

УДК 548.736.6

К 100-летию кафедры кристаллографии
Санкт-Петербургского государственного университета

**ТРАНСФОРМАЦИОННАЯ СЕРИЯ ПАРАКЕЛДЫШИТ–КЕЛДЫШИТ:
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ПЕРЕХОДА,
УТОЧНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЫ
И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КЕЛДЫШИТА**

© 2025 г. Т. Л. Паников ^{1,*}, Г. О. Самбуров ¹, А. П. Николаев ²,
А. В. Базай ¹, О. Ф. Гойчук ¹, И. В. Пеков ³, С. В. Кривовичев ^{1,4}

¹Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

²Музейно-выставочный центр “Апатит”, Кировск, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: t.panikorovskii@ksc.ru

Поступила в редакцию 13.11.2024 г.

После доработки 19.12.2024 г.

Принята к публикации 19.12.2024 г.

Проведено исследование голотипного образца келдышита и показано, что он состоит из агрегатов частично протонированной Na-дефицитной разновидности паракелдышита (преобладает) и собственно келдышита. Проведена серия лабораторных экспериментов по гидролизу паракелдышита, уточнена кристаллическая структура образующегося при этом келдышита. Предложена уточненная идеализированная формула келдышита $(\text{Na}\square)\text{ZrSi}_2\text{O}_6(\text{OH})$. В результате протонирования атома кислорода в позиции O5 и образования сильных водородных связей (расстояние O5...O5 в келдышите составило 2.458 Å) происходит цепочка шарнирных трансформаций, вызывающих существенное искажение Zr–Si–O-каркаса кристаллической структуры. Подтверждено существование в природе трансформационной серии паракелдышит → келдышит. Механизм образования келдышита описывается схемой $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \square + (\text{OH})^-$. Реакция замещения паракелдышита келдышитом, вероятнее всего, происходит по схеме перехода из монокристалла в монокристалл.

DOI: 10.31857/S0023476125030106, EDN: BDDMJ1

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к микропористым цирконосиликатам как к ионным проводникам, молекулярным ситам и ионообменникам в значительной степени связан с открытием минералов группы келдышита и исследованием их свойств [1–5]. В 1962 г. В.И. Герасимовский описал из Ловозерского щелочного массива на Кольском полуострове новый минерал келдышит, для которого предложил формулу $(\text{Na},\text{H})_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$. Позже А.П. Хомяковым в ходе детального изучения оригинального материала (голотипного образца В.И. Герасимовского) было установлено, что минерал представляет собой полисинтетические сростки двух фаз – $\text{Na}_3\text{HZr}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ и $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, получивших названия келдышит и паракелдышит соответственно [6]. В 1970 г. [7]

была опубликована структурная модель паракелдышита, получившая свое подтверждение в 1974 г. [8]. В 1978 г. была определена кристаллическая структура келдышита [9] и показана структурная близость этих двух минералов. Затем в образцах паракелдышита из Хибинского массива на Кольском полуострове А.П. Хомяковым была обнаружена фаза, получившая условное название М34 и формулу $\text{NaNZr}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)\cdot\text{H}_2\text{O}$, она пока недоизучена [6].

Выявленные структурные и генетические взаимоотношения келдышита, паракелдышита и фазы М34, а также результаты изучения других представителей высоконатриевых цирконо- и титаносиликатов (в первую очередь членов групп ловозерита и эпистолита) из Ловозерского и Хибинского массивов легли в основу представлений

о трансформационных минеральных видах [10]. Преобразования рассмотренных минералов связаны с процессами декатионирования и гидратации в природных условиях [11–15].

Последовавшее за этими открытиями систематическое изучение свойств таких минералов продемонстрировало возможность использования подобных материалов для очистки газов от диоксида серы при производстве серной кислоты и для извлечения тяжелых цветных металлов из сульфидных руд [16]. Дальнейшие работы определили наличие ионообменных свойств и у других найденных в агпаитовых массивах Кольской щелочной провинции цирконосиликатов [17–23].

В последние годы была получена альтернативная модель расположения катионов натрия в паракелдышите [24], синтезирована новая фаза $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, по составу близкая к фазе М34 [25], показан теоретический механизм миграции катионов Na^+ в паракелдышите и келдышите [26]. В [26], в частности, было замечено, что элементарную ячейку келдышита ($a = 9.01$, $b = 5.34$, $c = 6.96 \text{ \AA}$; $\alpha = 92.1^\circ$, $\beta = 116.1^\circ$, $\gamma = 88.1^\circ$) можно привести к “паракелдышитовой” ячейке ($a = 6.96$, $b = 8.83$, $c = 5.34 \text{ \AA}$; $\alpha = 110.4^\circ$, $\beta = 90.47^\circ$, $\gamma = 92.0^\circ$), весьма близкой к ячейке исходного паракелдышита ($a = 6.62$, $b = 8.81$, $c = 5.43 \text{ \AA}$; $\alpha = 92.7^\circ$, $\beta = 94.23^\circ$, $\gamma = 71.46^\circ$). С учетом $Z = 2$ для этой ячейки формулу келдышита можно представить как $(\text{Na}_{1.5}\text{H}_{0.5})\text{Zr}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$, что формально можно свести к формуле безводородного конечного члена $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$, отвечающего паракелдышиту. В частности, в списке минералов IMA на сентябрь 2024 г. формула обоих минералов обозначена как $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$. Однако такой подход представляется некорректным. Это вкуче с нереалистично высокими длинами связи Si–O в кристаллической структуре келдышита $\sim 1.90 \text{ \AA}$ [9] сделало вопрос уточнения структуры и формулы минерала особенно актуальным.

В настоящей работе приведены результаты уточнения кристаллической структуры голотипного келдышита в “паракелдышитовой” ячейке, уточнена химическая формула минерала. Выполнены эксперименты, моделирующие преобразование паракелдышит \rightarrow келдышит, а также исследован механизм кооперативной кристаллохимической адаптации, сопровождающий миграцию Na и связанные с ней процессы протонирования кислородных позиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы. Для рентгеноструктурных исследований был использован голотипный образец келдышита из пегматоидного науюита горы Аллуайв в Ловозерском массиве, ранее изученный В.И. Герасимовским, а затем А.П. Хомяковым. Он был передан в Музейно-выставочный центр компании

АО “Апатит” (Кировск) А.П. Хомяковым и хранится под номером МВЦ № 465. Образец представляет собой корки матового снежно-белого келдышита, формирующего гомоосевые псевдоморфозы по бесцветному прозрачному паракелдышиту. Размер выделений достигает $3 \times 5 \text{ мм}$ и до 1 мм толщиной.

В лабораторных экспериментах, моделирующих образование келдышита, использован образец массивного паракелдышита № 9518 (рис. 1), отобранный из ультраагпаитового пегматита, вскрытого при подземной выработке на горизонте 170 м рудника Умбозеро на г. Аллуайв (Ловозерский массив). Образец представляет собой идиоморфные уплощенно-призматические бесцветные кристаллы паракелдышита до 2 см в поперечнике, находящиеся в ассоциации с нефелином, щелочным полевым шпатом, эгирином и эвдиалитом. В виде тонких корок и псевдоморфоз по паракелдышиту в образце присутствуют снежно-белые агрегаты, состоящие из смеси келдышита и фазы М34.

Морфологию изучали в растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO-1450 (Carl Zeiss Microscopy, Oberkochen, Germany). Химический состав был исследован при помощи анализатора Oxford Instruments Ultim Max 100 при напряжении 20 кВ, токе 500–1000 пА, диаметре пучка 1–3 мкм, табл. 1 (Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН). В качестве эталонов использовали лоренценит (NaK_α , TiL_α), волластонит (SiK_α), $\text{Na}_2\text{HfSiO}_5$ (HfL_β) и циркон (ZrL_α). Содержание K, Ca, Mn, Fe, Sr, F оказалось ниже порога обнаружения (менее 0.1 мас. %).



Рис. 1. Образец № 9518: паракелдышит (1) и снежно-белая псевдоморфоза келдышита (2) по нему в ассоциации с эгирином (3), эвдиалитом (4), нефелином (5) и мурманитом (6). Рудник Умбозеро, г. Аллуайв, Ловозеро.

