
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 22
(lipiec–wrzesień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok VIII

Warszawa–Opole 2015

*GUSTAW KONOPKA**
*KRZYSZTOF PERKOWSKI***
*MAGDALENA GIZOWSKA****
*MARCIN OSUCHOWSKI*****
*IRENA WITOSŁAWSKA******
*BEATA MARCINIAK-MALISZEWSKA******
*IZABELA KOBUS******

Opracowanie metodyki rentgenowskiej ilościowej analizy fazowej mieszanin krzemianów warstwowych o strukturze nieuporządkowanej

Słowa kluczowe: krzemiany warstwowe, metodyka rentgenowska, ilościowa analiza fazowa.

Do opracowania metodyki badawczej zastosowano wzorce materiałów, w tym wzorce krzemianów warstwowych, z których sporządzono mieszaniny o ustalonym składzie. Przygotowanie próbek obejmowało separację grawitacyjną w celu możliwie najwyższego stopnia oczyszczenia zakupionych wzorców z domieszek minerałów nieilastych. Wyseparowane próbki były analizowane metodą dyfrakcji rentgenowskiej, a ich obraz dyfrakcyjny został zapisany jako wzorzec i wykorzystany w późniejszych badaniach przygotowanych mieszanin wieloskładnikowych. Próbki wzorcowe i mieszaniny były analizowane z wykorzystaniem posiadanego oprogramowania TOPAS v4.2 i TOPAS v5.0 oraz DIFFRAC EVA, co pozwoliło na użycie metody Rietvelda oraz innych metod polegających na dopasowywaniu obliczonego obrazu dyfrakcyjnego względem zmierzonego, na podstawie udokładnianych parametrów strukturalnych. Wykazano, że metoda PONKCS w połączeniu

* Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, g.konopka@icimb.pl

** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, k.perkowski@icimb.pl

*** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, m.gizowska@icimb.pl

**** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, m.osuchowski@icimb.pl

***** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, i.witoslawska@icimb.pl

***** Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, b.maliszewska@icimb.pl

***** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, i.kobus@icimb.pl

z tradycyjnie stosowaną w rentgenowskiej ilościowej analizie fazowej metodą Rietvelda pozwala na efektywne i stosunkowo precyzyjne oznaczenie zawartości zdefektowanych minerałów ilastych w mieszaninach wieloskładnikowych.

1. Wprowadzenie

Rentgenowska analiza fazowa z wykorzystaniem metody Rietvelda jest powszechnie stosowana do ilościowego oznaczania składu próbek zawierających zróżnicowane fazy krystaliczne. Jednak zastosowanie tej metody jest zazwyczaj ograniczone do faz o dobrze scharakteryzowanej strukturze, w której ilość defektów strukturalnych jest ograniczona. Wiele próbek, w tym szczególnie np. surowców ceramicznych powszechnie stosowanych do produkcji ceramiki, zawiera fazy krystaliczne o silnie zaburzonej strukturze, np. turbostratycznie nieuporządkowane minerały ilaste. Nieuporządkowanie tego rodzaju może być wyjaśnione jako seria defektów typu *stacking faults* w kierunku osi krystalograficznej *c*. Oznacza to przypadkową rotację bądź translację w kierunku krystalograficznym $\pm b/3$ kolejnych warstw strukturalnych w danym mineralu [1]. Ilościowe oznaczanie zawartości tego typu faz napotyka na znaczne problemy, gdyż obliczony numerycznie (przy użyciu modelu kryształu o idealnych parametrach) sygnał dyfrakcji rentgenowskiej znacznie różni się od sygnału zarejestrowanego, co wyraża się szczególnie w anizotropowym kształcie i poszerzeniu refleksów dyfrakcyjnych.

Do ilościowego oznaczania mieszanin zawierających zdefektowane fazy krystaliczne są stosowane różne metody, z których część wykorzystuje intensywność wybranych refleksów, np. refleksu 060 pochodzącego od minerałów ilastych w metodzie MIF (*Mineral Intensity Factor*) [2], inne z kolei polegają na modelowaniu pełnego zakresu dyfraktogramu (*whole-pattern fitting*) [3]. Możliwe jest także oznaczanie zawartości minerałów ilastych za pomocą specjalistycznego oprogramowania, np. NEWMOD, w którym ponadto istnieje opcja obliczenia sygnału dyfrakcyjnego od minerałów mieszanopakietowych [4].

