

## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 543.42:666.321(470.56)

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11108>**Коррекция структурной формулы каолинита Оренбургской области спектроскопическими методами**А. Г. Четверикова<sup>1✉</sup>, В. Н. Макаров<sup>1</sup>, О. Н. Каныгина<sup>1</sup>, М. М. Серегин<sup>2</sup>, Е. А. Строганова<sup>1</sup><sup>1</sup>Оренбургский государственный университет,  
пр-т Победы, 13, Оренбург 460018, Российская Федерация<sup>2</sup>ООО «Люмэкс-Центрум»  
Варшавское ш., 28А, Москва, 117105, Российская Федерация**Аннотация**

Аттестация каолинита необходима при использовании его в качестве сырья для керамической промышленности. Месторождение каолиновых глин, обнаруженное в Оренбургской области в 2018 году, предположительно, самое крупное в стране. В пределах Коскольской площади описано 5 залежей полезного ископаемого. Три из них – особо перспективные месторождения высокого качества. Ранее были проведены исследования технологических и физических характеристик глины данного месторождения. Настоящая работа посвящена построению и коррекции структурной формулы каолинита Оренбургской области.

Природную глину после отмучивания и измельчения в шаровой мельнице просеивали через сито с ячейками размерами 40 мкм для получения представительных проб. В качестве инструментов получения новой информации применяли методы оптической микроскопии, дифференциально-термического анализа, РФА, ИК-, КР- и ЭПР-спектроскопии. В результате проведенных исследований был прослежен процесс метакаолинизации в результате дегидратации каолинита. Спектроскопические методы позволили проанализировать параметры тонкой структуры, в частности, степень кристалличности каолиновых частиц, вхождения ионов железа и магния в гидроксильные слои.

С помощью комплекса экспериментальных исследований скорректирована структурная формула каолинита Коскольского месторождения Оренбургской области:



В квадратных скобках указаны катионные составы гидроксильного (октаэдрического) и силоксанового (тетраэдрического) слоев, сформировавших поверхностный заряд частиц минералов. Отдельно вынесены ионы-компенсаторы. Тем самым аттестовано вещество, используемое в качестве сырья для керамической промышленности, установлена полезность отмучивания и механического обогащения каолиновой глины.

**Ключевые слова:** структура, каолинит, РФА, дифференциально-термический анализ, ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, ЭПР-спектроскопия

**Источник финансирования:** работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Оренбургской области в рамках научного проекта № 19-43-560001 р\_а «Физико-химические принципы процессов СВЧ-консолидации каолинов».

**Благодарности:** исследования методами РФА и КР-спектроскопии были выполнены на оборудовании Инжинирингового центра Оренбургского государственного университета.

**Для цитирования:** Четверикова А. Г., Макаров В. Н., Каныгина О. Н., Серегин М. М., Строганова Е. А. Коррекция структурной формулы каолинита Оренбургской области спектроскопическими методами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 277–291. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11108>

**For citation:** Chetverikova A. G., Makarov V. N., Kanygina O. N., Seregin M. M., Stroganova E. A. Specifying the structural formula of kaolinite from the Orenburg Region by means of spectroscopic methods. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 277–291. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11108>

✉ Четверикова Анна Геннадьевна, e-mail: kr-727@mail.ru

© Четверикова А. Г., Макаров В. Н., Каныгина О. Н., Серегин М. М., Строганова Е. А., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Земная кора более чем на 3/4 состоит из силикатных пород, которые в виде тонкодисперсных порошков используют для синтеза специальной керамики [1]. Потенциальные возможности глин, согласно современной парадигме физического материаловедения, определяются важнейшими параметрами: химическим, минералогическим и фазовыми составами. Каолиновая глина имеет долгую историю применения человеком в керамической, лакокрасочной, бумажной и нефтяной промышленности. В настоящее время существует значительный интерес к ее использованию в качестве исходного материала для производства более ценных продуктов для широкого спектра промышленных применений [2, 3]. Публикуются сообщения об использовании глины при производстве материалов с новыми физическими и химическими свойствами [4, 5]. Фазовый состав каолиновых глин играет важную роль в определении функциональных свойств, таких как процессы сорбции [6], катализа [7], спекаемости [8] и т. д.

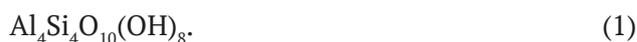
Основным методом идентификации фаз кристаллических минералов является рентгенография, однако этот метод не всегда обнаруживает наличие плохо окристаллизованных минералов, даже если они присутствуют в значительных количествах. Чувствительность дифрактометрии не позволяет установить небольшие искажения решетки из-за изоморфных замещений особенно, когда они находятся в незначительных количествах. Наличие даже малых количеств примесных фаз может привести к ошибочным выводам о структуре минерала. Поэтому в последнее время стало хорошей практикой для характеристики алюмосиликатных минералов применять спектроскопические методы, например, инфракрасную (ИК) спектроскопию и спектроскопию электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [9, 5, 10]. Для каолиновой глины с относительно низким содержанием парамагнитных ионов ЭПР-спектроскопия [11] может предоставить ценную информацию о природе и распределении парамагнитных ионов переходных металлов и свободных радикалов, о структурных дефектах [12–14], которые могут играть важную роль в определении свойств проводимости.

Оренбургская область – один из регионов Российской Федерации, богатый месторождениями каолиновых глин. В пределах Коскольской площади было выделено 5 залежей полезного ископаемого. Месторождения каолино-

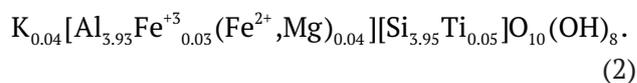
вых глин, обнаруженные в Оренбургской области в 2018 году, предположительно, не только самые крупные в стране, но и характеризуются высоким качеством [15]. Добыча каолиновых глин в современной России – стратегическая задача в деле создания полноценной минерально-сырьевой базы элювиальных минералов. Поэтому изыскательские работы и материаловедческие исследования каолиновых глин Светлинского района иначе как чрезвычайно своевременными не назовёшь [16, 17].

Образцы этой природной глины недавно были достаточно подробно описаны в работах [8, 18, 19], в которых использовали методы колориметрической градации, дифрактометрии и фрактального анализа. Настоящая работа продолжает исследования данной глины после ее обогащения и включает новую дополнительную информацию, полученную с помощью спектроскопических методов и дериватографии.

Каолинит, как основной компонент каолиновой глины, представляет собой глинистый слоистый минерал из группы водных силикатов алюминия. Каждый из слоев состоит из одной силоксановой тетраэдрической сетки (Т) и одной алюмоокислородно-гидроксильной октаэдрической сетки (О), сочлененных водородными и молекулярными связями (рис. 1). Минерал обладает триклинной структурой (пространственная группа  $aP13$ ), при снижении степени совершенства кристаллической решетки структура может переходить в моноклинную. В «идеальном» каолините изоморфизм отсутствует, а структурная формула имеет вид:



Усреднённая структурная формула природного каолинита с учетом изоморфизма имеет следующий вид [20]:



В квадратных скобках указаны катионные составы гидроксильного (октаэдрического) и силоксанового (тетраэдрического) сеток (рис. 1), сформировавших поверхностный заряд частиц минералов. Запись структурной формулы природного Оренбургского каолинита – сложная, но необходимая задача для аттестации вещества, используемого в качестве сырья для современной промышленности.

