

Вхождение воды в структуру нефелина из пород Хибинского щелочного массива

Гойчук О.Ф.¹, Лепеха С.В.², Коноплева Н.Г.^{1, 3}, Цветов Н.С.¹, Савченко Е.Э.^{1, 3},
Паниковровский Т.Л.¹, Лялина Л.М.³

¹ Центр наноматериаловедения КНЦ РАН, Апатиты, o.goychuk@ksc.ru; n.tsvetov@ksc.ru;
t.panikorovskii@ksc.ru

² Институту геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург,
lepekha@igg.uran.ru

³ Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, n.konopleva@ksc.ru; ye.savchenko@ksc.ru;
l.lyalina@ksc.ru

Аннотация. Изучение нефелина из фойайитов центральной части Хибинского щелочного массива точечным методом ИК-спектроскопии позволило выявить наличие воды в его структуре и оценить ее содержание в 1.13 мас. % в соответствии с методикой статистического количественного определения воды в номинально безводных минералах. Результаты изучения нефелина методами ТГА и ДСК подтвердили наличие воды в количестве 0.70 мас. %. В структуре нефелина вода может занимать вакантные позиции калия.

Ключевые слова: нефелин, состав нефелина, структура нефелина, Хибинский щелочной массив.

Incorporation of water into nepheline from rocks of the Khibiny alkaline massif

Goychuk O.F.¹, Lepekha S.V.², Konopleva N.G.^{1, 3}, Tsvetov N.S.¹, Savchenko Ye.E.^{1, 3},
Panikorovskii T.L.¹, Lyalina L.M.³

¹ Nanomaterials Research Centre KSC RAS, Apatity, o.goychuk@ksc.ru; n.tsvetov@ksc.ru;
t.panikorovskii@ksc.ru

² Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, lepekha@igg.uran.ru

³ Geological Institute KSC RAS, Apatity, n.konopleva@ksc.ru; ye.savchenko@ksc.ru; l.lyalina@ksc.ru

Abstract. The study of nepheline from foyaites of the central part of the Khibiny alkaline massif by point IR-spectroscopy allowed us to reveal the presence of water in its composition and estimate its content at 1.13 wt. % according to the method of statistical quantitative determination of water in nominally anhydrous minerals. The results of the study of nepheline by TGA and DSC methods confirmed the presence of water in the amount of 0.70 wt. %. In the structure of nepheline water can occupy vacant positions of potassium.

Keywords: nepheline, nepheline composition, nepheline structure, Khibiny alkaline massif.

Введение

Нефелин $\text{Na}_3\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16})$ является номинально безводным минералом, однако в работах (Beran, 1974; Beran et al., 1989) установлено, что в структуре нефелина, предположительно, в позиции калия, присутствует вода в виде молекул H_2O (Beran et al., 1989). Абсолютная концентрация воды по данным авторов колеблется от 0.05 до 0.5 мас.% и контролируется количеством вакансий в структуре нефелина (Beran et al., 1989; Balassone et al., 1995). Кроме того, исследования природного и выращенного в контролируемых экспериментальных условиях нефелина также подтвердили наличие небольшого количества воды в его структуре (Симакин и др., 2008).

Ранее нами (Гойчук и др., 2022) на основании закономерного изменения суммы компонентов в составе нефелина из пород Хибинского массива было сделано предположение о наличии в его составе компонентов, которые не определяются на микроанализаторе. Одним из таких компонентов может быть вода. В данной работе изложены результаты изучения нефелина точечным методом ИК-спектроскопии, а также методами ТГА и ДСК на предмет установления воды в его структуре.

Материалы и методы

Для исследования был использован образец (КН-221) из фоййитов центральной части Хибинского массива, из которого было отобрано 12 зерен нефелина для изучения нефелина точечным методом ИК-спектроскопии, а также 100 мг чистого нефелина для проведения исследования методами ДСК и ТГА. Образец представляет собой фоййит, сложенный, микроклин-(пертитом), нефелином, альбитом, катофоритом (рис. 1 а, б). Среди акцессорных минералов присутствует фторапатит, титанит, аннит, ильменит и натролит. Нефелин образует идиоморфные зерна до 5 мм в поперечнике, а также зерна неправильной формы среди агрегатов, сложенных катофоритом. В качестве включений нефелин содержит мелкие зерна микроклина, альбита, натролита, эгирина, фторапатита и ильменита (рис. 1 в).

