

УДК 551

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ СТРУКТУРНОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ КАОЛИНИТОВ МЕТОДОМ РАЗЛОЖЕНИЯ ИХ ИК-СПЕКТРОВ В ОБЛАСТИ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ОН-ГРУПП

© 2024 г. Б. А. Сахаров^{a, *}, Д. М. Коршунов^{a, **}, В. А. Дриц^{a, ***}^aГеологический институт РАН, Пыжжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

*e-mail: sakharovb@gmail.com

**e-mail: dmitOkorsh@gmail.com

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

Поступила в редакцию 15.04.2024 г.

После доработки 21.05.2024 г.

Принята к публикации 03.07.2024 г.

Предложен новый подход к оценке степени дефектности структуры каолининовых минералов с использованием их ИК-спектров в области валентных колебаний ОН-групп. Получены три линейных уравнения, которые связывают друг с другом отношения спектроскопических параметров, таких как: $FWHM(\nu_i)$ – полная ширина полосы на половине высоты и $A(\nu_i)$ – интегральная интенсивность лоренцовских пиков полос поглощения при $\nu_1 \sim 3697 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 \sim 3670 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3 \sim 3652 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_4 \sim 3620 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Эти уравнения позволили установить критерии для разложения ИК-спектров на индивидуальные полосы (ν_i) и нахождения оптимальных величин $FWHM(\nu_i)$ и $A(\nu_i)$ для расчета содержаний высокоупорядоченной фазы, НОК (high ordered kaolinite), и низкоупорядоченной фазы, ЛОК (low ordered kaolinite), в образцах природных каолинитов с точностью $\sim 5\%$.

Ключевые слова: каолинит, структурный порядок–беспорядок, инфракрасная спектроскопия, полосы поглощения ОН, рентгеновская дифракция

DOI: 10.31857/S0024497X24060063, **EDN:** WVKZLK

Одной из проблем при изучении каолини- тов является определение степени совершенства их кристаллической структуры. На протяжении долгого времени изучение дефектности каолини- тов было сосредоточено на выявлении природы структурных нарушений в этих минералах. На основании идеализированной структуры каоли- нита были предложены модели с дефектами упа- ковки, обусловленными смещениями слоев на от- резки $\pm b/3$ [Brindley, Robinson, 1946], взаимными вращениями слоев на углы $\pm 120^\circ$ [Murray, 1954] и чередованием слоев с разным положением ок- таэдрической вакансии [Plançon, Tchoubar, 1977; Tchoubar et al., 1982; Artioli et al., 1995]. Все эти модели не учитывали реальных искажений в ок- таэдрической и тетраэдрической сетках каоли- нитового слоя и поэтому были отвергнуты авто- рами работы [Bookin et al., 1989], которые, в свою очередь, предложили модель дефектов упаковки, предполагающую чередование энантиоморфных каолининовых слоев, связанных друг с другом плоскостью скользящего отражения. Согласно

[Bookin et al., 1989; Drits et al., 2018], периодич- ность двумерного слоя в структуре каолинита можно с равным успехом описывать одной из двух энантиоморфных косых элементарных ячеек с па- раметрами a, b, γ и a', b', γ' ($\gamma = \gamma' \neq 90^\circ$), которые связаны между собой зеркальной плоскостью, проходящей через вакантный октаэдр и центр дитригонального тетраэдрического кольца као- линитового слоя. При этом векторы межслоевых трансляций $\mathbf{t} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + c\mathbf{n}$ и $\mathbf{t}' = x'\mathbf{a}' + y'\mathbf{b}' + c\mathbf{n}$ (где x, y, x', y' – компоненты трансляций, c – параметр ячеек, \mathbf{n} – единичный вектор, перпен- дикулярный слоям), описывающие регулярное чередование каолининовых слоев в двух разных косых координатных системах, тоже будут свя- заны этой зеркальной плоскостью. Более того, только для таких энантиоморфных косых ячеек существует ортогональная система координат, в которой можно выбрать ортогональную эле- ментарную ячейку для двумерного каолинито- вого слоя с $a_{\text{орт}}, b_{\text{орт}}, \gamma_{\text{орт}} = 90^\circ$. Поэтому в модели дефектного каолинита, предложенной в работах

[Bookin et al., 1989; Drits et al., 2018], все слои можно считать одинаковыми и описывать их с помощью ортогональной элементарной ячейки ($a_{\text{орт}}$, $b_{\text{орт}}$, $\gamma_{\text{орт}} = 90^\circ$), а дефекты упаковки могут возникнуть в результате нерегулярного чередования межслоевых трансляций $t_1 = x_{1\text{орт}}a_{\text{орт}} + y'_{1\text{орт}}b_{\text{орт}} + cn$ и $t_2 = x^2_{\text{орт}}a_{\text{орт}} + y^2_{\text{орт}}b_{\text{орт}} + cn$, где векторы $t_1 = t$, $t_2 = t'$. В такой дефектной структуре слои, связанные разными межслоевыми трансляциями t_1 и t_2 , будут создавать фрагменты правого и левого каолинита. Существование правых и левых микро- и макрокристаллов каолинита, образовавшихся в древней коре выветривания, было продемонстрировано методами просвечивающей электронной микроскопии и вакуумного декорирования в работах [Самотоин, 2010; Самотоин, 2011; Самотоин, Бортников, 2011].

Основываясь на этой модели дефектной структуры каолинита, А. Плансон с соавторами [Plançon et al., 1989], а затем Б.А. Сахаров с соавторами [Sakharov et al., 2016] и В.А. Дриц с соавторами [Drits et al., 2021] показали с помощью метода моделирования рентгеновских дифракционных картин, что природные образцы каолинитов состоят из смеси двух разных фаз: высокоупорядоченной, называемой НОК (high ordered kaolinite) и низкоупорядоченной – ЛОК (low ordered kaolinite). В обеих фазах основной тип структурных нарушений оказался связан с неупорядоченным чередованием межслоевых трансляционных векторов t_1 и t_2 , вероятности которых $W(t_1)$ и $W(t_2)$ определяют структуру НОК и ЛОК фаз. Причем в разных природных образцах ЛОК фазы содержат, как правило, 35–45% межслоевых трансляций t_2 , тогда как в высокоупорядоченных структурах НОК, содержание этих трансляций составляет не более 3%. Аналогичные результаты были получены в работах [Kogure, Inoue, 2005; Kogure et al., 2010; Kogure, 2011] при изучении дефектов упаковки в структуре каолинитов методом высокоразрешающей электронной микроскопии. Таким образом, соотношение НОК и ЛОК фаз оказалось важным показателем структурной неоднородности каолинитового образца, которая фактически отражает степень дефектности каолинита.

