ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ, 2023, № 4, с. 319–337

УДК 551

СТРУКТУРНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ И ИНДЕКСЫ “КРИСТАЛЛИЧНОСТИ” ПРИРОДНЫХ КАОЛИНИТОВ

© 2023 г. Б. А. Сахаров[a], *, В. А. Дриц[a], **

[a] *Геологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия*

**e-mail: sakharovba@gmail.com*

***e-mail: victor.drits@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.10.2022 г.
После доработки 26.10.2022 г.
Принята к публикации 09.01.2023 г.

Чтобы преодолеть существующую неопределенность в интерпретации индексов “кристалличности” каолинитов, HI [Hinckley, 1963], IK [Stoch, Sikora, 1966; Stoch, 1974], QF [Range, Weiss, 1969], AGFI [Aparicio, Galán, 1999; Aparicio, et al., 2006], WIRI [Chmielová, Weiss, 2002], их значения, полученные для представительной коллекции из 30 каолинитовых образцов, сравнивались с результатами моделирования соответствующих рентгеновских дифракционных картин. Показано, что все изученные образцы состоят из смеси почти бездефектной высокоупорядоченной HOK (high ordered kaolinite) и дефектной низкоупорядоченной LOK (low ordered kaolinite) каолинитовых фаз, и что существуют взаимозависимости между содержанием HOK и значениями индексов “кристалличности”, которые описываются разными регрессионными уравнениями. Лучше всего эта связь проявляется для HOK и индекса Хинкли, HI, которая описывается квадратным уравнением HOK (%) = = 12.236 HI^2 + 25.464 HI – 1.2622 с фактором корреляции $R^2 = 0.993$. Полученные уравнения можно использовать для нахождения концентраций HOK и LOK в природных каолинитах. Сравнение результатов моделирования дифракционных картин каолинитов со структурными параметрами, полученными Экспертной системой [Plançon, Zacharie, 1990], показало, что последняя иногда предсказывает: 1) однофазные высокодефектные каолиниты, тогда как моделирование их дифракционных картин устанавливает смесь HOK и LOK фаз, и 2) в двухфазных образцах содержание низкодефектной фазы (ldp – low defect phase) больше 100%.

Ключевые слова: каолинит, дефектная структура, моделирование рентгеновских дифракционных картин, индексы кристалличности.

DOI: 10.31857/S0024497X23700118, **EDN:** GLZYQW

Каолинит $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ – диоктаэдрический слоистый минерал, структура слоев которого состоит из одной октаэдрической Al-O(OH) и одной тетраэдрической Si-O сеток (1 : 1), соединенных друг с другом в каолинитовый слой через апикальные атомы кислорода тетраэдров. Объединение смежных каолинитовых слоев в структуре каолинита осуществляется за счет водородных связей OH групп, расположенных на базальной октаэдрической поверхности одного слоя, с атомами кислорода, образующими базальную тетраэдрическую поверхность соседнего слоя. В октаэдрической сетке каолинитового слоя три различные катионные октаэдрические позиции, A, B и C, одна из которых вакантна, а две других заняты катионами Al, отличаются расположением OH групп и атомов кислорода. С.У. Бэйли [Bailey, 1993] рассматривает базоцентрированную элементарную ячейку каолинита, в которой тетраэдрическая сетка находится в основании 1 : 1 слоя, а вакантная позиция B расположена на длинной диагонали элементарной ячейки. Таким образом бездефектный каолинит имеет однослойную триклинную структуру 1Tc и представляет собой регулярное чередование слоев, связанных простой трансляцией [Bish, von Dreele, 1989].

Характерной особенностью большинства разновидностей природных каолинитов является их дефектная структура [Brindley et al., 1986; Bailey, 1988]. А.С. Букин с соавторами [Bookin et al., 1989] провели всесторонний анализ возможных дефектов в структуре каолинита и пришли к выводу, что искажения реальной структуры 1 : 1 слоев не допускают таких дефектов упаковки, как взаимное вращение слоев на 120°, смещения слоев на отрезки кратные $b/3$ и модель чередования слоев с разным положением октаэдрической вакансии, предложенные в литературе [Murray, 1954; Brindley, Robinson, 1946; Plançon, Tchoubar, 1977]. Согласно их концепции [Bookin et al.,

1989], периодичность двумерного слоя каолинита можно описывать, как ортогональной ячейкой с параметрами a_0, b_0, γ_0 ($\gamma_0 = 90°$) так и двумя энантиоморфными косыми ячейками с параметрами a_1, b_1, γ_1 и a_2, b_2, γ_2 ($\gamma_{1,2} \neq 90°$), которые связаны между собой зеркальной плоскостью, проходящей через вакантный октаэдр и центр дитригонального тетраэдрического кольца каолинитового слоя. Две энантиоморфные косые ячейки и соответствующие им векторы межслоевых трансляций t_1 и t_2, связанные зеркальной плоскостью, образуют одну и ту же бездефектную структуру правостороннего и левостороннего каолинита, неразличимые дифракционными методами. Случайное чередование векторов t_1 и t_2 внутри отдельных кристаллитов каолинита будет создавать правые и левые структурные фрагменты каолинита, состоящие из слоев с одинаковым типом вакансии и, таким образом, вызывать структурный беспорядок в каолините. Из-за приблизительно тригональной симметрии каолинитового слоя в структуре каолинита также может существовать вектор слоевого смещения t_0, идущий вдоль зеркальной плоскости. Поэтому, модель дефектной структуры каолинита должна определяться вероятностью слоевых смещений W_{t1}, W_{t2} и W_{t0} соответственно, что может быть определено путем тщательного моделирования экспериментальной дифракционной картины. Основываясь на этой модели, А. Плансон и др. [Plançon et al., 1989], Б.А. Сахаров и др. [Sakharov et al., 2016] и В.А. Дриц и др. [Drits et al., 2021] смоделировали экспериментальные рентгенограммы природных каолинитов и показали, что изученные образцы состоят из физической смеси двух различных популяций кристаллитов каолинита с высоко- (HOK), и низкоупорядоченными (LOK), структурами, которые в разных соотношениях встречаются в различных образцах.

Прямое наблюдение дефектов упаковки в структуре каолинитов было впервые осуществлено Т. Когуре с соавторами [Kogure, Inoue, 2005; Kogure et al., 2010; Kogure, 2011], которые продемонстрировали изображения, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, качество которых позволяло определять типы этих дефектов. Наиболее распространенными оказались дефекты упаковки, обусловленные случайными альтернативными смещениями каолинитового слоя на векторы трансляций $t_1 \approx -a/3$ и $t_2 \approx a/6 - b/6$, которые связанны друг с другом псевдо-зеркальной плоскостью, проходящей через вакантный октаэдр каолинитового слоя. В отдельных частицах эти дефекты упаковки наблюдались, либо как изолированные вставки единичных слоев, имеющих вектор межслоевого смещения t_2, в упорядоченную последовательность слоев со смещениями t_1, либо как переслаивание двух типов многослойных блоков, построенных из слоев с трансляциями t_1 или t_2. В частности оказалось, что в образце каолинита диагенетического генезиса существуют только дефекты, связанные с чередованием межслоевых смещений t_1 или t_2 и отсутствуют нарушения, обусловленные наличием слоев с разным положением октаэдрической вакансии или вращением слоев на $+/- n60°$, тогда как в образце каолинита осадочного происхождения присутствуют оба типа дефектов, но при этом дефекты второго типа (слои с разными вакансиями или взаимными поворотами) встречаются крайне редко. Эти данные полностью подтвердили модель дефектной структуры каолинита, предложенную [Bookin et al., 1989].

Прямое наблюдение энантиоморфизма каолинитовых кристаллов установлено в работах Н.Д. Самотоина [Самотоин, 2010, 2011; Самотоин, Бортников, 2011], в которых методами вакуумного декорирования и просвечивающей электронной микроскопии показано существование правых и левых микро- и макрокристаллов каолинита, образовавшихся в результате выветривания древней коры.

Математические методы моделирования дифракционных картин дефектных слоистых кристаллов сложны и по этой причине не используются в рутинных исследованиях каолинитов. Для оценки совершенства структуры каолинитов, как для промышленных целей, так и для решения геологических вопросов, часто применяют, так называемые, индексы “кристалличности” [Hinckley, 1963; Stoch, Sikora, 1966; Stoch, 1974; Range, Weiss, 1969; Aparicio, Galán, 1999; Aparicio et al., 2006; Chmielová, Weiss, 2002], основанные на простых измерениях высот рентгеновских дифракционных пиков в области отражений 02*l*, 11*l*, как наиболее чувствительных к структурным дефектам. Обычно подразумевают, что индексы “кристалличности” каолинитов оценивают какую-то обобщенную степень порядка–беспорядка в их структурах, включающую совокупность самых различных дефектов. Однако никакого обоснования, почему те или иные измерения на порошкограммах связывают эти коэффициенты-индексы с параметрами дефектной структуры каолинитов, авторы соответствующих работ не приводили. Очевидно, что все эти коэффициенты не несут в себе никакого физического смысла и поэтому являются эмпирическими. Они используются в том случае, когда не требуется знать природу и распределение дефектов в структуре каолинитов, а есть необходимость каким-то образом различать те или иные образцы. А. Плансон и др. [Plançon et al., 1988] были первыми, кто обратил внимание на то, что индекс “кристалличности” Хинкли, HI, в его классическом понимании, не оценивает ни типы, ни количество различных

структурных дефектов, а нелинейным образом связан с пропорциями двух типов каолинита в моделях дефектных структур. Вместе с тем взаимосвязь индекса HI с составом реальных каолинитовых образцов ими не устанавливалась, хотя она может оказаться очень важной для более глубокого понимания природы этих минералов.

В отличие от индексов “кристалличности” Экспертная система [Plançon, Zacharie, 1990] использует набор относительно простых измерений на экспериментальной дифрактограмме для оценки некоторых реальных структурных параметров природных каолинитов. В ряде публикаций была установлена корреляция между данными Экспертной системы и индексами “кристалличности” каолинитов [González et al., 1999; Aparicio, Galán, 1999; Aparicio et al., 2006; Chmielová, Weiss, 2002], однако широкого сравнения и тех и других с результатами моделирования экспериментальных дифракционных картин не проводилось.

В настоящей работе в дополнение к изученной коллекции каолинитов из 18 образцов [Drits et al., 2021] методом моделирования рентгеновских дифракционных картин исследованы еще 12 образцов, для которых установлено, как содержание HOK и LOK фаз, так и их структурные параметры. Для всех 30 образцов рассчитаны разные индексы “кристалличности” каолинитов и проведено их сопоставление с величинами HOK. Кроме того, все каолинитовые образцы были проанализированы с помощью Экспертной системы [Plançon, Zacharie, 1990] и полученные результаты сравнивались с данными моделирования дифракционных картин.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Коллекция из 18 исследованных ранее каолинитовых образцов [Drits et al., 2021], была дополнена 12 новыми образцами (Keok1D, Keok2D, Keok3D, Keok4D, Kaol-3, Mag1, 5914, Ma-4, S218, 5920, Bor-2 и 6194), которые, как и предыдущие, были изучены методом рентгеновской порошковой дифракции. Местонахождение всех образцов и их генезис даны в табл. 1. Образцы новой коллекции Keok1D, Keok2D, Keok3D, Keok4D были выделены из жеод путем осторожного измельчения и просеивания через сито <0.1 мм. Остальные 8 образцов не подвергались какой-либо предварительной обработке, кроме кратковременного измельчения резиновым пестиком в небольшом объеме воды с последующим отмучиванием фракций <0.001 мм. Все новые образцы содержали незначительное количество примесей.