Таблица 1. Химический состав паракелдышита (1–4) и келдышита (5–8) из образца МВЦ № 465

Анализ	1	2	3	4	5	6	7	8
Na ₂ O	19.72	17.89	17.24	16.51	15.30	15.14	13.69	12.70
SiO ₂	39.01	39.45	40.53	40.42	41.19	41.28	40.40	42.14
TiO ₂	0.53	0.91	0.57	0.36	0.78	0.77	0.79	0.86
ZrO ₂	39.25	39.05	39.35	40.10	39.75	39.88	41.67	40.13
HfO ₂	0.75	0.69	0.80	0.59	0.68	0.50	0.74	0.76
H ₂ O*	0.15	0.73	1.04	1.26	1.72	1.77	2.21	2.61
Сумма	99.41	98.72	99.52	99.24	99.43	99.34	99.50	99.20
Коэффициенты в формуле в расчете на семь атомов кислорода								
Na ⁺	1.95	1.75	1.66	1.59	1.45	1.43	1.29	1.18
Si ⁴⁺	1.99	1.99	2.01	2.01	2.01	2.01	1.97	2.02
Ti ⁴⁺	0.02	0.03	0.02	0.01	0.03	0.03	0.03	0.03
Zr ⁴⁺	0.98	0.96	0.95	0.97	0.95	0.95	0.99	0.94
Hf ⁴⁺	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
H ⁺	0.05	0.26	0.35	0.42	0.56	0.58	0.72	0.83

*Содержание H₂O рассчитано исходя из дефицита Na.

Гидролиз. Образцы паракелдышита обрабатывали растворами соляной кислоты с концентрацией от 0.001 до 1 М в автоклаве при температуре 150°C в течение 24 ч, после чего промывали дистиллированной водой, сушили при 60°C в течение 4 ч.

Порошковый рентгенофазовый анализ. Рентгеновские исследования (порошковая рентгенография и рентгеноструктурный анализ) осуществляли на оборудовании Центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ РАН. Данные порошковой рентгеновской дифракции собраны при помощи дифрактометра Rigaku MiniFlex 600 (CuK_α, ускоряющее напряжение 30 кВ, сила тока 15 мА) в диапазоне 2θ 3°–70° с шагом сканирования 0.02°. Идентификация фаз выполнена с использованием базы данных PDF-2 (обновление 2022 г.) и стандартного программного пакета SmartLab Studio.

Монокристалльный рентгеноструктурный анализ. Монокристалльные исследования проводили на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S, оснащенном плоским детектором с гибридным счетчиком фотонов (HPC) HyPix 6000, при комнатной температуре с использованием мультифокусных источников монохроматического излучения MoK_α (λ = 0.71069 Å) и CuK_α (λ = 1.54184 Å) PhotonJet-S (шаг сканирования 1°, время экспозиции 10 с). Поправка на поглощение определена эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме калибровки SCALE ABSPACK в программном комплексе CrysAlisPro [27]. Параметры элементарной ячейки определены и уточнены методом наименьших квадратов. Рашифровка и уточнение структур выполнены с помощью комплекса программ SHELX [28]. Характеристики

исследованных кристаллов и условия эксперимента приведены в табл. 2, итоговые координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений – в табл. 3, межатомные расстояния – в табл. 4, анизотропные параметры атомных смещений – в табл. 5. Данные локального баланса валентностей представлены в табл. 6. Координационное число Na определялось числом связей, максимальная длина которых составила не более 3.05 Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав неизменного паракелдышита (рис. 2в, табл. 1, анализ 1) соответствует следующей эмпирической формуле (среднее по шести анализам), рассчитанной с помощью программы MINAL [30] на семь атомов кислорода на формулу: (Na_{1.95}H_{0.05})_{Σ2.00}(Zr_{0.98}Ti_{0.02}Hf_{0.01})_{1.01}Si_{1.99}O₇ (содержание H считали исходя из условия баланса зарядов). Корки келдышита, замещающего паракелдышит, зональные и содержат включения катаплеита и минералов группы пирохлора, прежде всего гидросинатропирохлора (рис. 2а, 2б). Мелкие трещины заполнены двойникованными пластинками фазы М34 толщиной ~1 мкм (рис. 2г), которая тоже замещает паракелдышит.

Основной объем корок образца голотипного келдышита МВЦ № 465 составляет паракелдышит (ядро на рис. 2а), вероятно, несколько гидратированный, т.е. протонированный, с эмпирической формулой (среднее по 10 анализам), рассчитанной по той же схеме: (Na_{1.75}H_{0.26})_{Σ2.01}(Zr_{0.96}Ti_{0.03}Hf_{0.01})_{1.00}Si_{1.99}O₇. Этот материал был исследован с помощью рентгеноструктурного анализа.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики и параметры уточнения кристаллической структуры паракелдышита, корок гидратированного паракелдышита и келдышита

Образец	Паракелдышит № 9518	Паракелдышит МВЦ № 465	Келдышит, результат гидролиза обр. № 9518
Формула	$\text{Na}_{1.91}\text{ZrSi}_2\text{O}_{6.91}\text{OH}_{0.09}$	$\text{Na}_{1.84}\text{Si}_2\text{ZrO}_{6.84}\text{OH}_{0.16}$	$\text{Na}_{1.48}\text{ZrSi}_2\text{O}_{6.48}\text{OH}_{0.52}$
Температура, К	293(2)		
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Триклинная, <i>P</i> $\bar{1}$, 2		
<i>a, b, c</i> , Å	5.4186(3), 6.6196(3), 8.8100(4)	5.4216(5), 6.6111(7), 8.8060(7)	5.3504(6), 6.9986(8), 8.4997(11)
α, β, γ , град	71.444(4), 87.157(4), 85.626(4)	71.504(9), 87.142(8), 85.642(8)	69.587(11), 87.635(10), 88.467(9)
<i>V</i> , Å ³	298.60(3)	298.35(5)	298.01(6)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	3.374	3.143	3.270
μ , мм ⁻¹	2.370	19.781	2.342
<i>F</i> (000)	290.0	270.0	281.0
Размер кристалла, мм	0.12 × 0.11 × 0.10	0.17 × 0.14 × 0.08	0.10 × 0.10 × 0.05
Излучение; λ , Å	MoK α ; 0.71073	CuK α ; 1.54184	MoK α ; 0.71073
2 θ , град	6.79–66.696	10.598–139.848	7.624–52.998
Пределы <i>h, k, l</i>	$-8 \leq h \leq 7, -8 \leq k \leq 9,$ $-11 \leq l \leq 13$	$-6 \leq h \leq 6, -8 \leq k \leq 6,$ $-10 \leq l \leq 10$	$-6 \leq h \leq 6, -8 \leq k \leq 8,$ $-10 \leq l \leq 10$
Число отражений: измеренных (<i>N1</i>)/независимых (<i>N2</i>) с $I > 2\sigma(I)$, <i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{σ}	5042/1991, 0.0382, 0.0405	2867/1071, 0.1214, 0.1053	2881/1197, 0.0579, 0.0540
Количество параметров	110	110	110
<i>S</i>	1.047	1.064	1.070
<i>R</i> (<i>N2</i>)/ <i>wR</i> (<i>N2</i>)	0.0298/0.0734	0.0853/0.2090	0.0868/0.2314
<i>R</i> (<i>N1</i>)/ <i>wR</i> (<i>N1</i>)	0.0325/0.0754	0.0955/0.2164	0.0998/0.2483
$\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}}$, э·Å ⁻³	-1.35/1.12	-1.88/3.46	-1.79/1.77

Внешнюю рыхлую часть корок слагают цирконосиликатные фазы переменного состава (табл. 2, анализы 3–8). Анализы с содержанием Na более 1.5 атомов на формулу были условно отнесены к паракелдышиту, а с содержанием менее 1.5 – к келдышиту. Отметим, что анализов с содержанием Na в диапазоне 1.5–1.1 атомов на формулу относительно немного, и большая часть анализов с пониженным количеством Na попадает либо в поле фазы М34 (~1.0 атом на формулу), либо в поле паракелдышита (~1.75 атомов на формулу).