Метод моделирования рентгеновских дифракционных картин является достаточно сложным и трудоемким для широкого применения, и поэтому его не используют в рутинных исследованиях. Для характеристики степени совершенства каолинитов обычно вычисляют эмпирические коэффициенты, так называемые индексы кристалличности [Hinckley, 1963; Stoch, 1974; Range,

Weiss, 1969; Aparicio, Galán, 1999; Aparicio et al., 2006; Chmielová, Weiss, 2002], которые основаны на простых измерениях высот дифракционных пиков в области отражений 02l, 11l, как наиболее чувствительных к структурным дефектам. Разные значения этих коэффициентов не несут какой-либо информации о природе и типах дефектов в структуре каолинитов или их структурной гетерогенности, а лишь позволяют отличать образцы друг от друга [Сахаров, Дриц, 2023].

Вместе с тем ИК-спектры каолинитов в области валентных колебаний ОН групп тоже оказались чувствительны к разной степени совершенства природных образцов, а точнее к содержанию НОК и ЛОК фаз [Drits et al., 2021]. Для ИК-спектра каолинита в этой области характерны: две относительно сильных по интенсивности полосы поглощения $\nu_1 \sim 3697 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4 \sim 3620 \text{ см}^{-1}$ и две слабых $\nu_2 \sim 3670 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3 \sim 3652 \text{ см}^{-1}$. В работе [Drits et al., 2021] было показано, что содержание НОК фазы, установленное методом моделирования рентгеновских дифракционных картин для коллекции мономинеральных каолинитов из 18 образцов, связано линейным образом с отношениями параметров полос поглощения $\frac{FWHM(\nu_1)}{FWHM(\nu_4)}$, $\frac{FWHM(\nu_3)}{FWHM(\nu_2)}$ и $\frac{A(\nu_3)}{A(\nu_3) + A(\nu_2)}$:

$$\text{НОК (\%)} = 42.1 \frac{FWHM(\nu_1)}{FWHM(\nu_4)} - 66.78; \quad R^2 = 0.979, \quad (1)$$

$$\text{НОК (\%)} = -72.92 \frac{FWHM(\nu_3)}{FWHM(\nu_2)} + 142.36; \quad R^2 = 0.974, \quad (2)$$

$$\text{НОК (\%)} = -192.05 \frac{A(\nu_3)}{A(\nu_2) + A(\nu_3)} + 174.62; \quad R^2 = 0.920, \quad (3)$$

где $FWHM(\nu_i)$ – полная ширина пика полосы ν_i на половине его высоты; $A(\nu_i)$ – интегральная интенсивность пика полосы ν_i ; R^2 – величина достоверности аппроксимации. Параметры пиков полос поглощения $FWHM(\nu_i)$ и $A(\nu_i)$ были получены методом разложения ИК-спектров на индивидуальные максимумы при аппроксимации их симметричной функцией Лоренца. Исходя из лоренцевой формы полос, все полосы исследованных спектров были нормированы на одну и ту же площадь полосы ОН-группы, $A(3620) = 5$ [Drits et al., 2021].

Казалось, что открывается новая возможность легко оценивать степень дефектности каолинитовых минералов, используя только один метод ИК-спектроскопии, не прибегая к сложному

моделированию рентгеновских дифракционных картин. Действительно, определив соответствующие ширины $FWHM(v_i)$ и площади полос поглощения $A(v_i)$ в ИК-спектре природного каолинита, можно с помощью приведенных выше уравнений 1, 2 и 3 получить сразу три значения концентрации НОК, которые затем можно еще и усреднить, чтобы найти как можно более близкую к реальной среднюю величину $НОК_{cp}$. Однако на практике это оказалось не так. Для каолинитовых образцов, которые изучались с использованием такого подхода, экспериментальные точки на графиках этих трех уравнений часто существенно различались значениями концентраций НОК, иногда более, чем на 50%. Проблема в том, что ИК-спектры очень чувствительны не только к структурному состоянию минерала, но и к целому ряду факторов, среди которых: содержание адсорбированной воды, размеры кристаллитов, наличие примесей и т.п., которые могут влиять на параметры полос поглощения. Поэтому задачей данного исследования являлся поиск критериев и их применение для надежного определения в природных каолинитах концентраций высокоупорядоченной фазы с помощью только одного метода ИК-спектроскопии, которую будем обозначать, как НОК(IR).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все исследуемые образцы каолиновых глин отбирались одним из авторов из каолиновых линз хорошо изученных месторождений: Боровичское месторождение, Новгородская область [Игнатов и др., 2003] (обр. Bor 1, Bor 2); Шулеповское месторождение, Рязанская область [Коршунов, Богуславский, 2022] (обр. S215, S216, S217, S619, S915, S916, S919, MA4), включая каолиновые проявления в 15 км к северу от Шулеповского месторождения (обр. ST15); Еленинское месторождение, Челябинская область [Овчинников, 2010] (обр. Mag 1); Глуховецкое месторождение, Украина, Сумская область [Ремезова, Кульманенко, 2013] (обр. G11). Образец 18987 также отобран из Глуховецкого месторождения и был предоставлен Минералогическим музеем им. А.Е. Ферсмана РАН. Образец G1 отобран из гидротермальной жилы Итакинского золоторудного месторождения [Абрамов и др., 2022].

Инфракрасные спектры поглощения были получены на ИК-Фурье-спектрометре VERTEX 80v фирмы Bruker, оснащенный детектором DTGS и KBr-светоделителем (ГИН РАН). Для каждого образца, приготовленного из фракции <0.001 мм, проводилось 256 сканирований в средней области

(4250–800 cm^{-1}) в условиях вакуумной откачки с разрешением 4 cm^{-1} . Предварительно истертый и спрессованный (при давлении 10 т) в таблетку с KBr, образец прогревался в стеклянном бюксе с $CaCl_2$ в течение 8 часов при температуре 195°C. Согласно работе [Vedder, Wilkins, 1969], для улучшения качества получаемого спектра такую процедуру проводили дважды. Образец после первого прогрева еще раз был спрессован и снова прогрет в течении 8 часов.

