

УДК 549.6

Нетипичные компоненты в составе нефелина из пород Хибинского массива по данным ИК спектроскопии

О. Ф. Гойчук*, Н. Г. Коноплева, С. В. Лепеха, Е. Э. Савченко, Т. Л. Паниковровский

*Центр наноматериаловедения КНЦ РАН, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия;

e-mail: o.goychuk@ksc.ru, ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-8756-4084>

Информация о статье Реферат

Поступила
в редакцию
01.02.2024;

получена
после доработки
29.02.2024;

принята
к публикации
07.03.2024

Ключевые слова:

нефелин,
состав нефелина,
вода в нефелине,
структурная вода,
структура нефелина,
ацетилен в нефелине,
Хибинский щелочной
массив,
Арктическая зона
России

Для цитирования

Нефелин является одним из главных породообразующих минералов пород Хибинского щелочного массива. Состав нефелина изменяется в зависимости от температуры кристаллизации, что делает его индикатором условий образования пород. Кроме того, нефелин является одним из главных концентраторов углеводородных газов. Изучение нефелина из разных пород Хибинского щелочного массива локальным методом ИК спектроскопии с преобразованием Фурье (микро-FTIR) позволило выявить в его структуре наличие воды и ацетилена. Содержание воды, оцененное в соответствии с методикой статистического количественного определения воды в номинально безводных минералах, изменяется в диапазоне от 0 до 0,78 мас.%. Наибольшие содержания воды отмечены в высокотемпературном нефелине ранних образований (фойяитов центральной и внешней частей массива), а наименьшие – в относительно низкотемпературном нефелине более поздних пород Главного кольцевого разлома (уртитов, апатит-нефелиновых пород и пойкилитовых (кальсилит)-нефелиновых сиенитов – рисчорритов). Вода входит в структуру нефелина в виде молекул H₂O, которые занимают вакансии в позиции калия. Содержание воды в нефелине контролируется количеством вакансий в его структуре. Наличие ацетилена определено на качественном уровне. Для оценки его количественного содержания требуются дополнительные исследования.

Гойчук О. Ф. и др. Нетипичные компоненты в составе нефелина из пород Хибинского массива по данным ИК спектроскопии. Вестник МГТУ. 2024. Т. 27, № 1. С. 24–38. DOI: <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2024-27-1-24-38>.

Atypical components in the composition of nepheline from rocks of the Khibiny massif according to IR spectroscopy data

Olga F. Goychuk*, Natalia G. Konopleva, Svetlana V. Lepelka,
Yevgeny E. Savchenko, Taras L. Panikorovskii

*Nanomaterials Research Centre KSC RAS, Apatity, Murmansk Region k, Russia;

e-mail: o.goychuk@ksc.ru, ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-8756-4084>

Article info

Received
01.02.2024;

received
in revised form
29.02.2024;

accepted
07.03.2024

Key words:

nepheline,
nepheline composition,
water in nepheline,
acetylene in nepheline,
structural water,
nepheline structure,
Khibiny alkaline massif,
Arctic zone of Russia

Abstract

Nepheline is one of the main rock-forming minerals of the rocks of the Khibiny alkaline massif. Nepheline composition changes depending on the crystallization temperature, which makes it an indicator of rock formation conditions. In addition, nepheline is one of the main concentrators of hydrocarbon gases. The study of nepheline from different rocks of the Khibiny massif by local IR spectroscopy with Fourier transformation (micro-FTIR) has revealed the presence of water and acetylene in its structure. The water content estimated according to the method of statistical quantitative determination of water in nominally anhydrous minerals varies in the range from 0 to 0.78 wt.%. The highest water content has been observed in high-temperature nepheline of early formations (foyaite of the central and outer parts of the massif), and the lowest – in relatively low-temperature nepheline of later rocks of the Main Ring Fault (urtite, apatite-nepheline rock and poikilitic (kalsilite)-nepheline syenite – rischorrite). The study reveals that water enters the structure of nepheline in the form of H₂O molecules that occupy vacancies in the potassium sites. The water content in nepheline is controlled by the number of vacancies in its structure. The presence of acetylene has been determined on a qualitative level. Additional studies are required to assess its quantitative content.

For citation

Goychuk, O. F. et al. 2024. Atypical components in the composition of nepheline from rocks of the Khibiny massif according to IR spectroscopy data. *Vestnik of MSTU*, 27(1), pp. 24–38. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2024-27-1-24-38>.

Введение

Множество минералов содержат в своем составе водные компоненты. Они могут входить в структуру минералов в виде нейтральных молекул H_2O , ионов OH^- , реже H^+ и гидроксония H_3O^+ . Вода также может адсорбироваться на поверхности минералов или содержаться во флюидных включениях. Как правило, наличие воды или водных компонентов в структуре минерала отражено в его формуле. Но существует довольно большое количество номинально безводных минералов (NAMs), которые все-таки содержат водные компоненты в своем составе несмотря на отсутствие таковых в формуле. Ионы OH^- и, реже, молекулы H_2O обнаруживаются во многих безводных минералах в концентрациях от миллионных до десятых долей мас.%. Среди номинально безводных минералов земной коры преобладающая часть водных компонентов находится в полевых шпатах – плагиоклазы содержат в своем составе по большей части OH^- -группы, тогда как калиевые полевые шпаты содержат преимущественно молекулы H_2O (Rossman, 1988; Rossman, 1990). Отмечается наличие воды в пироксенах, гранатах, оливине (Bell et al., 1992; Skogby, 1999; Ingrin et al., 2000; Kovács et al., 2008) и цирконе (Nasdala et al., 2001; Jing et al., 2023). Синтетический кварц также содержит воду, которая гидролизует кремний-кислородные связи (Griggs et al., 1965).

При изучении номинально безводных минералов необходимо отличать воду, входящую в структуру минералов, от воды флюидных включений и продуктов изменения минералов. Инфракрасная (ИК) спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR) является наиболее чувствительным методом обнаружения следов водорода, связанного с кислородом, в структуре различных номинально безводных минералов (Rossman, 1988; Rossman, 1996; Beran, 1999; Skogby, 1999; Ingrin et al., 2000; Beran et al., 2003).

Объектом нашего исследования стал нефелин $Na_3K(Al_4Si_4O_{16})$ – номинально безводный минерал. Он распространен в щелочных магматических породах и связанных с ними пегматитах, а также в их метасоматических и метаморфических эквивалентах (Igneous rocks..., 2002). Нефелин часто содержит избыточное количество кремния в своем составе, вследствие чего описывается в системе Nph (нефелин) – Ks (кальсилит) – SiO_2 (Hamilton, 1961). Идеальный состав нефелина соответствует соотношению нефелинового и кальсилитового компонентов как $Nph_{75}Ks_{25}$ (Tilley, 1954; Hamada et al., 2019). Нефелин относится к группе минералов, химический состав которых может меняться в зависимости от условий формирования пород. Содержание SiO_2 в нефелине контролируется условиями его кристаллизации (Wilkinson et al., 1994; Костылева-Лабунцова и др., 1978; Яковенчук и др., 2010).

Многие исследователи отмечали наличие воды в структуре нефелина. В работах (Beran, 1974; Beran et al., 1989; Balassone et al., 1995) было установлено, что в структуре нефелина, предположительно в позиции калия, присутствует вода в виде молекул H_2O . Концентрация воды по данным авторов составляет от 0,05 до 0,5 мас.% и контролируется количеством вакансий в структуре нефелина.

В работах (Самсонова, 1973; Костылева-Лабунцова и др., 1978 и др.) также определено наличие воды в составе нефелина. Но в этих публикациях приведены результаты анализов монофракций нефелина методом "мокрой химии", что не исключает связи воды с натролитом, часто развивающимся по нефелину, или с газовой жидкими включениями в нефелине. Более поздние исследования локальными методами ИК спектроскопии (микро-FTIR) природного и выращенного в контролируемых экспериментальных условиях нефелина подтвердили наличие воды в его структуре (Симакин и др., 2008). Однако при структурных уточнениях наличие воды не было обнаружено (Hanh et al., 1954; Sahama, 1962; Dollase, 1970; Foreman et al., 1970; Simmons et al., 1972; Dollase et al., 1978; Tait et al., 2003). Исследования нефелина на предмет структурного положения воды ведутся и по сей день (Mikhailova et al., 2022).

