляннм блеском. Они как правило бесцветные, водяно-про-

зрачные. При длительном нахождении в сухом воздухе мегациклит теряет прозрачность и белеет, но его рентгенограмма и ИК-спектр почти не претерпевают изменений. По оптическим свойствам наш минерал практически идентичен описанному А.П. Хомяковым с соавторами (1993) оригинальному материалу. Плотность хибинского образца, измеренная А.Е. Задовым методом уравнивания в тяжелых жидкостях, составляет 1.89(1) г/см³.

Химический состав минерала исследован с помощью электронно-зондового микроанализатора Camebax MBX с энергодисперсионным спектрометром LINK AN 10000 (аналитик А.Н. Некрасов) при ускоряющем напряжении 15.7 кВ и силе тока 1.5 нА; низкий ток вкупе с расфокусировкой зонда до площадки 10 x 10 мкм помогли избежать повреждения неустойчивого высоководного минерала при анализе. Содержание H₂O в нашем хибинском образце определено по методу Алимарина – путем прокаливания до 1000°C с улавливанием выделяющейся воды поглотительной трубкой, наполненной Mg(ClO₄)₂ (аналитик А.С. Астахова). Его средний химический состав (мас. %, в скобках – пределы содержаний по 6 анализам): K₂O 3.69 (3.5–4.0), Na₂O 19.85 (19.1–20.1), SiO₂ 42.74 (41.3–43.8), H₂O 33.03, сумма 99.31. Содержания остальных элементов с атомными номерами выше, чем у кислорода, оказались ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом. Рассчитанная на [Si₉(O,OH)₂₇] эмпирическая формула: K_{0.99}Na_{8.11}Si₉O_{18.10}(OH)_{8.90}·18.75H₂O. Она весьма близка к идеальной формуле KNa₈Si₉O₁₈(OH)₉·19H₂O, теоретические содержания компонентов для которой составляют: K₂O 3.74, Na₂O 19.69, SiO₂ 42.94, H₂O 33.63, сумма 100.00 мас.%. В ловозерском образце электронно-зондовым методом установлено (мас.%): K₂O 3.8, Na₂O 19.5,

Таблица 1. Результаты расчета порошковой рентгенограммы мегациклита

$I_{\text{экс}}$	$I_{\text{выч}}$	$d_{\text{экс}}$	$d_{\text{выч}}$	hkl	$I_{\text{экс}}$	$I_{\text{выч}}$	$d_{\text{экс}}$	$d_{\text{выч}}$	hkl	$I_{\text{экс}}$	$I_{\text{выч}}$	$d_{\text{экс}}$	$d_{\text{выч}}$	hkl
3	13	24.61	24.746	100	7	7	3.168	3.177	-6 1 3					
10	31	12.41	12.373	200		3		3.177	-4 1 4	4	3	2.207	2.210	-4 5 1
2	5	9.27	9.293	0 1 1		3		3.162	-6 2 2	5	5	2.188	2.191	4 5 1
6	6	8.84	8.843	-1 1 1	9	11	3.142	3.148	0 2 4	2	4	2.158	2.165	6 2 5
5	15	8.23	8.249	3 0 0	100	100	3.089	3.098	1 2 4	1	1		2.153	7 1 5
31	35	7.394	7.415	0 0 2	33	42	3.056	3.064	-5 3 1	1	2	2.134	2.141	10 2 2
	1		7.261	2 1 1	9	17	2.999	3.004	5 3 1	1	1		2.136	-5 5 1
7	5	7.276	7.261	-1 0 2	2	2		3.004	2 2 4	1	3	2.114	2.116	5 5 1
32	36	6.944	6.955	1 0 2	40	40	2.976	2.981	0 4 0	1	1		2.113	10 1 3
	4		6.325	-3 1 1	4	4		2.979	-8 1 1	2	2		2.101	10 3 0
7	8	6.283	6.297	0 1 2	13	12	2.949	2.956	6 1 3	2	7	2.090	2.092	-8 4 2
1	3	6.171	6.186	4 0 0	2	2		2.948	-3 3 3	2	1	2.079	2.078	-11 1 3
2	8	6.123	6.152	2 0 2	28	29	2.930	2.938	-8 0 2	1	5	2.067	2.072	-7 1 6
35	33	5.957	5.962	0 2 0	21	21		2.933	5 2 3	5	8	2.054	2.060	-3 1 7
22	19	5.786	5.796	1 2 0	4	5	2.914	2.922	0 4 1	1	1		2.056	-6 5 1
2	3	5.749	5.742	-3 0 2		3		2.907	-1 4 1	1	2	2.027	2.034	6 5 1
1	2	5.535	5.532	0 2 1	9	6	2.895	2.898	2 4 0	1	2	2.020	2.025	-4 4 5
1	2	5.487	5.491	4 1 0	1	1		2.897	1 4 1	1	1		2.020	10 2 3
5	7	5.355	5.371	2 2 0	1	1		2.878	3 2 4	1	3	2.004	2.009	-8 0 6
	1		5.365	1 2 1	1	2	2.877	2.871	-6 0 4	9	11	1.989	1.992	1 5 4
1	2	5.248	5.270	-4 1 1	1	3	2.852	2.852	-8 1 2	10	11	1.975	1.979	-9 4 2
2	8	5.030	5.037	4 1 1	8	15	2.820	2.826	-4 3 3	1	2	1.942	1.946	5 5 3
2	4	4.951	4.944	-4 0 2	3	8	2.796	2.803	3 4 0	3	3	1.913	1.918	7 3 5
1	1	4.892	4.852	3 1 2	2	2		2.791	-6 1 4	1	1		1.914	12 2 1
15	18	4.633	4.646	0 2 2	3	7	2.776	2.782	6 3 1	2	2	1.900	1.904	10 4 0
1	1	4.605	4.608	-1 2 2	3	3	2.763	2.766	0 4 2	2	2		1.904	-8 2 6
	2		4.577	4 0 2	1	2	2.733	2.734	-8 2 1	1	1		1.901	-5 2 7
12	23	4.517	4.526	1 2 2	1	1	2.706	2.702	7 1 3	2	7	1.883	1883	-13 1 1
14	35	4.452	4.460	-5 1 1	6	6		2.685	4 4 0	7	8	1.876	1.879	6 5 3
40	69	4.275	4.282	5 1 1	23	14	2.674	2.679	9 1 0		1		1.864	-11 3 3
1	4	4.176	4.185	-4 2 1	7	7		2.678	1 3 4	2	1	1.857	1.855	-2 0 8
1	1	4.130	4.136	-3 2 2	2	2		2.672	-9 1 1	1	3	1.828	1.832	-3 5 5
	1		4.124	6 0 0	7	7	2.651	2.658	-4 4 1	2	5	1.812	1.816	-13 2 1
2	3	3.972	3.975	5 0 2	2	2		2.656	6 0 4	1	1		1.815	-4 0 8
	2		3.966	3 2 2	18	26	2.641	2.646	-9 0 2	2	2		1.813	2 0 8
1	1	3.834	3.840	-6 1 1	2	3	2.620	2.627	4 4 1	3	5	1.802	1.804	-4 5 5
31	38	3.798	3.808	-4 1 3	1	1		2.617	2 3 4	5	5		1.781	-4 6 3
3	5	3.739	3.743	-5 2 1	1	7	2.566	2.570	5 3 3	10	8	1.776	1.778	10 3 4
14	8	3.714	3.728	1 2 3	1	1	2.528	2.537	4 1 5		1		1.752	-14 1 1
4	2	3.690	3.708	0 0 4	10	17	2.495	2.500	5 4 1	3	2	1.748	1.752	-1 6 4
	5		3.703	6 1 1	3	4	2.464	2.472	-8 0 4	2	2		1.751	0 6 4
	1		3.700	-2 2 3	6	5	2.434	2.441	1 0 6		3		1.745	-13 2 3
5	15	3.632	3.636	5 2 1	17	17	2.414	2.421	-8 1 4	10	9	1.740	1.743	1 6 4
	1		3.631	4 2 2	9	3		2.420	6 3 3	2	2		1.740	-12 1 5
19	16	3.617	3.625	1 0 4	6	7	2.405	2.410	5 1 5	3	3		1.734	2 2 8
3	8	3.570	3.577	2 2 3	9	12	2.385	2.391	1 1 6		4		1.719	-13 3 1
1	2	3.536	3.540	0 1 4	2	2	2.374	2.377	0 3 5	5	5		1.716	-8 5 4
2	3	3.504	3.503	0 3 2	2	2	2.348	2.352	1 3 5	7	1	1.712	1.712	5 5 5
	3		3.490	6 0 2	1	4	2.336	2.342	2 1 6	1	1		1.712	-3 4 7
10	11	3.480	3.484	-5 1 3	2	4	2.312	2.317	9 2 2		4		1.712	5 6 3
36	23	3.464	3.469	1 1 4	3	3		2.307	-5 4 3	1	2	1.693	1.698	-14 2 1
1	3	3.373	3.379	3 2 3	9	7	2.297	2.302	1 4 4	2	2		1.697	-7 0 8
1	2	3.361	3.359	-7 1 1	8	11	2.275	2.281	6 1 5		1		1.691	-4 4 7
	2		3.339	2 1 4	1	1		2.275	-2 2 6	1	1	1.688	1.687	-12 2 5
	1		3.338	2 3 2	3	3		2.275	5 2 5	3	3		1.680	-7 1 8
5	4	3.331	3.332	-4 2 3		1		2.271	-3 5 1	4	4		1.664	6 5 5
	5		3.293	-7 0 2	9	3	2.268	2.270	0 5 2	4	9	1.659	1.660	6 3 7
8	8	3.285	3.292	-4 3 1	2	2		2.267	-4 3 5	2	1		1.648	-8 0 8
3	4	3.243	3.252	7 1 1	5	3	2.253	2.259	1 2 6	3	3	1.646	1.641	-14 2 3
	1		3.241	5 1 3	1	1		2.256	1 5 2	4	4	1.629	1.633	-3 6 5
										2	2		1.625	-3 1 9