Химический состав нефелина был изучен на волнодисперсионном электроннозондовом микроанализаторе Cameca MS-46 (ГИ КНЦ РАН; напряжение и сила тока 20 кВ и 20-30 нА, диаметр зонда 20 мкм).

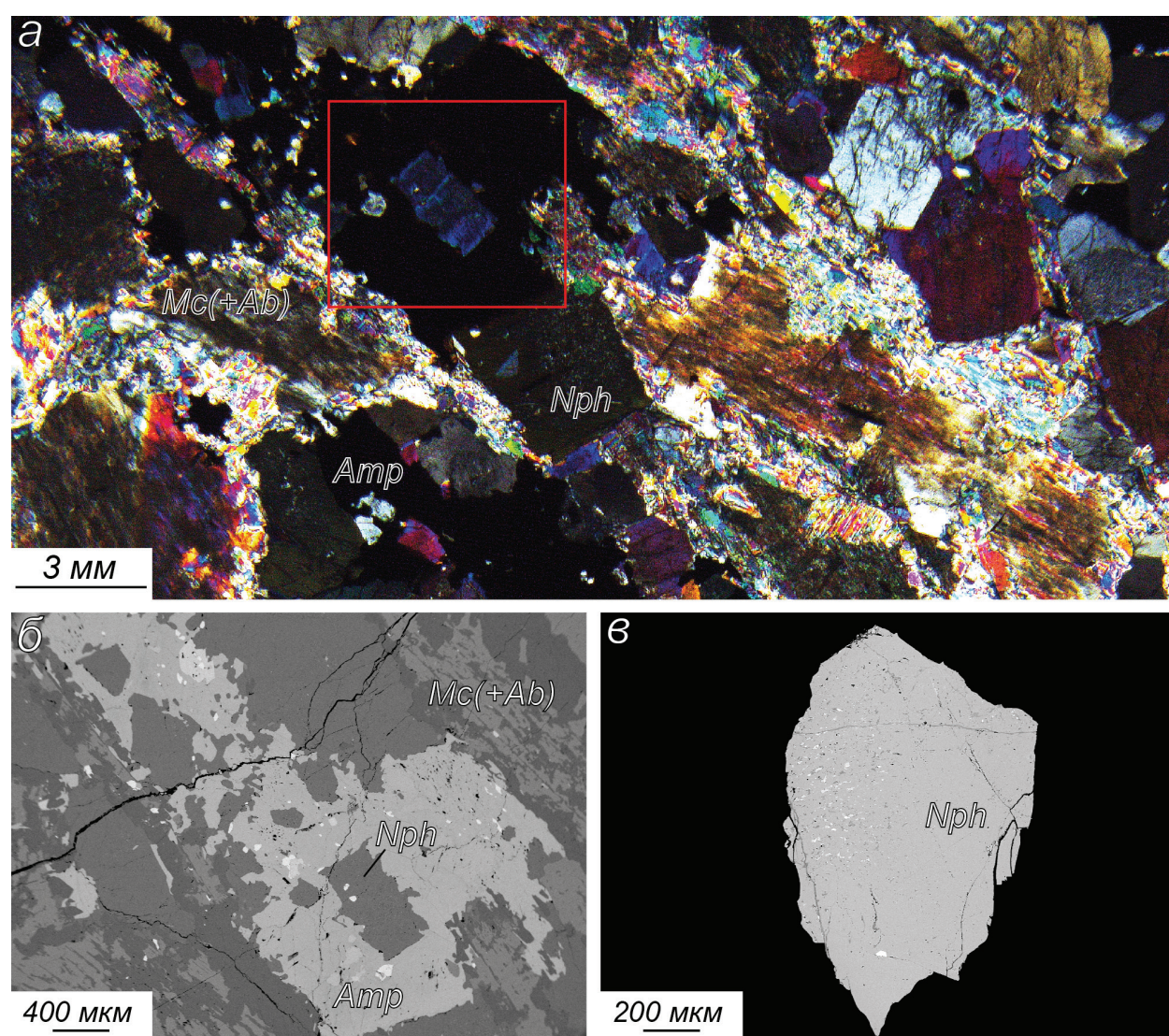


Рис. 1. а – фото комбинированного шлифа в проходящем свете; б, в – изображения в обратно-рассеянных электронах: а, б – фоййит (образец КН-221); в – нефелин из образца КН-221. Ab – альбит, Amp – амфибол (катофорит), Mc – микроклин, Nph – нефелин.