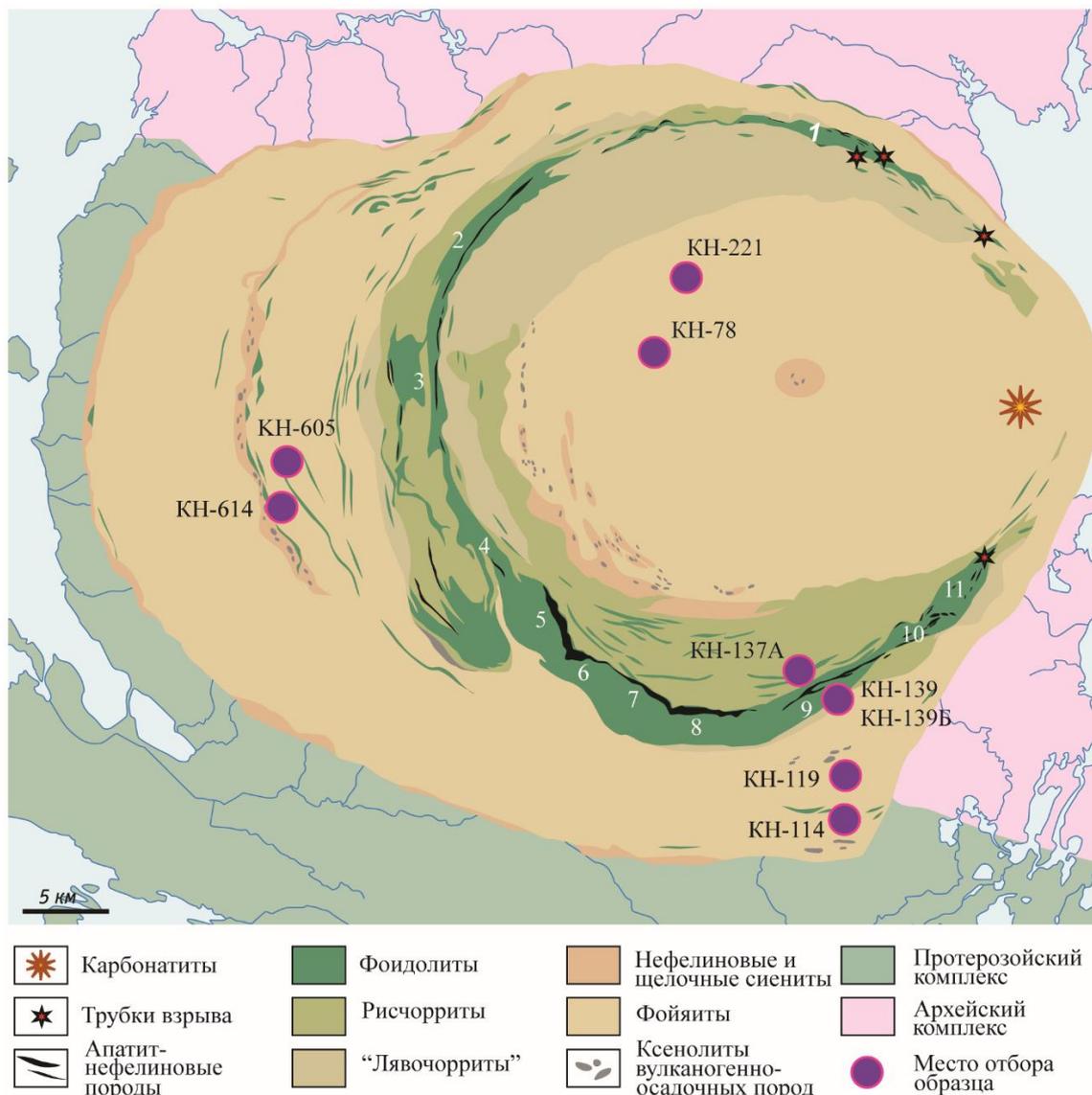
Эффект вхождения воды в нефелин необходимо учитывать в балансовых петрологических вычислениях кристаллизации щелочных расплавов. Он может иметь существенное влияние на термодинамические свойства нефелиновых твердых растворов с кальсилитом. Изучение вхождения воды в формально безводный нефелин, прежде всего, позволяет использовать этот минерал как сенсор летучести воды в различных магматических процессах. Определенный интерес может вызвать и информация об ионообменных свойствах синтезированного гидратированного нефелина $Na_3Al_3Si_3O_{12} \cdot 2H_2O$, который является хорошим ионообменником для катионов Ag^+ и Tl^+ (Barrer et al., 1952) и проявляет частичный ситовый эффект по отношению к катионам Cs^+ (Hansen et al., 1983).

В нашей работе представлены результаты изучения 9 образцов нефелина, отобранных из разных пород Хибинского массива, методом локальной ИК спектроскопии с преобразованием Фурье (микро-FTIR).

Геология и петрография

Хибинский щелочной массив расположен в Арктической зоне России в западной части Кольского полуострова на контакте архейских гранито-гнейсов Кольско-Норвежского блока и протерозойских вулканогенно-осадочных пород зеленокаменного пояса Имандра-Варзуга. В плане массив имеет форму овала размером 45×35 км, в вертикальном разрезе представляет собой сужающееся книзу конусовидное тело (Шаблинский, 1963). Это самый крупный в мире щелочной комплекс площадью около 1 327 км². Время образования главных типов пород Хибинского массива по данным Pb–Pb, Rb–Sr и Sm–Nd датирования составляет 380–360 млн лет (Баянова и др., 2002; Арзамасцев и др., 2007).

Массив характеризуется концентрически-зональным строением и кольцевым в плане расположением породных комплексов (рис. 1). Большая часть массива (70 об.%) сложена лейкократовыми нефелиновыми сиенитами – фойяитами. Расширяющееся вблизи поверхности тело фойяитов разделено на две части конически-кольцевым разломом, заполненным фойдолитами (в основном, ийолит-уртитам и, в меньшей степени, мельтейгитами). Граничащие с фойдолитами фойяиты преобразованы процессами кальсилит-ортоклазового пойкилобластеза в высококальциевые пойкилитовые нефелиновые сиениты (рисчорриты) и переходные к ним по составу неравнозернистые нефелиновые сиениты – лявочорриты. Эти породы носят название комплекса Главного кольца и занимают около 27 % площади массива. Доля фойдолитов, рисчорритов и лявочорритов приблизительно равна (8, 9 и 10 % соответственно). Апатит-нефелиновые и титанит-апатит-нефелиновые породы формируют линзово-штоковерковые залежи в апикальных частях фойдолитовой толщи и связаны с ней постепенными переходами. Мелкозернистые щелочные и нефелиновые сиениты (3 % от площади массива) сосредоточены в пределах трех (полу)кольцевых зон: по краю массива в зоне приконтактового разлома, по периферии Главного кольцевого разлома и в пределах Малого полукольца. Последнее располагается западнее Главного кольца и сложено мелкозернистыми щелочными и нефелиновыми сиенитами с ксенолитами вулканогенно-осадочных пород ловозерской свиты, а также телами ийолит-уртитов и малиньитов (Иванюк и др., 2009).



Апатит-нефелиновые месторождения и рудопроявления: 1 – Валепахк; 2 – Партомчорр; 3 – Куэльпорр; 4 – Снежный Цирк; 5 – Кукисвумчорр; 6 – Юкспорр; 7 – Апатитовый Цирк; 8 – Плато Расвумчорр; 9 – Коашва; 10 – Ньоркпахк; 11 – Олений Ручей

Рис. 1. Геологическая карта Хибинского щелочного массива с отмеченными местами отбора проб для исследования (Иванюк и др., 2009).

Fig. 1. Geological map of the Khibiny alkaline massif with marked sampling locations for the study (Ivanjuk et al., 2009)

Краткая петрографическая характеристика наиболее распространенных пород приведена на основе классификации QAPF, рекомендованной Международным союзом геологических наук (IUGS) (*Igneous rocks...*, 2002). Эта классификация учитывает соотношение K–Na полевых шпатов (*A*), фельдшпатоидов (*F*) и темноцветных минералов (*M'*). Согласно этой классификации породы Хибинского массива представлены нефелиновыми сиенитами (фойяитами, малиньитами), фойдолитами (уртиты, ийолиты и мельтейгиты) и щелочными сиенитами (рис. 2).

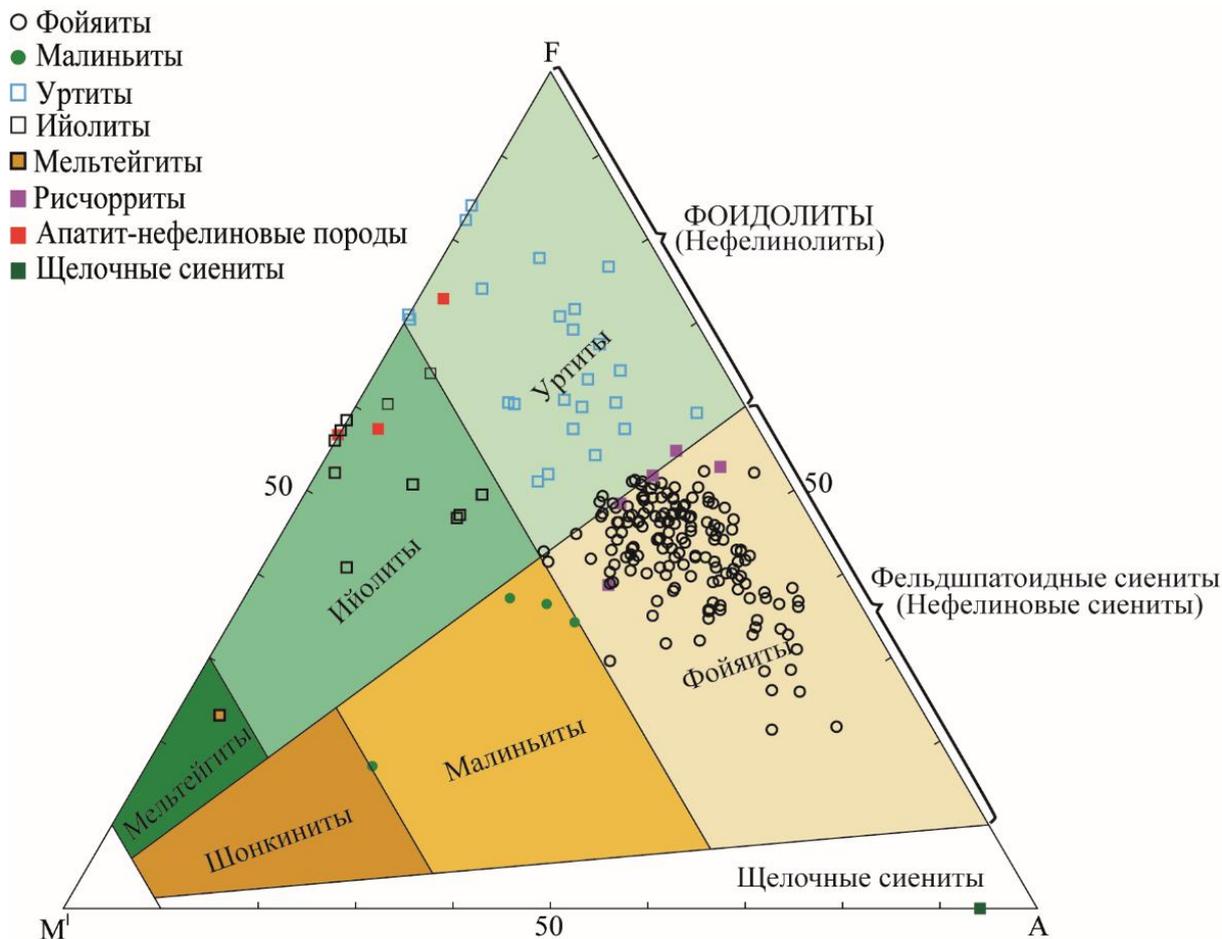


Рис. 2. Модальный состав пород Хибинского щелочного массива: *A* – K–Na-полевые шпаты; *F* – фельдшпатоиды (нефелин, кальсилит, натролит, содалит, канкринит, анальцим); *M'* – темноцветные минералы