Таблица 2. Основные кристаллографические характеристики мегациклита и данные монокристалльного рентгеновского эксперимента

Формула	$K_2Na_{16}Si_{18}O_{34}(OH)_{18}[O_{0.75}(OH)_{0.25}]_2(H_2O)_{36}[(H_2O)_{0.75}(OH)_{0.25}]_2$
Параметры элементарной ячейки, Å	$a = 24.8219(16)$, $b = 11.9236(8)$, $c = 14.8765(9)$, $\beta = 94.486(5)^\circ$
Пространственная группа; Z	$P2_1/c$; 2
Объем ячейки V , Å ³	4389.5(5)
Вычисленная плотность ρ , г/см ³	1.905
Коэффициент поглощения μ , мм ⁻¹	0.573
Молекулярный вес	1259.21
F_{000}	2592
Размеры кристалла, мм	0.24 x 0.45 x 0.32
Дифрактометр	Xcalibur S (CCD)
Излучение; длина волны, Å	MoK α $\lambda = 0.71073$
Минимальное, максимальное θ , град	3.68, 57.79
Интервалы сканирования	$-54 \leq h \leq 57$; $-17 \leq k \leq 17$; $-32 \leq l \leq 32$
Общее число рефлексов	130583
Число рефлексов с $I > \sigma(I)$	39442
Число неэквивалентных рефлексов с $I > \sigma(I)$	10773
Число неэквивалентных рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	8206
Количество уточняемых параметров	761
$R_F [I > 2\sigma(I)]$	0.0339
$wR(F^2) [I > 2\sigma(I)]$	0.0598
GOF	0.973
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, э/Å ³	0.502/-0.388

SiO₂ 43.5, сумма 66.8.

В отличие от авторов оригинального описания мегациклита, мы имели в распоряжении достаточное количество вещества, что позволило получить намного более высококачественные инфракрасный спектр и порошковую рентгенограмму минерала и существенно уточнить эти его характеристики.

В работе, посвященной мегациклиту как новому минералу (Хомяков и др., 1993), опубликован только набор частот максимумов полос в ИК-спектре, тогда как сама спектральная кривая не приведена и данные по интерпретации спектра тоже практически отсутствуют.

ИК-спектр нашего хибинского образца (рис. 2), полученный с использованием стандартной методики таблетирования с KBr на двухлучевом спектрофотометре Spexord 75 IR, содержит характерные полосы поглощения воды (диапазон 3300–3700 см⁻¹ — валентные колебания, полоса при 1665 см⁻¹ — деформационные колебания). Большая часть молекул воды образует водородные связи, проявляющиеся в спектре в виде сильной широкой полосы с максимумом около 3400 см⁻¹.

Слабая узкая полоса при 3575 см⁻¹ соответствует свободным (не Н-связанным) группам О-Н молекул воды. Интегральная интенсивность этой полосы составляет около 1% от интенсивности полосы при 3400 см⁻¹, что свидетельствует о незначительном содержании свободных ОН-групп (на самом деле, учитывая возрастание коэффициента экстинкции при образовании водородной связи, можно заключить, что количество таких групп несколько более 1%).

Широкое плечо при 3120 см⁻¹ относится к О-Н-валентным фрагментам Si-OH — так называемым «слабокислотным гидроксилам». Плечо при 1720 см⁻¹ не характерно для молекул воды. Обычно полосы в диапазоне 1700–1760 см⁻¹ принято относить к ионам оксония (Юхневич, 1973; Wilkins *et al.*, 1974). Учитывая кислотную природу групп Si-OH, можно допустить существование в мегациклите равновесия $Si-OH^{+\delta} + H_2O \leftrightarrow Si-O^{-\delta} + H_3O^+$ с образованием «виртуальных» (короткоживущих) ионов оксония. В случае мегациклита это равновесие должно быть смещено влево, так как, судя по частоте SiO-Н-валентных коле-

Таблица 3. Координаты атомов, параметры атомных тепловых смещений и заселенность позиций в структуре мегациклита