Порошковые дифрактограммы получали с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D-8 (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 40 кВ, 40 мА, съемка по схеме θ–θ Брэгга-Брентано с радиусом гониометра 250 мм), снабженного сцинтилляционным детектором, на Cu$K\alpha$-излучении в интервале углов 8°–65° 2θ при шаге сканирования 0.05° 2θ. Высокое качество дифрактограмм обеспечивалось экспозицией 150 с на шаг, существенно уменьшающей случайные флуктуации дифрагированной интенсивности. Горизонтальные и антирассеивающая щели с фиксированной расходимостью для падающего пучка имели ширину 0.5°, а для дифрагированного пучка приемная щель детектора составляла 0.04°; вертикальную расходимость обоих пучков ограничивали две щели Соллера по 2.5°. Плоский прямоугольный держатель образца с размерами 3.0 × 2.5 × 0.5 см и боковая набивка препарата значительно уменьшали преимущественную ориентацию частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Моделирование экспериментальных рентгенограмм

В.А. Дриц с соавторами [Drits et al., 2021] провели изучение коллекции каолинитов из 18 образцов разного генезиса методом моделирования рентгеновских дифракционных картин и показали, что они состоят из двух фаз: высокоупорядоченной HOK и низкоупорядоченной LOK, образованных одинаковыми B-вакантными каолинитовыми слоями, но различающихся резко содержанием дефектов упаковки. Фаза HOK имеет практически бездефектную структуру, в которой 97–100% пар слоев связаны вектором слоевого смещения t_1 и только в некоторых образцах не более 3% пар слоев образуют энантиоморфные фрагменты со смещениями t_2. Напротив, фаза LOK имеет высокодефектную структуру, в которой случайным образом чередуются три вектора слоевых смещений t_1, t_2, и t_0 в соотношениях W_{t1} (0.55–0.60) : W_{t2} (0.35–0.45) : W_{t0} (0–0.05). Помимо этих структурных нарушений LOK фаза часто содержит, так называемые, произвольные дефекты упаковки, *Wa*, связанные со случайными смещениями слоев на произвольные трансляции и/или поворотами смежных слоев на произвольные углы. Однако содержание таких дефектов в LOK фазе не превышало 10%. Качество совпадения расчетных и экспериментальных рентгенограмм могло быть немного улучшено за счет дефектов, связанных с вариациями длины межслоевых трансляций вдоль осей *a* и/или *c** в обоих HOK и LOK фазах.

В данной работе с помощью такой же двухфазной модели дефектной структуры были успешно промоделированы экспериментальные дифракционные картины 12 новых образцов каолинитов (Keok1D, Keok2D, Keok3D, Keok4D, Kaol-3, Mag1, 5914, Ma-4, S218, 5920, Bor-2 и 6194). Наилучшее согласие между экспериментальными и рассчитанными дифракционными картинами достигалось методом проб и ошибок при измене-

Таблица 1. Местонахождение и генезис изученных образцов

№	Образец	Генезис	Месторождение
1	Keok-1	Гидротермальный	Жеода Варшава, Кеокук, Айова, США
2	Keok-2	Гидротермальный	Жеода Варшава, Кеокук, Айова, США
3	Keok1D	Гидротермальный	Жеода Варшава, Кеокук, Айова, США
4	Keok2D	Гидротермальный	Жеода Варшава, Кеокук, Айова, США
5	Keok3D	Гидротермальный	Жеода Варшава, Кеокук, Айова, США
6	Ch-76	Осадочный	Каменноугольные отложения, провинция Шаньси, Северный Китай
7	Keok4D	Гидротермальный	Жеода Варшава, Кеокук, Айова, США
8	Keok-3	Гидротермальный	Жеода Варшава, Кеокук, Айова, США
9	E-4	Выветривание	Еленинское месторождение, остаток гранитов, Украина
10	Keok-4	Гидротермальный	Жеода Варшава, Кеокук, Айова, США
11	An	Выветривание	Месторождение Ангрен, остатки кислых эффузивных и экструзивных пород, Узбекистан
12	Dec	Гидротермальный	Из жил, Деказвиль, Франция
13	Pr	Выветривание	Просяновское месторождение, остаток гранитов, Днепропетровская область, Украина
14	Ch-67	Гидротермальный	Город Сучжоу, Китай
15	Sd	Выветривание	Месторождение Седлец, остаток гранитов, Чешская Республика
16	Vl	Выветривание	Владимирское месторождение, Украина
17	KGa-1b	Выветривание	CMS, округ Уоррен, Джорджия, США
18	Sm	Выветривание	Смолянское месторождение, Украина
19	Kaol-3	Неизвестно	Неизвестно
20	KGa-1	Выветривание	CMS, округ Уоррен, Джорджия, США
21	Mag1	Выветривание	Еленинское месторождение, Магнитогорск
22	G-5	Выветривание	Округ Уоррен, Джорджия, США
23	Im	Выветривание	Каолинит Hywite Alum (“шаровая глина” из Девона, Англия) Имерис, Великобритания
24	MA4	Осадочный	Шулеповскосе месторождение, Рязань
25	5914	Осадочный	Шулеповскосе месторождение, Рязань
26	S218	Осадочный	Шулеповскосе месторождение, Рязань
27	5920	Осадочный	Шулеповскосе месторождение, Рязань
28	6194	Осадочный	Шулеповскосе месторождение, Рязань
29	Bor-2	Осадочный	Месторождение Боровичи, Тверская область
30	KGa-2	Выветривание	CMS, округ Уоррен, Джорджия, США

нии, как структурных параметров HOK и LOK фаз, так и их содержания в образце и оценивалось профильным фактором Rp (табл. 2). Концентрации слоевых смещений W_{t1}, W_{t2}, и W_{t0} в HOK и LOK фазах в индивидуальных образцах оставались в пределах тех же значений, что и для ранее изученных образцов [Drits et al., 2021]. Можно лишь отметить, что для некоторых новых образцов максимальное содержание произвольных дефектов упаковки, W_a, увеличилось до 15% (см. табл. 2).

Анализируя результаты моделирования экспериментальных дифрактограмм всей коллекции из 30 каолинитовых образцов можно сделать следующие выводы. Все образцы оказались смесью HOK и LOK фаз с их соотношением, меняющимся от 86 : 14 до 4 : 96 (см. табл. 2). Индивидуальные HOK и LOK фазы в разных образцах не слишком сильно различаются друг от друга, как по содержанию слоевых смещений W_{t1}, W_{t2}, W_{t0}, так и произвольных дефектов упаковки, W_a (см. табл. 2). Следовательно, на качественном уровне можно считать, что обе эти фазы не сильно меняются по степени дефектности в разных образцах. Из табл. 2 следует, что у одного и того же образца размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) в плоскости слоев *ab*, *D*, и общее число слоев в кристаллитах, *N* для HOK и LOK фаз, как правило одинаковы или очень близки. Наконец степень ориентации частиц, α, соответствующая разным популяциям HOK и LOK в одном и том же образце, также одинакова или очень близкая (см. табл. 2). Все эти особенности реального строения каолинитовых образцов свидетельствуют о

Таблица 2. Содержание высокоупорядоченной HOK и низкоупорядоченной LOK фаз и их структурные параметры, полученные моделированием дифракционных картин природных каолинитов

№	Образец	Фаза	C (%)	W_{t1}	W_{t2}	W_{t0}	W_a	N	D (Å)	α (град)	Rp (%)
1	Keok-1	HOK	86	1	0	0	0	80	100–1100	90	18.8††
		LOK	14	0.55	0.45	0	0	60	100–1100	80	
2	Keok-2	HOK	80	1	0	0	0	50	100–1000	150	15.8††
		LOK	20	0.55	0.45	0	0	50	100–1000	150	
3	Keok1D	HOK	80	1	0	0	0	65	100–1100	120	20.0††
		LOK	20	0.55	0.45	0	0.10	65	100–1100	120	
4	Keok2D	HOK	80	1	0	0	0	65	100–1100	120	~20.0††
		LOK	20	0.55	0.45	0	0	65	100–1100	120	
5	Keok3D	HOK	77	0.99	0.01	0	0	65	100–1100	120	20.1††
		LOK	23	0.55	0.45	0	0	65	100–1100	120	
6	Ch-76	HOK	76	1	0	0	0	35	100–900	110	11.1
		LOK	24	0.55	0.45	0	0.10	35	100–900	110	
7	Keok4D	HOK	73	0.99	0.01	0	0	65	100–1100	120	19.3††
		LOK	27	0.55	0.45	0	0	65	100–1100	120	
8	Keok-3	HOK	69	0.98	0.02	0	0	60	100–1100	90	11.6
		LOK	31	0.55	0.45	0	0	60	100–1100	90	
9	E-4	HOK	68	0.98	0.02	0	0	65	100–1000	140	8.3
		LOK	32	0.55	0.45	0	0	65	100–1000	140	
10	Keok-4	HOK	68	1	0	0	0	50	100–800	120	11.6
		LOK	32	0.55	0.45	0	0	50	100–800	120	
11	An	HOK	63	0.98	0.02	0	0	28	100–900	70	11.7
		LOK	37	0.55	0.43	0.02	0.05	28	100–900	70	
12	Dec	HOK	55	0.98	0.02	0	0	50	100–900	120	9.8
		LOK	45	0.55	0.45	0	0	50	100–900	120	
13	Pr	HOK	55	0.98	0.02	0	0	18	100–900	60	11.7
		LOK	45	0.55	0.43	0.02	0.05	18	100–900	60	
14	Ch-67	HOK	54	0.98	0.02	0	0	30	100–900	100	9.3
		LOK	46	0.55	0.45	0	0.04	30	100–900	100	
15	Sd	HOK	41	0.98	0.02	0	0.06	18	100–900	75	10.3
		LOK	59	0.60	0.38	0.02	0.05	18	100–900	75	
16	Vl	HOK	37	0.98	0.02	0	0	18	100–700	90	9.7
		LOK	63	0.55	0.43	0.02	0.05	18	100–700	90	
17	KGa-1b	HOK	37	0.98	0.02	0	0	25	100–800	160	10.3
		LOK	63	0.55	0.45	0	0.04	25	100–800	160	
18	Sm	HOK	36	0.97	0.03	0	0	18	100–700	180	9.3
		LOK	64	0.55	0.43	0.02	0.05	18	100–700	180	
19	Kaol-3	HOK	36	0.98	0.02	0	0.03	18	100–900	65	15.6††
		LOK	64	0.60	0.35	0.05	0.10	18	100–900	65	
20	KGa-1	HOK	27	0.97	0.03	0	0	45	200–800	90	10.0
		LOK	73	0.58	0.37	0.05	0.05	45	200–800	90	
21	Mag1	HOK	23	0.98	0.02	0	0	14	100–700	70	11.3
		LOK	77	0.55	0.40	0.05	0.10	14	100–600	70	
22	G-5	HOK	18	0.98	0.02	0	0	18	100–700	110	11.3
		LOK	82	0.55	0.40	0.05	0.05	18	100–700	110	
	G-5†	LOK	100	0.75	0.20	0.05	0.05	18	100–700	110	11.3
23	Im	HOK	18	0.98	0.02	0	0	18	100–700	100	11.0
		LOK	82	0.55	0.43	0.02	0.05	18	100–700	100	
24	Ma-4	HOK	15	0.98	0.02	0	0	12	100–700	110	10.8
		LOK	85	0.55	0.35	0.10	0.10	12	100–700	90	

Таблица 2. Окончание

№	Образец	Фаза	C (%)	W_{t1}	W_{t2}	W_{t0}	W_a	N	D (Å)	α (град)	Rp (%)
25	5914	HOK	13	0.98	0.02	0	0	11	100–800	50	10.6
		LOK	87	0.55	0.35	0.10	0.15	11	100–800	60	
26	S218	HOK	12	0.98	0.02	0	0	11	100–800	57	11.2
		LOK	88	0.55	0.35	0.10	0.10	11	100–800	57	
27	5920	HOK	12	1	0	0	0	11	100–800	70	12.1
		LOK	88	0.55	0.35	0.10	0.15	11	100–800	70	
28	6194	HOK	9	0.98	0.02	0	0	10	100–700	70	14.3
		LOK	91	0.55	0.35	0.10	0.10	10	100–700	70	
29	Bor-2	HOK	6	0.98	0.02	0	0	9	100–800	60	12.4
		LOK	94	0.65	0.25	0.10	0.15	9	100–800	55	
30	KGa-2	HOK	4	0.98	0.02	0	0	20	100–700	120	10.9
		LOK	96	0.58	0.37	0.05	0.07	20	100–700	120	

Примечание. W_{t1}, W_{t2}, W_{t0} – вероятности слоевых трансляций $t_1 = -0.2200a_0 + 0.1722b_0$, $t_2 = -0.2200a_0 - 0.1722b_0$ и $t_0 = 0.3698a_0$ [Drits et al., 2021] в дефектной структуре каолинита; W_a – вероятность произвольных дефектов упаковки; N – среднее число слоев в кристаллах; D – размеры областей когерентного рассеяния в плоскости *ab* кристалла, задаваемые равномерным распределением от минимального значения до максимального; α – параметр функции Гаусса, описывающий ориентацию частиц в образце; Rp – профильный фактор, характеризующий степень несоответствия экспериментальной и расчетной дифракционных картин; † – структурные параметры однофазной модели; †† – высокие значения Rp фактора обусловлены содержанием примесей, дифракционные картины которых не моделировались.