Fig. 2. Modal composition of rocks of the Khibiny alkaline massif: *A* – K–Na-feldspars; *F* – feldspathoids (nepheline, kalsilite, natrolite, sodalite, cancrinite); *M'* – dark-colored minerals

Среди нефелиновых сиенитов наибольшее распространение имеют фойяиты. Они представляют собой лейкократовые породы средне-крупнозернистой, гипидиоморфнозернистой структуры и массивной, либо трахитоидной текстуры. Эти породы, в основном, сложены таблитчатыми до изометричными кристаллами микроклин-(пертита)/ортоклаз-(пертита) (до 3 см в поперечнике) и идиоморфными кристаллами нефелина (до 3 см в поперечнике) (рис. 3, *a*). Нефелин часто содержит включения эгирина, калиевого полевого шпата и альбита. В измененных фойяитах нефелин резорбируется микроклин-(пертитом)/ортоклаз-(пертитом) или образует симплектитоподобные агрегаты с эгирином, эгирин-авгитом, амфиболами, а также нередко замещается натролитом, реже содалитом. Интерстиции заполнены темноцветными минералами (эгирин, эгирин-авгит, арфведсонит-магнезиоарфведсонит, рихтерит-феррорихтерит, катофорит-магнезиокатофорит).

Малиньиты – меланократовые породы мелко- и среднезернистой структуры и массивной либо гнейсовидной текстуры. Гнейсовидная текстура обусловлена ориентированным положением отдельных кристаллов или скоплений темноцветных минералов. Менее типична для малиньитов трахитоидная текстура, выраженная планарным распределением полевых шпатов. Главными породообразующими минералами являются нефелин, ортоклаз-(пертит), эгирин, эгирин-авгит, энigmatит и железистые Na–Ca- и щелочные

амфиболы (феррозерманнит, феррорихтерит, магнезиоарфведсонит, арфведсонит, рихтерит и др.). Малиньиты имеют в массиве весьма ограниченное распространение.

Рисчорриты, преимущественно развитые вдоль верхнего контакта с мельтейгит-уртитам, представляют собой непрерывный ряд гибридных пород от фойяитов до уртитов, генетически связанных между собой процессами ортоклазового пойкилобластеза (*Иванюк и др., 2009*). Это средне- и крупнозернистые породы массивной текстуры с характерной пойкилитовой структурой, которая обусловлена наличием крупных (до 15–20 см в поперечнике) пойкилокристаллов ортоклаза с включениями зерен нефелина, кальсилита (реже) и темноцветных минералов (рис. 3, б). Метакристаллы ортоклаза расположены в мелко-среднезернистой массе идиоморфных зерен нефелина с темноцветными минералами (в основном, с эгирином и калийарфведсонитом) в интерстициях. Нефелин в рисчорритах нередко образует симплектитовые сростания с эгирином. Характерной особенностью нефелина является то, что он в разной степени замещен кальсилитом. К пороодообразующим минералам относятся также содалит, арфведсонит, магнезиоарфведсонит, аннит, энigmatит.

Совместно с рисчорритами к комплексу пород Главного кольца можно отнести и неравнозернистые нефелиновые сиениты (лявочорриты), ввиду аналогичной с рисчорритами природы и сопряженной геологической позиции. По сути, это – фойяиты, лишь слегка затронутые процессами калиевого метасоматоза (*Иванюк и др., 2009*). Они развиты в тех частях массива, где фойидолитовая интрузия имеет незначительную мощность или крутые углы падения. Лявочорриты представляют собой лейкократовые средне-крупнозернистые породы, сложенные изометричными кристаллами ортоклаз-/микроклин-пертита, интерстиции которых заполнены идиоморфными зернами нефелина, эгирин-авгитом и амфиболами (в основном, рихтеритом и феррорихтеритом). В лявочорритах наряду с таблитчатыми кристаллами ортоклаз-пертита/микроклин-пертита изредка встречаются и пойкилокристаллы ортоклаза.

Фойидолиты (мельтейгиты, ийолиты, уртиты) – это породы, содержащие более 60 % нефелина относительно суммы нефелина и щелочных полевых шпатов. По содержанию темноцветных минералов они делятся на уртиты (10–30 % темноцветных минералов), ийолиты (30–70 %) и мельтейгиты (70–90 %). Ийолит-уртиты сложены, в основном, нефелином, ортоклазом и темноцветными минералами – эгирином, эгирин-авгитом, авгитом, диопсидом, калийрихтеритом, калийферрорихтеритом. В мельтейгит-уртитах гипидиоморфные зерна нефелина (до 2 см в поперечнике) образуют агрегат, интерстиции в котором заполнены темноцветными минералами – клинопироксенами, амфиболами, слюдами ряда аннит-флогопит, титанитом, магнетитом, ильменитом и минералами группы эвдиалита. Нередко кристаллы нефелина пойкилитово включены в крупные метакристаллы ортоклаза, эгирин-авгита, калийрихтерита и титанита. Содержание пойкилобластов ортоклаза в уртитах изменяется от нуля до порогового значения перехода уртитов в рисчорриты. Иногда присутствует поздний альбит в ассоциации с натролитом и эгирином. Ийолит-уртиты имеют массивную или гнейсовидную текстуру. Гнейсовидная текстура обусловлена ориентированным положением отдельных кристаллов или скоплений темноцветных минералов (рис. 3, в). В целом, в породах мельтейгит-уртитового ряда присутствует несколько морфологических разновидностей нефелина: 1) идиоморфные кристаллы нефелина, которые насыщены включениями игольчатых и призматических кристаллов эгирина; 2) округлые и "чистые" зерна нефелина, которые образуют грануломорфные агрегаты; 3) выделения в составе симплектитоподобных агрегатов с эгирином, эгирин-авгитом и амфиболами; 4) пойкилитовые включения в метакристаллы ортоклаза, эгирин-авгита, калийрихтерита и титанита. Мельтейгиты состоят преимущественно из темноцветных минералов и имеют подчиненное распространение. Обычно они сложены мелкозернистым агрегатом диопсида или эгирин-авгита, флогопита, титанита, магнетита и фторапатита, в котором отдельными скоплениями распределены короткопризматические кристаллы нефелина.

Апатит-нефелиновые породы представляют собой мелко- и среднезернистые фойидолиты, существенно обогащенные фторапатитом (рис. 3, з). В качестве пороодообразующих минералов выступают нефелин, фторапатит, диопсид, эгирин-авгит, калийрихтерит, ортоклаз, титанит, магнетит и ильменит. Кроме того, существуют разновидности, существенно обогащенные титанитом – титанит-апатитовые и титанит-нефелиновые породы. В мощных апатитовых жилах встречаются хорошо сформированные призматические кристаллы позднего нефелина диаметром до 2 см, который находится в ассоциации с метакристаллами титанита, минералов группы эвдиалита, астрофиллита и энigmatита. Нефелин нередко образует сростки со фторапатитом.

Ксенолиты ороговикованных вулканогенно-осадочных пород (включая фениты) представляют собой тонко-мелкозернистые породы, окраска которых варьирует от белой, светло-серой, бледно-фиолетовой, голубой, коричневой до черной. Текстура этих пород изменяется от массивной и неясно-полосчатой до контрастно-полосчатой, линзовидно-полосчатой, такситовой и порфиоровидной. Роговики и фениты характеризуются широкими вариациями минерального состава как в объеме отдельного ксенолита, так и в пределах отдельного образца (*Yakovenchuk et al., 2005; Korchak et al., 2011*). В этих породах нефелин является одним из наиболее поздних минералов, который сначала образует выделения согласно с общей слоистостью пород в ассоциации с эгирином, содалитом, натролитом, арфведсонитом, лоренценитом,

лопаритом-(Се), эвдиалитом и минералами группы пироклора, а затем, при дальнейшей фенитизации, нефелин образует крупные порфиробласты до 8 см в поперечнике (Яковенчук и др., 2010).