W ramach niniejszej pracy zweryfikowano metodę PONKCS (*Partial Or No Known Crystal Structure*) [5] w połączeniu z metodą Rietvelda [6], które potencjalnie pozwalają na stosunkowo wydajne oznaczanie ilościowe zarówno minerałów ilastych, jak i innych nanokrystalicznych i zdefektowanych faz. W tej metodzie konieczna jest tylko jednokrotna rejestracja czystej próbki, a następnie próbki zawierającej domieszany wzorzec wewnętrzny. W metodzie Rietvelda zawartość danej fazy obliczana jest zgodnie ze wzorem [7]:

$$W_{\alpha} = \frac{S_{\alpha}(ZMV)_{\alpha}}{\sum_{k=1}^n S_k(ZMV)_k} \quad (1)$$

gdzie:

W_α – zawartość procentowa fazy α ,

Z_α – liczba jednostek formalnych w komórce elementarnej fazy α ,

M_α – masa jednostki formalnej fazy α ,

V_α – objętość komórki elementarnej fazy α ,

S_α – czynnik skali fazy α ,

S_k – czynnik skali dla wszystkich faz,

n – liczba modelowanych faz,

k – suma faz w mieszaninie = 1.

Metoda PONKCS umożliwia oznaczanie procentowej zawartości dowolnych materiałów w próbce, o ile możliwa jest uprzednia rejestracja próbki zawierającej czystą fazę oznaczaną lub wówczas, gdy fazy zanieczyszczające są dobrze scharakteryzowane i ich zawartość może być określona ilościowo metodą Rietvelda. W metodzie PONKCS obraz dyfrakcyjny modelowany jest za pomocą tzw. fazy hkl (w przypadku gdy znana jest grupa przestrzenna w jakiej krystalizuje dana faza) lub za pomocą zestawu refleksów dyfrakcyjnych (*peaks phase*, gdy struktura jest całkowicie nieznana). Dla każdej z faz dokonuje się obliczenia wartości ZM_α zgodnie z podanym wzorem:

$$ZM_\alpha = \frac{W_\alpha S_s ZM_s V_s}{W_s S_p V_p} \quad (2)$$

gdzie: parametry oznaczone symbolem α odnoszą się do fazy badanej, a parametry oznaczone symbolem s dotyczą dodanego standardu wewnętrznego, który powinien być wysokokrystaliczny i posiadać dobrze scharakteryzowaną strukturę.

2. Metody badań

Do wykonania mieszanin wzorcowych wykorzystano wzorce zakupione od Clay Minerals Society: kaolinit (KGa-2), montmorillonit (SWy-2, grupa smektytu), illit (IMt-2), nontronit (NAu-1, grupa smektytu), ripidolit (CCa-2, grupa chlorytu) oraz własny wzorec serpentynitu (SH-9, mieszanina lizardytu i chryzotyłu). Próbki wstępnie oczyszczono poprzez separację grawitacyjną w wodzie w celu otrzymania frakcji o średnicy zastępczej cząstek $< 2 \mu\text{m}$. W przypadku próbki SH-9 dodatkowo usunięto magnetyt metodą ręcznej separacji magnetycznej. Próbki przygotowano zarówno w postaci czystej, jak i z domieszanym wzorcem wewnętrznym. Z zakupionych i oczyszczonych surowców sporządzono również mieszaniny o znanym składzie. Próbki do badań rentenowskich umieszczono

w holderach, w których próbkę wprowadza się od tyłu, co minimalizuje stopień preferowanej orientacji krystalitów. Analizę składu mineralnego próbki wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej w układzie Bragg-Brentano na dyfraktometrze Bruker-AXS D8 DAVINCI, wyposażonym w lampę z anodą miedzianą. Dyfraktogramy zostały zarejestrowane w zakresie kątowym od 2 do 100 2θ ($\text{Cu K}\alpha$), krok pomiarowy wynosił 0,01, a czas pomiaru – 1 s/krok. Układ optyczny dyfraktometru składa się ze szczeliny dywergencji 0,3, szczeliny przeciwrozproszeniowej 1,5, dwóch szczelin Sollera 2,5, filtra Ni oraz detektora paskowego LynxEye o polu widzenia 2,94. Identyfikacji faz dokonano poprzez porównanie zarejestrowanych dyfraktogramów ze wzorcami znajdujących się w bazie ICDD PDF-2 i PDF-4+ 2013 przy użyciu programu DIFFRACplus EVA-SEARCH. W celu obliczenia właściwych współczynników masowych (ZM) dla badanych struktur krystalicznych w metodzie PONKCS, wprowadzono do próbek domieszkę ok. 33% wag. Al_2O_3 (NIST SRM 676a). Obliczenia wielkości ZM przeprowadzono zgodnie ze wzorem (2) w programie TOPAS v4.2.