том, что соотношение HOK и LOK фаз является основным фактором, который формирует распределение интенсивности на дифракционной картине. При этом, как было показано ранее [Plançon et al., 1989; Sakharov et al., 2016; Drits et al., 2021], в области углов 19.0°–24.5° 2θ кристаллиты HOK вносят основной вклад в положение, ширину и интенсивность рефлексов 02*l* и 11*l*, тогда как кристаллиты LOK дают свой вклад только в фоновое рассеяние в виде широкого и несимметричного "горба" и в профиль отражения 020. На рис. 1а сравниваются фрагменты экспериментальной дифрактограммы в этой области углов для образца G5 и рассчитанной для оптимальной смеси HOK и LOK фаз, показывающие наилучшее соответствие дифракционных картин. На этом же рисунке ниже показаны соответствующие вклады HOK и LOK фаз в результирующую дифракционную картину.

Измерения на дифрактограммах, необходимые для определения индексов "кристалличности" и структурных параметров Экспертной системы

Чтобы надежно определять индексы "кристалличности" и структурные параметры Экспертной системы, необходимо иметь высокое качество дифракционной картины, на которой флуктуации дифрагированной интенсивности сведены к минимуму, а также унифицировать процедуру самих измерений на дифрактограмме. Высокое качество дифракционной картины достигается длительной экспозицией на каждом шаге ее сканирования и, как правило, подбирается экспериментально для каждой конкретной конструкции дифрактометра. В случае нашего прибора, снабженного сцинтилляционным детектором, она составила 150 с в точке. Для конкретных измерений на дифрактограмме были использованы электронные таблицы EXCEL. Вначале все интенсивности экспериментальной дифракционной картины нормировали к ее максимальному значению, принимаемому за 100, а затем определялись минимальные значения для построения необходимых линий фона и максимальные значения для нахождения пиков соответствующих отражений. Для каждой линии фона получали уравнение прямой, с помощью которого вычислялись высоты пиков, необходимые для расчета индексов "кристалличности" или структурных параметров Экспертной системы. Для определения ширины дифракционных пиков на половине их высоты (FWHM) значения соответствующих интенсивностей находили путем аппроксимации прямыми линиями экспериментальных точек на левом и правом "склонах" от его максимума. Построенный в EXCEL график с дифракционной картиной, линиями фона и высотами пиков служил проверкой проведенных измерений. В качестве примера на рис. 1б–г показаны фрагменты дифракционной картины образца G5 и соответствующие измерения на них для расчета индексов "кристалличности" HI, QF, IK соответственно.

В работах [Aparicio, et al., 2006; Chmielová, Weiss, 2002] для нахождения индексов "кристалличности" AGFI и WIRI вначале требуется математическое разложение (декомпозиция) дифракционного профиля в области отражений 02*l*, 11*l* на индивидуальные максимумы с помощью функции Pearson 7 и асимметричной функции Pearson 7, соответственно, и последующее опре-

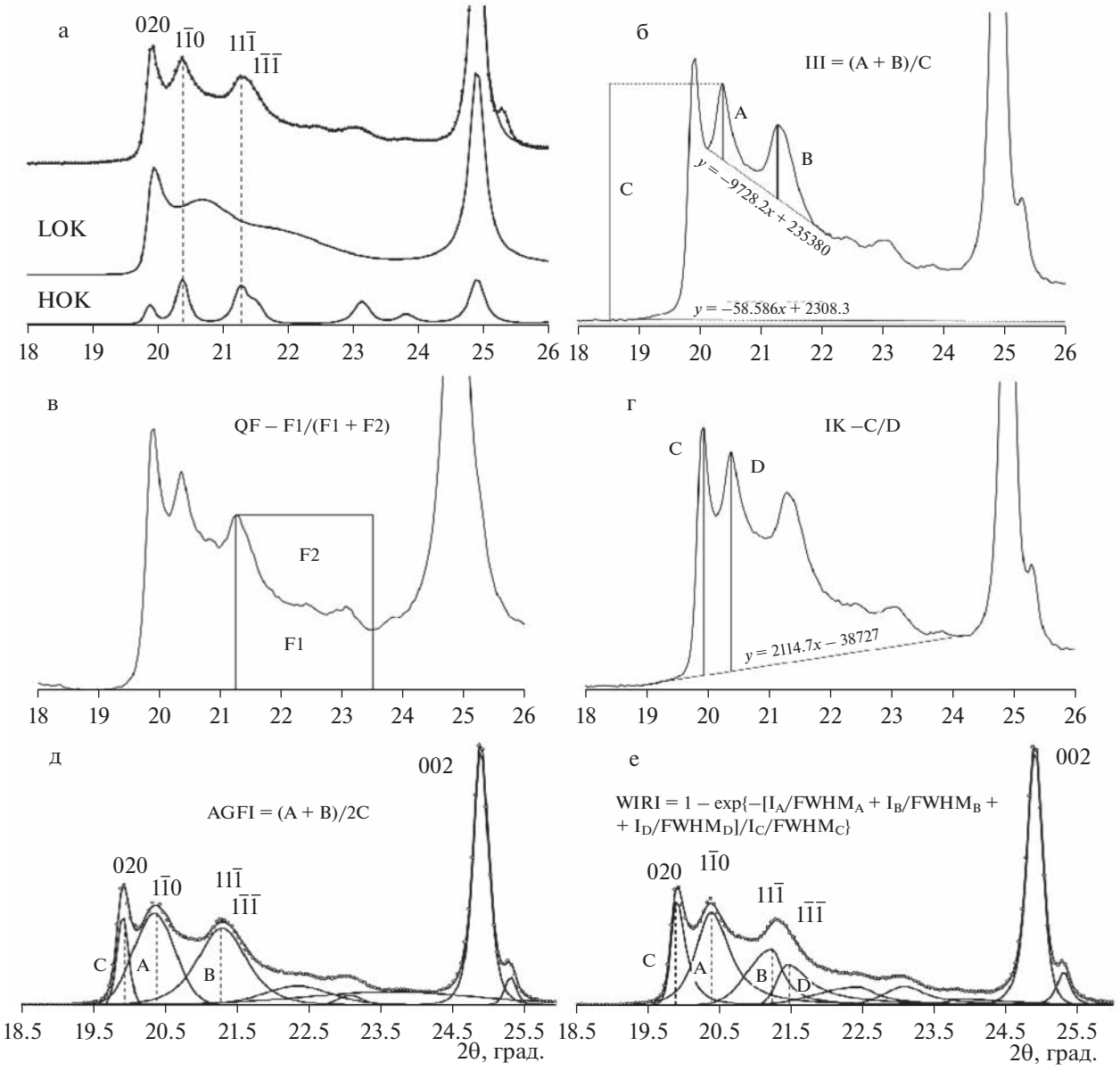

Рис. 1. Определение структурных дефектов в каолинитах: методом моделирования дифракционной картины (а); с помощью индексов “кристалличности” (б–е): HI [Hinckley, 1963] (б), QF [Range, Weiss, 1969] (в), IK [Stoch, 1974] (г), AGFI [Aparicio et al., 2006] (д), WIRI [Chmielová, Weiss, 2002] (е); I_A, I_B, I_D, I_C, $FWHM_A$, $FWHM_B$, $FWHM_D$, $FWHM_C$ – интенсивности пиков A, B, D, C и их соответствующие ширины на половине высоты.

деление высот пиков, а для WIRI еще и их полуширины (FWHM). Все необходимые вычисления в данной работе осуществляли в программе Fytik [Wojdyr, 2010]. На рис. 1д, 1е показаны примеры декомпозиции дифракционного профиля в случае образца G5 для нахождения индексов “кристалличности” AGFI и WIRI. Следует отметить, что таблицу EXCEL, построенную для одного образца и соответствующего индекса “кристалличности”, можно использовать для другого образца, заменяя только соответствующие уравнения линий фона, и лишь иногда могут потребоваться небольшие изменения минимальных значений для коррекции линий фона или максимальных значений для позиций дифракционных пиков.

Определение индексов “кристалличности” каолинита

Индекс Хинкли [Hinckley, 1963] – самый распространенный эмпирический параметр, который широко используется для оценки степени совершенства различных каолинитов. На порошковой дифрактограмме (см. рис. 1б) измеряются

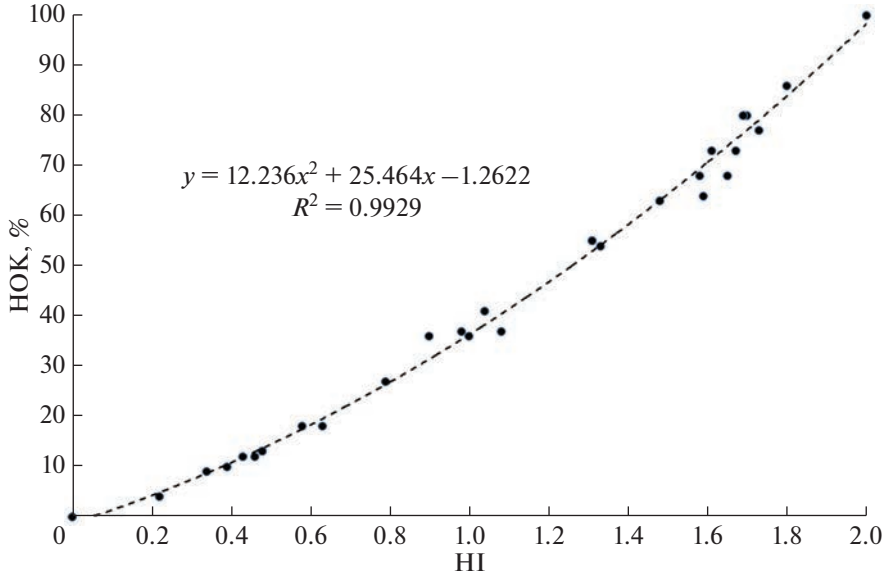

Рис. 2. Взаимозависимость значений НОК и индекса "кристалличности" Хинкли HI.