Fig. 1. a – photo of the combined thin sections in transmitted light; b, c – images in the back-scattered electrons: a, b – foyaite (sample KN-221); c – nepheline from sample KN-221. Ab – albite, Amp – amphibole (katophorite), Mc – microcline, Nph – nepheline.

Инфракрасные спектры поглощения записаны на ИК Фурье микроскопе Multiscope, совмещенном со спектрометром Spectrume One фирмы Perkin Elmer. Регистрация ИК спектров проводилась в неполяризованном ИК-излучении с локальным разрешением 50 мкм в диапазоне валентных колебаний ОН-связи 2500–4000 см⁻¹. Содержание воды в нефелине определено в соответствии с методикой статистического количественного определения воды в номинально безводных минералах (Kovacs et al., 2008).

Кривые термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГА и ДСК) нефелина были получены с помощью термоанализатора NETZSCH STA 409 PC, в динамической атмосфере аргона (скорость нагрева: 10 °С/мин, стандарт – оксид алюминия, масса образца 100.0 мг, температурный диапазон от 20 до 1100 °С).

Результаты

Исходя из данных по химическому составу нефелина (табл. 1) его эмпирическая формула (O = 16) может быть записана как $\text{Na}_{2.87}\text{K}_{0.69}\text{Al}_{3.64}\text{Fe}^{3+}_{0.07}\text{Si}_{4.32}\text{O}_{16}$.

Таблица 1. Химический состав нефелина из образца КН-221
Table 1. Chemical composition of the nepheline from sample KN-221

Химический состав (мас.%)		Коэффициент в формуле (O = 16)	
Na ₂ O	15.29	Na	2.87
K ₂ O	5.56	K	0.69
Al ₂ O ₃	31.86	Al	3.64
Fe ₂ O ₃	1.02	Fe ³⁺	0.07
SiO ₂	44.60	Si	4.32
Сумма	98.32		11.60

В инфракрасных спектрах нефелина присутствуют полосы поглощения в области 3400–3600 см⁻¹, которые соответствуют колебаниям Н–О–Н связей в молекуле воды. Наблюдается неоднородность поглощения по общей интенсивности в спектрах разных точек (рис. 2), что встречается в природных кристаллах нефелина (Balassone and Beran, 1995; Симакин и др., 2008). При этом соотношение интенсивностей отдельных линий сохраняется.