Целью настоящей статьи является построение и коррекция структурной формулы каоли-

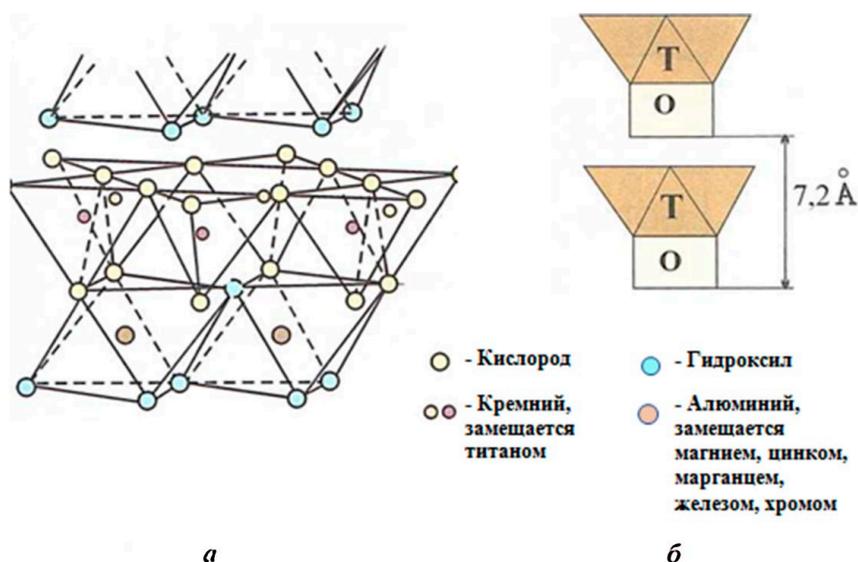


Рис. 1. Структура каолинита: а – атомная, б – схематичная [20]

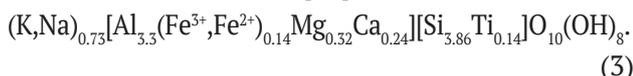
нита, полученной путём комплексного исследования обогащенной элювиальной каолиновой глины месторождения Оренбургской области.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Материал

Объектом исследования выбрана природная глина месторождения Оренбургской области. Согласно результатам рентгенофазового анализа [18] глина содержала около 40 % (об.) аморфных и 60 % (об.) кристаллических модификаций. Среди кристаллических фаз (масс. %): каолинит – 73.2, корунд – 15.4 и свободный кремнезем – 11.4. Тонкодисперсные глинистые минералы являются объектами с низкой степенью кристалличности или рентгеноаморфными, следовательно, достоверность полного фазового анализа пробы невысока.

Элементный состав каолиновой глины, пересчитанный на оксиды, установили с помощью химического анализа согласно [21]. Предварительная структурная формула, составленная на его основе, имела вид [22]:



Сравнение структурной формулы (3) с усреднённой (2) и тем более с идеальной (1) показало, что каолинит исследованного месторождения сильно перегружен изоморфными замещениями и далек от совершенства.

В дальнейшем авторами данной статьи приведены результаты исследования каолиновой глины после ее механического обогащения – из-

мельчения в лабораторной шаровой мельнице iMold и рассева на сите с ячейкой размером 40 мкм.

Изоэлектрическая точка для механически обогащенной каолиновой глины ( $d \leq 40$  мкм), определённая согласно [23], близка к  $pH = 2$ , т. к.  $\zeta$ -потенциал уменьшился от  $+5$  до  $-20$  мВ при снижении  $pH$  с 1.5 до 3.3 [24]. Вблизи изоэлектрической точки скола минералов диссоциация силанольных (Si–OH) и алюминольных (Al–OH) групп оказалась минимальной, а образовавшиеся в незначительных количествах положительные и отрицательные заряды на сколах уравновесили друг друга. В результате при  $pH = 2$  был корректно определён гранулометрический состав глины методом фотонной корреляционной спектроскопии [25], размеры частиц представлены тремя модальными максимумами:  $(0.14 \pm 0.05)$ ;  $(1.13 \pm 0.40)$ ;  $(23.4 \pm 2.7)$  мкм.

Для полного исследования структурного состояния каолинита в механически обогащенной глине были использованы методы, позволяющие оценить как минералогические параметры (2.2–2.3), так и строение тонкой структуры (методы 2.4–2.6).

### 2.1. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)

Рентгенофлуоресцентный анализ дал уточнённый элементный состав каолиновой глины. Спектры рентгеновской флуоресценции записаны на вакуумном волнодисперсионном рентгеновском спектрометре «Спектроскан МАКС-GVM» в диапазоне длин волн от 800 до 14000 мÅ. В качестве кристаллов-анализаторов использо-

вали PЕТ, LiF, KAP и C002. Порошковые пробы были запрессованы в таблетированные формы диаметром 20 мм на подложке борной кислоты в соотношении 5:4.

## 2.2. Дифференциально-термический анализ (ДТА)

Процессы структурных превращений в пробе обогащенной каолининовой глины отслеживали с помощью (ДТА). Дериватограммы получали на аппарате Термоскан-2 со скоростью нагрева 10 °С/мин согласно [26] от комнатной температуры до 900 °С, погрешность определения температуры составила  $\pm 1$  °С. В качестве эталона использован порошок оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) массой 0.5 г, запаянный в кварцевом сосуде. Масса исследуемой пробы составляла  $0.50 \pm 0.01$  г.

## 2.3 Оптическая микроскопия

Проведен морфологический анализ частиц каолинита: размеров, формы и качества поверхности. Получали изображения с помощью оптического микроскопа типа Bresser, используя цифровую камеру CELESTRON с разрешением 5 MP.

## 2.4. Инфракрасная (ИК) спектроскопия

ИК-спектры исходной и обожженной (после ДТА) проб регистрировали на спектрометре ИнфраЛюм Фт-08 производства Люмэкс с оптической системой из бромата калия. Спектрометр был оборудован приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с кристаллом селенида цинка. Измерения проводили в режиме накопления в течение 120 секунд. Спектральный диапазон составлял от 525 до 8000  $cm^{-1}$  с шагом 4  $cm^{-1}$ . Перед каждым измерением образцов проводили оценку фонового спектра приставки. Затем на поверхность кристалла помещали порошковую пробу под высоким давлением. После каждого снятия спектра образца кристалл очищали смоченной в ацетоне ватой.

## 2.5. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)

КР-спектроскопию (Рамановская спектроскопия) применяют для изучения многих химических веществ, в которых молекулы активны в Рамановском спектре (вещество может находиться в растворе, твердом или многофазном состоянии), и их концентрация превышает 0.1 %. Этот подход весьма актуален для исследования глинистых материалов. Спектры комбинационного рассеяния исходной пробы записаны на спектрометре РамМикс М532. Спектраль-

ный диапазон составлял от 120 до 4000  $cm^{-1}$  с шагом 4  $cm^{-1}$ . Перед каждым измерением образцов проводили оценку фонового спектра приставки. ИК-спектроскопия и КР-спектроскопия – взаимодополняющие методы, в которых колебания связей проявляются с разной интенсивностью [27].

## 2.6. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

Чувствительность метода ЭПР в зависимости от типа парамагнитных центров при качественном минералогическом анализе достигает  $0.08 \div 0.10$  %. Некоторые ионы, например,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$  имея неспаренные электроны на *d*-оболочках, обладают ненулевыми электронными спинами и магнитными моментами. Это позволяет анализировать содержащиеся их минералы методом электронного парамагнитного резонанса. Метод ЭПР становится все более надежным инструментом в исследованиях тонкой структуры глинистых минералов, большое количество публикаций полностью или частично посвящено интерпретации спектров ЭПР, возникающих от парамагнитных ионов или радикалов в глинах [28, 29].

Помимо линий ионов металлов в ЭПР-спектрах алюмосиликатов зачастую наблюдаются узкие линии парамагнитных дефектов электронной структуры – локализованных неспаренных электронов и дырок. Оба типа центров – электронные и дырочные – имеют значения *g*-факторов, близкие к  $g \approx 2.00$ . Считается [28, 30], что электронные заряженные центры характеризуются значениями  $g \leq 2.00$ , а дырочные –  $g \geq 2.00$ , поэтому по спектрам ЭПР удается точно определить их локализацию.