интенсивности отражений $1\bar{1}0$ и $11\bar{1}$ (обозначаемые как A и B соответственно) относительно линии фона, проведенной между основаниями этих пиков, и интенсивность отражения $1\bar{1}0$ (обозначаемая через C), измеренная относительно линии фона всей дифрактограммы, а затем вычисляется отношение (A + B)/C. Согласно литературным данным это безразмерное число или так называемый индекс "кристалличности" Хинкли, обозначаемый HI, изменяется для природных каолинитов от ~0.2 до ~1.7, причем, чем больше значение индекса, тем выше степень совершенства структуры каолинита.

Выше уже упоминалось [Plançon et al., 1989; Sakharov et al., 2016; Drits et al., 2021], что в области отражений 02*l* и 11*l* высокоупорядоченная НОК фаза вносит свой вклад главным образом в интенсивность этих рефлексов, в то время как заметный фон, который отделяет эти отражения от общей линии фона дифрактограммы, является результатом вклада низкоупорядоченной LOK фазы. По сути индекс Хинкли в упрощенной форме оценивает вклад НОК фазы в общую интенсивность дифрактограммы, вычисляя отношение суммы интенсивностей отражений $1\bar{1}0$ и $11\bar{1}$, принадлежащих высокоупорядоченной НОК фазе, к сумме интенсивностей от рефлекса $1\bar{1}0$ НОК фазы и фона от низкоупорядоченной LOK фазы. В табл. 2 приведены значения НОК и HI для изученных образцов. Оказалось, что существует корреляция между индексом Хинкли и содержанием высокоупорядоченной НОК фазы, которая хорошо описывается квадратным уравнением

$$\text{НОК}(\%) = 12.236\text{HI}^2 + 25.464\text{HI} - 1.2622 \quad (1)$$

с фактором корреляции $R^2 = 0.993$ (рис. 2). Следует отметить, что регрессионная кривая очень близко подходит к началу координат – точке, для которой значения индекса Хинкли и НОК должны равняться нулю. Очевидно, что теперь индекс Хинкли приобретает определенный смысл через величину НОК. Рассчитав индекс Хинкли для исследуемого каолинита, и воспользовавшись уравнением (1), можно получить важный структурный параметр, величину НОК, свидетельствующую о соотношении дефектных (LOK) и почти бездефектных (НОК) кристаллитов в образце.

Индекс "кристалличности" каолинита QF [Range, Weiss, 1969] – еще один простой и широко используемый эмпирический параметр для оценки степени совершенства каолинитовых образцов. Он вычисляет отношение площади под дифракционной картиной между отражениями $11\bar{1}$ и $02\bar{1}$ (F_1, см. рис. 1в) к площади прямоугольника, образованного высотой пика $11\bar{1}$ и расстоянием от его вершины до пика $02\bar{1}$, в качестве основания ($F_1 + F_2$, см. рис. 1в). Считается, что каолиниты с QF = 0.20–0.45 являются низкодефектными, с QF = 0.45–0.60 средней степени дефектности, а с QF > 0.60 высокодефектные [González et al., 1999; Aparicio et al., 1999; Chmielová, Weiss, 2002]. Взаимозависимость НОК и QF описывается линейным уравнением

$$\text{НОК}(\%) = -169\text{QF} + 106.8 \quad (2)$$

с $R^2 = 0.977$ и показана на рис. 3.

Индекс "кристалличности" каолинита IK [Stoch, Sikora, 1966; Stoch, 1974] использует отношение интенсивностей рефлексов 020 (C, см. рис. 1г) и $1\bar{1}0$ (D, см. рис. 1г). Обычно его значения ва-

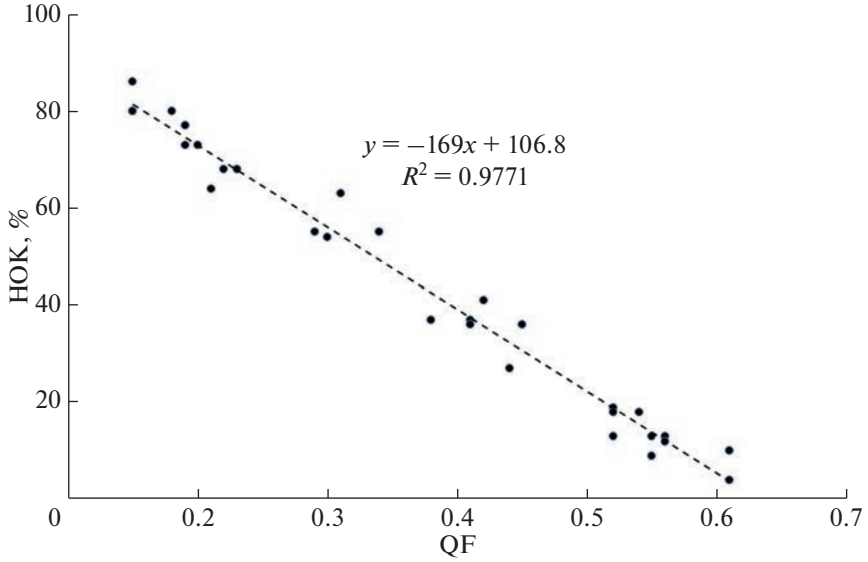

Рис. 3. Взаимозависимость значений НОК и индекса “кристалличности” QF.

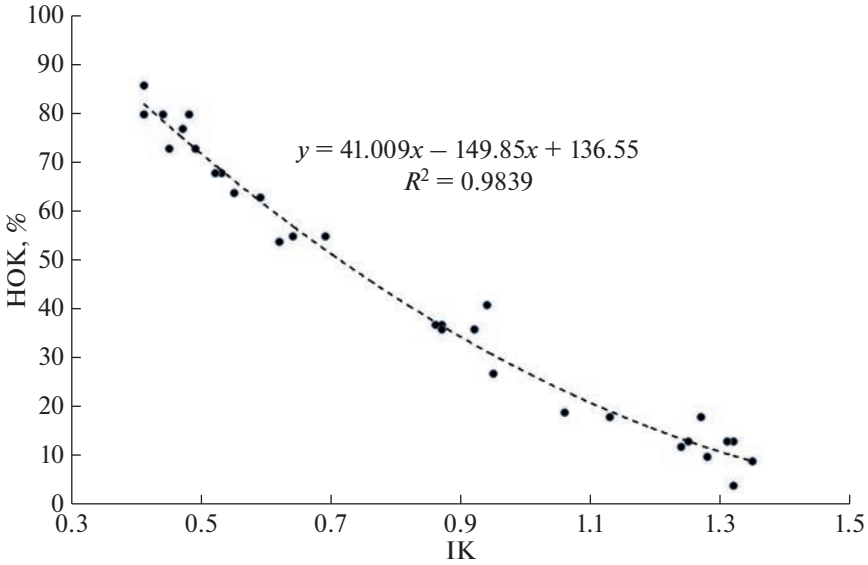

Рис. 4. Взаимозависимость значений НОК и индекса “кристалличности” IK.

рьируются от 0.4 до 1.4 и считается, что неупорядоченные каолиниты имеют IK > 1.0, а упорядоченные IK < 0.7. На рис. 4 показана взаимосвязь НОК и IK, которая описывается квадратным уравнением

$$\text{НОК}(\%) = 41.009\text{IK}^2 - 149.85\text{IK} + 136.55 \quad (3)$$

с $R^2 = 0.98$. Уравнения (2) и (3) можно использовать для нахождения содержания высокоупорядоченной фазы НОК в образцах, для которых измерены значения индексов QF и IK.

Индекс “кристалличности” каолинита AGFI [Aparicio, Galán, 1999; Aparicio et al., 2006]. В отличие от всех предыдущих индексов “кристалличности” данный параметр использует декомпозицию дифракционного профиля в области отражений 02*l*, 11*l* на индивидуальные максимумы с помощью функции Pearson 7. Измеряя высоты A, B, C рефлексов $1\bar{1}0$, $11\bar{1}$ и 020, соответственно, вычисляют отношение: AGFI = (A + B)/2C (см. рис. 1д). Данный индекс разработан и использовался авторами для каолинитовых образцов, в составе которых имеются примеси кварца, полевого шпата, иллита, смектита, хлорита, галлуазита, гидроокислов железа и аморфного кремнезема. Однако следует отметить, что разложение дифракционного профиля на индивидуальные максимумы не всегда является однозначным и единственно возможным, поскольку может оказаться, что число пиков и положение некоторых

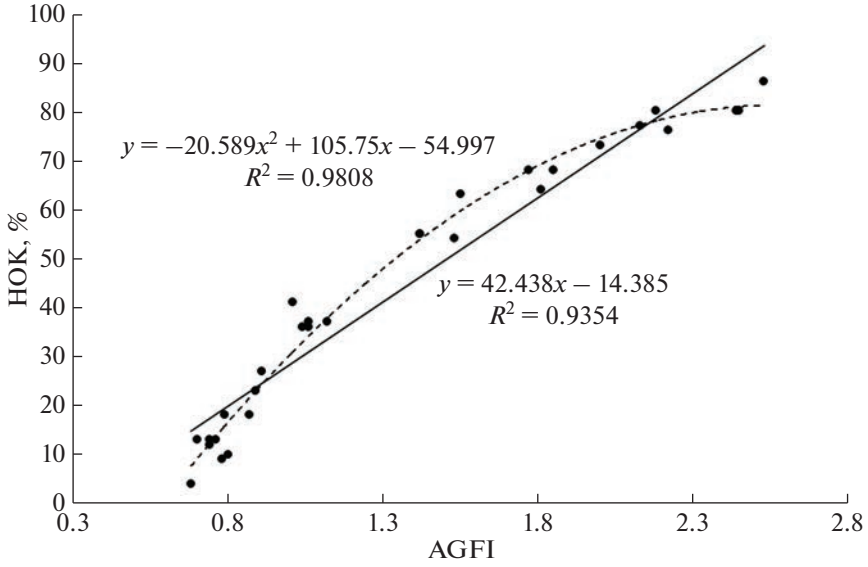

Рис. 5. Взаимозависимости значений HOK и индекса "кристалличности" AGFI.

из них неизвестны. Более того для такого сложного профиля, образованного, как мы теперь знаем, из вкладов от HOK и LOK фаз (см. рис. 1а), любое разложение на отдельные пики, описываемые функцией Pearson 7, будет неверным. Тем не менее, взаимосвязь HOK со значениями индекса AGFI неплохо описывается квадратным уравнением

$$HOK(\%) = 20.632AGFI^2 + 105.75AGFI - 54.801 \quad (4)$$

с $R^2 = 0.98$ и показана на рис. 5. Вместе с тем если считать, что для образца Keокук [Bish, von Dreele, 1989], для которого выполнено структурное уточнение методом Ритвельда, HOK = 100%, то соответствующие измерения на его дифрактограмме дают AGFI = 2.56, а согласно уравнению 4 AGFI = = 6.32. Однако если экспериментальные точки на рис. 5 вместо квадратного уравнения аппроксимировать линейным уравнением

$$HOK(\%) = 42.438AGFI - 14.385 \quad (5)$$

с $R^2 = 0.935$ (см. рис. 5), то в соответствии с уравнением 5 величина HOK = 100% достигается при AGFI = 2.69, что существенно ближе к измеренному значению AGFI = 2.56, чем для квадратного уравнения.