Рентгеновская дифракция осуществлялась на дифрактометре D8 фирмы Bruker, используя $CuK\alpha$ излучение. Дифракционные картины от неориентированных порошковых препаратов, приготовленных из фракции <0.001 мм, регистрировались в интервале углов от 10.0 до 65.0° 2 θ . Интенсивности измерялись дискретно с шагом 0.05° 2 θ и экспозицией 180 сек. Метод моделирования экспериментальных дифрактограмм каолинитов с дефектной структурой рассмотрен в работах [Sakharov et al., 2016; Drits et al., 2021].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Критерии для определения спектроскопических параметров $FWHM(v_i)$ и $A(v_i)$

Поскольку [Drits et al., 2021] установили линейные зависимости (уравнения 1, 2, 3) между величинами НОК, полученными из рентгеновских данных, и отношениями спектроскопических параметров, $\frac{FWHM(v_1)}{A(v_3)}$, $\frac{FWHM(v_3)}{A(v_3)}$ и $\frac{FWHM(v_4)}{A(v_3) + A(v_2)}$, то должны существовать линейные зависимости и между самими этими отношениями. Подставив выражение для НОК вначале из третьего уравнения в первое, затем из второго уравнения в первое, и далее из второго уравнения в третье, получим три новых уравнения, которые связывают теперь друг с другом только отношения спектроскопических параметров:

$$\frac{A(v_3)}{A(v_3) + A(v_2)} = -0.2177 \frac{FWHM(v_1)}{FWHM(v_4)} + 1.247, \quad R^2 = 0.913 \quad (4)$$

$$\frac{FWHM(v_3)}{FWHM(v_2)} = -0.5804 \frac{FWHM(v_1)}{FWHM(v_4)} + 2.8696, \quad R^2 = 0.943 \quad (5)$$

$$\frac{FWHM(v_3)}{FWHM(v_2)} = 2.636 \frac{A(v_3)}{A(v_3) + A(v_2)} - 0.4437, \quad R^2 = 0.947 \quad (6)$$

На рис. 1а, 1б, 1в построены зависимости, соответствующие уравнениям 4, 5, 6, где черные кружки соответствуют экспериментальным значениям отношений $\frac{FWHM(\nu_1)}{FWHM(\nu_3)}$ и $\frac{A(\nu_3)}{A(\nu_3) + A(\nu_2)}$ для образцов, исследованных в работе [Drits et al., 2021]. Пунктирная линия отражает соответствующее регрессионное

уравнение, а сплошные линии – пределы возможных отклонений экспериментальных точек от регрессионного уравнения. Полученные графики позволяют установить критерии для определения параметров $FWHM(\nu_i)$ и $A(\nu_i)$ дефектного каолинита. Критерии эти очень просты – необходимо, чтобы разложение ИК-спектра исследуемого каолинитового образца на индивидуальные максимумы обеспечивало бы на всех этих трех графиках (см. рис. 1а, 1б, 1в) позиции точек, не выходящие за пределы, ограниченные сплошными линиями.

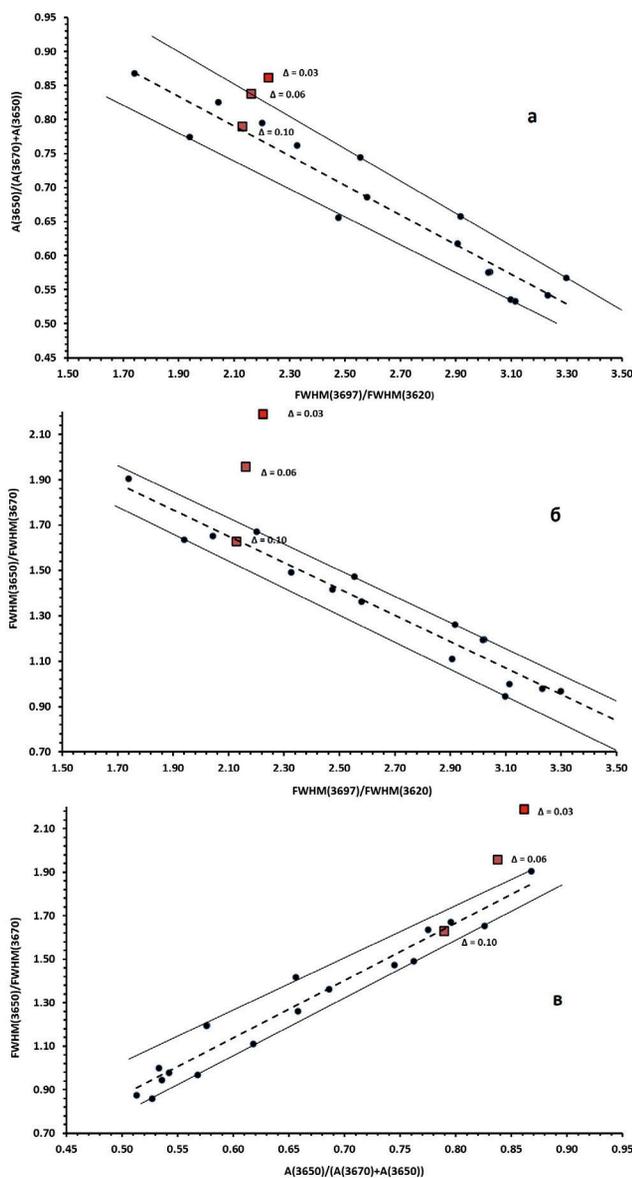


Рис. 1. Зависимости между отношениями spectroscopic параметров, $\frac{FWHM(\nu_1)}{FWHM(\nu_3)}$, $\frac{A(\nu_3)}{A(\nu_3) + A(\nu_2)}$, описываемые уравнениями 4 (а), 5 (б) и 6 (в) соответственно; красные квадраты показывают положения точек для образца Mag1, полученные для разной величины превышения линии фона Δ .

Определение спектроскопических параметров $FWHM(\nu_i)$, $A(\nu_i)$ и значений $HOK(IR)$

Нахождение фоновой линии для фрагмента ИК-спектра каолинита в области валентных колебаний ОН-групп. Согласно работе [Drits et al., 2021], область валентных колебаний ОН групп в исходном ИК-спектре исследуемого каолинита следует выделить в диапазоне $3550-3800 \text{ см}^{-1}$. Прежде чем разложить выделенный фрагмент ИК-спектра на индивидуальные полосы ν_1, ν_2, ν_3 , и ν_4 , необходимо определить и вычесть фоновую линию. На рис. 2 показан такой пример, с использованием компьютерной программы Fityk-1.3.1 [Wojdyr, 2010]. Вначале из исходного фрагмента ИК-спектра вычитается прямая линия фона, соединяющая точки спектра при 3550 см^{-1} и 3800 см^{-1} (см. рис. 2а). А затем для исправленного таким образом фрагмента ИК-спектра снова проводится прямая линия фона, совпадающая теперь с горизонтальной осью координат,