Спектры электронного парамагнитного резонанса исходных и после ДТА глинистых проб регистрировали на малогабаритном автоматизированном ЭПР-спектрометре CMS8400 при комнатной температуре. Условия регистрации спектров: частота 9.86 ГГц, магнитное поле  $1 \div 7$  кОе, модуляция магнитного поля частотой 100 кГц и амплитудой 6 Гс.

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Уточнение элементного состава с помощью РФА

Рентгенофлуоресцентный анализ механически обогащенной каолининовой глины Оренбургской области Светлинского района ранее в литературе не приводился. В табл. 1 приведен

**Таблица 1.** Состав тонкодисперсной фракции каолиновой глины, полученный методом рентгенофлуоресцентного анализа

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	SO <sub>2</sub>	CuO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
59.13	27.35	7.04	2.43	2.23	1.84	0.19	0.13	0.08	0.07	0.04	0.03	0.02
Z	увеличилось		Z	уменьшилось		Z	не изменилось		Z	обнаружено		

химический состав глины, пересчитанный на оксиды, в порядке убывания их количественного содержания. Под таблицей приведена легенда. В ней розовым и голубым цветами отмечены элементы, содержание которых увеличилось или уменьшилось в сравнении с данными аналитической химии необогащённой пробы. Установлены следовые количества бария, серы, фосфора и хрома (жёлтый маркер). Содержание элементов, являющихся парамагнитными центрами (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MnO), в пределах погрешности эксперимента после механического обогащения не изменилось. Существенно увеличилась доля следующих оксидов: SiO<sub>2</sub> – на 10 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – на 20 %, MgO – в 2 раза. Удачно снизилось содержание CuO – в 3 раза, а CaO – в 30 раз [21].

Как видно из табл. 1, химический состав пробы складывался из оксидов: SiO<sub>2</sub> (кремнезём), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (глинозём), Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O (щелочные оксиды), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub> (красящие оксиды), а также CaO (известь) и MgO (магнезия). Кремнезём находился в глинах в связанном (в глинообразующих минералах) и свободном состоянии (в примесях песка и шлюфа). Его общее количество в глинах, как правило, составляет 60÷65 %, в запесоченных – до 85 %. Следовательно, исследуемый образец не относился к запесоченным глинам.

Глинозём находился в глине в основном в связанном состоянии (глинообразующие минералы и слюдястые примеси). Это наиболее тугоплавкий оксид, отвечающий за огнеупорность глин. По содержанию глинозёма + диоксида титана (в %) исследуемая глина отнесена к полукислым [26].

Оксид железа (1.84 %) в виде изоморфных замещений ионов гидроксильного слоя практически не оказывал красящего действия. Диоксид титана (2.43 %) присутствовал в виде изоморфных примесей в силиконовом слое решётки каолинита.

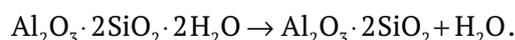
Щелочные оксиды, ослабляющие красящее действие оксидов железа и титана, понижая температуру плавления глины, изоморфно вошли в состав глинообразующих минералов и примесей, их содержание составило менее 8 %. Высокое

содержание этих соединений обусловило проведение химического обогащения – отмучивания, т. е. удаления водорастворимых солей. В результате их доля в пробе опустилась ниже 1.5 %. Доля кристаллического каолинита в механически и химически обогащенной глине превысила 77 % (об) [21].

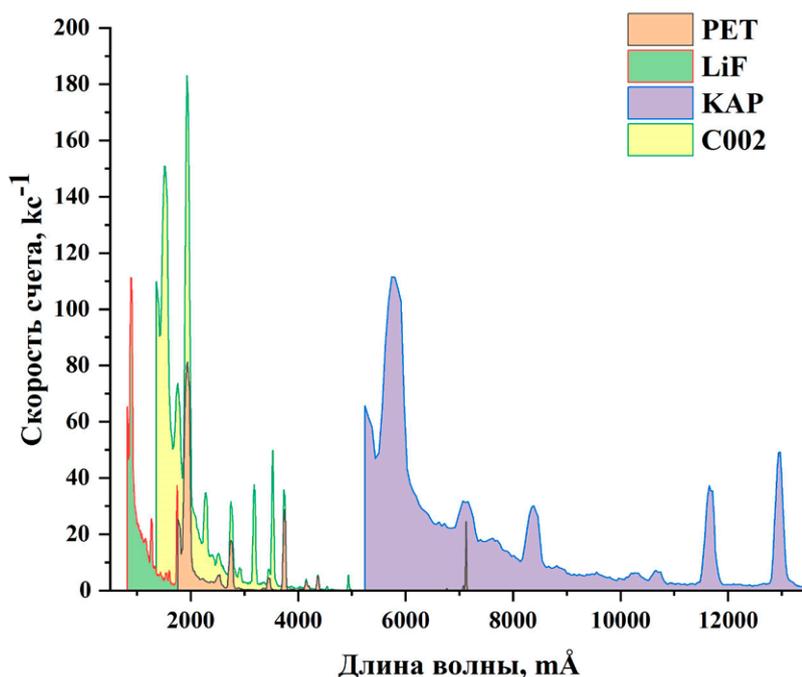
Как отмечают авторы работы [17], приближающийся к монокаолиновому состав тонкодисперсной отмученной каолиновой глины (с низким содержанием в нем оксидов Na и K), определяет его привлекательность для получения метакаолинита – промежуточного продукта, сфера применения которого непрерывно расширяется.

### 3.1. Дифференциально-термический анализ каолиновой глины

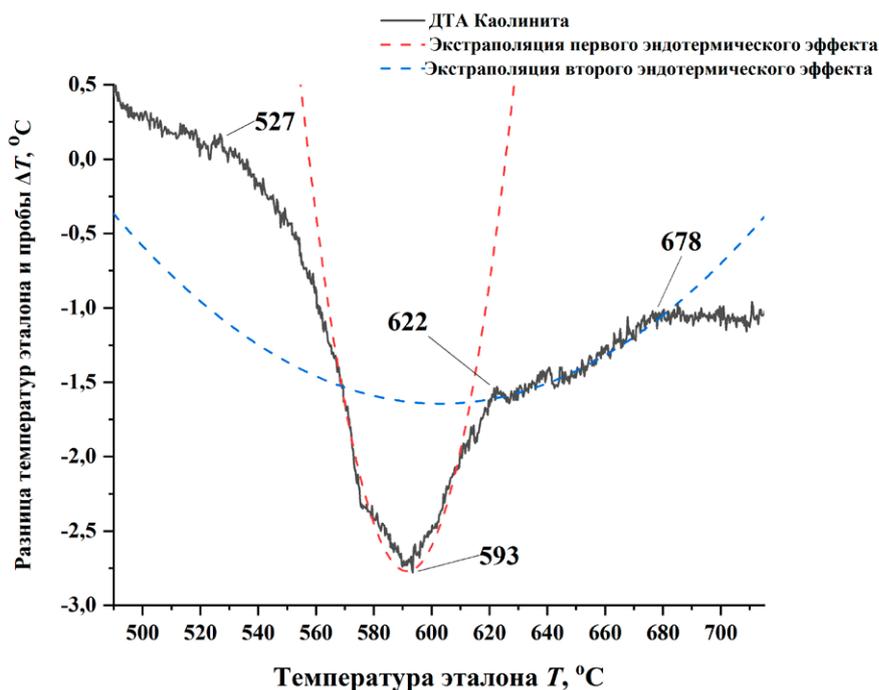
Для изучения физико-химических процессов, протекающих в глине, проводили её термообработку до 900 °С. При этой температуре обычно заканчивается стадия «прокаливания» каолинита с его полным превращением в метакаолинит [31]. На термограмме (рис. 2) в указанном диапазоне температур наблюдался эндотермический эффект, начавшийся при температуре около 520 °С и завершившийся при 680 °С. Максимальное поглощение энергии соответствовало температуре около 590 °С. Согласно [32], в этом диапазоне запускается процесс превращения идеального каолинита в метакаолинит с удалением кристаллизационной воды:



На термограмме (рис. 3) видна асимметричная форма пика с перегибом при температуре около 620 °С. Подобный двойной пик можно интерпретировать как увеличение степени структурного беспорядка каолинита с уменьшением размера его кристаллографических плоскостей, что характерно для образования метакаолинита. В отдельных случаях этот эффект объясняют наличием в глине помимо каолинита сложноидентифицируемого и близкого к нему по минералогическим свойствам минерала – диккита [33]. Например, в [34, 35] приведен дифференци-



**Рис. 2.** Интегральный РФА-спектр обогащённой каолинитовой глины; PET, LiF, KAP и C002 - кристаллы-анализаторы

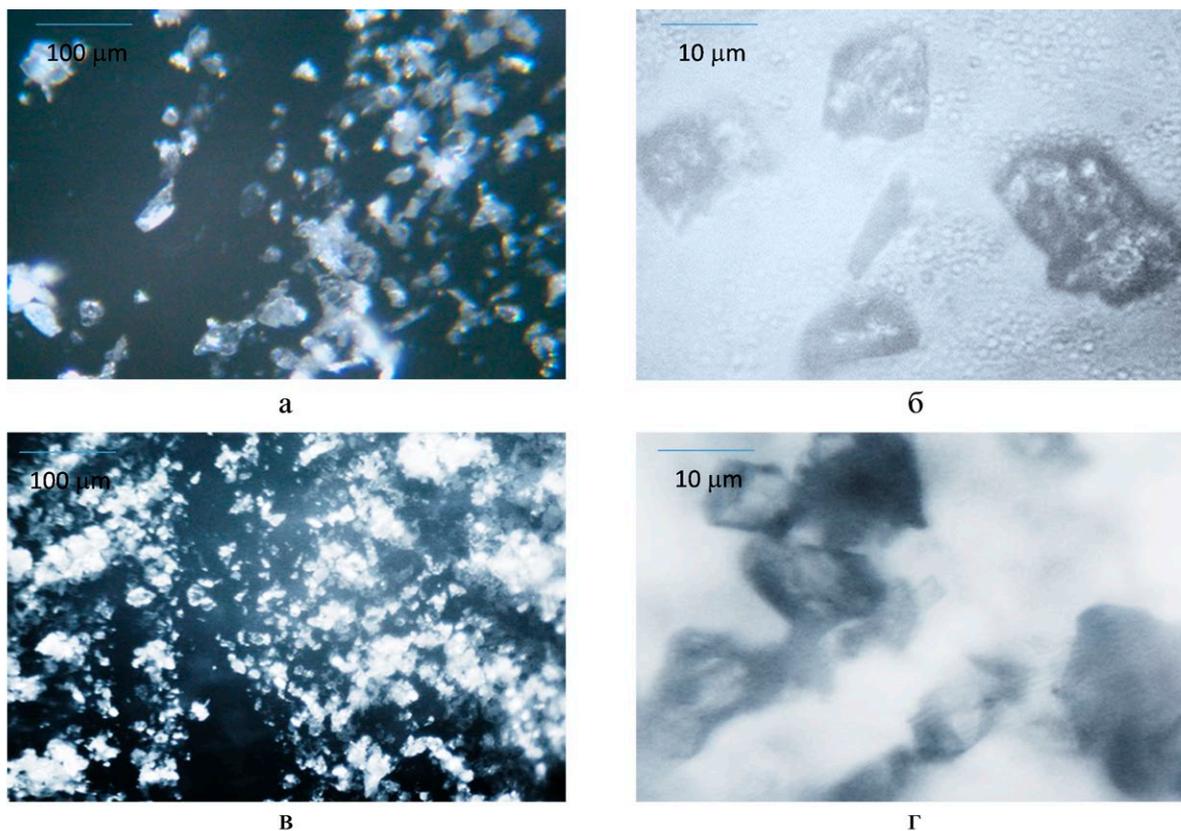


**Рис. 3.** Дериватограмма (термограмма) обогащённой каолинитовой глины

ально-термический анализ каолинитовой глины Новоорского месторождения, однако асимметричность формы пика для этих глин не наблюдалась. Выше температуры 680 °C никаких явных температурных процессов не последовало, что характерно для стадии превращения каолинита в метакaoлинит [36].

### 3.3. Морфология каолинитовых частиц

Оптические изображения частиц в проходящем цвете приведены на рис. 4. В исходном состоянии частицы полупрозрачны, неоднородны и имеют пластинчатую форму (рис. 4а); их размеры не превышают 10 мкм. При больших увеличениях (рис. 4б) на частицах со сред-



**Рис. 4.** Пластинчатые частицы каолинита: а – до термического воздействия (1 см = 50 мкм); б – до термического воздействия (1 см = 5 мкм); в – после термического воздействия (1 см = 50 мкм); г – после термического воздействия (1 см = 5 мкм)

ними размерами  $10 \pm 5$  мкм различимы огранка частиц по каолинитовому типу (шестигранник в торце кристалла) и плоскости спайности в отдельных кристаллах. Согласно современной классификации, исследуемую глину можно отнести к 1-му классу, отвечающему наличию минералов с наименее дефектными структурами и наименьшей физико-химической активностью [20].

Проведен сравнительный морфометрический анализ частиц каолинита до и после проведения ДТА. После завершения первого эндотермического эффекта обжига при  $620^\circ\text{C}$  различимы скопления частиц (рис. 4в), их частичная агломерация и сростки пластин размерами до 30 мкм с гексагональной симметрией (рис. 4г). Образование точечных и фазовых контактов подтверждалось небольшим увеличением количества кристаллических фаз, согласно рентгенофазовому анализу [8, 18, 19]. Аналогичная микроструктура продуктов нагрева каолинитовой глины Новоорского месторождения, полученная в отражённом свете, приведена авторами в работе [34].

#### 3.4. Интерпретация ИК- и КР-спектров (уточнение химических связей)

Основной задачей ИК-спектроскопии стало уточнение химических связей в глинистой пробе и наличия диккита. Для решения этих задач получили ИК- и КР-спектры проб обогащенной каолинитовой глины (представлены на рис. 5, 6).

Результаты анализа инфракрасных спектров приведены в табл. 2. На спектрах исходных и после ДТА образцов обогащенной каолинитовой глины видно (рис. 5), что основное поглощение ИК-излучения происходило в двух областях,  $\text{см}^{-1}$ : от 3600 до 3700 и от 800 до 1200. Область в районе  $1000\text{ см}^{-1}$  в обоих случаях соответствовала асимметричным Si-O колебаниям в структуре алюмосиликатов [42]. В спектре исходной каолинитовой глины наблюдались четыре интенсивных полосы поглощения, соответствующих колебаниям O-Si-O и O-Al-O на 1164, 1113, 1025 и  $999\text{ см}^{-1}$ , а также две полосы поглощения колебаний Al-OH на 935 и  $909\text{ см}^{-1}$  [37]. Два деформационных колебания Si-O-Al в структуре каолинита видны на 788 и  $750\text{ см}^{-1}$  [37]. Мода на  $687\text{ см}^{-1}$  обусловлена возбуждением колебаний свя-