Атом	x	y	z	$U_{\text{крит}}/U_{\text{крит}}^*$	Атом	x	y	z	$U_{\text{крит}}/U_{\text{крит}}^*$
K	0.91382(2)	0.14525(5)	0.72291(3)	0.03881(13)	O(25)	0.09694(5)	0.16394(11)	0.70337(8)	0.0215(3)
Na(1)	0.34232(3)	0.12237(7)	0.34597(5)	0.02689(19)	O(26)	0.52769(7)	0.18390(14)	0.76158(13)	0.0272(4)
Na(2)	0.44824(3)	0.13180(7)	0.82325(5)	0.0289(2)	H(26a)	0.5282(11)	0.164(2)	0.7162(18)	0.054(10)*
Na(3)	0.55939(3)	0.12869(7)	0.28837(6)	0.0324(2)	H(26b)	0.5536(10)	0.1526(19)	0.7832(15)	0.033(8)*
Na(4)	0.22742(3)	0.13972(6)	0.86258(5)	0.02652(19)	O(27)	0.63890(7)	0.18017(14)	0.23162(12)	0.0264(4)
Na(5)	0.78914(3)	0.12064(7)	0.25418(5)	0.02935(19)	H(27a)	0.6627(9)	0.1479(19)	0.2508(15)	0.027(8)*
Na(6)	0.67336(3)	0.13710(7)	0.76626(6)	0.0324(2)	H(27b)	0.6405(9)	0.166(2)	0.1835(16)	0.036(8)*
Na(7)	0.11812(3)	0.11694(7)	0.40322(6)	0.0354(2)	O(28)	0.19670(6)	0.16976(14)	0.33956(13)	0.0266(4)
Na(8)	0.01282(4)	0.05626(9)	0.11570(6)	0.0446(3)	H(28a)	0.2213(9)	0.1435(18)	0.3683(15)	0.028(7)*
Si(1)	0.297439(19)	0.17493(4)	0.54092(3)	0.01369(11)	H(28b)	0.2008(11)	0.157(2)	0.2943(18)	0.052(10)*
Si(2)	0.71951(2)	0.17838(4)	0.44664(3)	0.01423(11)	O(29)	0.30838(6)	0.19508(14)	0.80967(12)	0.0255(4)
Si(3)	0.400360(19)	0.17567(4)	0.01732(3)	0.01369(11)	H(29a)	0.3297(9)	0.1563(19)	0.8418(15)	0.034(7)*
Si(4)	0.61727(2)	0.18088(4)	0.97530(3)	0.01496(11)	H(29b)	0.3114(11)	0.181(2)	0.7653(19)	0.063(11)*
Si(5)	0.50792(2)	0.18194(4)	0.49761(3)	0.01547(11)	O(30)	0.94346(5)	0.14092(11)	0.48509(9)	0.0243(3)
Si(6)	0.19635(2)	0.18284(4)	0.06553(3)	0.01437(11)	O(31)	0.45601(5)	0.23503(11)	0.99030(9)	0.0271(3)
Si(7)	0.81558(2)	0.17287(4)	0.92411(3)	0.01483(11)	O(32)	0.12566(6)	0.00013(11)	0.59820(9)	0.0285(3)
Si(8)	0.14334(2)	0.11673(4)	0.64686(3)	0.01471(11)	O(33)	0.41257(8)	0.06048(14)	0.68015(11)	0.0318(4)
Si(9)	0.88173(2)	0.11110(4)	0.46350(3)	0.01564(11)	H(33a)	0.4321(11)	0.085(2)	0.6483(18)	0.055(10)*
O(1)	0.71992(5)	0.10119(12)	0.35537(9)	0.0191(3)	H(33b)	0.3768(12)	0.077(2)	0.6651(18)	0.067(9)*
H(1)	0.7150(9)	0.0333(18)	0.3548(14)	0.028(7)*	O(34)	0.75341(7)	0.19701(15)	0.70393(12)	0.0290(4)
O(2)	0.27993(5)	0.09279(12)	0.45507(9)	0.0200(3)	H(34a)	0.7550(10)	0.182(2)	0.6552(17)	0.043(9)*
H(2)	0.2728(11)	0.026(2)	0.4583(18)	0.066(10)*	H(34b)	0.7731(9)	0.1575(18)	0.7254(15)	0.021(7)*
O(3)	0.16938(5)	0.10964(12)	0.98044(9)	0.0192(3)	O(35)	0.62623(8)	0.06541(14)	0.62515(12)	0.0348(4)
H(3)	0.1672(10)	0.039(2)	0.9860(17)	0.059(9)*	H(35a)	0.5896(11)	0.082(2)	0.6129(16)	0.052(8)*
O(4)	0.29887(5)	0.11160(11)	0.63522(8)	0.0203(3)	H(35b)	0.6392(13)	0.093(3)	0.590(2)	0.077(13)*
O(5)	0.61265(6)	0.10717(13)	0.88171(9)	0.0217(3)	O(36)	0.55876(5)	0.23442(12)	0.98791(10)	0.0351(4)
H(5)	0.6071(11)	0.043(2)	0.8851(18)	0.060(10)*	O(37)	0.74524(7)	0.05079(13)	0.11455(10)	0.0286(4)
O(6)	0.38321(6)	0.09797(12)	0.92889(9)	0.0215(3)	H(37a)	0.7666(11)	0.075(2)	0.0840(17)	0.053(9)*
H(6)	0.3776(11)	0.031(2)	0.9326(18)	0.061(9)*	H(37b)	0.7074(11)	0.074(2)	0.0944(16)	0.060(8)*
O(7)	0.75123(5)	0.20640(10)	0.92225(9)	0.0205(3)	O(38)	0.30555(8)	0.05356(14)	0.20507(11)	0.0300(4)
O(8)	0.51367(6)	0.10963(11)	0.58735(8)	0.0275(3)	H(38a)	0.3247(11)	0.078(2)	0.1746(17)	0.051(10)*
O(9)	0.19976(5)	0.11501(10)	0.15772(8)	0.0194(3)	H(38b)	0.2697(12)	0.075(2)	0.1889(17)	0.066(9)*
O(10)	0.40724(5)	0.10633(11)	0.10854(8)	0.0233(3)	O(39)	-0.00211(8)	0.24854(15)	0.62662(13)	0.0426(5)
O(11)	0.82367(5)	0.09931(12)	0.83298(9)	0.0198(3)	H(39a)	0.9833(13)	0.215(3)	0.581(2)	0.104(14)*
H(11)	0.8171(9)	0.0367(18)	0.8338(15)	0.032(7)*	H(39b)	0.0262(14)	0.215(3)	0.639(2)	0.108(15)*
O(12)	0.35638(5)	0.22273(11)	0.51836(9)	0.0235(3)	O(40)	0.08499(7)	0.20186(14)	0.87558(12)	0.0295(4)
O(13)	0.50322(6)	0.10376(13)	0.40678(9)	0.0278(4)	H(40a)	0.0913(10)	0.185(2)	0.8190(19)	0.060(9)*
H(13)	0.4965(11)	0.041(2)	0.4101(18)	0.061(10)*	H(40b)	0.1067(11)	0.172(2)	0.9051(18)	0.059(10)*
O(14)	0.74530(5)	0.11403(11)	0.53314(8)	0.0216(3)	O(41)	0.03014(7)	0.04650(16)	0.41017(11)	0.0303(4)
O(15)	0.83506(5)	0.10594(11)	0.01271(8)	0.0222(3)	H(41a)	0.0334(9)	-0.0070(19)	0.4371(15)	0.029(8)*
O(16)	0.84737(5)	0.20972(10)	0.40773(8)	0.0205(3)	H(41b)	0.0046(10)	0.082(2)	0.4368(16)	0.051(8)*
O(17)	0.65669(5)	0.21333(11)	0.45761(9)	0.0246(3)	O(42)	0.87103(8)	0.14303(16)	0.18903(13)	0.0352(4)
O(18)	0.25601(5)	0.21879(10)	0.03407(9)	0.0210(3)	H(42a)	0.8969(11)	0.113(2)	0.1981(17)	0.050(10)*
O(19)	0.16028(5)	0.20192(10)	0.56640(8)	0.0188(3)	H(42b)	0.8651(9)	0.134(2)	0.1413(16)	0.035(8)*
O(20)	0.41959(7)	0.18052(14)	0.28331(13)	0.0273(4)	O(43)	0.96867(8)	0.00773(16)	0.24304(12)	0.0379(4)
H(20a)	0.4443(10)	0.145(2)	0.3088(16)	0.039(8)*	H(43a)	0.9485(9)	-0.041(2)	0.2583(15)	0.038(8)*
H(20b)	0.4181(11)	0.163(2)	0.2375(18)	0.050(10)*	H(43b)	0.9844(10)	0.021(2)	0.2860(11)	0.051(10)*
O(21)	0.19890(6)	0.09026(12)	0.71178(9)	0.0231(3)	O(44)	0.51857(8)	0.05720(14)	0.14594(12)	0.0343(4)
H(21)	0.2250(9)	0.0995(19)	0.6896(14)	0.030(7)*	H(44a)	0.5338(13)	0.083(3)	0.111(2)	0.083(13)*
O(22)	0.63775(6)	0.10804(11)	0.06030(9)	0.0288(3)	H(44b)	0.4816(11)	0.073(2)	0.1367(16)	0.056(8)*
O(23)	0.09260(7)	0.09683(14)	0.21876(11)	0.0309(4)	O(45)	0.97420(8)	0.18565(17)	0.87773(13)	0.0448(5)
H(23a)	0.1210(11)	0.094(2)	0.1956(17)	0.058(9)*	H(45a)	0.9658(12)	0.235(3)	0.912(2)	0.093(13)*
H(23b)	0.0898(12)	0.176(3)	0.215(2)	0.089(11)*	H(45b)	0.0075(12)	0.192(2)	0.8738(17)	0.059(9)*
O(24)	0.85386(6)	0.08407(12)	0.55810(9)	0.0253(3)	O(46)	0.94217(7)	0.02574(19)	0.00379(15)	0.0680(6)
H(24)	0.8199(9)	0.0927(18)	0.5588(14)	0.032(7)*	H(46a)	0.9136(5)	0.0501(19)	0.0070(16)	0.043(8)*