Индекс "кристалличности" каолинита WIRI (weighting intensity ratio index, Chmielová, Weiss, 2002). Авторы этого параметра "кристалличности" модифицировали индекс AGFI, добавив в него помимо рефлексов 020, $1\bar{1}0$ и $11\bar{1}$ еще и рефлекс $1\bar{1}\bar{1}$ в случае каолинитов, у которых это отражение проявляется на дифракционной картине. Кроме того они ввели нормировку интенсивностей рефлексов 020, $1\bar{1}0$ $11\bar{1}$ и $1\bar{1}\bar{1}$ на соответствующие им полуширины (FWHM) путем умножения на коэффициенты $w_1 = 1/FWHM(020)$, $w_2 = 1/FWHM(1\bar{1}0)$, $w_3 = 1/FWHM(11\bar{1})$ и $w_4 = 1/FWHM(1\bar{1}\bar{1})$, а также использовали выражение для экспоненты, чтобы значения индекса WIRI менялись в пределах от 0 до 1, то есть:

$$WIRI = 1 - \exp\{-[w_1I(1\bar{1}0) + w_2I(11\bar{1}) + w_3I(1\bar{1}\bar{1})]/w_4I(020)\}. \quad (6)$$

В данной работе декомпозицию дифракционного профиля проводили с помощью асимметричной функции SplitPearson7. Если построить взаимозависимость индексов AGFI и WIRI, включив в нее все данные для образцов, изученных в настоящей работе, и образцов [Chmielová, Weiss, 2002, Table 4] (табл. 3) то она неплохо описывается уравнением шестой степени

$$AGFI = 256.01WIRI^6 - 816.29WIRI^5 + 1046.5WIIRI^4 - 688.14WIIRI^3 + 243.84WIIRI^2 - 43.121WIRI + 3.5621 \quad (7)$$

с $R^2 = 0.94$ (рис. 6). Похожая взаимозависимость связывает значения HOK со значениями индекса WIRI, которая описывается уравнением пятой степени

$$HOK(\%) = 2119.3WIRI^5 - 5258.5WIIRI^4 + 4982.6WIIRI^3 - 2313.0WIIRI^2 + 621.27WIRI - 72.759 \quad (8)$$

с $R^2 = 0.955$ (рис. 7).

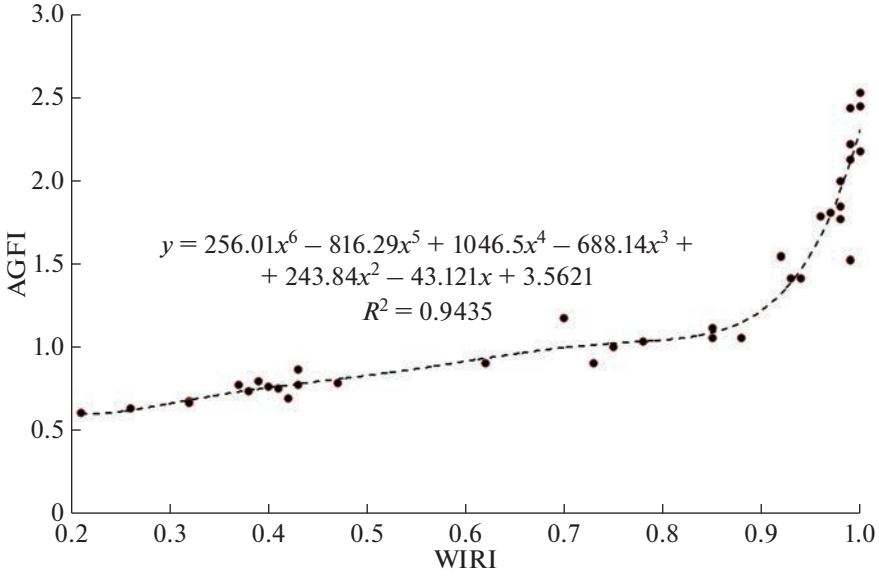

Рис. 6. Взаимозависимость значений индексов “кристалличности” AGFI и WIRI.

Экспертная система [Plançon, Zacharie, 1990]

В отличие от эмпирических индексов “кристалличности” HI, QF, IK, AGFI и WIRI данный подход основан на систематическом анализе многочисленных дифракционных картин, рассчитанных авторами для структурных моделей, включающих различные типы дефектов в структуре каолинита, и предполагает измерение на экспериментальной дифрактограмме семи параметров в области отражений 02*l*, 11*l* и четырех параметров в области отражений 20*l*, 13*l*, обозначенные на рис. 8а, 8б или в работе [Plançon, Zacharie, 1990, Fig. 1a, b] цифрами от 1 до 7 и от 8 до 11 соответственно. В зависимости от их значений компьютерная программа (*expkaol.com*) определяет, является ли данный образец однофазным или двухфазным. Для двухфазного образца программа рассчитывает содержание (в %) хорошо окристаллизованной каолинитовой фазы, Wp (well-crystallized phase). В статье [Plançon, Zacharie, 1990] эта фаза названа низкодефектной и обозначается, как ldp (low defect phase). По структуре ldp фаза аналогична HOK фазе, так как она имеет $W_{t1} : W_{t2} = 0.98 : 0.02$ [Plançon et al., 1989]. Поэтому в дальнейшем мы будем использовать обозначение ldp вместо Wp. В случае однофазного образца система вычисляет долю трансляционных дефектов упаковки, *p*, содержание слоев с вакансией в октаэдрической позиции C, W_C, среднее число слоев в кристаллитах, *N*, и величину вариаций длины трансляций вокруг среднего значения, δ. Все кристаллы однофазных образцов, установленных в работе [Plançon, Zacharie, 1990], содержали относительно высокие концентрации дефектов упаковки и поэтому должны рассматриваться, как низкоупорядоченные.

Применение этого подхода к изученной коллекции каолинитов показало, что среди них есть, как двухфазные, так и однофазные образцы. На рис. 9 сравниваются значения ldp, полученные с помощью Экспертной системы, и значения HOK, установленные методом моделирования экспериментальных дифракционных картин. Из рис. 9 видно, что взаимозависимость HOK и ldp хорошо описывается линейным уравнением

$$\text{HOK}(\%) = 0.6836\text{ldp}(\%) + 9.4399 \qquad (9)$$

с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.982$. Все образцы, диагностируемые Экспертной системой как однофазные и низкоупорядоченные, попали на ось ординат, тогда как моделирование их дифрактограмм показывает содержание в них высокоупорядоченной HOK фазы от 4 до 18% (см. рис. 9, табл. 3). Следует заметить, что А. Плансон и С. Захари [Plançon, Zacharie, 1990] также указывали на расхождения в оценке количества фаз при изучении природных каолинитов с помощью Экспертной системы и методом моделирования дифракционных картин (см. образцы С3 и III-Мр в работе [Plançon, Zacharie, 1990, Table 1]). С другой стороны, для нескольких образцов из данной коллекции (Keok-1, Keok-2, Keok1D и Keok2D) Экспертная система предсказывает содержание низкодефектной фазы, ldp, больше 100% (см. рис. 9).

Если теперь построить на одном графике взаимозависимость HOK и ldp от величины индекса Хинкли HI, то они описываются разными регрессионными кривыми с разными коэффициентами корреляции R^2

$$\text{ldp}(\%) = 19.891\text{HI}^2 + 31.475\text{HI} - 12.286, \quad R^2 = 0.974 \qquad (10)$$

Таблица 3. Содержание высокоупорядоченной HOK фазы в природных каолинитах и соответствующие им индексы "кристалличности" HI, QF, IK, AGFI, WIRI и значения ldp, характеризующие содержание низкодефектной фазы, согласно определениям Экспертной системы

№	Образец	HOK	HI	QF	IK	AGFI	WIRI	ldp
1	Keok-1	86	1.80	0.15	0.41	2.53	1	113
2	Keok-2	80	1.70	0.18	0.44	2.44	0.99	105
3	Keok1D	80	1.69	0.15	0.41	2.45	1	89
4	Keok2D	80	1.69	0.15	0.48	2.18	1	86
5	Keok3D	77	1.73	0.19	0.47	2.13	0.99	86
6	Ch-76	76	1.67	0.2	0.45	2.22	0.99	86
7	Keok4D	73	1.61	0.19	0.49	2	0.98	72
8	Keok-3	69	1.59	0.21	0.55	1.81	0.97	70
9	E-4	68	1.58	0.23	0.53	1.77	0.98	61
10	Keok-4	68	1.65	0.22	0.52	1.85	0.98	59
11	An	63	1.48	0.31	0.59	1.55	0.92	42
12	Dec	55	1.31	0.29	0.64	1.42	0.93	43
13	Pr	55	1.31	0.34	0.69	1.42	0.94	43
14	Ch-67	54	1.33	0.3	0.62	1.53	0.99	37
15	Sd	41	1.04	0.42	0.94	1.01	0.75	36
16	Vl	37	1.08	0.41	0.87	1.12	0.85	15
17	KGa-1b	37	0.98	0.38	0.86	1.06	0.85	0
18	Sm	36	0.90	0.45	0.92	1.04	0.78	13
19	Kaol-3	36	1.00	0.41	0.87	1.06	0.88	0
20	KGa-1	27	0.79	0.44	0.95	0.91	0.73	40
21	Mag1	23	0.64	0.52	1.06	0.89	0.76	0
22	G-5	18	0.63	0.52	1.13	0.87	0.43	11
23	Im	18	0.58	0.54	1.27	0.79	0.47	0
24	MA4	15	0.48	0.52	1.32	0.7	0.42	102
25	5914	13	0.48	0.55	1.25	0.76	0.41	112
26	S218	12	0.46	0.56	1.24	0.74	0.52	94
27	5920	12	0.43	0.56	1.31	0.74	0.38	87
28	6194	9	0.34	0.55	1.35	0.78	0.43	0
29	BOR-2	6	0.39	0.61	1.28	0.8	0.39	9
30	KGa-2	4	0.22	0.61	1.32	0.68	0.32	0

(для сравнения уравнения (1) и (10)). Наиболее близкое соответствие значений HOK и ldp наблюдается при HI ~ 1.00, тогда как при HI < 0.70 и HI > 1.30 значения HOK и ldp заметно расходятся в разные стороны. Если регрессионная кривая взаимозависимости HOK от HI (рис. 10) почти совпадает с началом координат, то для однофазных низкоупорядоченных образцов Экспертная система предсказывает среднее значение индекса Хинкли HI ~ 0.3 (зависимость ldp от HI при ldp = 0, см. рис. 10), с вариациями значений HI в пределах от 0.22 до 0.63 (см. табл. 3). Принимая значения HOK, полученные моделированием экспериментальных дифракционных картин за истинные, соответствующие им значения ldp при HI < 0.70 являются заниженными и, наоборот, завышенными при HI > 1.30 (см. табл. 3, рис. 10). Возможная причина этих расхождений связана с тем, что Экспертная система была построена на анализе дифракционных картин, рассчитанных для различных моделей дефектных структур каолинита, тогда как значения HOK для анализируемых образцов были получены моделированием их экспериментальных дифрактограмм.

Выше уже упоминалось, что при малых HI Экспертная система часто предсказывает однофазные образцы, например, G5, S218, 5920, Bor-2, 6194 и KGa-2 с HI = 0.63–0.22, однако для образцов Im, Ma4 и 5914, у которых HI = 0.58–0.48, значения HOK и ldp являются близкими (см. табл. 3). Самая большая разница между величинами HOK и ldp, 18%, установлена для образца G5. Поэтому интересно сравнить результаты моделирования этого образца для двухфазной и однофазной моделей. На рис. 11а, 11б показаны фрагменты экспериментальной дифрактограммы образца G5 в области углов 2θ, содержащей отражения 02*l*, 11*l* и 002, которые сравниваются с дифракционными картинами, рассчитанными для двухфазной и однофазной моделей. Соответствующие им структурные параметры приведены в табл. 2. Следует отметить, что сравнение расчетных

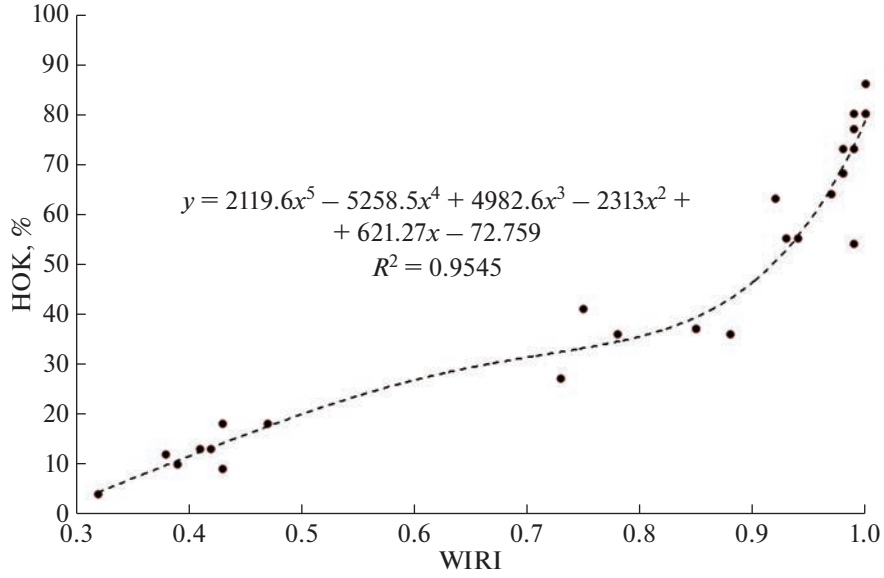

Рис. 7. Взаимозависимость значений НОК и индекса “кристалличности” WIRI.