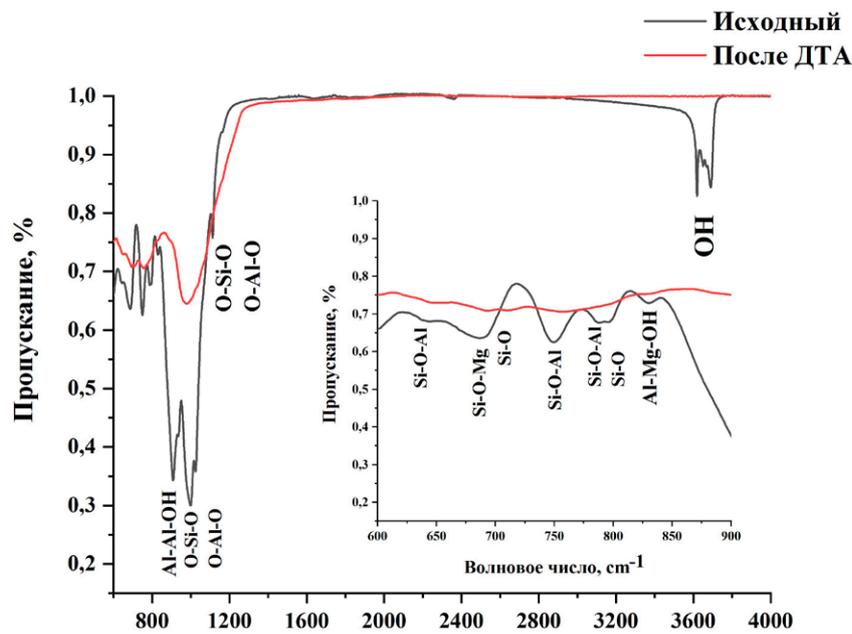


Рис. 5. ИК-спектры проб обогащённой каолинитовой глины до и после ДТА

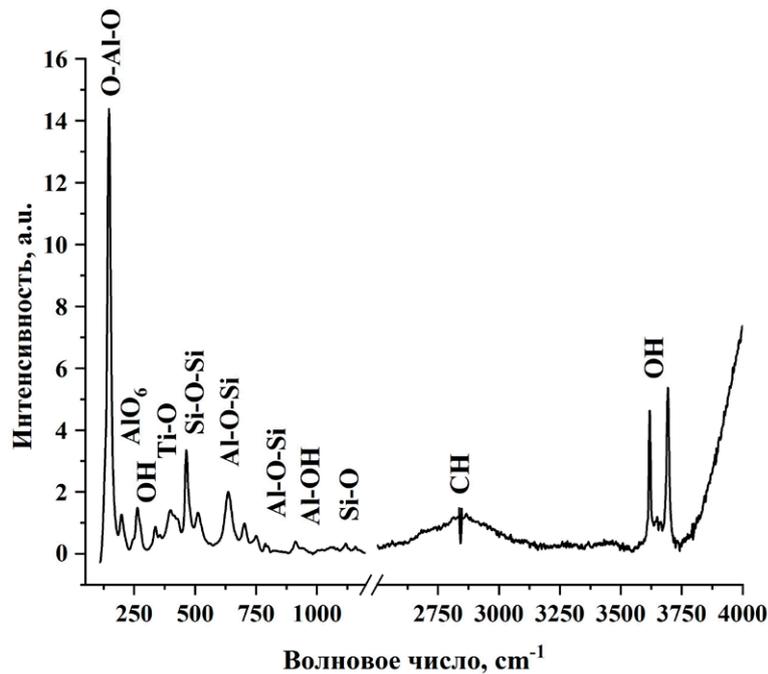


Рис. 6. Рамановский спектр исходной обогащённой каолинитовой глины

зи Si–O–Al, в которой ион алюминия был замещен ионом магния [37, 39]. В диапазоне от 3600 до 4000 см<sup>-1</sup> видны четыре пика на 3690, 3670, 3650 и 3619, соответствующие колебаниям OH-групп в структуре каолинита [37, 38]. Совокупность всех этих данных позволила заключить, что в глинистой пробе содержится преимущественно каолинит с незначительной примесью свободного кремнезёма.

КР-спектры обогащенной каолинитовой глины представлены на рис. 6 и в табл. 3. На Рамановских спектрах каолинитовой глины можно выделить две основные зоны, обусловленные поглощениями гидроксильными группами в диапазоне от 3000 до 4000 см<sup>-1</sup> и кристаллическими колебаниями в области менее 1200 см<sup>-1</sup>. В зоне колебаний гидроксильных групп видны четыре полосы поглощения, см<sup>-1</sup>: 3619, 3648, 3661 и 3693

**Таблица 2.** Характерные моды межатомных связей в обогащённой каолиновой глине в исходном состоянии по результатам ИК-спектроскопии

Волновое число исходного вещества, см <sup>-1</sup>	Волновое число после ДТА, см <sup>-1</sup>	Тип колебаний	Минерал
643	645	Si-O-Al [37, 38]	Каолинит
687	–	Si-O-Mg [37 - 39]	Каолинит
-	694	Si-O [40]	Кремнезем
750	760	Si-O-Al [37, 38]	Каолинит
790	–	Si-O-Al [37, 38]	Каолинит
797	795	Si-O-Si [40, 19]	Кремнезем
830	830	Al-Mg-OH [37, 38]	Каолинит
909, 935	–	Al-Al-OH [37, 38, 19]	Каолинит
1164, 1113, 1025, 999	1164, 1036, 979	O-Si-O, O-Al-O [37, 38, 41]	Каолинит
3620	–	Конституционная вода (ОН-группа) [37, 38, 19, 41]	Каолинит
3652, 3670, 3690	–	Конституционная вода (ОН-группа) [37, 38, 41]	Каолинит

**Таблица 3.** Характерные моды межатомных связей в образцах обогащённой каолиновой глины в исходном состоянии и после воздействия ДТА по результатам КР-спектроскопии

Волновое число, см <sup>-1</sup>	Тип колебания	Минерал
146,2	O-Al-O [43]	Каолинит
198	AlO <sub>6</sub> октаэдр [44]	Каолинит
263	Конституционная вода (ОН-группа) [44]	Каолинит
337	Конституционная вода (O-H-O) [43]	Каолинит
355	SiO <sub>4</sub> тетраэдр [44]	Каолинит/ Кремнезем
413	Ti-O [43]	Ион замещения в каолините
428	Si-O-Si [44]	Каолинит/ Кремнезем
464	Si-O-Si [43]	Кремнезем
512	Al-O-Si [44]	Каолинит
702	Al-OH [44]	Каолинит
750	Al-O-Si [44, 43]	Каолинит
788	Al-O-Si [44, 43]	Каолинит
800	Al-O-Si [45]	Диккит
911	Al-OH [44, 43]	Каолинит
1070	Si-O [45]	Диккит
1118	Si-O [45]	Диккит
2836	CH [27]	Органические соединения
3619	Конституционная вода (ОН-группа)	Каолинит
3648	Конституционная вода (ОН-группа)	Каолинит
3661	Конституционная вода (ОН-группа)	Каолинит
3693	Конституционная вода (ОН-группа)	Каолинит

Эти моды отвечали за колебания конституционной воды (ОН-группы каолинита) [46].

В интервале от 140 до 1000  $\text{см}^{-1}$  выделено большое количество интенсивных полос поглощения, соответствующих колебаниям кристаллической структуры каолинита [43–46]. Среди интенсивных полос поглощения каолинита на КР-спектре видны слабые полосы колебаний кварца [43] и химических связей Ti–O [43]. К сожалению, интенсивное поглощение каолинита и частичное перекрытие полос делает невозможным однозначную идентификацию. Наличие диккита исключено по отсутствию характерных полос колебаний Si–O с максимумами в 1070 и 1118  $\text{см}^{-1}$  [45]. Широкая слабая полоса поглощения с максимумом в 2836  $\text{см}^{-1}$  отнесена к C–H колебаниям органических соединений в глине [27].

После проведения ДТА глина претерпела структурные трансформации, в ИК-спектре исчезли полосы поглощения, связанные с колебаниями ОН-групп (рис. 4, табл. 2). Отсутствие полос поглощения в области 3600  $\text{см}^{-1}$  говорит о полной дегидратации кристаллической структуры каолинита, т. е. превращении его в метакаолинит. Причем распознавание спектров исследуемых структур стало затруднено из-за частичной аморфизации оксида кремния, полосы поглощения которого перекрывались с полосами поглощения безводных алюмосиликатов. Для уточнения тонкой структуры необходимо использование других методов анализа, таких как ЭПР-спектроскопия.