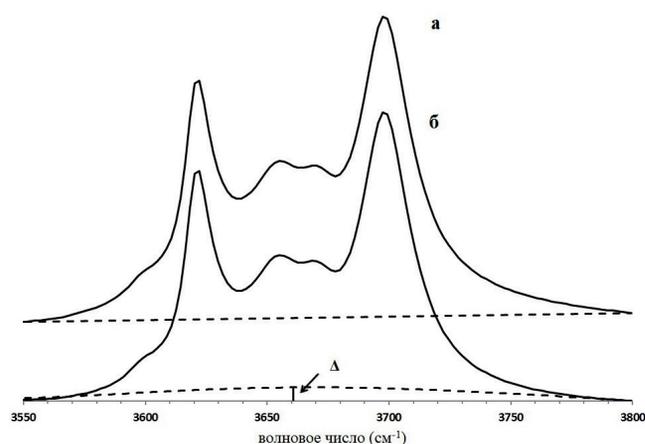


Рис. 2. Пример определения линии фона (пунктирные линии) для фрагмента ИК-спектра каолинита в области валентных колебаний ОН-групп. а – исходный фрагмент ИК-спектра; б – фрагмент ИК-спектра после вычитания из него прямой линии фона.

и примерно при 3660 см^{-1} ставится новая точка фона, превышающая прямую линию на величину Δ . Через эту точку программа Fityk-1.3.1 автоматически построит новую изогнутую линию фона (см. рис. 2б). Она и будет определять рабочий фрагмент ИК-спектра для его последующего разложения. Оптимальная величина превышения Δ может быть найдена методом подбора. В большинстве случаев, найденная оптимальная величина Δ обеспечивает попадание точек, соответствующих отношениям спектроскопических параметров изучаемого образца на всех трех графиках (см. рис. 1а, 1б, 1в) в пределы, ограниченные сплошными линиями.

Поиск оптимальной величины превышения Δ . На рис. 3а показан пример построения фоновых линий с разными значениями превышения Δ ($\Delta = 0$, $\Delta = 0.03$, $\Delta = 0.06$, $\Delta = 0.10$) для исходного фрагмента ИК-спектра обр. Mag1, а ниже, на рис. 3б, приведены фрагменты ИК-спектров после вычитания из исходного фрагмента соответствующих фоновых линий. Каждый из полученных таким образом новых фрагментов следует разложить на индивидуальные максимумы с помощью программного пакета Fityk-1.3.1. При этом форма пиков для всех четырех ОН-полос спектра должна задаваться функцией Лоренца. В качестве примера на рис. 4 показано разложение фрагмента ИК-спектра, полученного после вычитания фоновой линии с превышением $\Delta = 0.10$. Вычисление параметров $FWHM(v_i)$ и $A(v_i)$ необходимо выполнить в соответствии

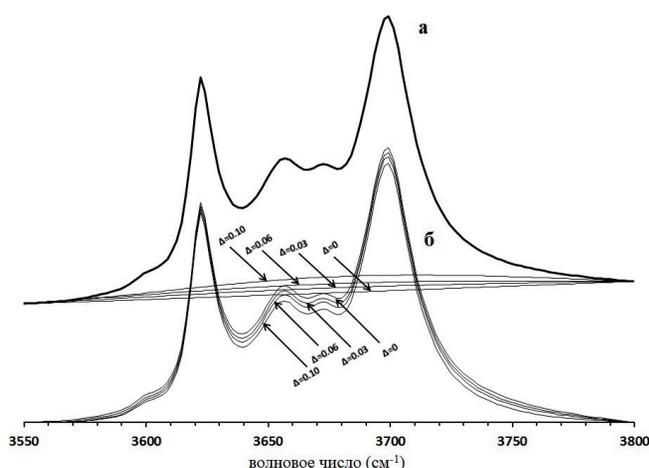


Рис. 3. Пример определения оптимальной линии фона ИК-спектра каолинита (образец Mag1). а – исходный фрагмент ИК-спектра; б – фрагменты ИК-спектров после вычитания из них линий фона, соответствующих превышениям $\Delta = 0$, $\Delta = 0.03$, $\Delta = 0.06$, $\Delta = 0.10$.

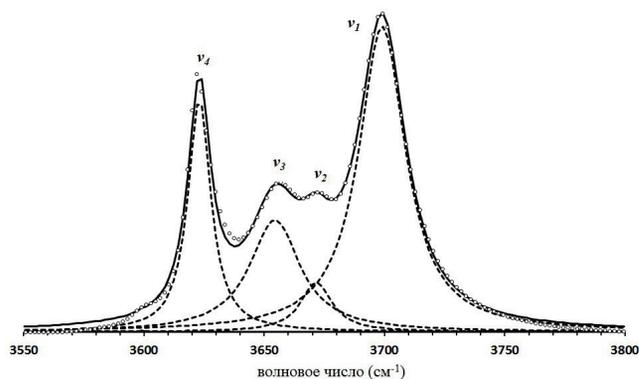


Рис. 4. Пример разложения фрагмента ИК-спектра каолинита (образец Mag1) в области валентных колебаний ОН-групп на индивидуальные лоренцовские пики. Светлые кружки соответствуют фрагменту экспериментального ИК-спектра, исправленного на линию фона с превышением $\Delta = 0.10$. Пунктирные линии соответствуют индивидуальным пикам полос поглощения v_1 , v_2 , v_3 , и v_4 . Сплошная линия соответствует результирующей сумме индивидуальных пиков полос поглощения.

с процедурой их нормировки, изложенной в работе [Drits et al., 2021]. В табл. 1 приведены такие значения $FWHM(v_i)$ и $A(v_i)$, соответствующие разным величинам превышения Δ , и рассчитанные для них отношения $\frac{FWHM(v_1)}{FWHM(v_3)}$ и $\frac{A(v_3)}{FWHM(v_2) + A(v_2)}$. Используя последние в уравнениях 1, 2 и 3, соответственно, для каждого Δ можно вычислить три значения концентрации НОК(IR) (см. табл. 1). Видно, что только для величины превышения $\Delta = 0.10$ значения НОК(IR), найденные по разным уравнениям, дают близкие результаты, тогда как для других значений Δ концентрации НОК(IR) резко различаются. Наиболее наглядно результаты табл. 1 проявляются на рис. 1а, 1б, 1в, где позиции красных квадратов, соответствующие разной величине превышения Δ , показаны вместе со сплошными линиями, ограничивающими пределы для допустимых отношений $\frac{FWHM(v_1)}{FWHM(v_3)}$ и $\frac{A(v_3)}{FWHM(v_2) + A(v_2)}$. На всех трех графиках (см. рис. 1а, 1б, 1в) только позиции точек с превышением $\Delta = 0.10$ не выходят за пределы, ограниченные сплошными линиями. Таким образом, табл. 1 и рис. 1а, 1б, 1в позволяют надежно установить содержание высокоупорядоченной фазы, НОК(IR), в природном каолините, используя только данные ИК-спектроскопии.