Примечание: под позицией атомов водорода понимаются координаты порождённых ими максимумов электронной плотности

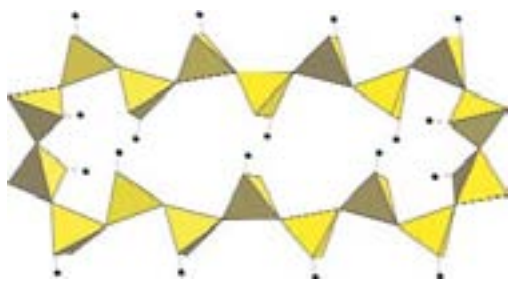


Рис. 3. Кремнекислородное кольцо в структуре мегациклита (кружочками показаны атомы водорода гидроксильных групп, находящихся в вершинах Si-тетраэдров).

баний (3120 см^{-1}), циклический анион мегациклита может рассматриваться как остаток весьма слабой кислоты.

Средневзвешенная частота Si-O-валентных колебаний $\langle \nu \rangle$ (диапазон $840 - 1230 \text{ см}^{-1}$) более чем на 30 см^{-1} отклоняется в сторону более высоких значений от величины $\sim 980 \text{ см}^{-1}$, которая типична для силикатов с простыми изолированными кольцами Si-тетраэдров (Чуканов, 1995). Как показывают наши данные, возрастание $\langle \nu \rangle$ при протонизации кремнекислородного аниона характерно для большинства кислых силикатов — розенхнита, чесноковита, афвиллита, гидроксильных членов группы ловозерита и др. Природе этого явления авторы намереваются выявить специальную публикацию.

Мегациклит из Ловозера по ИК-спектру идентичен хибинскому.

Порошковая рентгенограмма нашего мегациклита из Хибин получена на дифрактометре STOE — STADI MP с изогнутым Ge(111) монохроматором и линейным позиционно-чувствительным детектором с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Расчет теоретической порошкограммы (пакет программ WinXPOW, 2005) показал хорошую сходимость с экспериментальными данными (табл. 1).

На монокристалле, отобранном из материала новой находки в Хибинах, уточнена кристаллическая структура мегациклита. Трехмерный набор дифракционных отражений получен на монокристалльном дифрактометре Xcalibur S CCD при комнатной температуре. Кристаллографические характеристики изученного минерала приведены в таблице 2.

Определение кристаллической структуры проведено независимо на основе прямых методов в рамках пр. гр. $P2_1/c$ с использованием комплекса программ SHELX-97 (Sheldrick, 1997). Заключительный R_{hkl} соста-

вил 0.0339 для 8206 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$; для сравнения: в работе Н.А. Ямновой с соавторами (1992) структура минерала уточнена до $R = 0.048$ для 2860 независимых рефлексов с $I > 1.96\sigma(I)$. Заключительные координаты атомов и параметры их тепловых смещений в структуре нашего образца приведены в таблице 3, межатомные расстояния — в таблице 4, характеристика водородных связей — в таблице 5.

В результате уточнения была получена структурная формула $\text{K}_2\text{Na}_{16}\text{Si}_{18}\text{O}_{34}(\text{OH})_{18}[\text{O}_{0.75}(\text{OH})_{0.25}]_2(\text{H}_2\text{O})_{36}[(\text{H}_2\text{O})_{0.75}(\text{OH})_{0.25}]_2$, близкая как к эмпирической формуле мегациклита, рассчитанной по данным электронно-зондового анализа, так и к формуле, выведенной Н.А. Ямновой с соавторами (1992). Расчет баланса валентных усилий на анионах в структуре мегациклита (Bresse, O'Keeffe, 1991) с учетом вклада водородных связей (Ferraris, Ivaldi, 1988) дан в таблице 6.