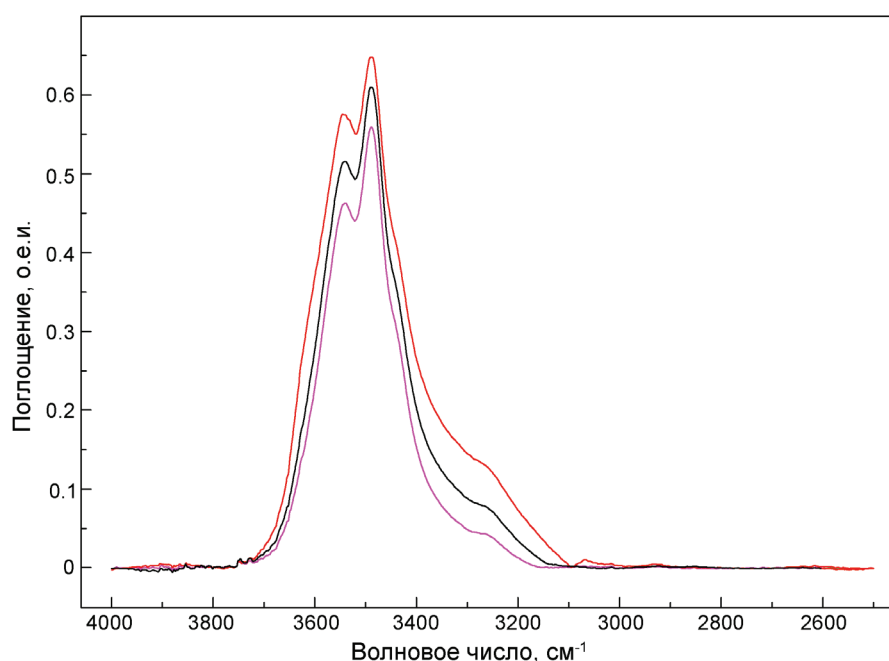


Рис. 2. Серия ИК спектров поглощения в «водной» области для трех разных точек одной пластинки (образец КН-221).

Fig. 2. A series of infrared absorption spectra in the «aqueous» region for three different points of the same slide (sample KN-221).

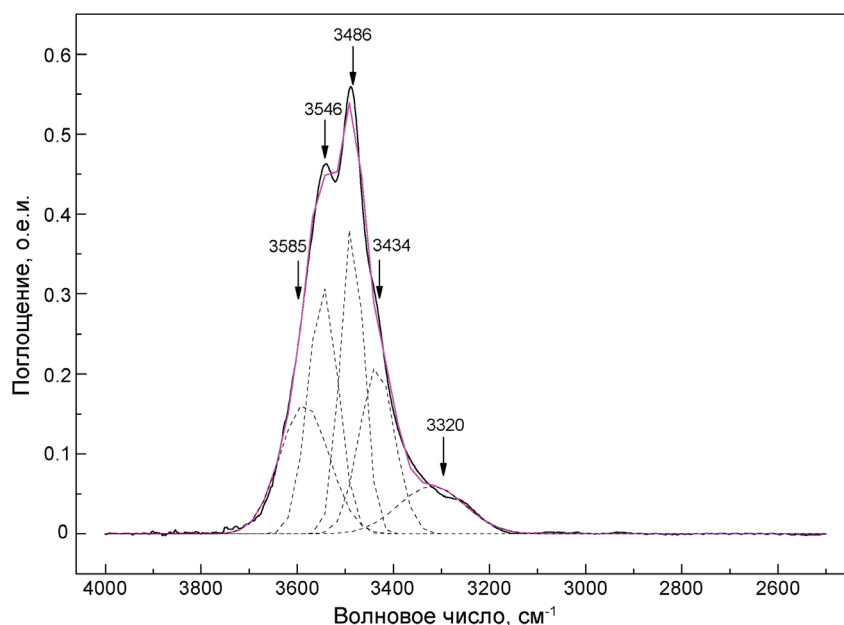


Рис. 3. Экспериментальный инфракрасный спектр поглощения воды в нефелине (черная линия) с моделируемым из Гауссовых компонентов (розовая линия).

Fig. 3. Experimental infrared absorption spectrum of water in nepheline (black line) with that simulated from Gaussian components (pink line).

На рисунке 3 данные спектры разложены на Гауссовы компоненты. В отличие от предыдущих исследований с поляризованным ИК излучением (Beran and Rossman, 1989; Balassone and Beran, 1995; Симакин и др., 2008) в спектре нашего образца проявляется дополнительная полоса 3320 см⁻¹ с низкой интенсивностью, соответствующая колебаниями О–Н связи в гидроксильной группе.

Оценку содержания воды в нефелине из образца КН-221 провели с помощью уравнения:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 1.8 / \rho * A_{\text{int}} / \varepsilon * t$$

где $C_{\text{H}_2\text{O}}$ (мас. %) – концентрация воды в нефелине, $\rho = 2.59$ г/см³ – плотность нефелина (плотность принята как среднее значение для минерала из литературных данных), A_{int} (см⁻¹) – общее среднее интегральное поглощение, ε (л/моль*см²) – коэффициент интегрального поглощения ($\varepsilon = 4500$ л/моль*см² (Симакин и др., 2008)), t (см) – толщина пластинок. Рассчитанное содержание воды в нефелине из образца КН-221 составило 1.13 мас. %.