### 3.5. Парамагнитные центры в структуре обогащённой каолинитовой глины

ЭПР-спектроскопия почв и нерудных минералов для исследования их структурных особенностей получила большую актуальность [47, 48]. Обзорные спектры ЭПР механически и химически обогащённой каолинитовой глины в исходном состоянии и после обжига при температурах 620 °С (для детального исследования структурных трансформаций) и 900 °С представлены на рис. 7.

ЭПР-спектр исходной глины содержал (рис. 7а) характерные группы резонансов: первую группу низкополевых линий с центральным  $g$ -фактором около 4.2 и вторую группу перекрывающихся линий в сильном магнитном поле  $g \approx 2.0$ . Как и в большинстве кондиционных каолинитов оказались различимы линии: т. н. А-линия с  $g \approx 4.2$  и три симметричные В-линии разной интенсивности с  $g_{\text{В1}} = 4.6790$ ,  $g_{\text{В2}} = 4.3173$  и

$g_{\text{В3}} = 3.7986$ . А-линия в «слабом» магнитном поле с  $g \approx 4.2$  принадлежала ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллической решетке с сильными тригональными искажениями. Известно, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  способны замещать ионы  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрической системе филлосиликатов и не внедряются в тетраэдрическую с замещением атомов Si (рис. 1) [49]. В-линии не часто разрешаются в ЭПР-спектрах порошков [28]. Их наличие указывало на регулярность укладки слоёв и хорошую кристалличность минерала. В этом триплете согласно авторам [50] боковые линии с  $g_{\text{В1}} = 4.6790$  и  $g_{\text{В3}} = 3.7986$  обусловлены замещениями иона  $\text{Fe}^{3+}$ , расположенным в поверхностных слоях каолинита. Известно [28, 51], что отношение интенсивностей линий спектра В/А служит мерой структурного совершенства кристаллов каолинита, иначе индекса кристалличности Хинкли. В данном случае близкого к 0.2.

Широкая интенсивная линия с  $g \approx 2.0$  идентифицирована как линия магнитного резонанса суперпарамагнитных частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В литературе подобные спектры иногда называют спектрами суперпарамагнитного резонанса (СПР) [52, 53]. На неё обычно накладываются сигналы, связанные с локальными дефектами: узкие линии в районе  $g \approx 2.0$  [30]. Линии с  $g = 2.0016$  и  $g = 1.9789$  обусловлены электронно-дырочными центрами, возникшими при изоморфных замещениях катионов в октаэдрическом слое – это центры  $\text{O}^-$ , стабилизаторов замещения  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ . Они сравнительно слабо связаны со структурой минерала и служили индикаторами влияния внешнего воздействия на структурную упорядоченность минерала.

Обжиг обогащённой каолинитовой глины при температуре 620 °С практически не изменил положения, ширины или формы линии магнитного резонанса с  $g$ -фактором 2.0018 (рис. 7б). Следовательно, в процессе обжига не изменилось содержание ионов  $\text{Fe}^{3+}$  внутри искажённых кристаллографических ячеек, не произошло ни превращения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в ненаблюдаемые ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , ни выхода этих ионов из искажённой октаэдрической ячейки. Ширина низкополевой линии с  $g$ -фактором 4.2085 уменьшилась приблизительно до 14 мТ, амплитуда выросла в три раза, как у авторов [53]. Значительный рост интенсивности одиночного изотропного сигнала с  $g = 4.2085$  означал снижение индекса Хинкли практически до нуля и образование метакаолинита. Чёткая связь этого резонанса со степенью совершенства кристаллов хорошо согласу-



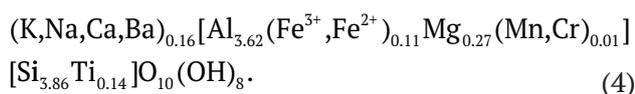
ется с интерпретацией результатов ДТА. В процессе метакаолинизации изменилось окружение разбавленных в решётке каолинита ионов  $Fe^{3+}$  вслед за модификациями координации  $Al^{3+}$  в октаэдрическом слое решётки.

Сигнал, обусловленный дырочными дефектами (вакансиями), связанными с замещением ионов  $Al^{3+}$  двухвалентными ионами (в данном случае  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ ), исчез. Положение и амплитуда второго сигнала не изменились.

Завершение процесса метакаолинизации обогащенной каолиновой глины при  $900\text{ }^{\circ}C$  вызвало небольшое уширение линии с  $g \approx 2.00$  и значительное уменьшение амплитуды (рис. 7в). Вероятно, при разрушении кристаллической решетки диффузия ионов  $Fe^{3+}$  вызвала расщепление супермагнитных богатых железом доменов, приводя к уменьшению концентрации разбавленного  $Fe^{3+}$  [53]. Этим процессом обусловлено появление сигнала с  $g = 2.3819$ , который приписывают выделению агрегативного железа  $Fe^{3+}$  как кластера, ранее входящего в состав железосодержащих примесей, не относящихся к глинистым минералам [54]. Как правило, в отмученных глинах этот сигнал не наблюдается. Следовательно, рассматриваемая проба обогащенной каолиновой глины требует более длительного и тщательного химического обогащения для выведения слабосвязанных ионов железа как из поверхностных слоев каолиновых частиц, так и примесей.

Линии марганца и меди не различимы, вероятно, из-за низкой концентрации парамагнитных центров в пробе (менее 0.03 %). Линии титана также не различимы, как и у авторов [55, 56] из-за корректного замещения  $Si^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$  в тетраэдрическом слое. Катионы  $Ca^{2+}$ ,  $Na^{+}$ ,  $K^{+}$  и  $Ba^{2+}$  обычно относят к катионам-компенсаторам и размещают вне гидроксильного и силоксанового слоев (скобок). Катионы  $Al^{3+}$  вместе с замещающими ионами  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  относят к октаэдрическим позициям

На основании полученных результатов скорректирована формула каолинита после механического и химического обогащения глинистой пробы:



Уточнения в структурной формуле согласуются с изменением количественного и качественного составов гидроксильного и силоксанового слоев решётки каолинита относительно усредненной (1).

#### 4. Выводы

Метод РФА уточнено, что химический состав каолиновой глины складывался из оксидов:  $SiO_2$  (кремнезём),  $Al_2O_3$  (глинозём),  $Na_2O$  и  $K_2O$  (щелочные оксиды),  $Fe_2O_3$  и  $TiO_2$  (красящие оксиды), а также  $CaO$  (известь) и  $MgO$  (магнезия). Установлены следовые количества бария, серы, фосфора и хрома.

Методы ИК- и КР-спектроскопии позволили заключить, что в глинистой пробе содержится преимущественно каолинит с незначительной примесью свободного кремнезёма. После проведения ДТА в ИК-спектре глины исчезновение полосы поглощения, связанной с колебаниями ОН-групп, говорит о полной дегидратации кристаллической структуры каолинита, т. е. превращении его в метакаолинит. Методом ЭПР-спектроскопии зафиксировано вхождение ионов железа в октаэдрическую сетку решетки каолинита.

Скорректирована структурная формула каолинита Коскольского месторождения Оренбургской области с помощью комплекса экспериментальных исследований. Тем самым аттестовано вещество, используемое в качестве сырья для керамической промышленности. Установлено, что спектроскопические методы позволяют проанализировать тонкие структурные параметры, в частности, степень кристалличности, тип вхождения ионов железа. Прослежен процесс метакаолинизации в результате дегидратации каолинита методами ИК-, КР-, ЭПР-спектроскопии и ДТА.