Как было ранее показано в работе Н.А. Ямновой с соавторами (1992), в структуре мегациклита присутствуют кремнекислородные кольца, состоящие из 18 тетраэдров и имеющие состав $[\text{Si}_{18}\text{O}_{34}(\text{OH})_{18}[\text{O}_{0.75}(\text{OH})_{0.25}]_2]^{17.5-}$ (рис. 3). Единственным отличием наших данных в части кремнекислородных колец от результатов более ранней расшифровки (Ямнова и др., 1992) является частичное замещение одного из атомов кислорода (O(30)) на OH-группу. Подобное замещение подтверждается расчетом локального баланса валентных усилий (табл. 6) — сумма валентных усилий для атома O(30) составляет 1.72, что позволяет допустить совместное присутствие анионов O и OH в этой позиции при явном преобладании в ней кислорода. Дефицит отрицательного заряда, образующийся в результате этого замещения, компенсируется частичной заменой одной из молекул воды (O(46)) на OH-группу, что также подтверждается расчетом баланса валентных усилий, сумма которых для этой позиции составляет 0.27. Кроме того, около позиции атома кислорода O(46) однозначно локализован только один атом водорода: H(46a), а не два. Позиция, соответствующая второму атому водорода для O(46), найденная в работе Н.А. Ямновой с соавторами (1992), в нашем случае присутствует на разностном синтезе в виде очень слабого максимума ($0.31 \text{ e}/\text{\AA}^3$), а при ее введении в структурную модель и уточнении этот «атом водорода» очень сильно сдвигается, и расстояния O-H становятся недопустимыми. Все это, учитывая локализацию остальных 46 атомов водорода, является основанием для того, чтобы предполо-

Таблица 4. Межатомные расстояния (Å) в структуре мегациклита

К-семивершинник		Na(1)-шестивершинник		Na(2)-шестивершинник		Na(3)-пятивершинник	
K - O(45)	2.6913(19)	Na(1) - O(20)	2.3039(18)	Na(2) - O(26)	2.3239(17)	Na(3) - O(27)	2.2902(18)
- O(42)a	2.770(2)	- O(2)	2.3560(15)	- O(6)	2.3737(16)	- O(13)	2.3495(17)
- O(24)	2.8613(15)	- O(38)	2.3665(18)	- O(33)	2.3966(18)	- O(26)d	2.3921(19)
- O(39)b	2.897(2)	- O(29)d	2.3808(18)	- O(20)a	2.4084(19)	- O(33)c	2.3958(18)
- O(11)	2.9260(15)	- O(35)c	2.3989(19)	- O(44)c	2.4307(19)	- O(44)	2.4305(19)
- O(23)c	3.0220(18)	- O(12)	2.8267(16)	- O(31)	2.7665(16)		
- O(41)c	3.3932(19)						
<K - O>	2.937	<Na(1) - O>	2.439	<Na(2) - O>	2.450	<Na(3) - O>	2.372
Na(4)-шестивершинник		Na(5)-шестивершинник		Na(6)-пятивершинник		Na(7)-шестивершинник	
Na(4) - O(29)	2.3111(18)	Na(5) - O(42)	2.3347(19)	Na(6) - O(38)c	2.3641(18)	Na(7) - O(28)	2.3209(18)
- O(21)	2.3734(16)	- O(1)	2.3825(15)	- O(34)	2.3678(19)	- O(40)d	2.3367(18)
- O(3)	2.3819(15)	- O(37)	2.4171(18)	- O(27)a	2.3823(18)	- O(41)	2.3496(18)
- O(37)c	2.3875(17)	- O(34)d	2.4431(19)	- O(5)	2.3985(16)	- O(24)c	2.5488(16)
- O(28)a	2.4121(18)	- O(21)c	2.5777(16)	- O(35)	2.474(2)	- O(19)	2.7599(15)
- O(18)e	2.7600(15)	- O(16)	2.8140(15)			- O(23)	2.7780(18)
<Na(4) - O>	2.438	<Na(5) - O>	2.495	<Na(6) - O>	2.397	<Na(7) - O>	2.516
Na(8)-шестивершинник		Si(1)-тетраэдр		Si(2)-тетраэдр		Si(3)-тетраэдр	
Na(8) - O(43)f	2.334(2)	Si(1) - O(4)	1.5910(13)	Si(2) - O(14)	1.5892(13)	Si(3) - O(10)	1.5869(13)
- O(46)f	2.350(2)	- O(12)	1.6295(13)	- O(17)	1.6346(13)	- O(31)h	1.6301(13)
- O(39)d	2.364(2)	- O(18)a	1.6302(13)	- O(7)d	1.6381(13)	- O(12)d	1.6315(13)
- O(46)g	2.382(2)	- O(2)	1.6408(15)	- O(1)	1.6411(14)	- O(6)h	1.6378(14)
- O(23)	2.4558(18)						
- O(45)c	2.903(2)						
<Na(8) - O>	2.465	<Si(1) - O>	1.623	<Si(2) - O>	1.626	<Si(3) - O>	1.622
Si(4)-тетраэдр		Si(5)-тетраэдр		Si(6)-тетраэдр		Si(7)-тетраэдр	
Si(4) - O(22)e	1.5847(14)	Si(5) - O(8)	1.5863(14)	Si(6) - O(9)	1.5887(13)	Si(7) - O(15)e	1.5837(13)
- O(36)	1.6108(14)	- O(31)d	1.6218(13)	- O(3)h	1.6370(14)	- O(16)a	1.6346(13)
- O(17)a	1.6303(13)	- O(36)d	1.6238(14)	- O(19)d	1.6406(13)	- O(11)	1.6401(14)
- O(5)	1.6430(15)	- O(13)	1.6381(16)	- O(18)	1.6445(13)	- O(7)	1.6448(13)
<Si(4) - O>	1.617	<Si(5) - O>	1.617	<Si(6) - O>	1.628	<Si(7) - O>	1.626
Si(8)-тетраэдр		Si(9)-тетраэдр					
Si(8) - O(25)	1.5816(13)	Si(9) - O(30)	1.5813(13)				
- O(32)	1.6123(14)	- O(32)c	1.6152(14)				
- O(19)	1.6492(13)	- O(16)	1.6394(13)				
- O(21)	1.6511(15)	- O(24)	1.6479(14)				
<Si(8) - O>	1.624	<Si(9) - O>	1.621				

Примечание: a: x, -y+1/2, z+1/2; b: x+1, y, z; c: -x+1, -y, -z+1; d: x, -y+1/2, z-1/2; e: x, y, z+1; f: x-1, y, z; g: -x+1, -y, -z; h: x, y, z-1