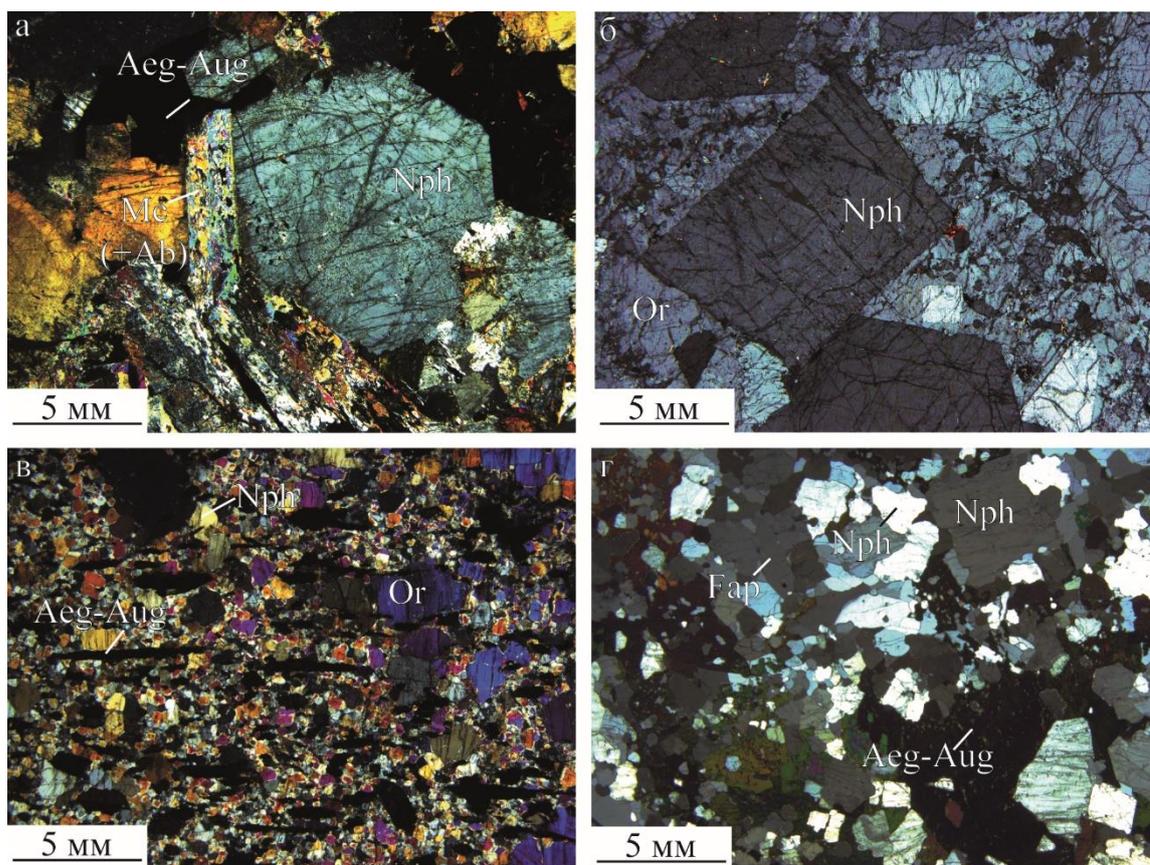


Рис. 3. Фото комбинированных шлифов в поляризованном свете. Нефелин в породах Хибинского щелочного массива: *a* – фойяит (образец КН-119); *б* – рисчоррит (образец КН-139Б); *в* – гнейсовидный уртит (основная масса сложена нефелином) (образец КН-139); *г* – апатит-нефелиновая порода (образец КН-137А). Ab – альбит, Aeg – эгирин, Aug – авгит, Fap – фторапатит; Mc – микроклин, Nph – нефелин, Or – ортоклаз, Ttn – титанит

Fig. 3. Photo of the combined thin sections in polarized light. Nepheline in rocks of the Khibiny alkaline massif: *a* – foyaite (sample KN-119); *б* – rischorrite (sample KN-139B); *в* – gneissoid urtite (the main mass is composed of nepheline) (sample KN-139); *г* – apatite-nepheline rock (sample KN-137A). Ab – albite, Aeg – aegirine, Aug – augite, Fap – fluorapatite, Mc – microcline, Nph – nepheline, Or – orthoclase, Ttn – titanite

В пределах Хибинского массива широко распространены пегматиты, изучению минералогии которых посвящено множество работ (Тихоненков, 1963; Yakovenchuk et al., 2005). Пегматиты, в основном, сложены нефелином, микроклин-(пертитом), эгирином, альбитом, минералами группы эвдиалита, содалитом, натролитом, виллиомитом, ферсманитом, лампрофиллитом, ильменитом и др.

Материалы и методы

Зерна нефелина были отобраны из девяти образцов различных пород Хибинского щелочного массива: КН-78, КН-114, КН-119, КН-137А, КН-139, КН-139Б, КН-221, КН-601/2, КН-605. Расположение точек опробования показано на рис. 2.

Образцы КН-78 и КН-221 отобраны из фойяитов центральной части Хибинского массива, образцы КН-114 и КН-119 – из фойяитов внешней части массива. Образцы КН-137А (apatite-нефелиновая порода), КН-139 (гнейсовидный уртит) и КН-139Б (рисчоррит) отобраны из рудной зоны Коашвинского месторождения. Образцы КН-601/2 и КН-605 были отобраны в пределах Малого полукольца из уррита (по сути – обогащенного нефелином фойяита), брекчирующего ксенолит роговика.

Для анализа зерна нефелина (10–15 штук) из каждого образца были залиты в эпоксидную смолу в произвольном положении относительно кристаллографических осей и отполированы с двух сторон до получения плоскопараллельных пластин толщиной около 300 мкм.

Инфракрасные спектры поглощения с пластинок нефелина 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 O–H связи 2500–4000 см⁻¹.

Количественная оценка содержания водных компонентов выполнена в соответствии с методикой статистического количественного определения содержания "воды" в номинально безводных минералах. Методический подход предложен в работе (Kovács *et al.*, 2008).

Химический состав исследуемых зерен нефелина определен на микроанализаторе (EPMA) Cameca MS-46 (Gennevilliers, France) в Геологическом институте КНЦ РАН. Ускоряющее напряжение 22 кВ, ток зонда 20–30 nA и диаметр электронного пучка 5 мкм. Использованные стандарты: лоренцит (Na), ортоклаз (K), Y₃Al₅O₁₂ (Al), волластонит (Si, Ca), гематит (Fe).

Расчет кристаллохимических формул нефелина (в атомах на формульную единицу, apfu) выполнен с помощью программы MINAL Д. В. Доливо-Добровольского.

Статистический анализ проводили с помощью программы STATISTICA 13.0 (Statsoft company, Dell, Round Rock, TX, USA).

Результаты

Химический состав 9 детально изученных образцов приведен в табл. 1. Во всех образцах отмечен избыток кремния, превышающий стехиометрическое значение (более 4 apfu). Наиболее существенный избыток кремния отмечается в нефелине из фойяитов, а также из уррита, брекчирующего ксенолит роговика в зоне Малой дуги (от 4,27 до 4,44 apfu). Для этих же образцов характерны сравнительно низкие содержания калия (0,64–0,72 apfu).

Нефелин из пород комплекса Главного кольца (рисчоррита, уррита, апатит-нефелиновой породы) отличается наибольшими содержаниями калия в своем составе (от 0,82 до 0,99 apfu) и относительно низкими по сравнению с нефелином фойяитов содержаниями кремния (4,10–4,27 apfu).

Таблица 1. Результаты микрозондового анализа нефелина (мас.%)
Table 1. Results of microprobe analysis of nepheline (wt.%)

Проба	КН-78	КН-114	КН-119	КН-221	КН-137А	КН-139	КН-139В	КН-601/2	КН-605
Na ₂ O	14,95	14,70	14,95	15,29	14,56	15,68	14,40	15,27	15,36
K ₂ O	5,32	5,30	5,14	5,56	7,23	6,58	7,93	5,52	5,74
Al ₂ O ₃	30,63	30,83	30,63	31,86	32,53	30,82	32,05	31,13	31,60
Fe ₂ O ₃	1,29	1,63	1,29	1,02	1,80	2,19	2,18	1,34	1,27
SiO ₂	45,72	45,97	45,72	44,60	41,17	43,17	42,32	44,55	43,41
Сумма	97,78	98,26	97,78	98,22	97,14	98,23	98,66	97,68	97,25
Коэффициенты в формуле O = 16									
Na	2,81	2,75	2,81	2,87	2,81	2,99	2,74	2,89	2,93
K	0,66	0,65	0,64	0,69	0,92	0,82	0,99	0,69	0,72
Al	3,50	3,50	3,50	3,64	3,82	3,57	3,71	3,58	3,66
Fe ³⁺	0,09	0,12	0,09	0,07	0,13	0,16	0,16	0,10	0,09
Si	4,44	4,43	4,44	4,32	4,10	4,25	4,16	4,35	4,27
Сумма	11,50	11,46	11,49	11,60	11,79	11,79	11,77	11,60	11,68

Для каждой пластинки нефелина было записано по три ИК спектра в произвольных областях, максимально свободных от крупных трещин и микровключений. На инфракрасных спектрах всех зерен наблюдаются полосы поглощения в области 3000–3600 см⁻¹ (за исключением кристаллов нефелина образца КН-139В). При сопоставлении ИК спектров поглощения для одной пластинки выявлена неоднородность общей интенсивности (рис. 4), при этом общий вид спектра сохраняется. При сравнении ИК спектров для разных пластинок одного образца наблюдается изменение формы спектров, которое может быть связано с различной ориентировкой зерен.

Полученные нами ИК спектры в области 2500–4000 см⁻¹ представляют собой суперпозицию нескольких полос поглощения (рис. 5). Как правило, для разрешения таких спектров используют математические методы обработки. Мы применили метод двойного дифференцирования с алгоритмом сглаживания Савицкого – Голея, что позволило оценить количество полос в спектре и их положение. Затем спектры раскладывали на Гауссовы компоненты.

Помимо полос поглощения в области 3400–3600 см⁻¹, связанных с валентными колебаниями O–H связи в структуре нефелина (Balassone *et al.*, 1995; Beran *et al.*, 1989; Симакин и др., 2008), почти все наши спектры имеют в своем составе пики, смещенные в сторону снижения частоты 3330, 3217 и 3065 см⁻¹ (рис. 5, а). Самые интенсивные линии 3217 и 3330 см⁻¹ предположительно относятся к колебаниям C–H связи в ацетиле. На спектрах образцов КН-139В и КН-605 данные линии значительно снижены либо совсем отсутствуют (рис. 5, б). Еще одной особенностью ИК спектров этих двух образцов является присутствие в спектре полос при 2957 и 2878 см⁻¹, которые обычно соответствуют валентным колебаниям C–H связи

в метильных и метиленовых группах. Пики, не связанные с "водой", свидетельствуют о захвате непредельных углеводов в решетку нефелина, и поэтому математически исключался их вклад в интенсивность спектра при расчете концентрации воды.