Эксперименты по гидролизу и рентгенофазовый анализ. Обработка исходного паракелдышита (обр. № 9518) в 0.001 М растворе HCl в течение суток при комнатной температуре приводит к потере ~25% от исходного количества Na. На дифрактограмме сохраняются рефлексы паракелдышита (рис. 3, кривая 1), но образец теряет прозрачность

и приобретает белый цвет. После экспериментов в этих мягких условиях никаких изменений порошкограммы относительно исходного паракелдышита не наблюдалось. При увеличении концентрации кислоты появляются линии, отвечающие фазе келдышита (ICDD 01-072-1944), а также слабые рефлексы, соответствующие фазе М34 (рис. 3, кривая 2), которая существенно отличается от паракелдышита и келдышита по структуре и в настоящей работе не рассматривается. При более сильной кислотной обработке, например после выдерживания в 0.1 М растворе HCl при 70°C, усиливаются интенсивности рефлексов, отвечающих фазе М34, и сохраняются слабые рефлексы, отвечающие келдышиту (рис. 3, кривая 3). Таким образом, при кислотной обработке паракелдышита данные рентгенофазового анализа согласуются с общей моделью трансформаций в эволюционной

Таблица 3. Координаты атомов и заселенность позиций в структурах паракелдышита, корок гидратированного паракелдышита и келдышита

Паракелдышит № 9518					
Позиция	Заселенность	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}, \text{Å}^2$
Zr1	Zr	0.72018(4)	0.21112(3)	0.22904(2)	0.00617(8)
Si1	Si	0.18346(13)	0.56253(10)	0.16571(7)	0.00642(13)
Si2	Si	0.27478(13)	0.85625(11)	0.35236(7)	0.00666(14)
Na1	Na	0.2678(2)	0.15704(19)	−0.00061(14)	0.0189(2)
Na2	Na _{0,91} □ _{0,09}	0.2423(3)	0.3726(2)	0.59402(16)	0.0258(5)
O1	O	0.3859(4)	0.3744(3)	0.1636(2)	0.0112(3)
O2	O	−0.0998(3)	0.4929(3)	0.1806(2)	0.0104(3)
O3	O	0.2101(4)	0.7769(3)	0.0132(2)	0.0106(3)
O4	O	0.2208(4)	0.6214(3)	0.3332(2)	0.0113(4)
O5	O _{0,91} (OH) _{0,09}	0.3347(4)	0.7913(3)	0.5393(2)	0.0143(4)
O6	O	0.5233(3)	0.9369(3)	0.2464(2)	0.0104(3)
O7	O	0.0330(4)	1.0093(3)	0.2921(2)	0.0157(4)
Паракелдышит МВЦ № 465					
Позиция	Заселенность	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}, \text{Å}^2$
Zr1	Zr	0.71984(16)	0.21107(16)	0.22897(11)	0.0118(5)
Si1	Si	0.1835(6)	0.5625(6)	0.1653(4)	0.0126(8)
Si2	Si	0.2744(6)	0.8561(6)	0.3525(4)	0.0133(8)
Na1	Na	0.2682(10)	0.1564(10)	−0.0005(7)	0.0253(13)
Na2	Na _{0,86} □ _{0,14}	0.2418(11)	0.3732(12)	0.5949(8)	0.028(3)
O1	O	0.3836(16)	0.3744(15)	0.1620(11)	0.0173(19)
O2	O	−0.0983(15)	0.4948(14)	0.1801(11)	0.0150(18)
O3	O	0.2082(17)	0.7777(15)	0.0125(10)	0.0166(19)
O4	O	0.2221(17)	0.6234(16)	0.3318(11)	0.020(2)
O5	O _{0,84} (OH) _{0,14}	0.3363(18)	0.7918(17)	0.5371(11)	0.022(2)
O6	O	0.5243(16)	0.9357(15)	0.2461(11)	0.0168(18)
O7	O	0.0318(17)	1.0083(16)	0.2933(12)	0.021(2)
Келдышит, результат гидролиза № 9518					
Позиция	Заселенность	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}, \text{Å}^2$
Zr1	Zr	0.7283(2)	0.21645(18)	0.22447(15)	0.0252(5)
Si1	Si	0.2179(6)	0.5377(5)	0.2033(4)	0.0242(8)
Si2	Si	0.2439(6)	0.8925(5)	0.3236(4)	0.0239(8)
Na1	Na	0.2603(12)	0.1776(11)	−0.0596(9)	0.0501(17)
Na2	□ _{0,52} Na _{0,48(3)}	0.287(3)	0.394(2)	0.5806(19)	0.053(6)
O1	O	0.4125(16)	0.3514(15)	0.2732(13)	0.032(2)
O2	O	−0.0669(17)	0.4737(14)	0.1918(11)	0.030(2)
O3	O	0.3225(18)	0.7007(16)	0.0275(11)	0.036(2)
O4	O	0.2064(18)	0.6540(15)	0.3437(11)	0.032(2)
O5	(OH) _{0,52} O _{0,48}	0.1949(16)	0.8999(13)	0.5106(11)	0.0264(18)
O6	O	0.5241(18)	0.9550(15)	0.2490(12)	0.034(2)
O7	O	0.0368(15)	1.0356(15)	0.2017(11)	0.0289(19)

Таблица 4. Длины связей (Å) в кристаллической структуре паракелдышита, корок гидратированного паракелдышита и келдышита

Связь	Паракелдышит № 9518	Паракелдышит МВЦ № 465	Келдышит, результат гидролиза № 9518
Zr1–O2 ¹	2.0838(18)	2.098(9)	2.062(9)
Zr1–O6 ⁵	2.1352(18)	2.136(9)	2.100(9)
Zr1–O1	2.0469(19)	2.059(9)	2.013(9)
Zr1–O7 ⁶	2.060(2)	2.061(10)	2.097(9)
Zr1–O3 ⁷	2.1262(17)	2.122(9)	2.042(9)
Zr1–O5 ³	2.0428(18)	2.062(9)	2.164(9)
<Zr1–O>	2.082	2.090	2.080
Si1–O2	1.6232(19)	1.612(9)	1.616(9)
Si1–O4	1.6670(18)	1.665(9)	1.661(9)
Si1–O1	1.600(2)	1.594(10)	1.605(10)
Si1–O3	1.6243(18)	1.627(10)	1.619(10)
<Si1–O>	1.629	1.625	1.625
Si2–O4	1.6647(19)	1.652(10)	1.635(10)
Si2–O6	1.6242(19)	1.631(9)	1.613(9)
Si2–O7	1.597(2)	1.597(10)	1.617(9)
Si2–O5	1.6077(18)	1.591(9)	1.619(9)
<Si2–O>	1.623	1.618	1.621
Na1–O2 ⁸	2.489(2)	2.485(11)	2.517(12)
Na1–O6 ⁷	2.620(2)	2.608(10)	2.370(11)
Na1–O6 ⁵	2.598(2)	2.599(11)	2.939(13)
Na1–O1	2.476(2)	2.460(10)	–
Na1–O7 ⁵	2.736(2)	2.747(11)	2.378(12)
Na1–O3 ⁷	2.887(2)	2.896(11)	2.469(10)
Na1–O3 ⁸	2.595(2)	2.588(11)	–
Na1–O3 ⁵	2.523(2)	2.515(11)	–
Na1–O7			2.785(11)
<Na1–O>	2.616	2.612	2.576
Na2–O1			2.784(19)
Na2–O2 ⁹	2.490(2)	2.476(12)	2.644(19)
Na2–O4	2.365(2)	2.384(12)	2.242(17)
Na2–O4 ⁹	2.559(2)	2.565(11)	2.796(18)
Na2–O4 ³	3.016(2)	3.012(11)	2.693(18)
Na2–O6 ³	2.395(2)	2.389(12)	2.569(17)
Na2–O7 ⁹	2.904(3)	2.895(12)	–
Na2–O5 ³	2.824(3)	2.817(12)	–
Na2–O5	2.739(3)	2.734(13)	–
<Na2–O>	2.662	2.659	2.621

Таблица 5. Анизотропные параметры атомных смещений (10^{-3} \AA^2) атомов в кристаллической структуре паракелдышита, корок гидратированного паракелдышита и келдышита