Таблица 1. Результаты разложения ИК-спектров каолининового образца Mag1 в области валентных колебаний ОН-групп на индивидуальные пики, полученные после вычитания фоновых линий с разной величиной превышения Δ, и рассчитанные значения НОК(IR)

| Величина превышения Δ | Полоса ИК-спектра | | | | | $\frac{FWHM(v_1)}{FWHM(v_4)}$ | $\frac{FWHM(v_3)}{FWHM(v_2)}$ | $\frac{A(v_3)}{A(v_2)+A(v_3)}$ | НОК(IR), % | | |
|-----------------------|-------------------|---------------------------|-----------------|------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| | v_i | Центр (cm ⁻¹) | Высота $H(v_i)$ | Площадь $A(v_i)$ | Ширина $FWHM(v_i)$ | | | | $\frac{FWHM(v_1)}{FWHM(v_4)}$ | $\frac{FWHM(v_3)}{FWHM(v_2)}$ | $\frac{A(v_3)}{A(v_2)+A(v_3)}$ |
| 0 | v_4 | 3623.03 | 0.2696 | 5.0000 | 11.808 | 2.252 | 2.586 | 0.892 | 28.1 | -46.2 | 3.9 |
| | v_3 | 3655.03 | 0.1454 | 6.8428 | 29.97 | | | | | | |
| | v_2 | 3672 | 0.0455 | 0.8291 | 11.5885 | | | | | | |
| | v_1 | 3699.01 | 0.3576 | 14.9389 | 26.5975 | | | | | | |
| 0.03 | v_4 | 3623.05 | 0.2747 | 5.0000 | 11.5874 | 2.225 | 2.189 | 0.861 | 26.9 | -17.2 | 9.7 |
| | v_3 | 3654.8 | 0.1432 | 6.4058 | 28.4867 | | | | | | |
| | v_2 | 3671.87 | 0.0504 | 1.0307 | 13.0148 | | | | | | |
| | v_1 | 3699 | 0.3634 | 14.7134 | 25.7764 | | | | | | |
| 0.06 | v_4 | 3623.06 | 0.2774 | 5.0000 | 11.4764 | 2.161 | 1.957 | 0.838 | 24.2 | -0.4 | 14.3 |
| | v_3 | 3654.68 | 0.1400 | 6.0709 | 27.6086 | | | | | | |
| | v_2 | 3671.86 | 0.0531 | 1.1762 | 14.1054 | | | | | | |
| | v_1 | 3698.98 | 0.3652 | 14.2291 | 24.8053 | | | | | | |
| 0.10 | v_4 | 3623.08 | 0.2859 | 5.0000 | 11.1342 | 2.129 | 1.628 | 0.790 | 23 | 24 | 23 |
| | v_3 | 3654.42 | 0.1370 | 5.5420 | 25.749 | | | | | | |
| | v_2 | 3671.69 | 0.0595 | 1.4767 | 15.8119 | | | | | | |
| | v_1 | 3698.97 | 0.3748 | 13.9557 | 23.707 | | | | | | |

Результаты разложения ИК-спектров природных каолининов в области валентных колебаний ОН групп на индивидуальные пики

Табл. 2 содержит результаты определения нормированных значений для спектроскопических параметров $FWHM(v_i)$ и $A(v_i)$, соответствующих найденным оптимальным величинам превышения Δ, и их отношений $\frac{FWHM(v_1)}{FWHM(v_4)}$, $\frac{FWHM(v_3)}{FWHM(v_2)}$,

$\frac{A(v_3)}{A(v_3)+A(v_2)}$ для коллекции из 15 образцов каолининов, а также значения НОК(IR), вычисленные по формулам 1, 2, 3 и их среднее значение НОК(IR)_{ср}. Графики на рис. 5а, 5б, 5в показывают, что все точки (разноцветные значки), соответствующие полученным отношениям $\frac{FWHM(v_1)}{FWHM(v_4)}$, $\frac{FWHM(v_3)}{FWHM(v_2)}$, $\frac{A(v_3)}{A(v_3)+A(v_2)}$ для

Таблица 2. Результаты разложения ИК-спектров каолининовых образцов в области валентных колебаний ОН групп на индивидуальные пики и рассчитанные значения НОК(IR), НОК(IR)_{ср}, НОК(XRD)

| Образец | Полоса ИК-спектра | | | | | $\frac{FWHM(v_1)}{FWHM(v_4)}$ | $\frac{FWHM(v_3)}{FWHM(v_2)}$ | $\frac{A(v_3)}{A(v_2)+A(v_3)}$ | НОК(IR), % | | | НОК(IR) _{ср} , % | НОК(XRD), % |
|---------|-------------------|---------------------------|-----------------|------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------|-------------|
| | v_i | Центр (cm ⁻¹) | Высота $H(v_i)$ | Площадь $A(v_i)$ | Ширина $FWHM(v_i)$ | | | | $\frac{FWHM(v_1)}{FWHM(v_4)}$ | $\frac{FWHM(v_3)}{FWHM(v_2)}$ | $\frac{A(v_3)}{A(v_2)+A(v_3)}$ | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 18987 | v_4 | 3620.22 | 0.3568 | 5.0000 | 8.92195 | 2.792 | 1.222 | 0.593 | 51 | 53 | 61 | 55 | 55 |
| | v_3 | 3651.73 | 0.1536 | 4.5624 | 18.9115 | | | | | | | | |
| | v_2 | 3669.27 | 0.1287 | 3.1292 | 15.4783 | | | | | | | | |
| | v_1 | 3695.47 | 0.5273 | 20.6285 | 24.9074 | | | | | | | | |