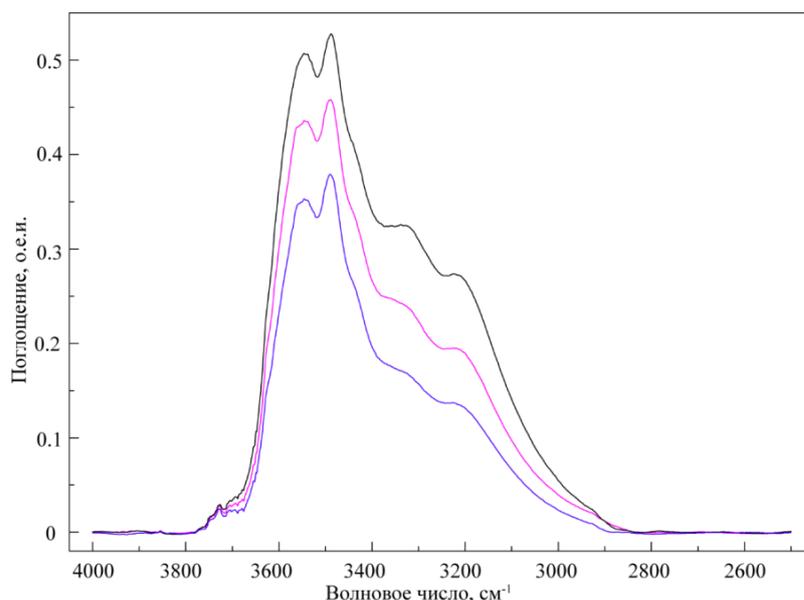


Рис. 4. Серия ИК спектров поглощения в "водной" области для трех разных точек одной пластинки (образец КН-601/2)
 Fig. 4. A series of infrared absorption spectra in the "water" field for three different points of the same slide (sample KH-601/2)

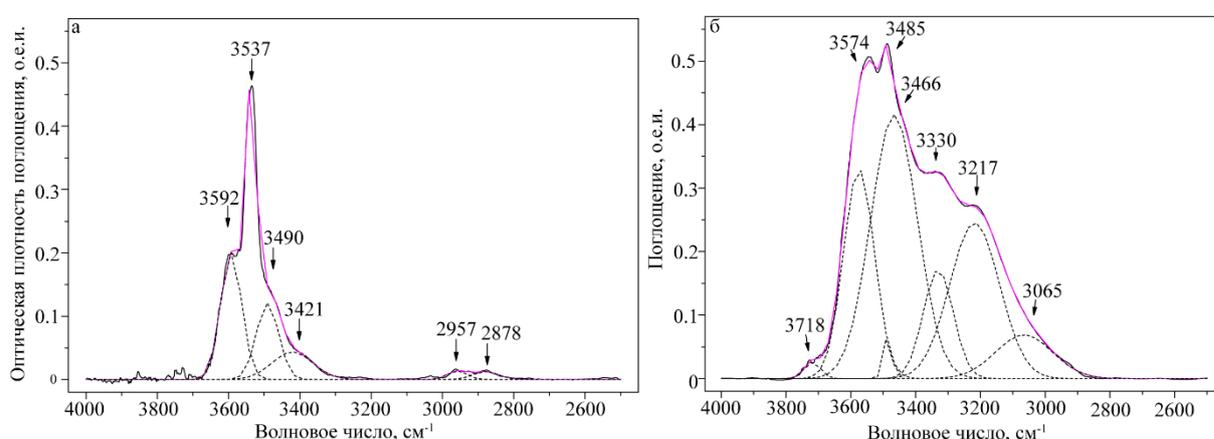


Рис. 5. Экспериментальные инфракрасные спектры поглощения воды в нефелине (черные линии) с моделируемыми из Гауссовых компонентов (розовые линии):
 а – образец КН-601-2; б – образец КН-605

Fig. 5. Experimental infrared absorption spectrum of water in nepheline (black lines) with that simulated from Gaussian components (pink lines): а – sample KH-601-2; б – sample KH-605

Оценку содержания воды в образцах нефелина провели в соответствии с методикой, изложенной в работе (Kovács *et al.*, 2008), с помощью уравнения

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,8}{\rho} \times \frac{A_{\text{int}}}{\varepsilon t},$$

где $C_{\text{H}_2\text{O}}$ (мас.%) – концентрация воды в нефелине; $\rho = 2,635 \text{ г/см}^3$ – средняя плотность нефелина хибинских пород (Атлас..., 1975); $A_{\text{int}} (\text{см}^{-1})$ – общее среднее интегральное поглощение; $\varepsilon (\text{л/моль}\cdot\text{см}^2)$ – коэффициент интегрального поглощения; $t (\text{см})$ – толщина пластинок. Значение коэффициента интегрального поглощения $\varepsilon = 4515 \text{ л/моль}\cdot\text{см}^2$ взято из работы (Beran *et al.*, 1989). Результаты расчетов содержания воды в образцах нефелина и толщина пластинок приведены в табл. 2.

Таблица 2. Содержание воды в нефелине из пород Хибинского щелочного массива
Table 2. Water content in nepheline from rocks of the Khibiny alkaline massif

Образец	Тип породы	Содержание воды (мас.%)	Общее среднее интегральное поглощение, A_{int} (см ⁻¹)	Толщина пластинки, t (см)
КН-78	Фойяит	0,78	159	0,031
КН-221	Фойяит	0,60	106	0,027
КН-114	Фойяит	0,61	114	0,028
КН-119	Фойяит	0,73	116	0,024
КН-137А	Апатит-нефелиновая порода	0,10	20	0,031
КН-139	Уртит	0,11	21	0,029
КН-139Б	Рисчоррит	–	–	0,027
КН-601-2	Уртит	0,50	100	0,030
КН-605	Уртит	0,34	63	0,028

Примечание. "–" – ниже предела обнаружения.

На ИК спектре образца КН-139Б в области валентных колебаний Н–О–Н не наблюдается полос поглощения, характерных для "воды" в нефелине. Однако полностью исключить наличие воды в образце КН-139Б нельзя, поскольку ее концентрация может быть ниже предела обнаружения.

Корреляционный анализ данных по составу нефелина и содержанию в нем воды выявил значимую (при $p < 0,05$) корреляционную зависимость между этими параметрами (рис. 6). Отмечается положительная корреляция количества воды в нефелине от содержания в нем Si^{4+} и отрицательная – от K^+ и суммы $Al^{3+}+Fe^{3+}$ (с каждым из этих катионов содержание H_2O также имеет значимую корреляцию: с Al^{3+} $r = -0,76$, с Fe^{3+} $r = -0,81$). В целом, выявленная зависимость соответствует формуле

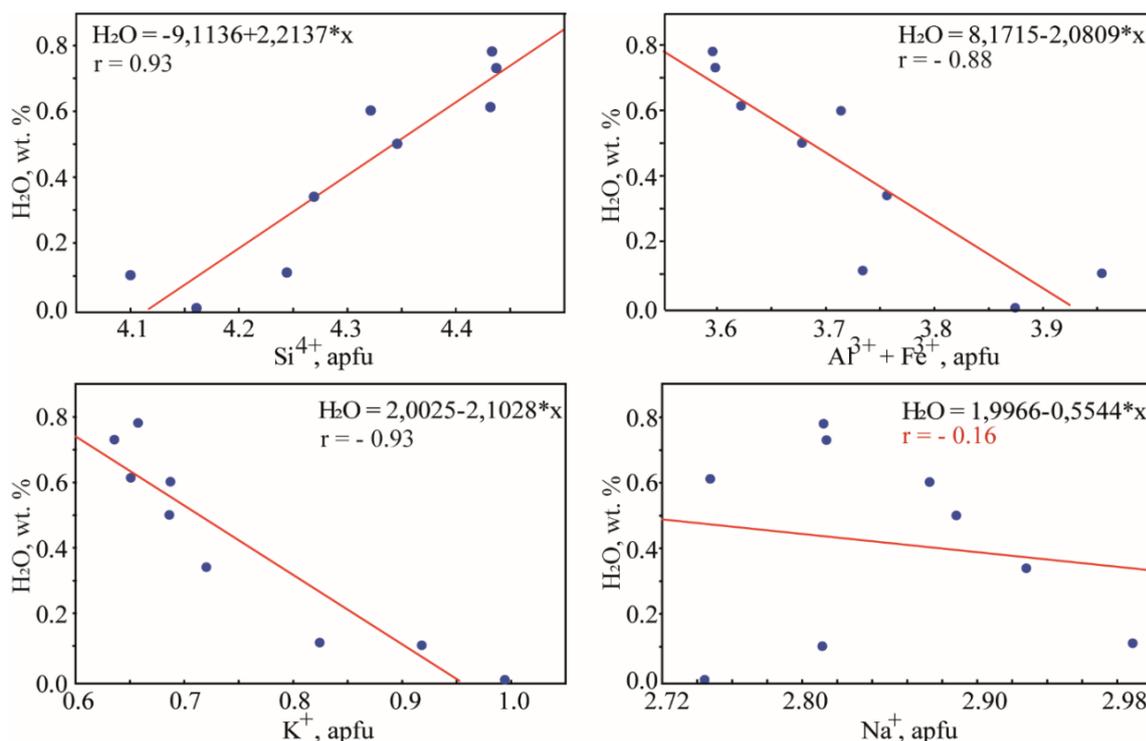
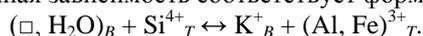


Рис. 6. Зависимость содержания воды в нефелине (мас.%) от его состава
Fig. 6. Dependence of water content in nepheline (wt.%) on its composition

От содержания Na⁺ количество воды в нефелине не зависит.

Обсуждение

Структура нефелина Na₃K(Al₄Si₄O₁₆) представляет собой каркас, состоящий из искаженных 6-членных колец кремне- и алюмокислородных тетраэдров, которые связаны друг с другом своими вершинами. В этом каркасе присутствуют две топологически разные полости A и B, занимаемые катионами Na и K соответственно (рис. 7) (Hanh et al., 1954; Sahama, 1962; Dollase, 1970; Dollase et al., 1978; Tait et al., 2003).