При нагреве образца (рис. 4) наблюдался эндотермический пик при 136 °С, который соответствует выходу молекулярной воды из структуры нефелина и общей потере массы 0.54 мас. %.

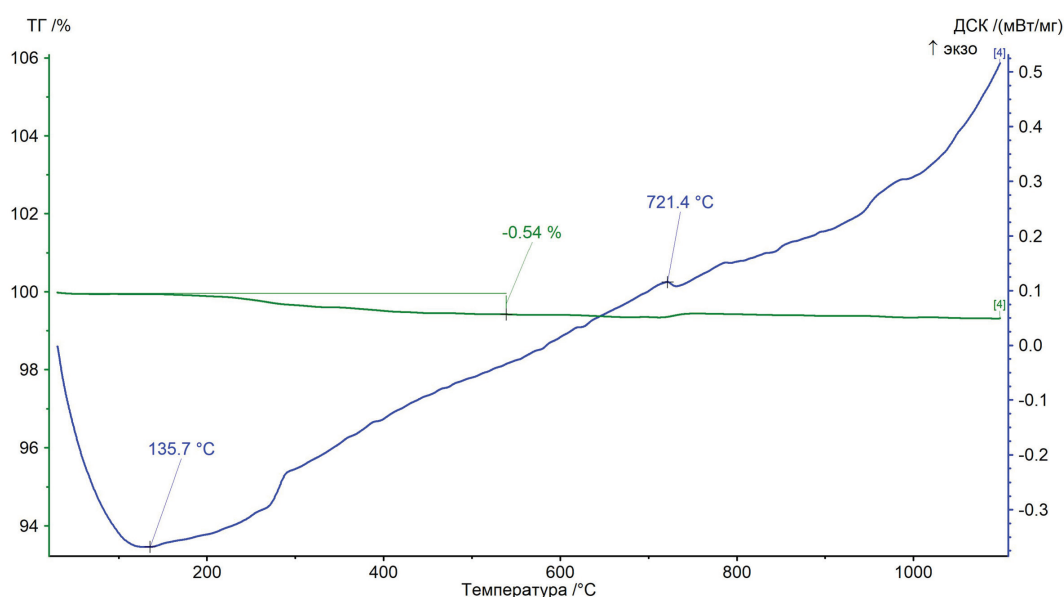


Рис. 4. Кривые ТГ нефелина показаны зеленым, кривые ДСК – синим.

Fig. 4. TG curves of nepheline are shown in green, DSC curves in blue.

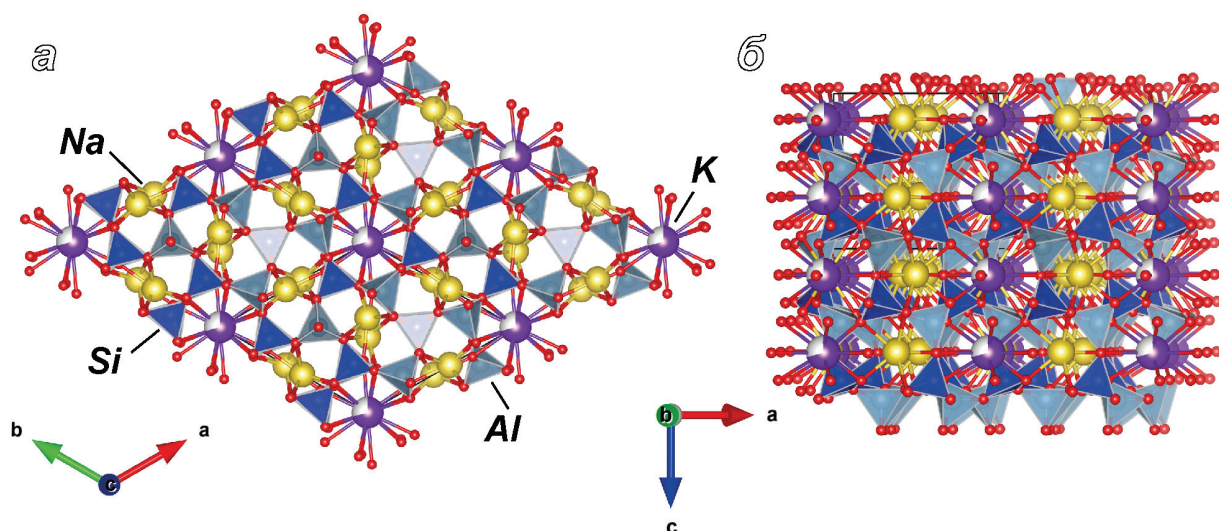


Рис. 5. Проекция кристаллической структуры нефелина вдоль [001] (а) и общая проекция (б).