3. Wyniki badań

Przygotowane i oczyszczone wzorce zostały zarejestrowane, a kształt refleksów odwzorowano metodą Pawleya w programie TOPAS v4.2. W przypadku niektórych struktur konieczne było zastosowanie funkcji uwzględniających anizotropię kształtu (szerokości i/lub asymetrii) refleksów dyfrakcyjnych w zależności od kąta 2θ . Parametry struktury i mikrostruktury, udokładnione na zarejestrowanym dyfraktogramie od czystej próbki, zostały zablokowane i cały model struktury (tzw. faza hkl) był następnie wykorzystany do obliczenia współczynnika masowego ZM, zgodnie ze wzorem (2) na dyfraktogramie zarejestrowanym od próbki zawierającej tę samą fazę i dodatkowo standard wewnętrzny (Al_2O_3). Modele strukturalne z obliczoną wartością współczynnika ZM mogły być następnie wykorzystane do obliczenia zawartości danej fazy w dowolnej próbce. Poniżej przedstawiono fragmenty pliku zawierającego informacje o strukturze dla tzw. fazy hkl reprezentującej serpentynit, intensywność refleksów dyfrakcyjnych od poszczególnych płaszczyzn sieciowych obliczono metodą Pawleya w programie TOPAS (tab. 1). Do odwzorowania właściwego kształtu refleksów dyfrakcyjnych w prezentowanym przykładzie użyto harmonik sferycznych ósmego rzędu (*spherical harmonics*). Dla każdej fazy hkl mogą być użyte także innego rodzaju modyfikatory, w tym w przypadku minerałów ilastych o wykształceniu blaszkowym warto użyć np. korekcji March-Dollase'a na wartość preferowanej orientacji krystalitów w wybranym kierunku krystalograficznym (w tym wypadku 001).

Tabela 1

Wybrane fragmenty opisu „fazy hkl” w pliku wsadowym programu TOPAS przy dopasowaniu struktury metodą Pawleya

Makro w pliku wsadowym programu TOPAS	Opis
hkl_m_d_th2 0 0 2 2 7.31125546 12.0955667 I 1.6368654_1939942.27	Dane identyfikujące refleks dyfrakcyjny – pozycja (kąt 2θ), wskaźniki Millera oraz intensywność danego refleksu
LVol_FWHM_CS_G_L(0.89, 67.99099`_18.11478, 0.89,106.80000`_28.45464,,,@, 120.00000`_31.97150 max =120;)	Parametry charakteryzujące mikrostrukturę (1) – poszerzenie refleksów dyfrakcyjnych wynikające z wielkości kryształitów (rozkład wielkości wg Gaussa i Lorentza)
e0_from_Strain(0.44978`_0.14485,@, 0.00010`_0.54255_LIMIT_MIN_0.0001,@, 1.79998`_0.20417_LIMIT_MAX_1.8 max =1.8;)	Parametry charakteryzujące mikrostrukturę (2) – poszerzenie refleksów dyfrakcyjnych wynikające z odkształceń sieci
space_group „P63” Hexagonal(@ 5.31165`_0.00244_LIMIT_MIN_5.3 min =5.3; max =5.35;,@ 14.60494`_0.00618_LIMIT_ MAX_14.63 min =14.55; max =14.63;)	Grupa przestrzenna i parametry komórki elementarnej
MVW(0.136,@ 356.853107`_0.361024511, 36.852`_0.520)	Masa jednostki formalnej w komórce elementarnej (M), objętość komórki elementarnej (V), obliczona zawartość danej fazy w próbce (W)
Preferred_Orientation(@, 0.96754`_0.00549_ LIMIT_MAX_1 min =0.75; max =1;,, 0 0 1)	Korekcja March-Dollase’a na preferowaną orientację kryształitów danej fazy krystalicznej
sh_order 8 load sh_Cij_prm { y00 !sh_c00 1.00000 y20 !sh_c20 -0.00430_0.03738 y40 !sh_c40 0.00303_0.05197 y60 !sh_c60 -0.00110_0.00432 y66p !sh_c66p -0.26247_1086307.54197 y66m !sh_c66m -0.26247_1086308.11238 y80 !sh_c80 0.00065_0.05900 y86p !sh_c86p 0.12195_0.02932 y86m !sh_c86m -1.92555_0.73345 } exp_conv_const = (sh-1) / Sin(Th);	Harmoniki sferyczne zastosowane do opisu anizotropowego poszerzenia refleksów dyfrakcyjnych
scale @ 1.99438989`_0.0421	Czynnik skali – proporcjonalny do zawartości danej fazy w próbce