При наличии избыточного кремния (больше 4 афу) и недостатке алюминия (меньше 4 афу) общий заряд алюмокремнекислородного каркаса уменьшается, и для его компенсации требуется меньшее количество катионов. Избыточный кремний в составе нефелина компенсируется наличием вакансий в позиции B по схеме $\square_B + \text{Si}^{4+}_T \leftrightarrow \text{K}^+_B + (\text{Al}, \text{Fe})^{3+}_T$ (Hayward et al., 2000; Dollase et al., 1978). Размер полостей A , занимаемых катионами Na, составляет $3,20 \times 6,80 \text{ \AA}$, а размер полостей B , занимаемых катионами K, составляет $5,17 \times 5,17 \text{ \AA}$. Размер их свободных кристаллографических диаметров соответственно равен $0,5 \times 4,10 \text{ \AA}$ и $2,47 \times 2,47 \text{ \AA}$.

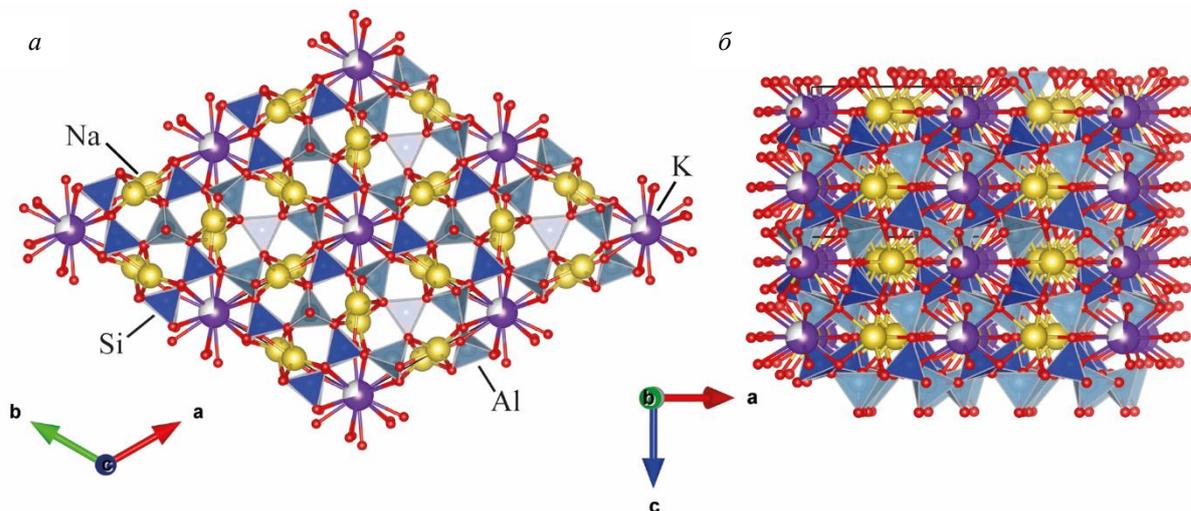


Рис. 7. Проекция кристаллической структуры нефелина вдоль направления $[001]$ (а) и общая проекция (б)

Fig. 7. Projection of the crystal structure of nepheline along direction $[001]$ (a) and the general projection (b)

Размер молекулы воды, составляющий $2,75 \text{ \AA}$, больше свободных кристаллографических диаметров обоих полостей. В связи с этим вхождение воды в нефелин маловероятно в твердофазном состоянии и, скорее всего, происходило в процессе его кристаллизации.

По данным (Beran, 1974; Beran et al., 1989; Balassone et al., 1995), вода в виде молекул H_2O занимает вакансии в позиции калия. Она присутствует в трех кристаллографических ориентациях (третья ориентация достигается при нагревании до $350 \text{ }^\circ\text{C}$). Абсолютная концентрация воды, по данным авторов, составляет от 0,05 до 0,5 мас. % и контролируется количеством вакансий в структуре нефелина.

В наших исследованиях для определения водных компонентов мы использовали произвольно ориентированные зерна нефелина и неполяризованное ИК излучение, поэтому охарактеризовать образцы по спектральным типам и преимущественной координации молекулы воды, как в работах (Beran et al., 1989; Balassone et al., 1995), не представляется возможным. Однако выявленная нами высоко значимая ($r = -0,93$, $R^2 = 0,86$) отрицательная корреляция количества воды с содержанием калия в нефелине свидетельствует в пользу того, что в структуре нефелина вода занимает вакансии в позиции калия.

Обобщенные данные, приведенные в работе (Костылева-Лабунцова и др., 1978), показывают, что по химическому составу нефелины из пород и пегматитов Хибинского массива отчетливо делятся на две группы: (1) нефелин нефелиновых сиенитов и (2) нефелин мельтейгит-уртитов, апатит-нефелиновых пород и рисчорритов. В составе нефелина при переходе от фойяитов к фойдолитам, апатит-нефелиновым породам, рисчорритам и пегматито-гидротермальным жилам наблюдается обогащение калием и алюминием (в случае фойдолитов и Fe^{3+}) за счет кремния вследствие изоморфизма по схеме $\square_B + \text{Si}^{4+}_T \leftrightarrow \text{K}^+_B + (\text{Al}, \text{Fe})^{3+}_T$.

Аналогичный тренд изменения состава наблюдается в зональных кристаллах нефелина, в которых краевые зоны нефелина отличаются от ядер более высоким содержанием алюминия и калия (Яковенчук и др., 2010).

Отмеченные различия в составе нефелина позволяют на основании имеющихся экспериментальных данных судить о температуре его кристаллизации, поскольку количество избыточного кремнезема в нефелине увеличивается по мере роста температуры его образования. Высокотемпературный нефелин обычно содержит повышенное относительно стехиометрии количество кремния и, соответственно, пониженное количество калия (Hamilthon, 1961). Для хибинских нефелинов в работе (Яковенчук и др., 2010) приведено уравнение, аппроксимирующее график зависимости температуры кристаллизации пород массива (по оценке различных исследователей) от среднего содержания кремния в слагающем их нефелине. Оцененная по этому уравнению температура кристаллизации нефелина в фенитизированных вулканогенно-осадочных породах соответствует

913 °С, в фойяитах – 884 °С, в фойдолитах – 512 °С, в рисчорритах – 455 °С, в апатит-нефелиновых породах – 426 °С, в пегматитах – 197 °С.

В нашем исследовании наибольшие содержания воды отмечены в нефелинах из фойяитов краевой и центральной частей массива и уртита (по сути – обогащенного нефелином фойяита), брекчирующего ксенолит роговика в зоне Малой дуги. Нефелины из этих пород отличаются наименьшими содержаниями калия и, соответственно, большим количеством вакансий в его позиции. В нефелине из уртита, рисчоррита и апатит-нефелиновой породы содержание воды в несколько раз меньше вследствие почти полной заселенности позиции калия.

Заключение

Таким образом, полученные нами данные подтверждают наличие воды в структуре нефелина, которая, вероятно, входит в позицию калия (В). Содержание воды колеблется от 0 до 0,78 мас.%. Наибольшие содержания воды отмечены в высокотемпературном нефелине ранних образований – фойяитов, в то время как наименьшие содержания воды отмечены в низкотемпературном нефелине из более поздних образований – фойдолитов Главного кольца (уртита, апатит-нефелиновой породы) и из покрывающих их рисчорритов, которые претерпели постмагматические изменения под воздействием флюидизированного фойдолитового расплава.

В ходе исследования выявлены дополнительные пики в ИК спектрах изученных образцов нефелина в области 3330 и 3217, которые свидетельствуют о возможном вхождении в структуру нефелина молекул непредельного углеводорода ацетилена. Ацетилен представляет собой плоскую молекулу $\text{HC} \equiv \text{CH}$ размером $0,4 \times 3,42 \text{ \AA}$, который теоретически позволяет ей входить как в полости А, так и в полости В. Однако из-за практически полной заселенности позиции натрия (А), свободной для ацетилена остается вакантная позиция калия (В).

Помимо ацетилена в структуре нефелина возможно присутствие метильных (CH_3) и метиленовых (CH_2) групп, о чем свидетельствуют слабые полосы поглощения в области 2957 и 2878 см^{-1} , которые обычно соответствуют валентным колебаниям С–Н связи в соответствующих группах.

Для количественного определения входящих в структуру нефелина углеводородов необходимы дополнительные исследования.

Благодарности

Благодарим сотрудников лаборатории № 48 Геологического института КНЦ РАН за предоставленные для исследований образцы, а также Людмилу Михайловну Лялину за помощь в подготовке препаратов.

Выражаем искреннюю благодарность рецензенту за ценные замечания и комментарии.

Работа выполнена в рамках тем НИР FMEZ-2022-0019 и FMEZ-2024-0008. 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.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

- Арзамасцев А. А., Арзамасцева Л. В., Травин А. В., Беляцкий Б. В. [и др.]. Длительность формирования палеозойской магматической системы в центральной части Кольского полуострова: U–Pb-, Rb–Sr-, Ag–Ag-данные // Доклады Академии наук. 2007. Т. 413, № 5. С. 666–670. EDN: IAANTJ.
- Атлас физических свойств минералов и пород Хибинских месторождений / отв. ред. И. А. Турчанинов. Л. : Наука, 1975. 71 с.
- Иванюк Г. Ю., Горяинов П. М., Пахомовский Я. А., Коноплева Н. Г. [и др.]. Самоорганизация рудных комплексов. Синергетические принципы прогнозирования и поисков месторождений полезных ископаемых. М. : Геокарт-Геос, 2009. 392 с.
- Каталог геохронологических данных по северо-восточной части Балтийского щита : приложение № 3 к монографии Геология рудных районов Мурманской области / Т. Б. Баянова, В. И. Пожиленко, В. Ф. Смолькин [и др.]. Апатиты : Российская акад. наук, Кольский науч. центр им. С. М. Кирова, 2002. 53 с.
- Костылева-Лабунцова Е. Е., Боруцкий Б. Е., Соколова М. Н., Шлюкова З. В. [и др.]. Минералогия Хибинского массива / отв. ред. Ф. В. Чухров : в 2 т. М. : Наука, 1978. Т. 2. Минералы. 586 с.
- Самсонова Н. С. Минералы группы нефелина. М. : Наука, 1973. 151 с.
- 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. EDN: IЛАНРХ.