Таблица 2. Продолжение

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|------|-------|---------|--------|---------|---------|-------|-------|-------|----|----|----|----|----|
| G11 | v_4 | 3620.62 | 0.4009 | 5.0000 | 7.93942 | | | | | | | | |
| | v_3 | 3652.25 | 0.1770 | 4.7959 | 17.2466 | | | | | | | | |
| | v_2 | 3668.95 | 0.1353 | 2.7493 | 12.9317 | 2.639 | 1.334 | 0.636 | 44 | 45 | 53 | 47 | 47 |
| | v_1 | 3695.05 | 0.7384 | 24.2989 | 20.9483 | | | | | | | | |
| Mag1 | v_4 | 3623.08 | 0.2859 | 5.0000 | 11.1342 | | | | | | | | |
| | v_3 | 3654.42 | 0.1370 | 5.5420 | 25.749 | | | | | | | | |
| | v_2 | 3671.69 | 0.0595 | 1.4767 | 15.8119 | 2.129 | 1.628 | 0.790 | 23 | 24 | 23 | 23 | 23 |
| | v_1 | 3698.97 | 0.3748 | 13.9557 | 23.707 | | | | | | | | |
| G1 | v_4 | 3621.02 | 0.2123 | 5.0000 | 14.9928 | | | | | | | | |
| | v_3 | 3652.3 | 0.1099 | 4.0624 | 23.5331 | | | | | | | | |
| | v_2 | 3669.62 | 0.0378 | 0.8358 | 14.0905 | 2.156 | 1.670 | 0.829 | 24 | 21 | 16 | 20 | 22 |
| | v_1 | 3697.86 | 0.1908 | 9.6854 | 32.3235 | | | | | | | | |
| S215 | v_4 | 3621.92 | 0.2685 | 5.0000 | 11.8532 | | | | | | | | |
| | v_3 | 3653.34 | 0.1277 | 5.4873 | 27.3601 | | | | | | | | |
| | v_2 | 3670.38 | 0.0575 | 1.4344 | 15.8834 | 1.895 | 1.723 | 0.793 | 13 | 17 | 23 | 18 | 15 |
| | v_1 | 3698.46 | 0.3720 | 13.1275 | 22.4674 | | | | | | | | |
| S216 | v_4 | 3621.72 | 0.2440 | 5.0000 | 13.0444 | | | | | | | | |
| | v_3 | 3652.33 | 0.1362 | 7.0159 | 32.7835 | | | | | | | | |
| | v_2 | 3670.19 | 0.0556 | 1.6055 | 18.3972 | 1.807 | 1.782 | 0.814 | 9 | 12 | 19 | 14 | 14 |
| | v_1 | 3698.09 | 0.3431 | 12.7039 | 23.5708 | | | | | | | | |
| S217 | v_4 | 3621.07 | 0.2416 | 5.0000 | 13.1749 | | | | | | | | |
| | v_3 | 3651.86 | 0.1308 | 6.5434 | 31.8366 | | | | | | | | |
| | v_2 | 3669.97 | 0.0586 | 1.6901 | 18.371 | 1.861 | 1.733 | 0.795 | 12 | 16 | 22 | 17 | 16 |
| | v_1 | 3697.47 | 0.3130 | 12.0575 | 24.5203 | | | | | | | | |
| S915 | v_4 | 3621.12 | 0.2450 | 5.0000 | 12.9899 | | | | | | | | |
| | v_3 | 3652.2 | 0.1323 | 6.5080 | 31.3266 | | | | | | | | |
| | v_2 | 3670.08 | 0.0567 | 1.6063 | 18.0411 | 1.832 | 1.736 | 0.802 | 10 | 16 | 21 | 16 | – |
| | v_1 | 3697.56 | 0.3295 | 12.3169 | 23.7975 | | | | | | | | |
| S916 | v_4 | 3621.12 | 0.2449 | 5.0000 | 12.9964 | | | | | | | | |
| | v_3 | 3652.22 | 0.1328 | 6.5719 | 31.4958 | | | | | | | | |
| | v_2 | 3670.09 | 0.0562 | 1.5800 | 17.8853 | 1.837 | 1.761 | 0.806 | 11 | 12 | 19 | 14 | 12 |
| | v_1 | 3697.56 | 0.3294 | 12.3566 | 23.8777 | | | | | | | | |
| S919 | v_4 | 3621.94 | 0.2847 | 5.0000 | 11.1819 | | | | | | | | |
| | v_3 | 3653.64 | 0.1458 | 5.7577 | 25.1455 | | | | | | | | |
| | v_2 | 3670.01 | 0.0563 | 1.2512 | 14.16 | 1.919 | 0.776 | 0.821 | 14 | 13 | 17 | 15 | 12 |
| | v_1 | 3698.2 | 0.4141 | 13.9607 | 21.4622 | | | | | | | | |
| Bor1 | v_4 | 3622.05 | 0.2132 | 5.0000 | 14.9267 | | | | | | | | |
| | v_3 | 3653.51 | 0.1539 | 7.1940 | 29.7565 | | | | | | | | |
| | v_2 | 3670.76 | 0.0335 | 0.8220 | 15.6092 | 1.617 | 1.906 | 0.897 | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | v_1 | 3699.45 | 0.2839 | 10.7665 | 24.1428 | | | | | | | | |
| Bor2 | v_4 | 3621.85 | 0.1914 | 5.0000 | 16.6346 | | | | | | | | |
| | v_3 | 3652.71 | 0.1300 | 6.3045 | 30.8688 | | | | | | | | |
| | v_2 | 3670.11 | 0.0316 | 0.8200 | 16.5226 | 1.719 | 1.868 | 0.885 | 6 | 6 | 5 | 6 | 6 |
| | v_1 | 3699.48 | 0.2305 | 10.3562 | 28.5968 | | | | | | | | |
| MA4 | v_4 | 3621.12 | 0.2435 | 5.0000 | 13.0722 | | | | | | | | |
| | v_3 | 3652.17 | 0.1330 | 6.5978 | 31.5774 | | | | | | | | |
| | v_2 | 3670.05 | 0.0562 | 1.5757 | 17.8549 | 1.840 | 1.769 | 0.807 | 11 | 13 | 20 | 15 | 15 |
| | v_1 | 3697.56 | 0.3271 | 12.3626 | 24.0586 | | | | | | | | |

Таблица 2. Окончание

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|-------|----|----|----|----|----|
| ST15 | ν_4 | 3621.81 | 0.2319 | 5.0000 | 13.7266 | | | | | | | | |
| | ν_3 | 3654.11 | 0.1492 | 7.3453 | 31.3344 | 1.632 | 1.934 | 0.881 | 2 | 1 | 6 | 3 | 3 |
| | ν_2 | 3671.93 | 0.0388 | 0.9888 | 16.2037 | | | | | | | | |
| | ν_1 | 3698.38 | 0.3288 | 11.5700 | 22.4051 | | | | | | | | |
| S619 | ν_4 | 3621.88 | 0.55503 | 12.1225 | 13.9046 | | | | | | | | |
| | ν_3 | 3652.47 | 0.29015 | 14.4571 | 31.7199 | 1.752 | 1.799 | 0.804 | 7 | 11 | 21 | 13 | 13 |
| | ν_2 | 3669.96 | 0.12705 | 3.51844 | 17.6303 | | | | | | | | |
| | ν_1 | 3698.94 | 0.75061 | 28.7274 | 24.3646 | | | | | | | | |