Źródło: Opracowanie własne.

Stwierdzono, że wystarczająca jest rejestracja dyfraktogramów w zakresie od 2 do 70° 2θ . Uwzględnianie w oprogramowaniu wyższych zakresów kątowych prowadzi do błędów, ponieważ w tych zakresach dochodzi do nakładania się sygnału od wielu refleksów dyfrakcyjnych. Parametry tła i intensywność poszczególnych refleksów fazy hkl są wtedy ze sobą silnie skorelowane i wyliczo-

ny sygnał dyfrakcyjny od fazy hkl może zastępować właściwy kształt tła. Jeśli jest to możliwe, parametry tła powinny być zablokowane podczas początkowych etapów udokładniania parametrów danej fazy hkl.

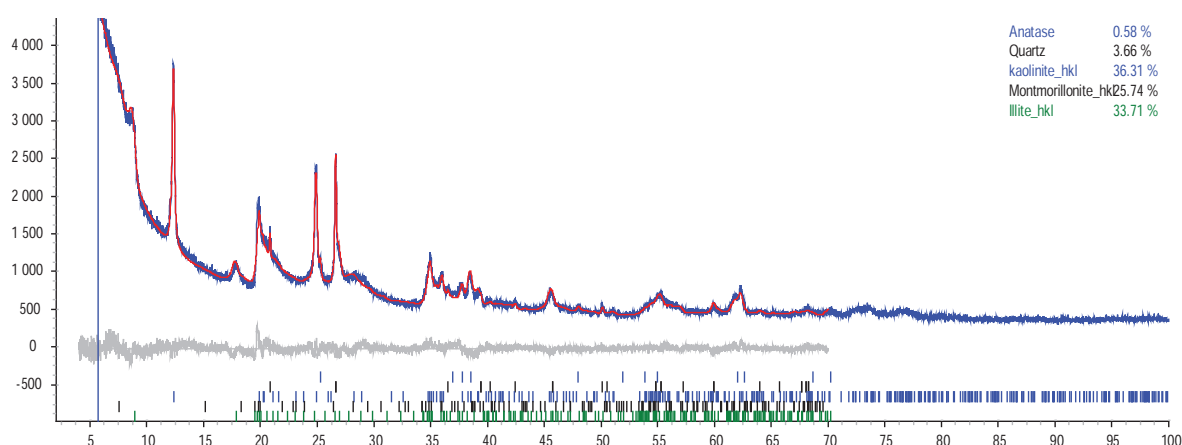
Kolejnym etapem była weryfikacja dokładności metody na mieszaninach o znanym składzie. Zawartość kwarcu i anatazu, wykrytych jako zanieczyszczenie w próbkach surowców KGa-2, IMt-2 oraz SWy-2, została określona metodą Rietvelda i uwzględniona w obliczeniach. Stwierdzono, że zawartość poszczególnych minerałów ilastych może być wiarygodnie obliczona za pomocą wybranej metody. Wykazano jednak systematyczną różnicę w przypadku illitu, kaolinitu i montmorillonitu, z czego zawartość dwóch pierwszych była zawsze nieznacznie przeszacowana, a ostatniego niedoszacowana (tab. 2). Stosunkowo najdokładniej został obliczony skład mieszaniny M2 (tab. 3)

T a b e l a 2

Zawartość faz krystalicznych [% wag.] w badanej próbce M1

Próbka M1	Zważone	Zmierzone
Illit	32,34	33,71 ± 0,70
Montmorillonit	29,87	25,74 ± 0,55
Kaolinit	32,92	36,31 ± 0,47
Kwarc	4,42	3,66 ± 0,10
Anataz	0,45	0,58 ± 0,06

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.