#### Заявленный вклад авторов

Четверикова А. Г. – концепция исследования, анализ результатов, анализ ЭПР-спектроскопии, вывод структурной формулы, написание и редактирование текста. Макаров В. Н. – анализ результатов, проведение дифференциально-термического анализа, построение графиков, написание и редактирование текста. Каныгина О. Н. – анализ результатов, развитие методологии, анализ морфологии частиц, написание и редактирование текста. Серегин М. М. – проведение анализа ИК- и КР-спектроскопии. Строганова Е. А. – проведение рентгенофлуоресцентного анализа и КР-спектроскопии.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

**Список литературы**

1. Гревцев В. А., Лыгина Т. З. Морфологические и структурные особенности природных, активированных и синтезированных веществ. *Вестник Казанского технологического университета*. 2010;(8): 236–249. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15240366>
2. Клепиков М. С. *Исследование физико-химических свойств каолинов Полетаевского месторождения Челябинской области и керамических материалов на их основе*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Челябинск: 2012. 23 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/issledovanie-fiziko-khimicheskikh-svoistv-kaolinov-poletaevskogo-mestorozhdeniya-chelyabinsk>
3. Верещагин В. И., Шаталов П. И., Могилевская Н. В. Бесспектовая технология диоксидовых керамических диэлектриков на основе безжелезистого диоксидового сырья Слюдянского месторождения. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2006;(8): 33–35. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16501015>
4. Worasith N., Goodman B. A., Neampan J., Jeyachoke N., Thiravetyan P. Characterization of modified kaolin from the Ranong deposit Thailand by XRD, XRF, SEM, FTIR and EPR techniques. *Clay Minerals*. 2011;46(4): 539–559. <https://doi.org/10.1180/claymin.2011.046.4.539>
5. García-Tojal J., Iriarte E., Palmero S., ... Muñoz P. Phyllosilicate-content influence on the spectroscopic properties and antioxidant capacity of Iberian Cretaceous clays. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2021;(251): 119472. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119472>
6. Chen J., Min Fan-fei, Liu Ling-yun, Jia Fei-fei. Adsorption of methylamine cations on kaolinite basal surfaces: A DFT study. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2020;56(2): 338–349. <https://doi.org/10.37190/ppmp/117769>
7. Worasith N., Ninlaphurk S. Mungrayaban H., Wen D., Goodman B. *Characterization of paramagnetic centres in clay minerals and free radical surface reactions by EPR spectroscopy*. 2014. Режим доступа: <https://www.researchgate.net/publication/292536710>
8. Четверикова А. Г., Каныгина О. Н., Филяк М. М. *Структурные трансформации в оксидах, составляющих природные глины, под воздействием СВЧ-поля*. Оренбург: Изд-во ОГУ; 2021. 204 с.
9. Насиров Р. Н., Саматов И. Б., Слюсарев А. П., Насиров А. Р. Комплексное минералогическое и литологическое исследование осадочных нефтегазоносных пород прикаспийского региона методом ЭПР, ИК-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и термического анализа. *Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия геологии и технических наук*. 2018;(4): 174–185. Режим доступа: <http://geolog-technical.kz/images/pdf/g20184/174-185.pdf>
10. Rutherford D. W., Chiou C. T., Eberl D. D. Effects of exchanged cation on the microporosity of montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*. 1997;45(4): 534–543. <https://doi.org/10.1346/ccmn.1997.0450405>
11. Balan E., Allard T., Boizot B., Morin G., Muller J. P. Quantitative measurement of paramagnetic Fe<sup>3+</sup> in kaolinite. *Clays and Clay Minerals*. 2000;48(4): 439–445. <https://doi.org/10.1346/ccmn.2000.0480404>
12. Gaite J. M., Ermakoff P., Allard T., Müller J. P. Paramagnetic Fe<sup>3+</sup>: a sensitive probe for disorder in kaolinite. *Clays and Clay Minerals*. 1997;45(4): 496–505. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1997.0450402>
13. Dobosz B., Krzyminiewski R. Characteristic of paramagnetic centres in burnt clay and pottery by the EPR method. *Radiation measurements*. 2007;42(2): 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2006.11.003>
14. Goodman B. A., Worasith N., Deng W. EPR spectra of a new radiation-induced paramagnetic centre in kaolins. *Clay Minerals*. 2016;51(5): 707–714. <https://doi.org/10.1180/claymin.2016.051.5.01>
15. Чибилёв А. А., Петрищев В. П., Климентьев А. И., ... Рычко О. К. *Географический атлас Оренбургской области*. М.: ООО «Издательство ДИК»; 1999. 96 с.
16. Кадырбаков И. Х., Исинбаев А. В., Зубаиров Р. Р. Особенности строения залежей элювиальных каолинов Ковыльного месторождения Оренбургской области (по результатам разведки). *Практика геологов на производстве. Сборник трудов VI Всероссийской студенческой научно-практической конференции, посвященной Году науки и технологий. Ростов-на-Дону – Таганрог, 2021*. Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального университета; 2021. с. 36–38.
17. Васянов Г. П., Горбачев Б. Ф., Чечулина Ю. В., Шмельков Н. Т. Месторождение элювиальных каолинов Ковыльное на востоке Оренбургской области. *Отечественная геология*. 2012;(4): 11–19. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17789124>
18. Каныгина О. Н., Четверикова А. Г., Алпысбаева Г. Ж., ... Гуныков, В. В. Характеристика каолиновых глин месторождения Светлинского района Оренбургской области. *Стекло и керамика*. 2020;(9): 34–40. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44719685>
19. Четверикова А. Г., Каныгина О. Н., Алпысбаева Г. Ж., Юдин А. А., Сокабаева С. С. Инфракрасная спектроскопия как метод определения структурных откликов природных глин на СВЧ-воздействие. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019; 21(3): 446–454. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/1155>