- Тихоненков И. П. Нефелиновые сиениты и пегматиты северо-восточной части Хибинского массива и роль постмагматических явлений в их формировании. М. : Изд. АН СССР, 1963. 247 с.
- Шаблинский Г. Н. К вопросу о глубинном строении Хибинского и Ловозерского плутонов // Труды Ленинградского общества естествоиспытателей / под ред. Е. Н. Дьяконовой-Савельевой. 1963. Т. 74. С. 41–43.
- Яковенчук В. Н., Иванюк Г. Ю., Коноплева Н. Г., Корчак Ю. А. [и др.]. Нефелин Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров) // Записки Российского минералогического общества. 2010. Т. 139, № 2. С. 80–91. EDN: OJBAZP.
- Balassone G., Beran A., Lueger-Ring K. Variable water content of nepheline from Somma-Vesuvio, Italy // *Mineralogy and Petrology*. 1995. Vol. 52. P. 75–83. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01163127>.
- Barrer R. M., White E. A. D. The hydrothermal chemistry of silicates. Part II. Synthetic crystalline sodium aluminosilicates // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. 1952. Vol. 286. P. 1561–1571.
- Bell D. R., Rossman G. R. Water in Earth's mantle: The role of nominally anhydrous minerals // *Science*. 1992. Vol. 255, Iss. 5050. P. 1391–1397. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.255.5050.1391>.
- Beran A. Preface-23. Contribution of IR spectroscopy to the problem of water in the Earth's mantle // NATO ASI Series C, Mathematical and Physical Sciences. Advanced Study Institute. 1999. Vol. 543. P. 523–538.
- Beran A. UR-spektroskopischer Nachweis von H₂O in Nephelin // *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*. 1974. Vol. 21. P. 299–304. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01081038>.
- Beran A., Libowitzky E. IR spectroscopic characterization of OH defects in mineral phases // *Phase Transitions*. 2003. Vol. 76, Iss. 1–2. DOI: <https://doi.org/10.1080/0141159031000076002>.
- Beran A., Rossman G. R. The water content of nepheline // *Mineralogy and Petrology*. 1989. Vol. 40. P. 235–240. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01164492>.
- Dollase W. A. Least-squares refinement of the structure of a plutonic nepheline // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 1970. Vol. 132, Iss. 1–6. P. 27–44. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1970.132.16.27>.
- Dollase W. A., Thomas W. M. The crystal chemistry of silica-rich, alkali-deficient nepheline // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1978. Vol. 66. P. 311–318. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00373415>.
- Foreman N., Peacor D. R. Refinement of the nepheline structure at several temperatures // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 1970. Vol. 132. P. 45–70.
- Griggs D. T., Blacic J. D. Quartz: Anomalous weakness of synthetic crystals // *Science*. 1965. Vol. 147, N 3655. P. 292–295. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.147.3655.292>.
- Hahn T., Buerger M. J. The detailed structure of nepheline, KNa₃Al₄Si₄O₁₆ // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 1954. Vol. 106, N 1–6. P. 308–338. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1954.106.16.308>.
- Hamada M., Akasaka M., Ohfuji H. Crystal chemistry of K-rich nepheline in nephelinite from Hamada, Shimane Prefecture, Japan // *Mineralogical Magazine*. 2019. Vol. 83, Iss. 2. P. 239–247. DOI: <https://doi.org/10.1180/mgm.2018.133>.
- Hamilton D. L. Nephelines as crystallization temperature indicators // *The Journal of Geology*. 1961. Vol. 69, N 3. P. 321–329.
- Hansen S., Fälth L. The average structure of partially cesium exchanged nepheline hydrate I // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 1983. Vol. 164, Iss. 1–2. P. 79–88. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1983.164.1-2.79>.
- Hayward S. A., Pryde A. K. A., de Dombal R. F., Carpenter M. A. [et al.]. Rigid unit modes in disordered nepheline: A study of a displacive incommensurate phase transition // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2000. Vol. 27. P. 285–290. DOI: <https://doi.org/10.1007/s002690050257>.
- Igneous rocks: A classification and glossary of terms: Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks / eds.: R. W. Le Maitre, A. Streckeisen, B. Zanettin, M. J. Le Bas [et al.]. Cambridge University Press, 2002.
- Ingrin J., Skogby H. Hydrogen in nominally anhydrous upper-mantle minerals: Concentration levels and implications // *European Journal of Mineralogy*. 2000. Vol. 12, N 3. P. 543–570. DOI: <https://doi.org/10.1127/ejm/12/3/0543>.
- Korchak Y. A., Men'shikov Y. P., Pakhomovsky Y. A., Yakovenchuk V. N. [et al.]. Trap formation of the Kola Peninsula // *Petrology*. 2011. Vol. 19. P. 87–101. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0869591111010036>.
- Kovács I., Hermann J., O'Neill H. S. C., Gerald J. F. [et al.]. 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. Vol. 93, Iss. 5–6. P. 765–778. DOI: <https://doi.org/10.2138/am.2008.2656>.
- Mikhailova J. A., Aksenov S. M., Pakhomovsky Y. A., Moine B. N. [et al.]. Iron in nepheline: Crystal chemical features and petrological applications // *Minerals*. 2022. Vol. 12, Iss. 10. Article number: 1257. DOI: <https://doi.org/10.3390/min12101257>.

- Mo J., Xia X.-P., Li P.-F., Spencer C. J. [et al.]. Water-in-zircon: A discriminant between S- and I-type granitoid // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2023. Vol. 178. Article number: 5. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00410-022-01986-7>.
- Nasdala L., Beran A., Libowitzky E., Wolf D. The incorporation of hydroxyl groups and molecular water in natural zircon ($ZrSiO_4$) // *American Journal of Science*. 2001. Vol. 301, Iss. 10. P. 831–857. DOI: <https://doi.org/10.2475/ajs.301.10.831>.
- Rossmann G. R. Hydrogen in "anhydrous" minerals // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1990. Vol. 45, Iss. 1–4. P. 41–44. DOI: [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(90\)90780-X](https://doi.org/10.1016/0168-583X(90)90780-X).
- Rossmann G. R. Studies of OH in nominally anhydrous minerals // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1996. Vol. 23. P. 299–304. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00207777>.
- Rossmann G. R. Vibrational spectroscopy of hydrous components // *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology* / ed. : F. C. Hawthorne. Washington, DC : Mineralogical Society of America, 1988. P. 193–206.
- Sahama Th. G. Order-disorder in natural nepheline solid solutions // *Journal of Petrology*. 1962. Vol. 3, Iss. 1. P. 65–81. DOI: 10.1093/petrology/3.1.65.
- Simmons W. B., Jr., Peacor D. R. Refinement of the crystal structure of a volcanic nepheline // *American Mineralogist*. 1972. Vol. 57, Iss. 11–12. P. 1711–1719. URL: http://www.minsocam.org/ammin/AM57/AM57_1711.pdf.
- Skogby H. Preface-22. Water in nominally anhydrous minerals. NATO ASI Series C, Mathematical and Physical Sciences. Advanced Study Institute. 1999. Vol. 543. P. 509–522.
- Tait K. T., Sokolova E., Hawthorne F. C., Khomyakov A. P. The crystal chemistry of nepheline // *The Canadian Mineralogist*. 2003. Vol. 41, Iss. 1. P. 61–70. DOI: <https://doi.org/10.2113/gscanmin.41.1.61>.
- Tilley C. E. Nepheline-alkali feldspar parageneses // *American Journal of Science*. 1954. Vol. 252, Iss. 2. P. 65–75. DOI: <https://doi.org/10.2475/ajs.252.2.65>.
- Wilkinson J. F. G., Hensel H. D. Nephelines and analcimes in some alkaline igneous rocks // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1994. Vol. 118. P. 79–91. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00310612>.
- Yakovenchuk V. N., Ivanyuk G. Yu., Pakhomovsky Ya. A., Men'shikov Yu. P. *Khibiny* / ed. : F. Wall. Laplandia Minerals, Apatity, 2005. 472 p.

References

- Arzamastsev, A. A., Arzamastseva, L. V., Travin, A. V., Belyatsky, B. V. et al. 2007. Duration of formation of the Paleozoic magmatic system of the central part of the Kola Peninsula: U–Pb-, Rb–Sr-, Ar–Ar data. *Doklady Akademii nauk*, 413(5), pp. 666–670. EDN: IAANTJ. (In Russ.)
- Atlas of physical properties of minerals and rocks of the Khibiny deposits. 1975. Ed. Turchaninov I. A. Leningrad. (In Russ.)
- Ivanyuk, G. Yu., Goryainov, P. M., Pakhomovsky, Y. A., Konopleva, N. G. et al. 2009. Self-organization of ore complexes. Synergetic principles of forecasting and prospecting of mineral deposits. Moscow. (In Russ.)
- Catalogue of geochronological data on northeastern part of the Baltic Shield. Appendix N 3 to monograph *Geology of ore districts of the Murmansk region*. 2002. Bayanova T. B., Pozhilenko V. I., Smolkin V. F., Kudryashov N. M. et al. Apatity. (In Russ.)
- Kostyleva-Labuntsov, E. E., Borutsky, B. E., Sokolova, M. N., Shlyukova, Z. V. 1978. Mineralogy of the Khibiny massif. Ed. F. V. Chukhrov. In 2 vol. Vol. 2. Minerals. Moscow. (In Russ.)
- Samsonova, N. S. 1973. Minerals of the nepheline group. Moscow. (In Russ.)
- Simakin, A. G., Salova, T. P., Zavel'sky, V. O. 2008. Water incorporation into nepheline structure from NMR and IR spectroscopy data. *Geochemistry International*, 6, pp. 674–678. EDN: ILAHPX. (In Russ.)
- Tikhonenkov, I. P. 1963. Nepheline syenites and pegmatites of the northeastern part of the Khibiny massif and the role of postmagmatic phenomena in their formation. Moscow. (In Russ.)
- Shablinsky, G. N. 1963. On problem of deep structure of the Khibiny and Lovozero plutons. *Trudy Leningradskogo Obshchestva Estestvoispytateley*, 74, pp. 41–43. (In Russ.)
- Yakovenchuk, V. N., Ivanyuk, G. Yu., Konopleva, N. G., Mikhailova, Y. A. 2010. Nepheline of the Khibiny alkaline massif (Kola Peninsula). *Proceedings of the Russian Mineralogical Society*, 139(2), pp. 80–91. EDN: OJBASP. (In Russ.)
- Balassone, G., Beran, A., Lueger-Ring, K. 1995. Variable water content of nepheline from Somma-Vesuvio, Italy. *Mineralogy and Petrology*, 52, pp. 75–83. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01163127>.
- Barrer, R. M., White, E. A. D. 1952. The hydrothermal chemistry of silicates. Part II. Synthetic crystalline sodium aluminosilicates. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 286, pp. 1561–1571.
- Bell, D. R., Rossmann, G. R. 1992. Water in Earth's mantle: The role of nominally anhydrous minerals. *Science*, 255(5050), pp. 1391–1397. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.255.5050.1391>.
- Beran, A. 1999. Preface-23. Contribution of IR spectroscopy to the problem of water in the Earth's mantle. *NATO ASI Series C, Mathematical and Physical Sciences. Advanced Study Institute*, 543, pp. 523–538.