Паракелдышит № 9518						
Позиция	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zr1	6.38(13)	6.25(12)	5.81(12)	-1.65(8)	-0.16(8)	-1.14(9)
Si1	7.3(3)	5.7(3)	6.2(3)	-1.5(2)	0.3(2)	-1.5(2)
Si2	6.6(3)	7.0(3)	6.1(3)	-1.7(2)	-0.2(2)	-0.7(2)
Na1	22.0(6)	16.5(6)	18.2(5)	-5.6(4)	-6.5(4)	2.9(5)
Na2	19.6(8)	27.5(8)	19.1(7)	6.0(5)	2.1(5)	7.1(6)
O1	9.6(9)	11.2(8)	12.0(8)	-3.0(6)	-0.9(6)	0.9(7)
O2	8.0(8)	9.5(8)	14.2(8)	-4.1(6)	0.6(6)	-2.2(7)
O3	16.3(9)	8.7(8)	6.7(7)	-1.9(6)	-0.9(6)	-2.2(7)
O4	17.6(10)	9.2(8)	7.9(7)	-2.8(6)	0.3(6)	-4.6(7)
O5	16.7(10)	18.8(9)	7.9(8)	-4.2(7)	-0.8(7)	-4.2(8)
O6	9.1(9)	11.2(8)	10.6(8)	-2.6(6)	0.8(6)	-3.1(7)
O7	9.9(9)	14.4(9)	21.6(10)	-4.4(7)	-2.4(7)	2.6(7)
Паракелдышит МВЦ № 465						
Позиция	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zr1	6.5(7)	16.1(7)	11.7(7)	-2.1(4)	-7.3(4)	-0.1(4)
Si1	10.0(16)	15.2(17)	10.9(16)	-0.8(13)	-7.1(12)	-1.0(12)
Si2	10.7(16)	16.0(18)	11.3(16)	-0.8(13)	-6.7(12)	-0.2(13)
Na1	21(3)	32(3)	25(3)	-9(2)	-15(2)	0(2)
Na2	14(4)	38(5)	22(4)	4(3)	-6(2)	11(3)
O1	11(4)	25(5)	18(5)	-8(4)	-8(3)	0(3)
O2	10(4)	15(5)	17(4)	1(3)	-9(3)	-1(3)
O3	19(5)	17(5)	11(4)	1(3)	-5(3)	-3(4)
O4	21(5)	28(5)	18(5)	-16(4)	-5(4)	-3(4)
O5	22(5)	30(6)	16(5)	-7(4)	-8(4)	-3(4)
O6	12(4)	18(5)	20(5)	-6(4)	-3(3)	-2(3)
O7	12(4)	22(5)	28(5)	-7(4)	-11(4)	8(4)
Келдышит, результат гидролиза № 9518						
Позиция	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zr1	19.7(7)	28.7(8)	27.9(7)	-10.0(5)	-3.0(4)	-5.7(5)
Si1	18.5(16)	25.8(17)	30.0(18)	-11.3(14)	-3.6(12)	-3.9(12)
Si2	19.2(16)	25.5(17)	27.0(17)	-8.3(13)	-3.8(12)	-6.6(12)
Na1	38(3)	51(4)	62(4)	-21(3)	7(3)	-8(3)
Na2	56(10)	45(9)	46(9)	-2(6)	-4(6)	12(6)
O1	15(4)	42(6)	42(5)	-19(4)	-3(4)	2(3)
O2	31(5)	29(5)	29(5)	-8(4)	-8(4)	-12(4)
O3	36(5)	53(6)	21(4)	-15(4)	0(4)	-26(4)
O4	40(5)	32(5)	25(5)	-13(4)	7(4)	-16(4)
O5	27(4)	22(4)	28(4)	-6(3)	0(3)	6(3)
O6	34(5)	36(5)	38(5)	-19(4)	10(4)	-18(4)
O7	14(4)	45(5)	30(5)	-17(4)	-8(3)	5(3)

Таблица 6. Баланс валентных усилий (в. ед.) в кристаллической структуре паракелдышита, корок гидратированного паракелдышита и келдышита*

Паракелдышит № 9518						
Позиция	Zr1	Si1	Si2	Na1	Na2**	Σ
O1	0.74	1.07		0.16		1.97
O2	0.67	1.00		0.16	0.14	1.97
O3	0.60	1.00		0.31		1.91
O4		0.89	0.94		0.35	2.18
O5	0.75		1.05		0.13	1.93
O6	0.59		1.00	0.22	0.18	2.00
O7	0.72		1.08	0.08	0.05	1.93
Σ	4.07	3.96	4.07	0.93	0.85	
Паракелдышит МВЦ № 465						
Позиция	Zr1	Si1	Si2	Na1	Na2**	Σ
O1	0.72	1.08		0.17		1.97
O2	0.65	1.03		0.16	0.14	1.98
O3	0.61	0.99		0.32		1.91
O4		0.90	0.93		0.32	2.14
O5	0.71		1.09		0.12	1.93
O6	0.58		0.98	0.23	0.18	1.97
O7	0.72		1.08	0.08	0.04	1.91
Σ	3.99	4.00	4.08	0.95	0.80	
Келдышит, результат гидролиза № 9518						
Позиция	Zr1	Si1	Si2	Na1	Na2**	Σ
O1	0.81	1.05		0.21	0.03	2.11
O2	0.71	1.02		0.14	0.05	1.93
O3	0.75	1.01		0.23	0.22	2.22
O4		0.90	0.97			1.88
O5	0.54		1.01			1.56
O6	0.64		1.03	0.26	0.06	1.99
O7	0.65		1.02	0.16		1.83
Σ	4.11	3.99	4.03	1.01	0.36	

* Рассчитано с использованием параметров валентностей связей из работы [29].

** Рассчитано с использованием уточненных параметров заселенности позиций Na2 ($\text{Na}_{0.91}\square_{0.09}$, $\text{Na}_{0.86}\square_{0.14}$ и $\square_{0.52}\text{Na}_{0.48}$ в структуре образцов паракелдышита № 9518, паракелдышита МВЦ № 465 и келдышита № 9518 соответственно.

серии паракелдышит → келдышит → М34, предложенной А.П. Хомяковым [6].

Рентгеноструктурный анализ. Уточнение кристаллических структур неизмененного паракелдышита из образца № 9518, несколько гидратированного паракелдышита из образца МВЦ № 465 и “антропогенного” келдышита, полученного в

результате гидролиза образца № 9518, проводили в пр. гр. P1 с использованием структурной модели [26]. Относительно высокие значения итогового R-фактора $R_1 = 0.085$ и $R_i = 0.087$ (табл. 2) для гидратированных корок паракелдышита образца МВЦ № 465 и келдышита, полученного в результате гидролиза, по сравнению с исходным паракелдышитом ($R_1 = 0.030$) связаны с ухудшением качества кристаллов в связи с деформациями кристаллической структуры в результате реакций природного или лабораторного гидролиза.

Основу кристаллических структур паракелдышита (рис. 4а) и келдышита (рис. 4г) составляет гетерополиэдрический каркас, в котором диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ соединяются по кислородным вершинам с изолированными друг от друга ZrO_6 -октаэдрами. Атомы Na находятся в больших полостях каркаса. В паракелдышите они занимают две независимые позиции Na1 и Na2 с координационными числами (КЧ) 8 и 6 + 2, а в келдышите – позицию Na1 с КЧ = 6. Позиции Na1 в паракелдышите расположены в канале I, проходящем вдоль оси [100], который характеризуется шестиугольным сечением и эффективным диаметром [31], равным $0.82 \times 4.38 \text{ \AA}$ (для неизометричных каналов с эллиптическим сечением, согласно номенклатуре IUPAC, используют длины большой и малой осей минус сумма двух ионных радиусов кислорода 2.7 Å). Шестиугольные в сечении каналы II содержат позиции Na2 и также расположены в направлении [100], их эффективный диаметр составляет $1.05 \times 3.01 \text{ \AA}$.

В результате уточнения кристаллических структур модель паракелдышита, предложенная в [7], подтвердилась для образцов № 9518 (рис. 4а) и МВЦ № 465 (рис. 4б). Различия между образцами заключаются лишь в заселенности позиции Na2: для образца исходного паракелдышита она составила $(\text{Na}_{0.91}\square_{0.09})_{1.00}$, для образца МВЦ № 465 – $(\text{Na}_{0.86}\square_{0.14})_{1.00}$.

Модель кристаллической структуры образца № 9518 после обработки кислотой (рис. 4в) оказалась близка к модели келдышита (рис. 4г) [9]. Несмотря на то что структуры келдышита и паракелдышита состоят из тайлов одного типа с формулой $[4^3.6^3]$ и обладают общей топологией каркаса fsh, согласно web-сервису TopCryst, содержащих данные о порядка 190 тыс. типов сеток [26], различия кристаллических структур весьма существенны и включают в себя как деформации на уровне каркаса, так и на уровне отдельных координационных многогранников.