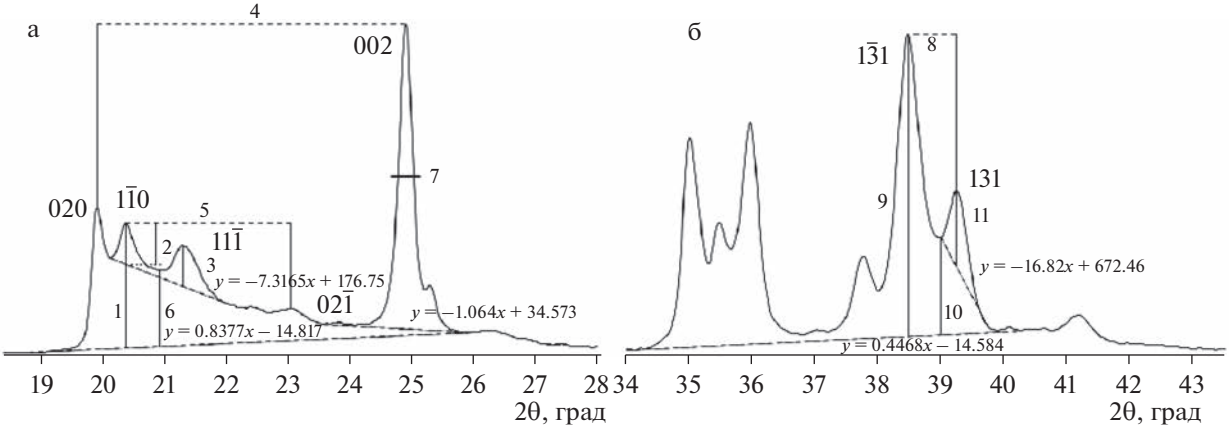

Рис. 8. Измерения, используемые Экспертной системой.
а – в области отражений 02*l*, 11*l* (1 – высота пика $1\bar{1}0$, измеренная от линии фона дифрактограммы; 2 – интенсивность пика $1\bar{1}0$, измеренная от линии фона, проведенной между рефлексами $1\bar{1}0$ и $11\bar{1}$; 3 – интенсивность пика $11\bar{1}$; 4 – расстояние между рефлексами 020 и 002; 5 – расстояние между рефлексами $1\bar{1}0$ и $02\bar{1}$; 6 – высота фона между рефлексами $1\bar{1}0$ и $11\bar{1}$; 7 – FWHM – полная ширина на половине высоты рефлекса 002); б – в области отражений 20*l*, 13*l* (8 – расстояние между рефлексами $1\bar{3}0$ и 131; 9 – высота пика $1\bar{3}1$; 10 – высота фона между рефлексами $1\bar{3}1$ и 131; 11 – интенсивность пика 131).

дифракционных картин для обоих моделей между собой во всей области углов 2θ от рефлекса 001 до рефлекса 060, показало, что они практически нигде не различаются, кроме выделенной на рис. 11а, 11б области с отражениями 02*l*, 11*l* и 002. Для двухфазной модели (см. рис. 11а) почти нет существенных различий между экспериментальным и расчетным профилем сравниваемых картин за исключением небольшой разницы в интенсивностях при ~22°–23.5° 2θ, которая, по-видимому, обусловлена присутствием в образце небольшой примеси диаспора. Положение рефлексов $1\bar{1}0$, $11\bar{1}$ и $02\bar{1}$ на дифрактограмме целиком определяется вкладом высокоупорядоченной НОК фазы (которые близки к позициям этих рефлексов для совершенного каолинита), поскольку вклад от низкоупорядоченной LOK фазы обеспечивает только высокое фоновое рассеяние в этих углах 2θ. Профильный фактор, характеризующий степень несоответствия сравниваемых дифракционных картин, Rp = 8.17%. Заметно бóльшие различия между экспериментальной и расчетной картинами в этом диапазоне углов (см. рис. 11б) наблюдаются в случае однофазной модели. За счет увеличения концентрации слоевых трансляций t_2 в однофазной модели (W_{t2} = 0.20, см. табл. 2) по сравнению с их содержанием в НОК фазе двухфазного образца (W_{t2} = 0.02, см. табл. 2) происхо-

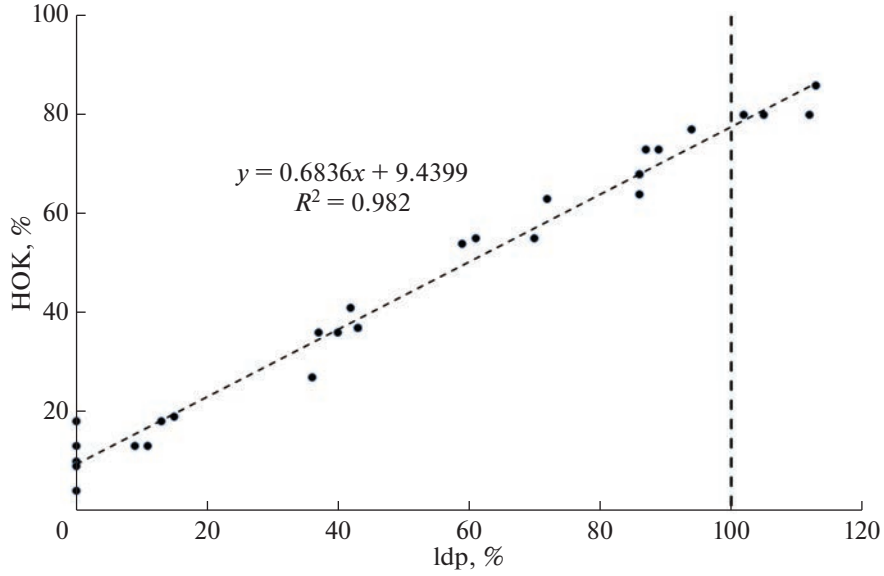

Рис. 9. Взаимозависимость значений НОК и ldp.

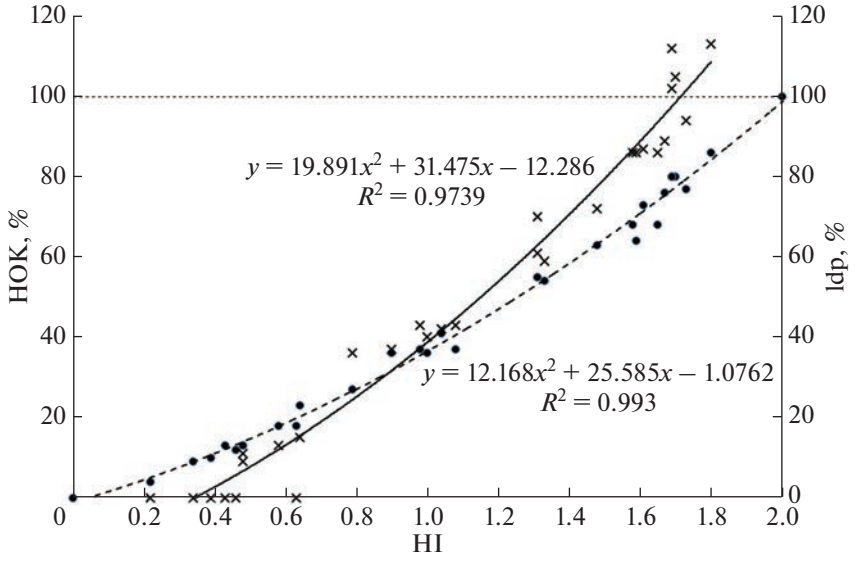

Рис. 10. Взаимозависимость величины индекса "кристалличности" Хинкли HI со значениями НОК (черные кружки) и ldp (крестики).

дит заметное смещение отражения $02\bar{1}$ в сторону малых углов 2θ (см. рис. 11б). В результате профильный фактор для сравниваемых картин возрастает до Rp = 8.56%. Согласно [Plançon, Zacharie, 1990], Экспертная система использует этот эффект для выявления однофазных и двухфазных образцов. Однако из приведенного сопоставления расчетных дифракционных картин для двухфазной и однофазной моделей с дифрактограммой образца G5, по-видимому, следует отдать предпочтение двухфазной модели, как лучше соответствующей экспериментальной картине. Поскольку Экспертная система определила этот образец, как однофазный, следовательно, она не может считаться надежным методом для однозначной структурной интерпретации таких образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Существуют ли однофазные образцы?

Среди всех образцов, изученной нами коллекции каолинитов методом моделирования экспериментальных дифракционных картин, не обнаружилось ни одного, который бы являлся однофазным и высокодефектным. С другой стороны, не было и однофазного низкодефектного каоли-