20. Осипов В. И., Соколов В. Н. *Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств*. М.: Геос; 2013. 578 с.
21. ГОСТ 21216-2014. Сырье глинистое. Методы испытаний: утвержден и введен в действие Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 25 мая 2014 г. № 45-2014): дата введения 2015-07-01. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200115068>
22. Четверикова А. Г., Четверикова Д. К. Трансдукция методов кристаллохимии в физику материалов. *Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры. Сборник материалов Всероссийской научно-методической конференции, Оренбург, 26–27 января 2022 года*. Оренбург: Изд-во Оренбургского государственного университета; 2022. с. 2939–2942.
23. ISO 21822:2019(en). Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics). Measurement of iso-electric point of ceramic powder. This document was prepared by Technical Committee ISO/TC 206, Fine ceramics. Режим доступа: <https://www.iso.org/obp/ui>
24. Четверикова А. Г. Определение гранулометрического состава и электрокинетического потенциала порошков филлосиликатов методом фотонной корреляционной спектроскопии. *Измерительная техника*. 2021;(11): 67–72. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2020-11-67-72>
25. ISO 24235:2007(en). Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics). Determination of particle size distribution of ceramic powders by laser diffraction method. ISO 24235 was prepared by Technical Committee ISO/TC 206, Fine ceramics. Режим доступа: <https://www.iso.org/obp/ui>
26. ГОСТ 9169-2021. Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация: принят Межгосударственной научно-технической комиссией по стандартизации, техническому нормированию и оценке соответствия в строительстве (МНТКС) (протокол от 30 июня 2021 г. № 141-П): дата введения 2022-04-01. Режим доступа: [https://allgosts.ru/81/060/gost\\_9169-2021](https://allgosts.ru/81/060/gost_9169-2021)
27. Беккер Ю. *Спектроскопия*. М.: Техносфера; 2009. 528 с.
28. Hall P. L. The application of electron spin resonance spectroscopy to studies of clay minerals: I. Isomorphous substitutions and external surface properties. *Clay Minerals*. 1980;15(4): 321–335. <https://doi.org/10.1180/claymin.1980.015.4.01>
29. Бортников Н. С., Минеева Р. М., Савко А. Д., ... Сперанский А. В. История каолинита в коре выветривания и связанных с ней месторождениях глин по данным ЭПР. *Доклады академии наук*. 2010;433(2): 227–230. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15110042>
30. Babinska J., Dyrek K., Wyszomirski, P. EPR study of paramagnetic defects in clay minerals. *Mineralogia*. 2007;38(2): 125. <https://doi.org/10.2478/v10002-007-0021-x>
31. Liu Y., Huang Q., Zhao L., Lei S. Influence of kaolinite crystallinity and calcination conditions on the pozzolanic activity of metakaolin. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi-Mineral Resources Management*. 2021: 39–56. <https://doi.org/10.24425/gsm.2021.136295>
32. Escalera E., Antti M.L., Odén M. Thermal treatment and phase formation in kaolinite and illite based clays from tropical regions of Bolivia. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing. 2012;31(1): <https://doi.org/10.1088/1757-899X/31/1/012017>
33. Stoch L. Significance of structural factors in dehydroxylation of kaolinite polytypes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1984;29(5): 919–931. <https://doi.org/10.1007/bf02188838>
34. Гурьева В.А. *Физико-химические исследования использования дунитов в декоративно-отделочной керамике*. Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ: 2007. 129 с.
35. Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р., Гайфуллин А.Р., Морозов В.П. Дегидратация глин различного минерального состава при прокаливании. *Известия КГАСУ*. 2016;4(38): 388–394.
36. Janotka I., Puertas F., Palacios M., Kulifayová M., Varga C. Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties. *Construction and Building Materials*. 2010;24(5): 791–802. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.10.028>
37. Tironi A., Trezza M.A., Irassar E.F., Scian A.N. Thermal treatment of kaolin: effect on the pozzolanic activity. *Procedia Materials Science*. 2012;(1): 343–350. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.046>
38. Khang V.C., Korovkin M.V., Ananyeva L.G. Identification of clay minerals in reservoir rocks by FTIR spectroscopy. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing. 2016;43(1): 012004.
39. Rosa M.S.L., Silva R.A.O., Sousa P.E., do Nascimento R.T., Knoerzer T., Santos M.R.M.C. Doxazosin adsorption in natural, expanded, and organophilized vermiculite-rich clays. *Cerâmica*. 2022;68(385): 75–83. <https://doi.org/10.1590/0366-69132022683853175>
40. Fricke H.H., Mattenklott M., Parlar H., Hartwig A. Method for the determination of quartz and cristobalite [Air Monitoring Methods, 2015]. *The MAK-Collection for Occupational Health and Safety: Annual Thresholds and Classifications for the Workplace*. 2002;1(1): 401–436. <https://doi.org/10.1002/3527600418.am0sio2fste2015>
41. Tosoni S., Doll K., Ugliengo P. Hydrogen bond in layered materials: structural and vibrational prop-

erties of kaolinite by a periodic B3LYP approach. *Chemistry of Materials*. 2006;18(8): 2135–2143.

42. Jovanovski G., Makreski P. Minerals from macedonia. XXX. Complementary use of vibrational spectroscopy and x-ray powder diffraction for spectro-structural study of some cyclo-, phyllo- and tectosilicate minerals. A review. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2016;35(2): 125–155. <https://doi.org/10.20450/mjccce.2016.1047>

43. Saikia B.J., Parthasarathy G., Borah, R.R., Borthakur R. Raman and FTIR spectroscopic evaluation of clay minerals and estimation of metal contaminations in natural deposition of surface sediments from Brahmaputra river. *International Journal of Geosciences*, 2016;7(7): 873–883.

44. Samyn, P., Schoukens, G., Stanssens, D. Kaolinite nanocomposite platelets synthesized by intercalation and imidization of poly (styrene-co-maleic anhydride). *Materials*. 2015;8(7): 4363–4388. <https://doi.org/10.3390/ma8074363>

45. Johnston C.T., Helsen J., Schoonheydt R.A., Bish D.L., Agnew S.F. Single-crystal Raman spectroscopy study of dickite. *American Mineralogist*. 1998;83(1-2): 75–84. <https://doi.org/10.2138/am-1998-1-208>

46. Basu A., Mookherjee M. Intercalation of Water in Kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) at Subduction Zone Conditions: Insights from Raman Spectroscopy. *ACS Earth and Space Chemistry*. 2021;5(4): 834–848. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.0c00349>

47. Василевич Р. С., Безносиков В. А., Лодыгин Е. Д. Молекулярная структура гумусовых веществ мерзлотных бугристых торфяников лесотундры. *Почвоведение*. 2019;(3): 317–329. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19010167>

48. Курочкина Г.Н., Керженцев А.С., Соколов О.А. Физико-химическое исследование почв, загрязненных компонентами ракетного топлива. *Почвоведение*. 1999;(3): 359–369.

49. Calas G. Electron paramagnetic resonance. In *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology* (F. C. Hawthorne, Eds.). *Reviews in Mineralogy*. 1988;(1): 513–571.

50. Савко А. Д., Крайнов А. В., Овчинникова М. Ю., Милаш А. В., Новиков В. М. Эпохи формирования кор выветривания и связь с ними месторождений вторичных каолинов и керамических глин в фанерозое Воронежской антеклизы. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология*. 2019;(3): 23–34.

51. Гревцев В. А., Лыгина Т. З. Аспекты применения метода электронного парамагнитного резонанса в исследованиях нерудного сырья. *Разведка и охрана недр*. 2010;(8): 34–39.

52. Slay D., Cao D., Ferré E. C., Charilaou M. Ferromagnetic resonance of superparamagnetic nanoparticles: The effect of dipole–dipole interactions. *Journal*

*of Applied Physics*. 2021;130(11): 113902. <https://doi.org/10.1063/5.0060769>

53. Bertolino L. C., Rossi A. M., Scorzelli R. B., Torem M. L. Influence of iron on kaolin whiteness: An electron paramagnetic resonance study. *Applied Clay Science*. 2010;49(3): 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.04.022>

54. Лютоев В. П., Бурцев И. Н., Салдин В. А., Головатая О. С. ЭПР и ИК-спектроскопия горючих сланцев: вещественный состав и формы локализации тяжелых металлов (Чим-Лоптюгское месторождение, Республика Коми). *Минералогия техногеолиза*. 2012;(13): 115–132.

55. Gaite J. M., Ermakoff P., Muller J. P. Characterization and origin of two  $\text{Fe}^{3+}$  EPR spectra in kaolinite. *Physics and Chemistry of Minerals*. 1993;20(4): 242–247.

56. Djemai A., Balan E., Morin G., Hernandez G., Labbe J. C., Muller J. P. Behavior of paramagnetic iron during the thermal transformations of kaolinite. *Journal of the American Ceramic Society*. 2001;84(5): 1017–1024. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00784.x>

## Информация об авторах

Четверикова Анна Геннадьевна, к. ф.-м. н., доцент, декан физического факультета, Оренбургский государственный университет (Оренбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7045-3588>  
kr-727@mail.ru

Макаров Валерий Николаевич, к. ф.-м. н., старший преподаватель кафедры физики и методики преподавания физики, Оренбургский государственный университет (Оренбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5749-1427>  
makarsvet13@gmail.com

Каныгина Ольга Николаевна, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры химии, Оренбургский государственный университет (Оренбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6501-900X>  
onkan@mail.ru

Серегин Михаил Михайлович, химик-аналитик, ООО «Люмэкс-Центрум (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2263-9679>  
Sereginmm@lumex.ru

Строганова Елена Алексеевна, к. х. н., доцент кафедры химии, Оренбургский государственный университет (Оренбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6583-516X>  
stroganova\_helen@mail.ru

Поступила в редакцию 21.10.2022; одобрена после рецензирования 20.12.2022; принята к публикации 15.01.2023; опубликована онлайн 25.06.2023.