Изменения в геометрии цирконосиликатного каркаса при переходе от паракелдышита к келдышиту включают в себя шарнирную деформацию связи $\angle \text{Zr1O5Si2}$ с уменьшением двугранного угла от 155.60° в паракелдышите (рис. 5а) до 149.8° в келдышите (рис. 5б). Эта деформация приводит

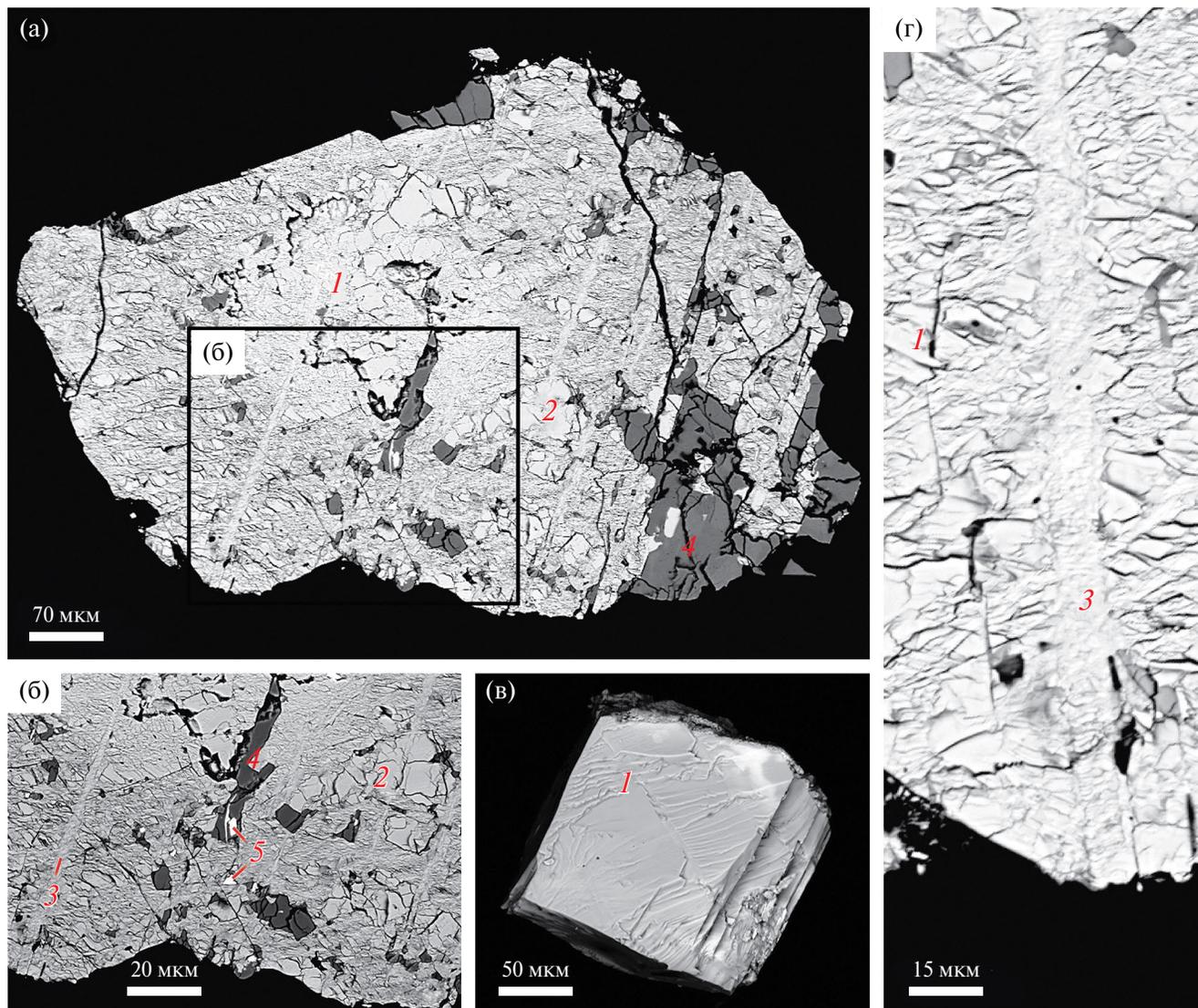


Рис. 2. РЭМ-изображения образцов МВЦ № 465 (а, б, г) и № 9518 (б), полученные в режиме детектирования обратно рассеянных электронов: паракелдышит (1), келдышит (2), фаза М-34 (3), катаплеит (4), гидроксинатропиохлор (5).

к увеличению большой диагонали канала II от 5.71 Å в паракелдышите до 6.09 Å в келдышите. Длина малой диагонали закономерно уменьшается от 3.75 Å в паракелдышите до 3.51 Å в келдышите (рис. 5а, 5б). Аналогичная по характеру деформация связана с увеличением угла диортогруппы $\angle \text{Si1O4Si2}$ от 129.3° в паракелдышите до 131.5° в келдышите, что ведет к уменьшению большой диагонали канала I от 7.08 Å в паракелдышите до 6.58 Å в келдышите. Увеличение двугранного угла $\angle \text{Zr1O3Si1}$ от 126.0° в паракелдышите до 139.7° в келдышите приводит к тому, что короткая диагональ канала I O3–O3 3.53 Å в паракелдышите становится O7–O7 длиной 3.67 Å (расстояние O3–O3 в келдышите 5.26 Å). Таким образом, канал I в келдышите геометрически значительно отличается от

канала в паракелдышите. Упомянутые выше изменения углов мостиковых связей Si–O–Si в диортогруппе, связей между Zr1–O5–Si1, а также Zr1–O7–Si2 приводят к существенным деформациям четырехчленных колец в структуре келдышита по сравнению с паракелдышитом (рис. 5в, 5г). Расстояние O5–O5 в четырехчленном кольце Zr1–Si1–Zr1–Si2 уменьшается от 4.34 Å в паракелдышите до 3.56 Å в келдышите.

Наиболее “жесткие” фрагменты исследуемых структур – тетраэдры SiO_4 : геометрия групп Si1O_4 и Si2O_4 в келдышите остается практически неизменной по сравнению с исходным паракелдышитом. Октаэдры ZrO_6 в келдышите немного развернуты по сравнению с исходным паракелдышитом (рис. 6а, 6г). Перераспределение валентных усилий

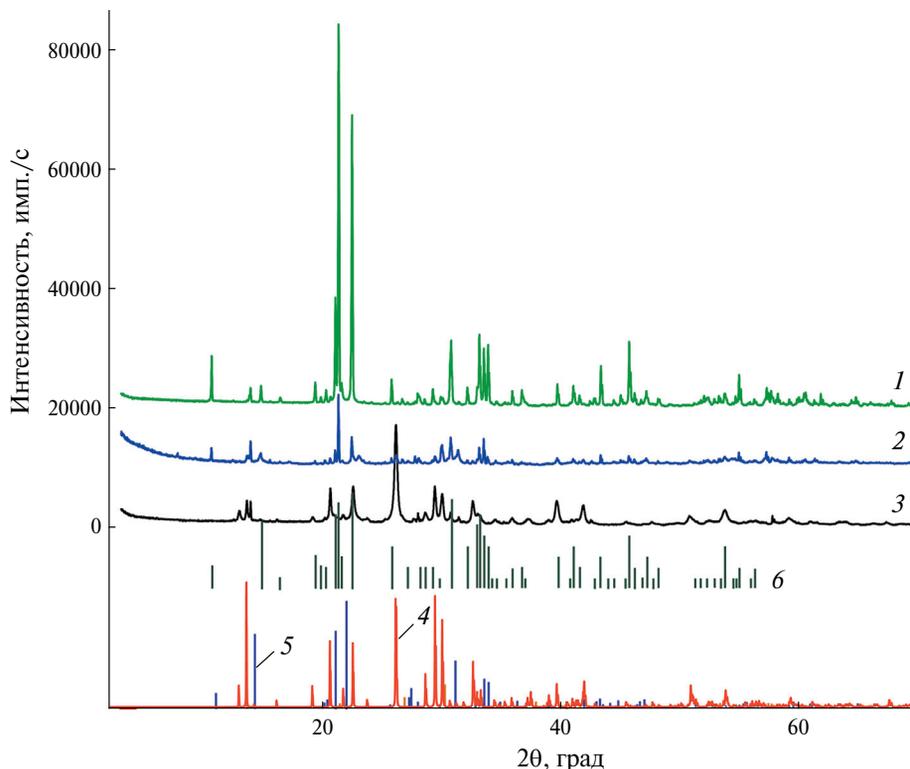


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ исходного паракелдышита (1) и фаз после обработки в течение семи дней раствором кислоты при 20 (2) и 70°C (3). Показаны расчетная дифрактограмма фазы М-34 (4), экспериментальные дифрактограммы келдышита (01-072-1944) (5) и паракелдышита (00-029-1293) (6).