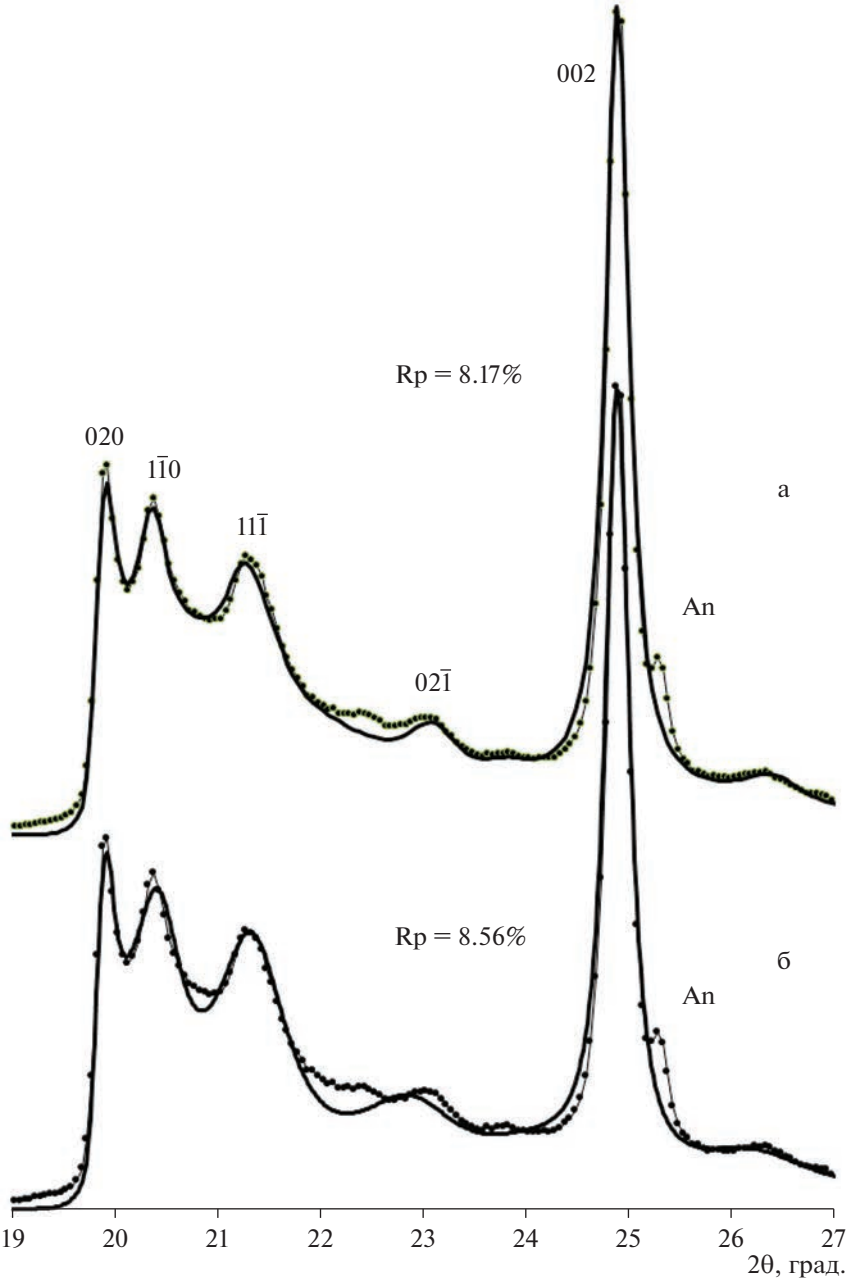

Рис. 11. Сравнение фрагмента экспериментальной дифрактограммы образца G5 в области рефлексов 02*l*, 11*l* с дифракционными картинами, рассчитанными для двухфазной (а) и однофазной (б) модели дефектной структуры каолинита (структурные параметры моделей даны в табл. 2; An – анатаз).

нита. С дифракционной точки зрения двухфазные низкоупорядоченные образцы должны демонстрировать относительно слабые и широкие но заметные модуляции интенсивности близкие по положению к отражениям 1$\bar{1}$0 и 11$\bar{1}$ каолинита на фоне широкого и интенсивного “горба” в области 19°–25° 2θ, тогда как у двухфазных высокоупорядоченных образцов в этой области должно наблюдаться заметное фоновое рассеяние между хорошо разрешенных каолинитовых отражений 02*l*, 11*l*. Эти особенности дифрактограмм достаточно легко заметить визуально для каолинитовых образцов с 10 < HOK < 80 и значительно труднее для образцов с HOK < 10 и HOK > 80. В то же время однофазные каолиниты разной степени дефектности могут демонстрировать дифракционные эффекты близкие к тем, что наблюдаются для двухфазных образцов. В качестве примера на рис. 12 показаны фрагменты рассчитанных дифракционных картин, содержащие отражения 02*l*, 11*l* и 002, для двухфазной и однофазной моделей, в которых все структурные параметры инди-

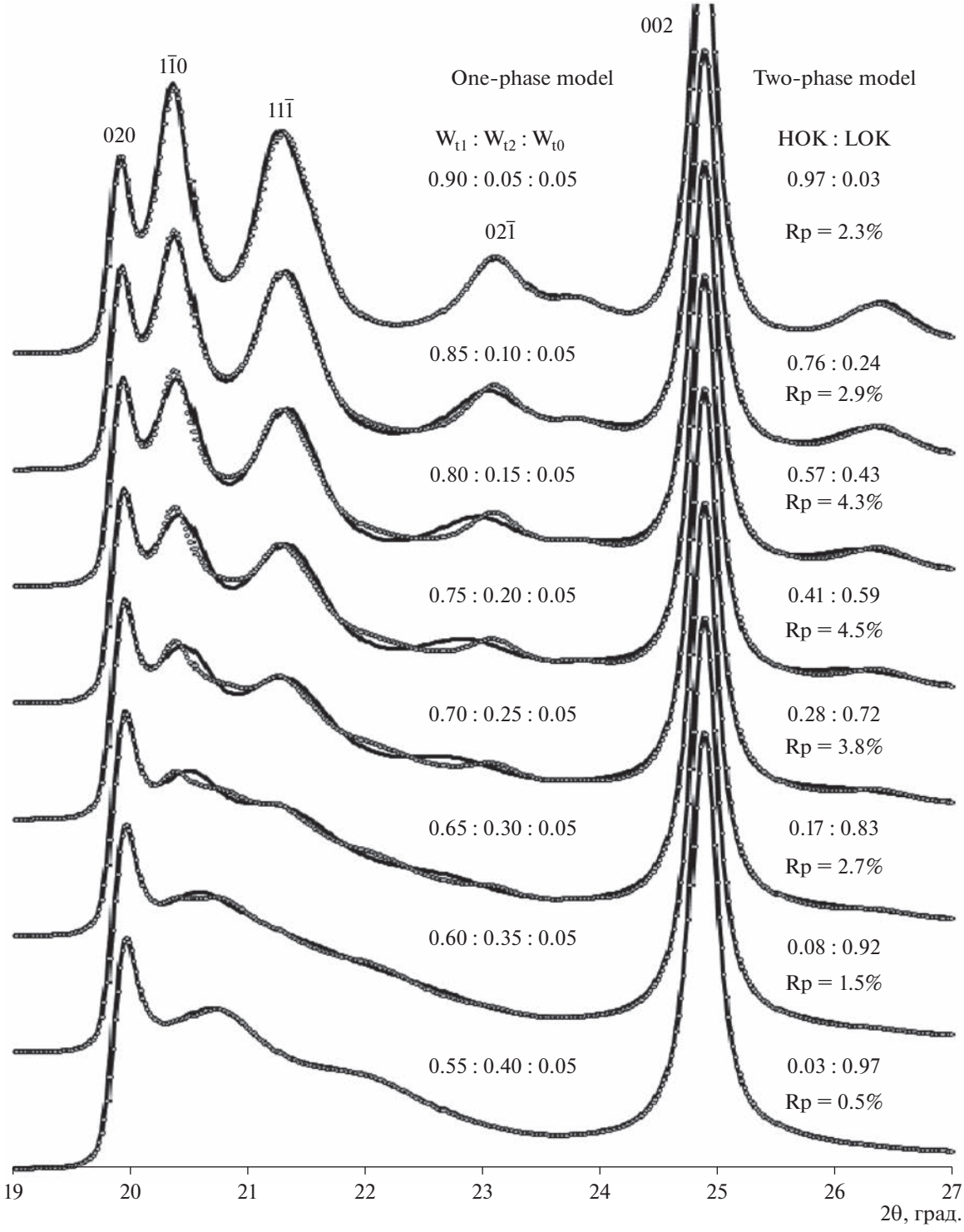

Рис. 12. Сравнение дифракционных картин в области рефлексов 02*l*, 11*l*, рассчитанных для однофазной (сплошная линия) и двухфазной (кружки) моделей дефектной структуры каолинита.
Содержание слоевых трансляций в однофазной модели, $W_{t1} : W_{t2} : W_{t0}$, показано на рисунке рядом с каждой кривой. В двухфазной модели HOK и LOK фазы содержат $W_{t1} : W_{t2} = 0.98 : 0.02$ и $W_{t1} : W_{t2} : W_{t0} = 0.50 : 0.45 : 0.05$ соответственно; все остальные структурные параметры индивидуальных фаз одинаковы в обоих моделях; соотношение HOK и LOK фаз показано рядом с каждой кривой. Rp – профильный фактор характеризует степень различия дифракционных картин, рассчитанных для однофазной и двухфазной моделей.

видуальных фаз одинаковы, за исключением вероятностей встречаемости слоевых трансляций W_{t1} и W_{t2}. Из рис. 12 видно, что для любой однофазной структуры каолинита с данным содержанием $W_{t1} : W_{t2}$ можно подобрать такое соотношение HOK и LOK фаз в двухфазной модели, что рассчитанные дифракционные картины для обоих моделей будут различаться не более, чем на 4.5%. Более того, если сравнивать эти картины по всей области углов 2θ от отражения 001 до 060, то они полностью совпадают, кроме выделенного фрагмента на рис. 12. Это свидетельствует о том, что дифракционные методы, усредняющие структурные характеристики отдельных кристаллитов, могут оказаться бессильными в определение структурной гетерогенности природных каолинитов. Поэтому неудивительно, что Экспертная система, как было показано выше, иногда плохо диагностирует двухфазные образцы с HOK < 20, принимая их за однофазные и высокодефектные. В то же время индекс Хинкли, как мы видели выше, оказался весьма чувствительным параметром для двухфазных образцов, как с высоким, так и с низким содержанием LOK фазы.

А. Плансон с соавторами, изучая каолинитовые образцы методом моделирования экспериментальных дифрактограмм, отнесли к категории однофазных каолинитов три образца, III-I, IV-L и V-G [Plançon et al., 1989, Fig. 1, Table 1, 2]. На дифракционных картинах этих образцов почти не видны модуляции рефлексов $1\bar{1}0$ и $11\bar{1}$ каолинита, хотя соответствующий индекс Хинкли оценивался ими, как 0.43, 0.32 и 0.18 [Plançon et al., 1989, Table 2]. Возможно, что эти образцы тоже являются двухфазными. Причина такого расхождения может быть связана с тем, что моделирование экспериментальных дифрактограмм этими авторами проводилось не одновременно для всей дифракционной картины, а раздельно в двух выделенных фрагментах с отражениями 02*l*, 11*l* и 20*l*, 13*l* и без учета вклада базальных рефлексов 002 и 003. При этом авторы неправомерно допускали разные размеры ОКР в плоскости слоев ab при моделировании индивидуальных фрагментов дифрактограмм с индексами 02*l*, 11*l* и 20*l*, 13*l* [Plançon et al., 1989, Table 2]. В нашей коллекции каолинитов не оказалось образца, на дифракционной картине которого в области отражений 02*l*, 11*l* наблюдался бы только “горб” фонового рассеяния без заметных модуляций интенсивности близких к позициям рефлексов $1\bar{1}0$ и $11\bar{1}$.

Очевидно, что однофазным высокоупорядоченным каолинитом можно считать образец Кеокука, структура которого уточнялась Д. Бишем и фон Дриле [Bish, von Dreele, 1989] методом Ритвельда, на порошковой дифракционной картине которого [Bish, von Dreele, 1989, Fig. 2] отсутствует фоновое рассеяние между отражениями 020, $1\bar{1}0$, $11\bar{1}$ и $1\bar{1}\bar{1}$. Индекс Хинкли, оцененный нами для этого образца, примерно равен HI ~2.00. Если считать, что для этого образца HOK = 100%, то соответствующая точка на графике HOK vs. HI (см. рис. 2) почти совпадает с регрессионной кривой. По-видимому, теперь можно утверждать, что индекс Хинкли для природных каолинитов меняется от 0 до 2.00, а соответствующая ему величина HOK от 0 до 100%.