Таблица 5. Водородные связи в структуре мегациклита

Δ -H	$d(\Delta$ -H), Å	Δ -H...A	$d(\Delta$ -A), Å	$\angle(\Delta$ -H A)°	H- Δ -H	$\angle(H$ - Δ -H)°
O(1)-H(1)	0.82(2)	O(1)-H(1)···O(4)a	2.5855(19)	173.75		
O(2)-H(2)	0.82(3)	O(2)-H(2)···O(14)a	2.5537(19)	177.13		
O(3)-H(3)	0.84(3)	O(3)-H(3)···O(15)a	2.5752(19)	174.55		
O(5)-H(5)	0.78(3)	O(5)-H(5)···O(10)a	2.599(2)	178.58		
O(6)-H(6)	0.81(3)	O(6)-H(6)···O(22)a	2.5187(19)	176.87		
O(11)-H(11)	0.76(2)	O(11)-H(11)···O(9)a	2.6268(19)	176.86		
O(13)-H(13)	0.77(3)	O(13)-H(13)···O(8)a	2.581(2)	174.73		
O(20)-H(20a)	0.81(2)	O(20)-H(20a)···O(13)	2.815(2)	158.42	H(20a)-O(20)-H(20b)	106(3)
O(20)-H(20b)	0.71(3)	O(20)-H(20b)···O(10)	2.741(2)	174.74		
O(21)-H(21)	0.76(2)	O(21)-H(21)···O(4)	2.8217(19)	174.78		
O(23)-H(23a)	0.81(3)	O(23)-H(23a)···O(9)	2.885(2)	167.04	H(23a)-O(23)-H(23b)	94(2)
O(23)-H(23b)	0.94(3)	O(23)-H(23b)···O(25)b	2.864(2)	170.30		
O(24)-H(24)	0.85(2)	O(24)-H(24)···O(14)	2.7148(19)	167.60		
O(26)-H(26a)	0.72(3)	O(26)-H(26a)···O(8)	2.735(2)	168.80	H(26a)-O(26)-H(26b)	99(3)
O(26)-H(26b)	0.79(2)	O(26)-H(26b)···O(5)	2.809(2)	157.50		
O(27)-H(27a)	0.74(2)	O(27)-H(27a)···O(1)	2.782(2)	153.36	H(27a)-O(27)-H(27b)	99(2)
O(27)-H(27b)	0.74(2)	O(27)-H(27b)···O(22)	2.688(2)	171.48		
O(28)-H(28a)	0.78(2)	O(28)-H(28a)···O(2)	2.740(2)	171.30	H(28a)-O(28)-H(28b)	106(3)
O(28)-H(28b)	0.71(3)	O(28)-H(28b)···O(9)	2.790(2)	170.96		
O(29)-H(29a)	0.83(2)	O(29)-H(29a)···O(6)	2.724(2)	167.12	H(29a)-O(29)-H(29b)	108(3)
O(29)-H(29b)	0.69(3)	O(29)-H(29b)···O(4)	2.772(2)	162.58		
O(33)-H(33a)	0.76(3)	O(33)-H(33a)···O(8)	3.015(2)	156.55	H(33a)-O(33)-H(33b)	115(3)
O(33)-H(33b)	0.92(3)	O(33)-H(33b)···O(4)	2.914(2)	178.65		
O(34)-H(34a)	0.75(2)	O(34)-H(34a)···O(14)	2.719(2)	165.70	H(34a)-O(34)-H(34b)	101(2)
O(34)-H(34b)	0.73(2)	O(34)-H(34b)···O(11)	2.750(2)	153.27		
O(35)-H(35a)	0.94(3)	O(35)-H(35a)···O(8)	2.856(2)	177.70	H(35a)-O(35)-H(35b)	104(3)
O(35)-H(35b)	0.72(3)	O(35)-H(35b)···O(17)	3.192(2)	162.75		
O(37)-H(37a)	0.78(3)	O(37)-H(37a)···O(15)	2.868(2)	166.36	H(37a)-O(37)-H(37b)	113(2)
O(37)-H(37b)	1.00(3)	O(37)-H(37b)···O(22)	2.811(2)	176.53		
O(38)-H(38a)	0.74(3)	O(38)-H(38a)···O(10)	3.065(2)	158.07	H(38a)-O(38)-H(38b)	112(3)
O(38)-H(38b)	0.94(3)	O(38)-H(38b)···O(9)	2.764(2)	179.55		
O(39)-H(39a)	0.84(4)	O(39)-H(39a)···O(30)	2.731(2)	173.78	H(39a)-O(39)-H(39b)	105(3)
O(39)-H(39b)	0.81(3)	O(39)-H(39b)···O(25)	2.815(2)	161.88		
O(40)-H(40a)	0.89(3)	O(40)-H(40a)···O(25)	2.641(2)	172.52	H(40a)-O(40)-H(40b)	106(3)
O(40)-H(40b)	0.76(3)	O(40)-H(40b)···O(3)	2.742(2)	173.07		
O(41)-H(41a)	0.75(2)	O(41)-H(41a)···O(30)a	2.773(2)	169.25	H(41a)-O(41)-H(41b)	103(2)
O(41)-H(41b)	0.88(3)	O(41)-H(41b)···O(30)c	2.741(2)	171.42		
O(42)-H(42a)	0.74(3)	O(42)-H(42a)···O(43)	2.969(3)	171.06	H(42a)-O(42)-H(42b)	102(3)
O(42)-H(42b)	0.72(2)	O(42)-H(42b)···O(15)	2.740(2)	170.18		
O(43)-H(43a)	0.81(2)	O(43)-H(43a)···O(25)a	2.771(2)	176.68	H(43a)-O(43)-H(43b)	102(3)
O(43)-H(43b)	0.739(10)	O(43)-H(43b)···O(41)d	2.851(2)	176.32		
O(44)-H(44a)	0.73(3)				H(44a)-O(44)-H(44b)	112(3)
O(44)-H(44b)	0.93(3)	O(44)-H(44b)···O(10)	2.837(2)	175.58		
O(45)-H(45a)	0.81(3)	O(45)-H(45a)···O(30)e	2.757(2)	175.99	H(45a)-O(45)-H(45b)	107(3)
O(45)-H(45b)	0.84(3)	O(45)-H(45b)···O(40)	2.760(3)	175.07		
O(46)-H(45a)	0.771(9)	O(46)-H(46a)···O(15)	2.838(2)	176.49		

Примечание: Δ – донор; A – акцептор

a: -x+1, -y, -z+1; b: x, -y+1/2, z-1/2; c: x-1, y, z; d: x+1, y, z; e: x, -y+1/2, z+1/2

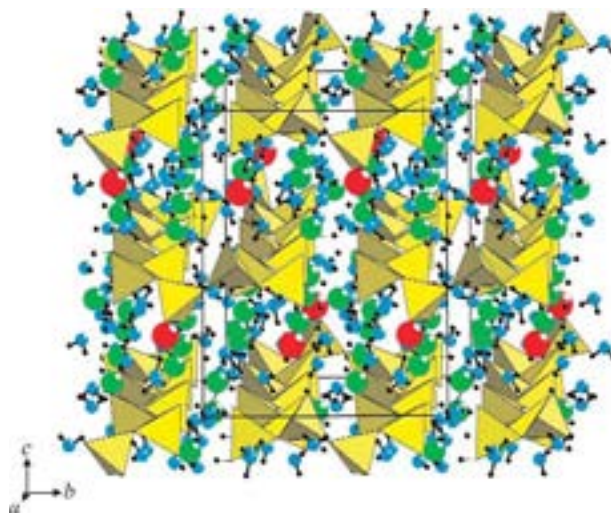
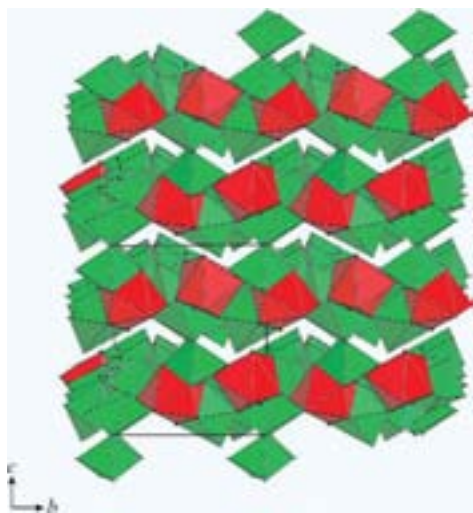


Рис. 4. Каркас, образованный полиэдрами Na (зеленые) и K (красные) в структуре мегациклита; маленькие черные кружочки — атомы H.