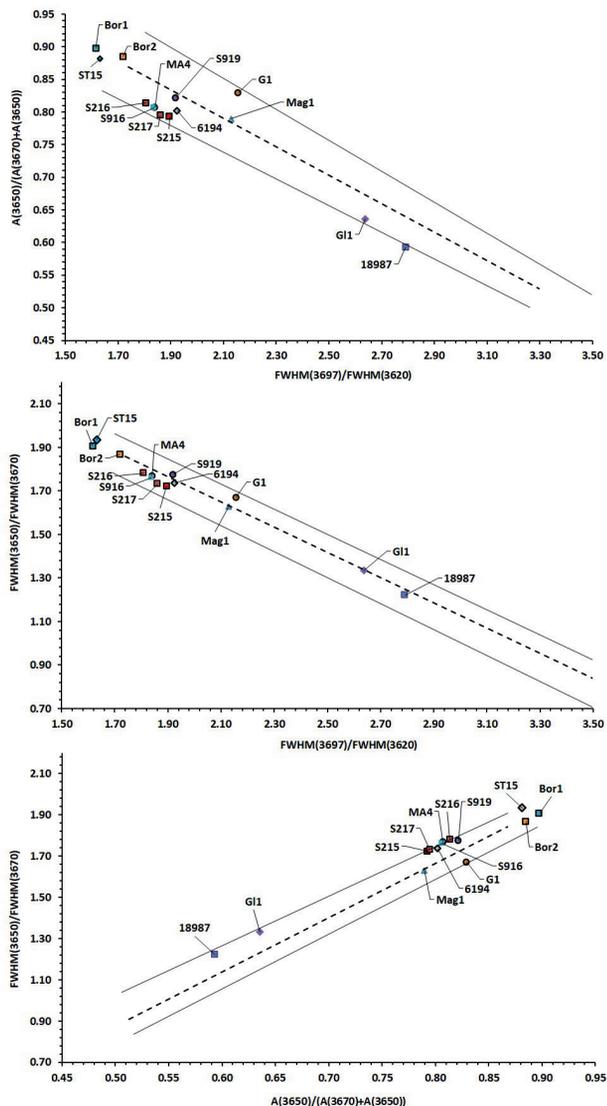


Рис. 5. Зависимости между отношениями спектроскопических параметров, $\frac{FWHM(\nu_1)}{FWHM(\nu_4)}$, $\frac{FWHM(\nu_3)}{FWHM(\nu_2)}$, $\frac{A(\nu_3)}{A(\nu_3) + A(\nu_2)}$, описываемые уравнениями 4 (а), 5 (б) и 6 (в) соответственно, на которых разноцветные значки указывают на положение точек, соответствующих экспериментальным значениям отношений для разных образцов.

исследованных образцов (см. табл. 2), попадают в допустимые пределы (прямые сплошные линии), которые определяют критерии для спектроскопических параметров. Это означает, что все три критерия для каждого из исследуемых образцов выполняются, и эти отношения можно использовать для вычисления значений НОК(IR) с помощью уравнений 1, 2, 3. Анализ этих результатов показывает, что, при выполнении рассмотренных критериев, рассчитанные значения НОК(IR) для одного и того же образца могут максимально различаться на ~10% (см., например, обр. 18987, G11, S216, S216 и S915 в табл. 2, за исключением обр. 6194). Очевидно, что эта величина определяется максимально допустимыми пределами для значений отношений спектроскопических параметров, устанавливаемых отклонением двух прямых сплошных линий от пунктирной регрессионной прямой на рис. 5а, 5б, 5в. При этом максимально допустимая ошибка в определении средней величины НОК(IR)_{ср} будет составлять ±5%, что, по-видимому, можно считать точностью предлагаемого метода. Проверка точности определения содержаний НОК(IR)_{ср} фазы, полученных из ИК-спектров, может быть напрямую установлена сравнением этих данных с результатами моделирования рентгеновских дифракционных картин исследуемых образцов, т.е. НОК(XRD). В двух последних столбцах табл. 2 приводятся эти значения, НОК(IR)_{ср} и НОК(XRD). Можно видеть, что разница между ними действительно не превышает 5%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При изучении каолинитов часто возникает вопрос о природе структурных нарушений в этих минералах и способах определения степени совершенства их кристаллической структуры. Для решения этих задач наиболее эффективным является метод моделирования рентгеновских

дифракционных картин. С его помощью было установлено, что практически все природные каолиниты состоят из смеси двух разных фаз: высокоупорядоченной, НОК (high ordered kaolinite) и низкоупорядоченной — ЛОК (low ordered kaolinite) [Plançon et al., 1989; Sakharov et al., 2020; Drits et al., 2021], в структуре которых чередование энантиоморфных каолинитовых слоев приводит к образованию дефектов упаковки. По содержанию энантиоморфных слоев НОК и ЛОК являются высококонтрастными фазами, поэтому соотношение этих фаз в каолинитовых образцах фактически характеризует степень совершенства их структуры. Однако метод моделирования рентгеновских дифракционных картин является достаточно сложным для широкого применения и поэтому не используется в исследованиях. Вместе с тем ИК-спектры каолинитов в области валентных колебаний ОН-групп также оказались чувствительны к содержанию НОК и ЛОК фаз [Drits et al., 2021]. В работе предлагается новый подход к оценке содержания НОК и ЛОК фаз в каолинитовых образцах с дефектной структурой, основанный на использовании только ИК-спектроскопических данных. Получены три линейных уравнения, которые связывают друг с другом отношения спектроскопических параметров, $\frac{FWHM(\nu_1)}{FWHM(\nu_4)}, \frac{FWHM(\nu_3)}{FWHM(\nu_2)}$ и $\frac{A(\nu_3)}{A(\nu_3) + A(\nu_2)}$, где $FWHM(\nu_i)$ — полная ширина полосы поглощения на половине высоты и $A(\nu_i)$ — интегральная интенсивность лоренцовских пиков полос поглощения при $\nu_1 \sim 3697 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 \sim 3670 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3 \sim 3652 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_4 \sim 3620 \text{ см}^{-1}$ соответственно. На основании этих уравнений предлагаются критерии для разложения ИК-спектров на индивидуальные полосы, ν_i , и нахождения оптимальных величин $FWHM(\nu_i)$ и $A(\nu_i)$, с помощью которых можно рассчитывать содержание высокоупорядоченной фазы в образцах природных каолинитов с точностью $\sim 5\%$. Новый подход демонстрируется на примере изучения коллекции из 15 практически мономинеральных каолинитовых образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены в рамках государственного задания ГИН РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Абрамов Б.Н., Калинин Ю.А., Боровиков А.А. Итакинское золоторудное месторождение: изотопный состав, вероятные источники рудного вещества (Восточное Забайкалье) // Геология рудных месторождений. 2022. № 2. С. 6–22.
- Игнатов П.А., Болонин А.В., Тихонова Н.В. Концентрирование редких, рассеянных и благородных металлов в визейских отложениях Боровичского района // Изв. вузов. Геология и разведка. 2003. № 1. С. 52–57.
- Коришунов Д.М., Богуславский М.А. Минералогические особенности, генезис и возраст огнеупорных глин Шулеповского месторождения (Рязанская область, центральная часть Европейской России) // Литология и полез. ископаемые. 2022. № 1. С. 85–102.
- Овчинников В.В. Еленинский субширотный разлом Джабык-Карагайского гранитного массива // Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий. 2010. № 8. С. 75–76.
- Ремезова Е.А., Кульманенко Г.А. Модели распределения каолинов Глуховецкого месторождения (Украина) по качественным показателям // Георесурсы. 2013. № 5(55). С. 16–18.
- Сахаров Б.А., Дриц В.А. Структурная неоднородность и индексы “кристалличности” природных каолинитов. // Литология и полез. ископаемые. 2023. № 4. С. 319–337.
- Самтоин Н.Д. Правые и левые микрокристаллы каолинита и их распространенность в природе // ДАН. 2010. Т. 431. № 3. С. 392–395.
- Самтоин Н.Д. Энантиоморфизм каолинита: проявление на уровне элементарного слоя структуры и микрокристаллов // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2. С. 353–361.
- Самтоин 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., Galan E. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements // Clays Clay Miner. 1999. V. 47. P. 12–27.
- Aparicio P., Ferrell R., Galan E. A new kaolinite order index based on XRD profile fitting // Clay Miner. 2006. V. 41. P. 811–817.
- Artoli G., Belloto M., Gualtieri A., Pavese A. Nature of stacking disorder in natural kaolinites: a new model based on computer simulation of powder diffraction data and electrostatic energy calculations // Clays Clay Miner. 1995. V. 43. P. 438–445.
- Bookin A.S., Drits V.A., Plançon A., Tchouba, C. Stacking faults in kaolin-group minerals in the light of real structural features // Clays Clay Miner. 1989. V. 37. P. 297–307.
- Brindley G.W., Robinson K. The structure of kaolinite // Mineral. Mag. 1946. V. 27. P. 242–253.