Fig. 5. Projection of the crystal structure of nepheline along [001] (a) and general projection (b).

При дальнейшем нагреве наблюдался эндотермический пик при температуре 721 °С, что может соответствовать выходу из структуры ОН-групп с потерей массы 0.16 мас. %. Оцененное по потере массы содержание воды составляет в сумме 0.70 мас. %.

Структура нефелина представляет собой каркас из искаженных 6-членных колец SiO_4 и AlO_4 тетраэдров, где присутствуют два вида пустот, заполненных катионами К и Na (рис. 5). По оценкам остаточных пиков электронной плотности вода в нефелине может занимать позиции калия в структуре (при наличии вакансий).

Обсуждение результатов

В ходе исследования установлено, что в структуру нефелина входит вода, содержание которой составляет по разным оценкам от 0.70 до 1.13 мас. %. Вода в нефелине представлена, главным образом, в виде молекул H_2O (77 отн. %), которые входят в структурную позицию калия (в случае вакансии). Помимо молекулярной воды отмечается присутствие ОН-групп (23 отн. %), структурная позиция которых требует дальнейшего изучения. Нефелин с наиболее низкими содержаниями калия характерен для фойяитов внутренней и, особенно, внешней части Хибинского массива (Яковенчук и др., 2010). Логично предположить, что именно в нефелине из этих пород следует ожидать наибольшие содержания воды. При этом именно для нефелина из фойяитов краевой и центральной частей массива наряду с недостатком калия характерна наибольшая сумма компонентов в микрозондовых анализах (Гойчук и др., 2022) – это говорит о том, что определяющим фактором нахождения воды в структуре нефелина является не недостаток суммы компонентов, а наличие вакансий в позиции калия. В то же время, дефицит суммы допускает, помимо воды, наличие и других, не определяемых микрозондом, компонентов в составе нефелина.

Благодарности

Искренне благодарим рецензента статьи за конструктивные замечания.

Работа выполнена в рамках тем НИР FMEZ-2022-0019 и АААА-А19-119100290149-1. ИК спектры поглощения записаны и обработаны в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» в рамках темы № 123011800012-9 государственного задания ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 075-15-2021-680.

Литература

1. Гойчук О.Ф., Коноплёва Н.Г., Паниковровский Т.Л. Нефелин – типоморфный минерал пород Хибинского щелочного массива: обзор литературных данных и перспективы изучения // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2022. № 19. С. 47–52. DOI 10.31241/FNS.2022.19.009.
2. Симакин А.Г., Салова Т.П., Завельский В.О. Вхождение воды в структуру нефелина по данным ЯМР и ИК-спектроскопии // Геохимия. 2008. №. 6. С. 674–678.
3. Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Коноплёва Н.Г., Михайлова Ю.А., Пахомовский Я.А. Нефелин Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров) // ЗРМО. 2010. № 2. С. 80–91.
4. Balassone G., Beran A., Lueger-Ring K. Variable water content of nepheline from Somma-Vesuvio, Italy // Mineralogy and Petrology. 1995. T. 52. C. 75–83.
5. Beran A. UR-spektroskopischer Nachweis von H₂O in Nephelin. Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. 1974. V. 21. P. 299–304.
6. Beran A., Rossman G. R. The Water-Content of Nepheline // Mineralogy and Petrology. 1989. V. 40. No. 3. C. 235–240.
7. Kovács I., J. Hermann, H.St.C.O'Neill, J.F. Gerald, M. Sambridge and G. Horvath Quantitative absorbance spectroscopy with unpolarized light: Part II. Experimental evaluation and development of a protocol for quantitative analysis of mineral IR spectra // American Mineralogist. 2008. V. 93. No. 5–6. C. 765–778.