Рис. 5. Кристаллическая структура мегациклита. Кремнекислородные тетраэдры показаны желтым цветом, красными кружками показаны атомы K, зелеными — Na, синими — атомы кислорода молекул воды, маленькими черными — атомы водорода.

жить замещение $[(\text{H}_2\text{O})_{0.75}(\text{OH})_{0.25}]$.

Полиэдры восьми кристаллографически неэквивалентных атомов Na и одного атома K в структуре мегациклита образуют каркас (рис. 4). В отличие от Н.А. Ямновой с соавторами (1992), мы сочли необходимым увеличить координационные числа большинства катионов за счет включения в их координационную сферу атомов кислорода, находящихся на несколько более удлиненных расстояниях (табл. 4). Таким образом, в нашей интерпретации структуры мегациклита шесть атомов Na находятся в шестивершинниках, два — в пятивершинниках, а атом K занимает позицию внутри семивершинника. Общий вид кристаллической структуры мегациклита представлен на рисунке 5.

Основные отличия наших результатов от данных, приведенных в работе Н.А. Ямновой с соавторами (1992), связаны с положением некоторых атомов водорода и характеристикой системы водородных связей в структуре. Так, положение атома H(3) у Н.А. Ямновой с соавторами (1992), которое должно соответствовать атому H(39b) по нашим данным, не совпадает по координате у. В результате, расстояние O(39)-H(3) оказывается 2.541 Å (Ямнова и др., 1992). Координаты атомов водорода H(45) и H(46), принадлежащих OH-группе O(13) и молекуле воды O(40) соответственно, приведенные в первом описании структуры мегациклита, полностью совпадают с положением атома Si(1) (Ямнова и др., 1992); воз-

можно, эти несоответствия связаны с опечатками в цитируемой работе. В нашем случае эти атомы водорода (H(13) и H(40a) соответственно) локализованы с другими координатами и имеют расстояния до соответствующих атомов кислорода O(13)–H(13) = 0.77(3) и O(40)–H(40a) = 0.89(3) Å. Атом H(1) у Н.А. Ямновой с соавторами (1992) совпадает с атомом H(44a), однако, в нашем случае этот атом водорода несколько сдвинут и водородной связи O(44)–H(1)[H(44a)]…O(22) не наблюдается. Существование такого «свободного» атома водорода подтверждается данными ИК-спектроскопии — см. выше. Зафиксированная в нашем случае водородная связь O(5)–H(5)…O(10) отсутствует в описании структуры, приведенном Н.А. Ямновой с соавторами (1992), и, хотя координаты атомов водорода практически полностью совпадают (атом H(5) в нашем случае соответствует H(2) в цитируемой работе), в первом описании структуры приводится водородная связь O(5)–H(2)[H(5)]…O(28) с расстоянием O(5)–O(28) = 2.602(8) Å, что не соответствует реальному расстоянию O(5)–O(28) > 6.8 Å. Кроме того, в нашем случае не наблюдаются бифуркированные водородные связи.

С момента открытия мегациклита содержащиеся в его структуре 18-членные эллиптические кольца с диаметром ~ 19 Å, по-прежнему остаются самыми крупными у кольцевых силикатов. Вместе с тем, по своим размерам они уступают кольцевым эле-

Таблица 6. Расчет локального баланса валентных усилий в мегациклите

	K	Na(1)	Na(2)	Na(3)	Na(4)	Na(5)	Na(6)	Na(7)	Na(8)	Si(1)	Si(2)	Si(3)	Si(4)	Si(5)	Si(6)	Si(7)	Si(8)	Si(9)	Σ*	Вклад водородных связей**	Σ
O(1)[OH]						0.21			0.95										1.16	-0.30(O4) 0.19(O27)	1.05
O(2)[OH]		0.22			0.21				0.95										1.17	-0.32(O14) 0.21(O28)	1.06
O(3)[OH]									1.09					0.96					1.17	-0.31(O15) 0.21(O40)	1.07
O(4)							0.20					0.95							1.09	0.30(O1) 0.18(O21) 0.19(O29) 0.15(O33)	1.91
O(5)[OH]											0.96								1.15	-0.29(O10) 0.18(O26)	1.04
O(6)[OH]			0.21						0.96						0.94				1.17	-0.35(O22) 0.21(O29)	1.03
O(7)																			1.90		1.90
O(8)														1.10					1.10	0.30(O13) 0.21(O26) 0.13(O33) 0.16(O35)	1.90
O(9)																			1.10	0.27(O11) 0.16(O23) 0.19(O28) 0.20(O9)	1.92
O(10)																			1.10	0.29(O5) 0.21(O20) 0.12(O38) 0.17(O44)	1.89
O(11)[OH]		0.12							0.99										1.08	-0.27(O9) 0.20(O34)	1.01
O(12)																			2.03		2.03
O(13)[OH]			0.23						1.10					0.96					1.19	-0.30(O8) 0.18(O20)	1.07
O(14)																			1.10	0.32(O2) 0.22(O24) 0.22(O34)	1.86
O(15)																			1.11	0.31(O3) 0.16(O37) 0.21(O42) 0.17(O46)	1.96
O(16)						0.06			0.97										1.99	0.10(O35)	1.99
O(17)									0.98										1.95		2.00
O(18)					0.07			0.07						0.95					2.00		2.00
O(19)																			1.95		1.95
O(20)[H ₂ O]		0.26	0.19		0.21	0.12													1.95	-0.18(O13) -0.21(O10)	0.06
O(21)[OH]																			1.26	-0.18(O4)	1.08
O(22)																			1.11	0.35(O6) 0.23(O27) 0.18(O37)	1.87
O(23)[H ₂ O]		0.09						0.07	0.17				1.11						1.11	-0.16(O9) -0.16(O25)	0.01
O(24)[OH]		0.14						0.13											1.21	-0.22(O14)	0.99
O(25)																			1.12	0.16(O23) 0.18(O39) 0.26(O40) 0.19(O43)	1.91
O(26)[H ₂ O]			0.24	0.20															1.12	-0.21(O8) -0.18(O5)	0.05
O(27)[H ₂ O]			0.27																0.44	-0.19(O1) -0.23(O22)	0.06
O(28)[H ₂ O]					0.19			0.24											0.48	-0.21(O2) -0.19(O9)	0.03
O(29)[H ₂ O]					0.25														0.46	-0.21(O6) -0.19(O4)	0.06
O(30)[O;OH]		0.21																	1.12	0.21(O38) 0.19(O41) 0.21(O41) 0.20(O45)	1.72
O(31)			0.07																2.05		2.05
O(32)																			2.05		2.05
O(33)[H ₂ O]			0.20		0.20														0.40	-0.13(O8) -0.15(O4)	0.12
O(34)[H ₂ O]						0.18		0.21											0.39	-0.22(O14) -0.20(O11)	-0.03
O(35)[H ₂ O]					0.20		0.16												0.36	-0.16(O8) -0.10(O17)	0.00
O(36)																			2.04		2.04
O(37)[H ₂ O]					0.20	0.19		0.22											0.39	-0.16(O15) -0.18(O22)	0.05
O(38)[H ₂ O]																			0.44	-0.12(O10) -0.20(O9)	0.12
O(39)[H ₂ O]		0.13																	0.35	-0.21(O30) -0.18(O25)	-0.04
O(40)[H ₂ O]									0.23										0.23	-0.26(O25) -0.21(O3) 0.20(O45)	-0.04
O(41)[H ₂ O]		0.03						0.23											0.26	-0.19(O30) -0.21(O30) 0.17(O43)	0.03
O(42)[H ₂ O]		0.18				0.23													0.41	-0.14(O43) -0.21(O15)	0.06
O(43)[H ₂ O]								0.24											0.24	0.14(O42) -0.19(O25) -0.17(O41)	0.02
O(44)[H ₂ O]			0.18						0.05										0.36	-0.17(O10)	0.19
O(45)[H ₂ O]									0.21										0.27	-0.20(O30) -0.20(O40)	-0.13
O(46)[H ₂ O]																			0.44	-0.17(O15)	0.27
Σ			0.91	1.17	1.09	1.08	1.13	0.99	1.00	0.97	1.12	4.01	3.98	4.02	4.08	4.06	3.96	3.98	4.01	4.04	4.04