Возможное объяснение формирования HOK и LOK фаз в одном образце

Проявление энантиоморфизма у каолинитовых минералов было экспериментально показано методами вакуумного декорирования и просвечивающей электронной микроскопии на картинах роста элементарных каолинитовых слоев толщиной 7 Å [Самотоин, 2010; Самотоин, Бортников, 2014]. Эти результаты свидетельствуют о том, что в природе легко формируются, как правые, так и левые триклинные кристаллы каолинита, которые невозможно различить дифракционными методами. В то же время все известные уточнения структуры каолинита показывают, что ее 1 : 1 слои не имеют элементов симметрии и характеризуются косоугольной базоцентрированной слоевой элементарной ячейкой с $\gamma < 90°$, но при этом содержат псевдо-зеркальную плоскость, проходящую вдоль длинной диагонали этой ячейки [Дриц, Кашаев, 1960; Звягин, 1960; Drits, Kashaev, 1960; Zviagin, 1960; Bish, von Dreele, 1989; Bish 1993; Sutch, Young, 1983; Neder et al., 1999], то есть одинаковые атомы, расположены на близких, но все-таки разных расстояниях по обе стороны от этой диагонали. Вместе с тем следует согласиться с концепцией А.С. Букина с соавторами [Bookin et al., 1989], что с кристаллохимической и структурной точек зрения реальные искажения каолинитового слоя допускают только дефекты упаковки, связанные с чередованием энантиоморфных правых и левых каолинитовых фрагментов, связанных между собой плоскостью скользящего отражения. Это означает, что в таких дефектных структурах 1 : 1 слои скорее всего имеют реальную плоскость зеркального отражения. Таким образом можно полагать, что в каолинитовых образцах высокоупорядоченная HOK фаза характеризуется триклинной структурой, в которой 1 : 1 слои не имеют плоскости симметрии и поэтому могут расти только упорядоченные право- или левосторонние кристаллы, имеющие только иногда случайные дефекты упаковки. Напротив, каолинитовые слои в кристаллах LOK фазы всегда имеют плоскость симметрии и поэтому в них легко формируются левые и правые энантиоморфные фрагменты за счет случайных дефектов в упаковке одинаковых слоев, связанные с чередованием слоевых трансляций t_1 и t_2

примерно в равном соотношении. По-видимому, разное соотношение HOK и LOK фаз в разных образцах зависит от их генезиса, геологической обстановки, механизма формирования и т.п.

Почему знание реальной структуры каолинита важно при интерпретации экспериментальных данных?

Недавно С. Ли и Х. Ху [Lee, Xu, 2020] использовали комбинацию метода синхротронной порошковой дифракции и рентгеновского и нейтронографического методов функции распределения пар (synchrotron radiation XRD and X-ray/ Neutron pair distribution function) для определения средней и локальной структуры природного каолинита Мерфрисборо из коллекции С.У. Бейли, факультета геонаук, Университет штата Висконсин-Мэдисон (Murfreesboro, AR, USA, S.W. Bailey Collection of Department of Geoscience, University of Wisconsin-Madison). Цель работы заключалась в том, чтобы продемонстрировать новые возможности современных методов к изучению структуры исключительно дисперсных минеральных объектов, для которых применение монокристальных методов невозможно. Выбор данного образца был, по-видимому, основан на твердом убеждении авторов, что его структура является высокоупорядоченной и не имеет дефектов. Выше уже говорилось, что двухфазные каолинитовые образцы характеризуются дифракционной картиной, на которой отражения 02*l*, 11*l* проявляются на фоне широкого и интенсивного “горба” в области 19°–25° 2θ. Именно такой характер распределения интенсивности в этой области имеет данный образец [Lee, Xu, 2020, Fig. 5]. Поэтому можно полагать, что исследованный каолинит является на самом деле двухфазным и содержит, как вы**с**окоупорядоченную HOK, так и низкоупорядоченную LOK фазы. Определение индекса Хинкли из их дифракционной картины [Lee, Xu, 2020, Fig. 5] показало, что HI = 0.79. Используя уравнение (1), находим величину HOK = 26.5%. Это означает, что в образце всего лишь одна треть кристаллитов имеет совершенную или близкую к совершенной структуру, а две трети других кристаллитов являются высокодефектными. Следует отметить, что значения HOK, HI и дифракционная картина образца Murfreesboro практически совпадают с таковыми для международного стандарта KGa-1 (The Source Clays Repository of The Clay Mineral Society), реальная структура и двухфазный состав которого были установлены методом моделирования его экспериментальной дифракционной картины [Sakharov et al., 2016]. Поэтому результаты применения указанных порошковых методов для образца с высоким содержанием дефектов упаковки не могут рассматриваться как достоверные.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность О.В. Закусиной (Доржиевой) и Д.М. Коршунову за предоставленные для исследования образцы каолинитов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены в рамках государственного задания ГИН РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Дриц В.А., Кашаев А.А. Рентгенографическое изучение монокристалла каолинита // Кристаллография. 1960. Т. 5. Вып. 2. С. 224. (*Drits V.A., Kashaev A.A.* An X-ray diffraction study of a single crystal of kaolinite // Soviet Phys. Crystallogr. 1960. V. 5. P. 207–210).

Звягин Б.Б. Электронографическое исследование структуры каолинита // Кристаллография 1960. Т. 5. Вып. 1. С. 40–50. (*Zvyagin B.B.* Electron diffraction determination of the structure of kaolinite // Soviet Phys. Crystallogr. 1960. V. 5. P. 32–41).

Самотоин Н.Д. Правые и левые микрокристаллы каолинита и их распространенность в природе // ДАН. 2010. Т. 431. № 3. С. 392–395.

Самотоин Н.Д. Энантиоморфизм каолинита: проявление на уровне элементарного слоя структуры и микрокристаллов // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2. С. 353–361.

Самотоин Н.Д., Бортников Н.С. Картины роста минералов группы каолинита и их модели на основе регулярного чередования энантиоморфных слоев // Кристаллография. 2011. Т. 59. № 4. С. 657–670.

Aparicio P., Galán E. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. // Clays Clay Miner. 1999. V. 47. P. 12–27.

Aparicio P., Ferrell R., Galán E. A new kaolinite order index based on XRD profile fitting // Clay Minerals. 2006. V. 41. P. 811–817.

Bailey S.W. Polytypism of 1:1 layer silicates / Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas) / Ed. S.W. Bailey // Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia, USA. 1988. V. 19. P. 9–27.

Bailey S.W. Kaolin Genesis and Utilization (a collection of papers presented at the Keller ’90 kaolin symposium) // The Clay Minerals Society, Boulder, Colorado / Eds H.H. Murray, W.M. Bundy, C.C. Harvey. 1993. P. 25–42.

Bish D.L., von Dreele R.B. Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite. // Clays and Clay Miner. 1989. V. 37. P. 289–296.

Bookin A.S., Drits V.A., Plançon A., Tchoubar C. Stacking faults in kaolin-group minerals in the light of real structural features // Clays and Clay Miner. 1989. V. 37. P. 297–307.

Brindley G.W., Robinson K. The structure of kaolinite // Mineralogical Magazine. 1946. V. 27. P. 242–253.

Brindley G.W., Kao C.C., Harrison J.L., Lipsicas M., Raythatha R. Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites // Clays and Clay Miner. 1986. V. 34. P. 239–249.

Chmielová M., Weiss Z. Determination of structural disorder degree using an XRD profile fitting procedure. Application to Czech kaolins // Applied Clay Science. 2002. V. 22. P. 65–74.

Drits V.A., Zviagina B.B., Sakharov B.A., Dorzhieva O.V., Savichev A.T. New insight into the relationships between structural and FTIR spectroscopic features of kaolinites // Clays and Clay Miner. 2021. V. 69. P. 366–388.

González I., Aparicio P., Galán E. Correlation between the most frequently used XRD crystallinity indices for kaolinite: their accuracy and reproducibility / Eds H. Kodama, A.R. Mermut, J.K. Torrance // Clays for our Future. Proc. 11th Int. Clay Conf. Ottawa, Canada, 1997. ICC-97 Organizing Committee, Ottawa, Canada, 1999. P. 367–374.

Hinckley D.N. Variability in “crystallinity” values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina // Clays and Clay Miner. 1963. V. 11. P. 229–235.

Kogure T. Stacking disorder in kaolinite revealed by HRTEM: a review // Clay Science. 2011. V. 15. P. 3–11.

Kogure T., Inoue A. Determination of defect structures in kaolin minerals by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) // American Mineralogist. 2005. V. 90. P. 85–89.

Kogure T., Johnston C.T., Kogel J.E., Bish D. Stacking disorder in a sedimentary kaolinite // Clays and Clay Miner. 2010. V. 58. P. 63–72.

Lee S., Xu H. Using Complementary Methods of Synchrotron Radiation Powder Difraction and Pair Distribution Function to Refine Crystal Structures with High Quality Parameters – A Review // Minerals. 2020. V. 10. P. 124.

Murray H.H. Structural variation of some kaolinites in relation to dehydroxylated halloysite // American Mineralogist. 1954. V. 39. P. 97–108.

Neder R.B., Burghammer M., Grasl Th., Schulz H., Bram A., Fiedler S. Refinement of the kaolinite structure from single-crystal synchrotron data // Clays and Clay Miner. 1999. V. 47. P. 487–494.

Plançon A., Tchoubar C. Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction-II. Nature and proportion of defects in natural kaolinites // Clays and Clay Miner. 1977. V. 25. P. 436–450.

Plançon A., Giese R.F., Snyder R., Drits V.A., Bookin A.S. Stacking faults in the kaolin-group mineral defect structures of kaolinite // Clays and Clay Miner. 1989. V. 37. P. 203–210.

Plançon A., Zakharie C. An expert system for the structural characterization of kaolinites // Clay Minerals. 1990. V. 25. P. 249–260.

Range K.J., Weiss A. Über das Verhalten von kaolinitit bei hohen Drücken // Ber. Deut. Keram. Ges. 1969. V. 46. P. 231–288.

Sakharov B.A., Drits V.A., McCarty D.K., Walker G.M. Modeling of powder X-ray diffraction patterns of the Clay Minerals Society kaolinite standards: KGa-1b and KGa-2 // Clays and Clay Miner. 2016. V. 64. P. 314–333.

Stoch L., Sikora W. Określenie stopnia uporzadkowania struktury mineralów grupy kaolinite // Spraw. z Pos. Kom. Nauk. O/PAN w Krakowie, lipiec-grudzien. 1966. P. 651–654.

Stoch L. Mineraly Ilaste. Warsaw: Geological Publishers, 1974. P. 186–193.

Suitch P.R., Young R.A. Atom position in highly ordered kaolinite // Clays and Clay Miner. 1983. V. 31. P. 357–366.

Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program // Journal of Applied Crystallography. 2010. V. 43. P. 1126–1128.

Structural Heterogeneity and “Crystallinity” Indices of Natural Kaolinites

B. A. Sakharov[1, *], V. A. Drits[1, **]

[1]Geological Institute RAS, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia

**e-mail: sakharovba@gmail.com*

***e-mail: victor.drits@mail.ru*

To overcome the existing uncertainty in the interpretation of “crystallinity” indices of kaolinites, HI [Hinckley, 1963], IK [Stoch, Sikora, 1966; Stoch, 1974], QF [Range, Weiss, 1969], AGFI [Aparicio, Galán, 1999; Aparicio et al., 2006], WIRI [Chmielová, Weiss, 2002], their values obtained for a representative collection of 30 kaolinite samples were compared with the results of modeling the corresponding X-ray diffraction patterns. It is shown that all the studied samples consist of a mixture of almost defect-free high ordered HOK and defective low-ordered LOK kaolinite phases, and that there are relationships between the HOK content and the values of the “crystallinity” indices, which are described by different regression equations. The relationship is most pronounced for HOK and the Hinckley index, HI, which is described by the quadratic equation HOK (%) = 12.236 HI^2 + 25.464 HI – 1.2622 with the correlation factor $R^2 = 0.993$. The resulting equations can be used to find concentrations of HOK and LOK in natural kaolinites. Comparison of structural parameters of defective kaolinites obtained by modeling of their X-ray diffraction patterns with those of Expert System [Plançon, Zacharie 1990] showed that the latter sometimes predicts: 1) single-phase highly defective kaolinites, while their diffraction pattern modeling establishes a mixture of HOK and LOK phases; and 2) in two-phase samples, the content of the low-defect phase (ldp) is greater than 100%.

Keywords: kaolinite, defective structure, modeling of X-ray diffraction patterns, crystallinity indices.