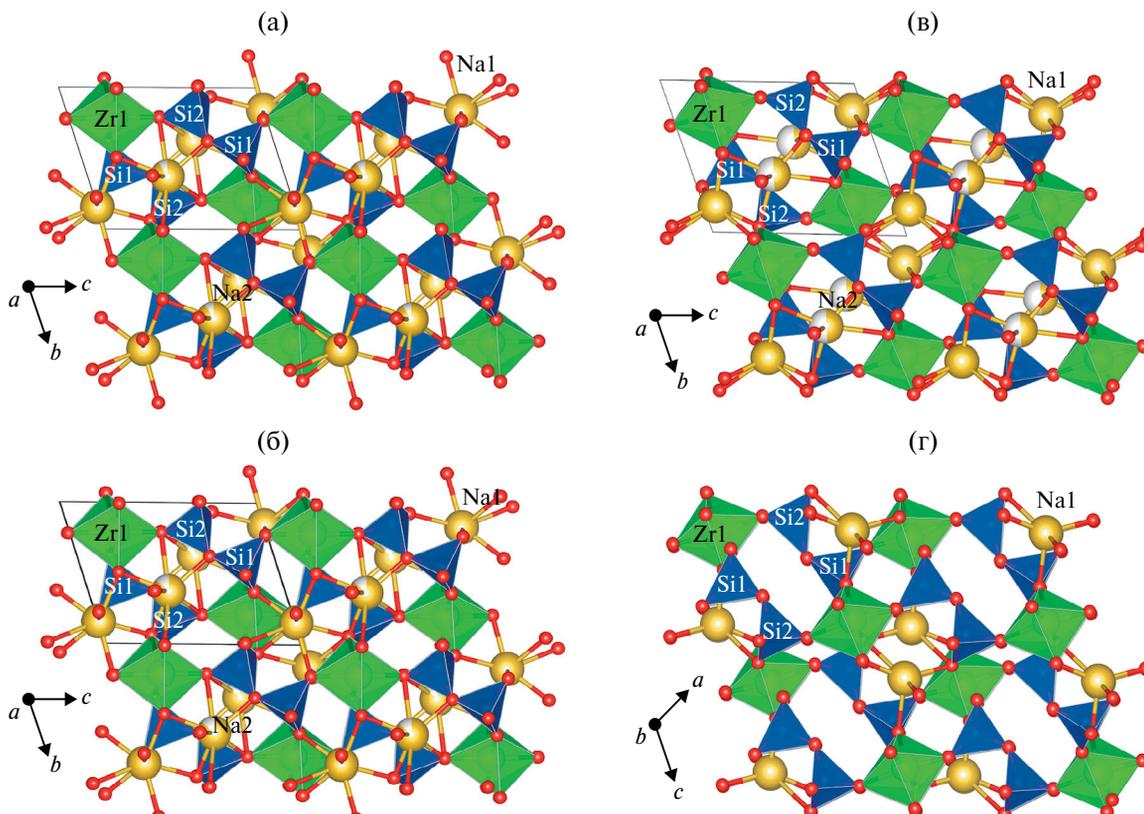


Рис. 4. Проекция кристаллических структур на плоскость (100) исходного паракелдышита № 9518 (а), паракелдышита МВЦ № 465 (б), келдышита, полученного в ходе гидролиза образца № 9518 (в), и келдышита (г), описанного в [9].

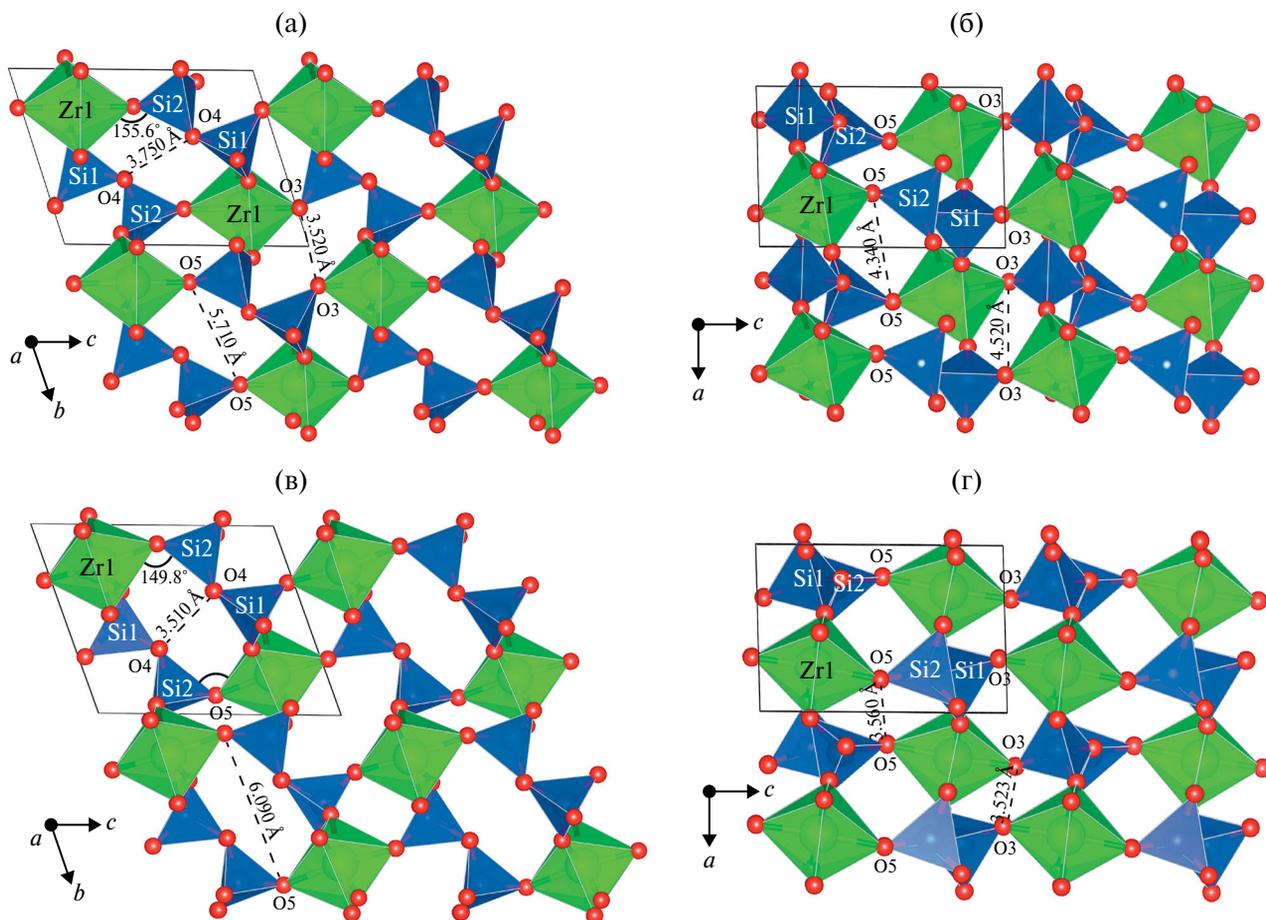


Рис. 5. Проекция цирконосиликатного каркаса паракелдышита МВЦ № 465 на плоскости (100) (а) и (010) (б); аналогичные проекции келдышита, полученного в ходе гидролиза образца № 9518 (в, г).

связей Zr–O приводит к уменьшению длины связи Zr–O3 в келдышите до 2.042 Å по сравнению с паракелдышитом (2.122 Å) и, наоборот, к увеличению длины связи Zr–O5 от 2.061 до 2.164 Å. Как было упомянуто ранее, изменение геометрии каналов I приводит к изменению координации Na1. КЧ позиции Na1 уменьшается от 8 в паракелдышите (рис. 6б) до 6 (рис. 6д) в келдышите. Из-за увеличения малой диагонали канала разрывается одна из связей Na1–O3 и образуется новая связь Na1–O7 (табл. 4). В паракелдышите позиция Na2 (рис. 6в) заселена практически полностью ($\text{Na}_{0.86}\square_{0.14}$). После реакции гидролиза значительная часть Na покидает структуру, уточненная заселенность позиции Na2 в келдышите составила ($\square_{0.52}\text{Na}_{0.48}$). Также КЧ Na2 уменьшается от 8 в паракелдышите до 6 в келдышите (рис. 6е).