Примечание: * Сумма валентных усилий без учета водородных связей;

** В скобках указаны атомы кислорода, являющиеся донорами (группирующие валентины) и/или акцепторами (положительные валентины); курсивом даны значения вкладов валентных усилий атомов кислорода и молекул воды, находящихся на самых ближних расстояниях в полиэдрах Na и K.

ментам тетраэдрических каркасов цеолитов различного состава. Практически одновременно с открытием мегациклита был синтезирован галлофосфат, получивший название кловерит из-за сходства очертаний цеолитных полостей с листьями клевера (по-английски *clover*). В его структуре присутствуют 20-членные тетраэдрические кольца, диагональ которых составляет 29–30 Å (Estermann *et al.*, 1991), что превышает обычные размеры полостей микропористых соединений (2.5–20 Å). Позже каркас, содержащий также 20-членные тетраэдрические эллиптические кольца, был установлен в структуре алюмофосфатного цеолита JDF-20, имеющего состав $[\text{Al}_5\text{P}_6\text{O}_{24}\text{H}]^{2-} \cdot 2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Jones *et al.*, 1993). Новый уникальный галлофосфатный цеолит, NTHU-1, в каркасе которого выделяются каналы с сечением, образованным 24-членными кольцами, был синтезирован тайваньскими исследователями (Lin *et al.*, 2006). Эти широкие каналы способны вместить атомы пяти различных переходных металлов, что определяет своеобразные люминесцентные и магнитные свойства данного соединения. На этом фоне силикогерманатный цеолит ITQ-33 (аббревиатура от испанского названия химико-технологического института в Валенсии, Испания), поры которого очерчены 18- и 10-членными кольцами, выглядит не столь впечатляюще, хотя внутренняя поверхность его тетраэдрического каркаса и соответственно каталитические свойства очень велики (Corma *et al.*, 2006). Приведенные примеры указывают на широкие возможности получения новых материалов с крупными тетраэдрическими структурными элементами, определяющими их каталитические, ионообменные и сорбционные свойства.

Авторы благодарны А.Н. Некрасову и А.С. Астаховой за помощь в изучении химического состава, а А.Е. Задову — за определение плотности минерала. Работа выполнена при поддержке грантов Президента РФ МК-4479.2006.5, МД-7230.2006.5, НШ-4964.2006.5 и НШ-4818.2006.5, гранта РФФИ 06-05-64024-а, совместного гранта РФФИ-БНТС Австрии 06-05-90626-БНТС_а и гранта Фонда содействия отечественной науке (И.В.П.).

Литература

Ловская Е.В., Пеков И.В., Кононкова Н.Н., Турчкова А.Г. Минералогия, геохимия и

- генезис поздних высококальциевых гидротермалитов Хибинского массива, Кольский полуостров // Зап. ВМО. **2002**. В. 2. С. 17–29.
- Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Ямнова Н.А., Пуцаровский Д.Ю. Мегациклит $\text{Na}_8\text{KSi}_9\text{O}_{18}(\text{OH})_9 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал // Зап. ВМО. **1993**. В. 1. С. 125–128.
- Чуканов Н.В. О инфракрасных спектрах силикатов и алюмосиликатов // Зап. ВМО. **1995**. В. 3. С. 80–85.
- Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, **1973**. 208 с.
- Ямнова Н.А., Расцветаева Р.К., Пуцаровский Д.Ю., Мернаф Т., Михеева М.Г., Хомяков А.П. Кристаллическая структура нового кольцевого Na,K-силиката $\text{Na}_{16}\text{K}_2[\text{Si}_{18}\text{O}_{36}(\text{OH})_{18}] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ // Кристаллография. **1992**. Т. 37. С. 334–344.
- Brese N.E., O'Keefe M. Bond-Valence Parameters for Solids // Acta Crystallogr. **1991**. В42. Р. 192–197.
- Corma A., Diaz-Cabanas, Jorda J.L., Martinez C., Moliner M. // High-throughput synthesis and catalytic properties of a molecular sieve with 18- and 10-member rings. Nature. **2006**. V. 443. P. 842–845.
- Estermann M., McCusker L.B., Baerlocher C., Merrouche A., Kessler H. A synthetic gallophosphate molecular sieve with a 20-tetrahedral-atom pore opening // Nature. **1991**. V. 352. P. 320–323.
- Ferraris G., Ivaldi G. Bond Valence vs Bond Length in $\text{O} \cdots \text{O}$ Hydrogen Bonds // Acta Crystallogr. **1988**. В44. P. 341–344.
- Jones R.H., Thomas J.M., Chen J., Xu R., Huo Q., Li Sh., Ma Zh., Chippindale A.M. Structure of an unusual aluminium phosphate $[\text{Al}_5\text{P}_6\text{O}_{24}\text{H}]^{2-} \cdot 2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ JDF-20 with large elliptical Apertures // J. Solid State Chem. **1993**. V. 102, P. 204–208.
- Lin C.-H., Yang Ya-C., Chen Ch.-Yu., Wang S.-L. Unequivocal heteroatom insertion into a 24-ring channel gallophosphate and its photoluminescence // Chem. Mater. **2006**. V. 18. P. 2095–2101.
- Pekov I.V. The Palitra Pegmatite, a newly discovered hyperalkaline pegmatite in the Lovozero Massif, Kola Peninsula, Russia // Miner. Record. **2005**. V. 36. P. 397–416.
- Sheldrick G.M. SHELX-97: Program for the solution and refinement of crystal structures. Siemens Energy and Automation, Madison, WI. **1997**.
- Wilkins R.W.T., Mateen A., West G.W. The spectroscopic study of oxonium ions in minerals // Amer. Miner. **1974**. Vol. 59. P. 811–819.