- Beran, A. 1974. UR-spektroskopischer Nachweis von H₂O in Nephelin. *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, 21, pp. 299–304. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01081038>.
- Beran, A., Libowitzky, E. 2003. IR spectroscopic characterization of OH defects in mineral phases. *Phase Transitions*, 76(1–2). DOI: <https://doi.org/10.1080/0141159031000076002>.
- Beran, A., Rossman, G. R. 1989. The water content of nepheline. *Mineralogy and Petrology*, 40, pp. 235–240. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01164492>.
- Dollase, W. A. 1970. Least-squares refinement of the structure of a plutonic nepheline. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, 132(1–6), pp. 27–44. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1970.132.16.27>.
- Dollase, W. A., Thomas, W. M. 1978. The crystal chemistry of silica-rich, alkali-deficient nepheline. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 66, pp. 311–318. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00373415>.
- Foreman, N., Peacor, D. R. 1970. Refinement of the nepheline structure at several temperatures. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, 132, pp. 45–70.
- Griggs, D. T., Blacic, J. D. 1965. Quartz: Anomalous weakness of synthetic crystals. *Science*, 147(3655), pp. 292–295. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.147.3655.292>.
- Hahn, T., Buerger, M. J. 1954. The detailed structure of nepheline, KNa₃Al₄Si₄O₁₆. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, 106(1–6), pp. 308–338. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1954.106.16.308>.
- Hamada, M., Akasaka, M., Ohfuji, H. 2019. Crystal chemistry of K-rich nepheline in nephelinite from Hamada, Shimane Prefecture, Japan. *Mineralogical Magazine*, 83(2), pp. 239–247. DOI: <https://doi.org/10.1180/mgm.2018.133>.
- Hamilton, D. L. 1961. Nephelines as crystallization temperature indicators. *The Journal of Geology*, 69(3), pp. 321–329.
- Hansen, S., Fälth, L. 1983. The average structure of partially cesium exchanged nepheline hydrate I. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, 164(1–2), pp. 79–88. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1983.164.1-2.79>.
- Hayward, S. A., Pryde, A. K. A., de Dombal, R. F., Carpenter, M. A. et al. 2000. Rigid unit modes in disordered nepheline: A study of a displacive incommensurate phase transition. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27, pp. 285–290. DOI: <https://doi.org/10.1007/s002690050257>.
- Igneous rocks: A classification and glossary of terms: Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks. 2002. Eds.: R. W. Le Maitre, A. Streckeisen, B. Zanettin, M. J. Le Bas et al. Cambridge.
- Ingrin, J., Skogby, H. 2000. Hydrogen in nominally anhydrous upper-mantle minerals: Concentration levels and implications. *European Journal of Mineralogy*, 12(3), pp. 543–570. DOI: <https://doi.org/10.1127/ejm/12/3/0543>.
- Korchak, Y. A., Men'shikov, Y. P., Pakhomovsky, Y. A., Yakovenchuk, V. N. et al. 2011. Trap formation of the Kola Peninsula. *Petrology*, 19, pp. 87–101. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0869591111010036>.
- Kovács, I., Hermann, J., O'Neill, H. S. C., Gerald, J. F. et al. 2008. Quantitative absorbance spectroscopy with unpolarized light: Part II. Experimental evaluation and development of a protocol for quantitative analysis of mineral IR spectra. *American Mineralogist*, 93(5–6), pp. 765–778. DOI: <https://doi.org/10.2138/am.2008.2656>.
- Mikhailova, J. A., Aksenov, S. M., Pakhomovsky, Y. A., Moine, B. N. et al. 2022. Iron in nepheline: Crystal chemical features and petrological applications. *Minerals*, 12(10). Article number: 1257. DOI: <https://doi.org/10.3390/min12101257>.
- Mo, J., Xia, X.-P., Li, P.-F., Spencer, C. J. et al. 2023. Water-in-zircon: A discriminant between S- and I-type granitoid. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 178. Article number: 5. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00410-022-01986-7>.
- Nasdala, L., Beran, A., Libowitzky, E., Wolf, D. 2001. The incorporation of hydroxyl groups and molecular water in natural zircon (ZrSiO₄). *American Journal of Science*, 301(10), pp. 831–857. DOI: <https://doi.org/10.2475/ajs.301.10.831>.
- Rossman, G. R. 1990. Hydrogen in "anhydrous" minerals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 45(1–4), pp. 41–44. DOI: [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(90\)90780-X](https://doi.org/10.1016/0168-583X(90)90780-X).
- Rossman, G. R. 1996. Studies of OH in nominally anhydrous minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 23, pp. 299–304. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00207777>.
- Rossman, G. R. 1988. Vibrational spectroscopy of hydrous components. In *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*. Ed. F. C. Hawthorne. Washington, pp. 193–206.
- Sahama, Th. G. 1962. Order-disorder in natural nepheline solid solutions. *Journal of Petrology*, 3(1), pp. 65–81. DOI: [10.1093/petrology/3.1.65](https://doi.org/10.1093/petrology/3.1.65).
- Simmons, W. B., Jr., Peacor, D. R. 1972. Refinement of the crystal structure of a volcanic nepheline. *American Mineralogist*, 57(11–12), pp. 1711–1719. URL: http://www.minsocam.org/ammin/AM57/AM57_1711.pdf.
- Skogby, H. 1999. Preface-22. Water in nominally anhydrous minerals. *NATO ASI Series C, Mathematical and Physical Sciences. Advanced Study Institute*, 543, pp. 509–522.

- Tait, K. T., Sokolova, E., Hawthorne, F. C., Khomyakov, A. P. 2003. The crystal chemistry of nepheline. *The Canadian Mineralogist*, 41(1), pp. 61–70. DOI: <https://doi.org/10.2113/gscanmin.41.1.61>.
- Tilley, C. E. 1954. Nepheline-alkali feldspar parageneses. *American Journal of Science*, 252(2), pp. 65–75. DOI: <https://doi.org/10.2475/ajs.252.2.65>.
- Wilkinson, J. F. G., Hensel, H. D. 1994. Nephelines and analcimes in some alkaline igneous rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 118, pp. 79–91. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00310612>.
- Yakovenchuk, V. N., Ivanyuk, G. Yu., Pakhomovsky, Ya. A., Men'shikov, Yu. P. 2005. Khibiny. Ed. F. Wall. Apatity.

Сведения об авторах

Гойчук Ольга Федоровна – ул. Ферсмана, 14, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Центр наноматериаловедения КНЦ РАН, мл. науч. сотрудник; e-mail: o.goychuk@ksc.ru, ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-8756-4084>

Olga F. Goychuk – 14 Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Nanomaterials Research Centre KSC RAS, Junior Research Assistant; e-mail: o.goychuk@ksc.ru, ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-8756-4084>

Коноплева Наталья Геннадьевна – ул. Ферсмана, 14, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Геологический институт КНЦ РАН, канд. геол.-минерал. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: n.konopleva@ksc.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2695-4166>

Natalia G. Konopleva – 14 Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Geological Institute KSC RAS, Cand. Sci. (Geol.-Mineral.), Senior Research Officer; e-mail: n.konopleva@ksc.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2695-4166>

Лепеха Светлана Васильевна – ул. Академика Вонсовского, 15, г. Екатеринбург, 620016; Институт геологии и геохимии им. академика А. Н. Заварицкого УрО РАН, инженер-исследователь; e-mail: lepekha@igg.uran.ru, ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-0667-9576>

Svetlana V. Lepekha – 15 Akademika Vonsovskogo, Ekaterinburg, 620016; Institute of Geology and Geochemistry Ural Branch of RAS, Research Engineer; e-mail: lepekha@igg.uran.ru, ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-0667-9576>

Савченко Евгений Элланович – ул. Ферсмана, 14, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Геологический институт КНЦ РАН, науч. сотрудник; e-mail: ye.savchenko@ksc.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5639-1907>

Yevgeny E. Savchenko – 14 Fersmana Str., Apatity, Murmansk Region, Russia, 184209; Geological Institute KSC RAS, Researcher; e-mail: ye.savchenko@ksc.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5639-1907>

Паниковровский Тарас Леонидович – ул. Ферсмана, 14, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Центр наноматериаловедения КНЦ РАН, канд. геол.-минерал. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: t.panikorovskii@ksc.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2323-1413>

Taras L. Panikorovskii – 14 Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Nanomaterials Research Centre KSC RAS, Cand. Sci. (Geol.-Mineral.), Senior Research Officer; e-mail: t.panikorovskii@ksc.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2323-1413>