Трансформация каркаса и роль водородных связей. При переходе от паракелдышита к келдышиту трансформируется цирконосиликатный каркас структуры (рис. 5). Поскольку геометрия каналов I и II близка, а выход Na из структуры наблюдается только из позиции Na2, было сделано

предположение о том, что реакция протонирования также закономерна, и атом H в структуре занимает строго определенную позицию. Для этого был проведен расчет локального баланса валентностей (табл. 6). Наиболее низкие суммы валентных усилий (в валентных единицах, в. ед.) были выявлены для атома O5: в паракелдышите эти значения составили 1.93 и 1.93 в. ед., в келдышите – 1.56 в. ед. На рис. 7 показан фрагмент кристаллической структуры паракелдышита и келдышита, на котором отчетливо видно образование водородной связи. Расстояние O5...O5 в паракелдышите составляет 3.260 Å, в келдышите 2.458 Å, что по классификации Джеффри [32] соответствует сильным водородным связям. Образование сильной водородной связи приводит к удлинению расстояния Zr1–O5, а также к шарнирным деформациям мостиковых связей Zr1–O2–Si2, ведущих к искажению всего цирконосиликатного каркаса.

Формула келдышита. Уточненные формулы исследованных образцов можно записать как $\text{Na}_{1.91}\square_{0.09}\text{ZrSi}_2\text{O}_{6.91}(\text{OH}_{0.09})$ для исходного паракелдышита № 9518 и $\text{Na}_{1.86}\square_{0.14}\text{ZrSi}_2\text{O}_{6.86}(\text{OH}_{0.14})$ для

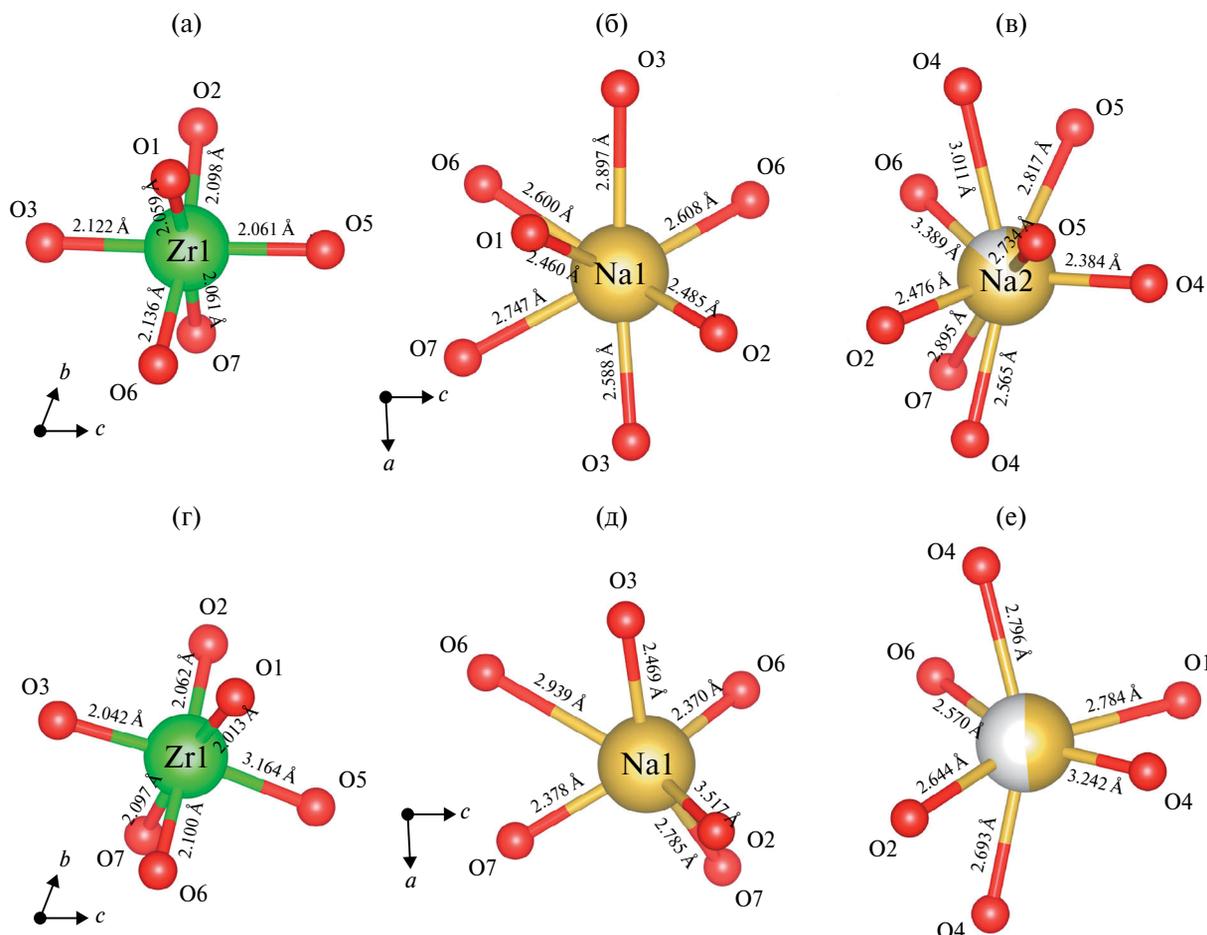


Рис. 6. Длины связей в координационных полиэдрах Zr, Na1 и Na2 (а–в) в структурах паракелдышита МВЦ № 465 и келдышита, полученного в ходе гидролиза образца № 9518 (г–е).

паракелдышита из корок под этикеткой “келдышит” образца МВЦ № 465. Уточнение кристаллической структуры голотипного образца келдышита показало, что этот образец в основном сложен частично протонированным паракелдышитом, но в нем есть участки с содержанием Na менее 1.5 атома на формулу, которые относим к келдышиту. Аналогичные по составу зерна были получены в лабораторном эксперименте – в результате реакции гидролиза образца № 9518, уточненная формула которого соответствует $\text{Na}_{1.48}\square_{0.52}\text{ZrSi}_2\text{O}_{6.48}(\text{OH}_{0.52})$. По структуре этот образец соответствует келдышиту. Состав исследованного келдышита близок к описанной изначально для этого минерала формуле $\text{Na}_3\text{HZr}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$. Применяя правило доминирующей валентности (с учетом вакансий), формулу келдышита в общем виде можно представить как $(\text{Na}\square)\text{ZrSi}_2\text{O}_6(\text{OH})$. Таким образом, как на природном материале, так и экспериментально доказано наличие трансформационной серии паракелдышит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7 \rightarrow$ келдышит $(\text{Na}\square)\text{ZrSi}_2\text{O}_6(\text{OH})$, образующейся по схеме замещения $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \square$.

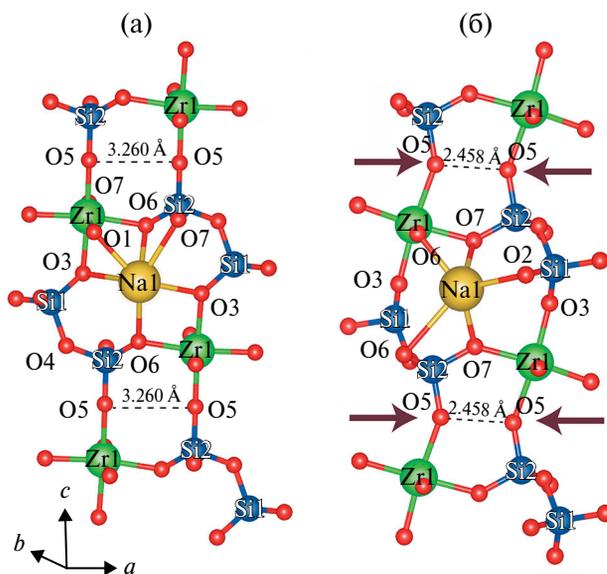


Рис. 7. Фрагменты кристаллических структур паракелдышита МВЦ № 465 (а) и келдышита, полученного в ходе гидролиза образца № 9518 (б). Стрелками показано образование водородной связи между атомами O5...O5.