- Chmielová M., Weiss Z.* Determination of structural disorder degree using an XRD profile fitting procedure. Application to Czech kaolins // *Appl. Clay Sci.* 2002. V. 22. P. 65–74.
- Drits V.A., Sakharov B.A., Hillier S.* Phase and structural features of tubular halloysite (7 Å) // *Clay Miner.* 2018. V. 53. P. 691–720.
- 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 Clay Miner.* 2021. V. 69. P. 366–388.
- Hinckley D.N.* Variability in “crystallinity” values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina // *Clays 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) // *Am. Mineral.* 2005. V. 90. P. 85–89.
- Kogure T., Johnston C.T., Kogel J.E., Bish D.L.* Stacking disorder in a sedimentary kaolinite // *Clays Clay Miner.* 2010. V. 58. P. 63–72.
- Murray H.H.* Structural variations of some kaolinites in relation to dehydrated halloysite // *Am. Mineral.* 1954. V. 39. P. 97–108.
- Plançon A., Tchoubar C.* Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray diffraction. II. Nature and proportion of defects in natural kaolinites // *Clays 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 minerals: defect structures of kaolinite // *Clays Clay Miner.* 1989. V. 37. P. 203–210.
- Range K.J., Weiss A.* Über das Verhalten von kaolinitit bei hohen Drucken // *Ber. Deut. Keram. Ges.* 1969. V. 46. P. 231–288.
- Sakharov B.A., Drits V.A., McCarty D.K., Walker G.M.* Modeling powder X-ray diffraction patterns of the Clay Minerals Society kaolinite standards: KGa-1, KGa-1b, and KGa-2 // *Clays Clay Miner.* 2016. V. 64. P. 314–333.
- Stoch L.* *Mineraly Ilaste.* Warsaw: Geological Publishers, 1974. P. 186–193.
- Tchoubar C., Plançon A., Ben Brahim J. et al.* Caractéristiques structurales des kaolinites desordonnées // *Bulletin de Minéralogie.* 1982. V. 105. P. 477–491.
- Vedder W., Wilkins W.T.* Dehydroxylation and rehydroxylation, oxidation and reduction of mica // *Am. Mineral.* 1969. V. 54. P. 482–509.
- Wojdyr M.* Fityk: a general-purpose peak fitting program // *J. Appl. Cryst.* 2010. V. 43. P. 1126–1128.

DETERMINATION OF THE DEGREE OF STRUCTURAL HETEROGENEITY OF KAOLINITES BY THE DECOMPOSITION OF THEIR IR SPECTRA IN THE OH-STRETCHING VIBRATION REGION

B. A. Sakharov^{1,*}, D. M. Korshunov^{1,}, V. A. Drits^{1,***}**

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

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

***e-mail: dmit0korsh@gmail.com*

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

A new approach to assessing the degree of defective structure of kaolinite minerals using their IR spectra in the region of stretching vibrations of OH groups is proposed. Three linear equations were obtained that relate the ratios of spectroscopic parameters to each other: $\frac{A(v_3)}{A(v_3) + A(v_2)} = -0.2177 \frac{FWHM(v_1)}{FWHM(v_4)} + 1.247$; $\frac{FWHM(v_3)}{FWHM(v_2)} = -0.5804 \frac{FWHM(v_1)}{FWHM(v_4)} + 2.8696$; $\frac{FWHM(v_3)}{FWHM(v_2)} = 2.636 \frac{A(v_3)}{A(v_3) + A(v_2)} - 0.4437$, where: $FWHM(v_i)$ – full width at half maximum and $A(v_i)$ – integral intensity of Lorentz absorption bands at $v_1 \sim 3697 \text{ cm}^{-1}$, $v_2 \sim 3670 \text{ cm}^{-1}$, $v_3 \sim 3652 \text{ cm}^{-1}$ and $v_4 \sim 3620 \text{ cm}^{-1}$, respectively. These equations made it possible to establish criteria for decomposing IR spectra into individual bands, v_i , and determining optimal values for the parameters $FWHM(v_i)$ and $A(v_i)$, with the help of which it is possible to calculate the contents of high ordered kaolinite, HOK, and low ordered kaolinite, LOK, phases in natural samples with an accuracy of $\sim 5\%$.

Keywords: kaolinite, structural order/disorder, infrared spectroscopy, OH absorption bands, X-ray diffraction