ВЫВОДЫ

Проведенные эксперименты по гидролизу паракелдышита позволили подтвердить существование в природе трансформационной серии паракелдышит → келдышит, установить кристаллохимический механизм трансформации и уточнить формулу келдышита. Удаление небольшой части Na из паракелдышита приводит к образованию фазы, которую можно назвать “частично гидратированный/протонированный паракелдышит” и следует рассматривать в минералогической номенклатуре как ОН-содержащую Na-дефицитную разновидность минерального вида паракелдышита. Она по кристаллической структуре идентична безводородному паракелдышиту с идеальной формулой $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$. Эта разновидность паракелдышита находится в виде белых корок в голотипном образце келдышита и основная в нем. Однако фаза с идеализированной формулой $(\text{Na}\square)\text{ZrSi}_2\text{O}_6(\text{OH})$, которая определяется как келдышит, также присутствует в этом образце, что подтверждает его статус голотипа для минерального вида келдышита.

В лабораторных экспериментах по гидролизу удалось смоделировать природные процессы изменения паракелдышита. В слабокислой среде образуется модификация келдышита, сохраняющая структуру типа паракелдышита, а при увеличении концентрации кислоты и времени реакции гидролиза наблюдается вытеснение фазы со структурой келдышита (паракелдышита) фазой М34. В келдышите, в отличие от паракелдышита, в позиции Na2 доминирует вакансия, а в позиции O5 – ОН-группа. При образовании водородной связи между атомами O5...O5 шарнирные деформации приводят к существенному искажению всего цирконосиликатного каркаса, что подчеркивает различия между келдышитом и паракелдышитом. Подтвердить статус келдышита как самостоятельного минерального вида позволяет его новая идеализированная формула, уточненная в том числе по результатам экспериментов по гидролизу паракелдышита. Структурно подтвержденная формула для лабораторно модифицированного образца – $\text{Na}_{1,48}\square_{0,52}\text{ZrSi}_2\text{O}_{6,48}(\text{OH})_{0,52}$, и подобные составы есть в голотипном образце келдышита. Это позволило записать формулу конечного члена для минерального вида келдышита как $(\text{Na}\square)\text{ZrSi}_2\text{O}_6(\text{OH})$. Механизм образования келдышита путем изменения определяется схемой $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \square + (\text{OH})^-$. Во многих высоконатриевых минералах ультраагпаитовых пород в агпаитовых массивах Кольской щелочной провинции зафиксированы посткристаллизационные процессы декатионирования – выноса Na^+ , сопровождаемые вхождением H^+ в разных формах (протонированием, или гидратацией). В результате миграции натрия, вхождения водорода и формирования водородных связей изменяются, иногда существенно, структурные характеристики минералов. Одним из ярких примеров

таких преобразований является трансформация Zr–Si–O-каркаса структуры паракелдышита при замещении его келдышитом.

Работа выполнена в рамках государственного задания FMEZ-2025-0046.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимовский В.И. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 142. № 4. С. 916.
2. Хомяков А.П., Казакова М.Е., Воронков А.А. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. № 1. С. 166.
3. Хомяков А.П., Воронков А.А., Казакова М.Е. и др. // Тр. Минерал. музея АН СССР. 1975. Т. 24. С. 120.
4. Хомяков А.П. Геохимия. Минералогия: Междунар. геол. конгр. XXV сес.: Докл. сов. геологов. Москва, 1976. С. 233.
5. Хомяков А.П. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 3. С. 703.
6. Хомяков А.П. // Природа. 2011. № 12. С. 35.
7. Воронков А.А., Шумяцкая Н.Г., Пятенко Ю.А. // Журн. структур. химии. 1970. Т. 11. № 5. С. 932.
8. Сизова Р.Г. Воронков А.А., Хомяков А.П. // Структура и свойства кристаллов. Владимир: ВГПИ, 1974. № 2. С. 30.
9. Халилов А.Д., Хомяков А.П., Махмудов С.А. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 3. С. 573.
10. Хомяков А.П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 200 с.
11. Хомяков А.П. // Научные основы и практическое использование типоморфизма минералов. М.: Наука, 1980. С. 152.
12. Хомяков А.П., Юшкин Н.П. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256. № 5. С. 1229.
13. Хомяков А.П. // Развитие минералогии и геохимии и их связь с учением о полезных ископаемых. М.: Наука, 1983. С. 66.
14. Юшкин Н.П., Хомяков А.П., Евзикова Н.З. Принцип наследования в минералогенезисе. Сыктывкар: Коми научный центр, 1984. 32 с.
15. Khomyakov A.P. 30th Int. Geol. Congress. Beijing, 1996. V. 2/3. P. 450.
16. Челищев Н.Ф., Хомяков А.П., Беренштейн Б.Г. и др. // А.с. 1096794 (СССР). Способ очистки газов от двуокиси серы / ИМГРЭ–ВАМИ. Б.И. 1984. № 21.
17. Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н. // Кристаллография. 1988. Т. 33. С. 650.
18. Зубкова Н.В., Пеков И.В., Турчкова А.Г. и др. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 1. С. 68.
19. Zubkova N.V., Ksenofontov D.A., Chukanov N.V. et al. // Minerals. 2020. V. 10. № 3. P. 243. <https://doi.org/10.3390/min10030243>
20. Zubkova N.V., Nikolova R.P., Chukanov N.V. et al. // Minerals. 2019. V. 9. № 7. P. 420. <https://doi.org/10.3390/min9070420>

21. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К. // Успехи химии. 2004. Т. 73. Вып. 3. С. 227. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n03ABEH000825>
22. Chukanov N.V., Pekov I.V. // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57. P. 105. <https://doi.org/10.2138/rmg.2005.57.4>
23. Pekov I.V., Chukanov N.V. // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57. P. 145. <https://doi.org/10.2138/rmg.2005.57.5>
24. Пеков И.В., Зубкова Н.В., Пуцаровский Д.Ю. и др. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 6. С. 1100.
25. Nikolova R.P., Fujiwara K., Nakayama N., Kostov-Kyutin V. // Solid State Sci. 2009. V. 11. № 2. P. 382. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.07.003>
26. Kabanova N.A., Panikorovskii T.L., Shiloskikh V.V. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 11. P. 1016. <https://doi.org/10.3390/cryst10111016>
27. Agilent Technologies CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffr. Ltd, Yarnton, Oxfordsh. 2014.
28. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
29. Brese N.E., O'Keeffe M. // Acta Cryst. B. 1991. V. 47. P. 192. <https://doi.org/10.1107/S0108768190011041>
30. Dolivo-Dobrovolsky D.D. MINAL. <http://www.dimadd.ru>. Accessed 15 May 2016.
31. McCusker L.B., Liebau F., Engelhardt G. // Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 58. P. 3.
32. Jeffrey G.A. An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford: Oxford University Press, 1997.

TRANSFORMATION SERIES PARAKELDYSHITE-KELDYSHITE: MECHANISM OF TRANSFORMATION, CHEMICAL FORMULA REVISION AND CRYSTAL STRUCTURE OF KELDYSHITE

T. L. Panikorovskii^{a,*}, G. O. Samburov^a, A. P. Nikolaev^b, A. V. Bazai^a,
O. F. Goychuk^a, I. V. Pekov^c, S. V. Krivovichev^{a,d}

^a*Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

^b*Apatite Museum and Exhibition Centre, Kirovsk, Russia*

^c*Moscow State University, Moscow, Russia*

^d*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*

*E-mail: t.panikorovskii@ksc.ru

Abstract. A holotype sample of keldyshite has been studied and found to consist of aggregates of partially protonated, Na-deficient parakeldyshite (which is predominant) and keldyshite itself. A series of laboratory experiments on the hydrolysis of parakeldyshite was conducted, leading to the clarification of the crystal structure of keldyshite formed during this process. An idealized refined formula for keldyshite, $(\text{Na}_{\square})\text{ZrSi}_2\text{O}_6(\text{OH})$, has been obtained. As a result of the protonation of the oxygen atom at position O5 and the formation of strong hydrogen bonds (with an O5...O5 distance of 2.458 Å in keldyshite), a series of hinge transformations occurs, causing significant distortion of the Zr–Si–O framework within the crystal structure. The existence of the transformation series from parakeldyshite to keldyshite in nature has been confirmed. The mechanism for keldyshite formation can be described by the reaction scheme: $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \square + (\text{OH})^-$. It is likely that the substitution reaction of parakeldyshite by keldyshite occurs via a transition from single crystal to single crystal.