Ź r ó d ł o: Ryciny 1–4 – opracowanie własne.

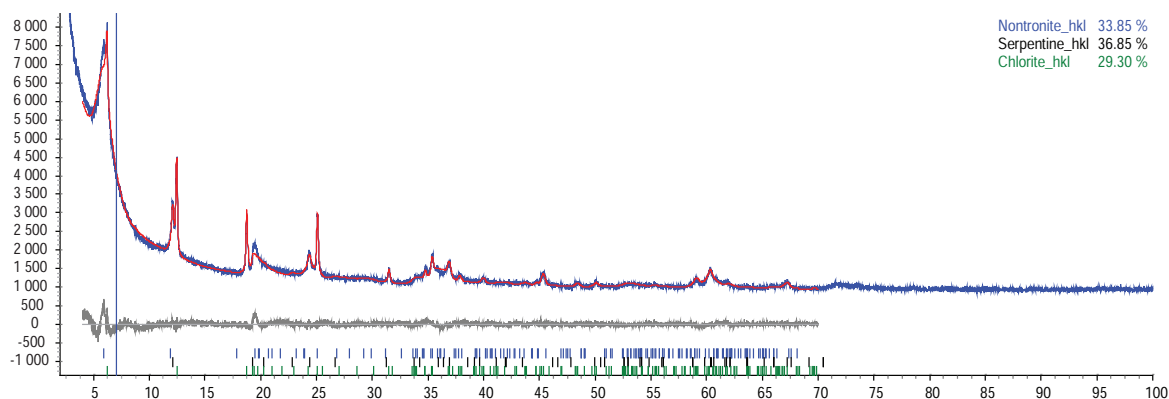
Ryc. 1. Dyfraktogram dla próbki M1 zmierzony (niebieski) i obliczony (czerwony) w programie TOPAS

T a b e l a 3

Zawartość faz krystalicznych [% wag.] w badanej próbce M2

Próbka M2	Zważone	Zmierzone
Nontronit	33,34	33,85 ± 0,35
Serpentyt	33,32	36,85 ± 0,52
Chloryt	33,34	29,30 ± 0,35

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.



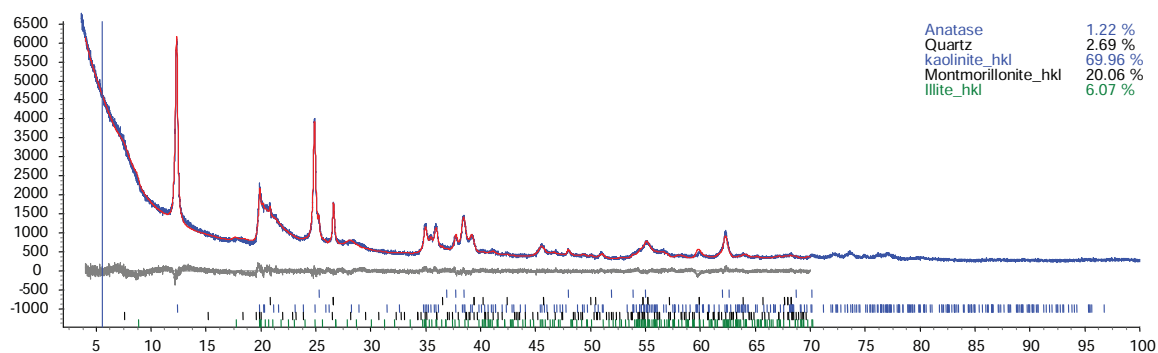
Ryc. 2. Dyfraktogram dla próbki M2 zmierzony (czarny) i obliczony (czerwony) w programie TOPAS

T a b e l a 4

Zawartość faz krystalicznych [% wag.] w badanej próbce M3

Próbka M3	Zważone	Zmierzone
Illit	4,96	6,07 ± 0,72
Montmorillonit	25,21	20,06 ± 0,43
Kaolinit	65,87	69,96 ± 0,65
Kwarc	3,07	2,69 ± 0,08
Anataz	0,89	1,22 ± 0,06

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.



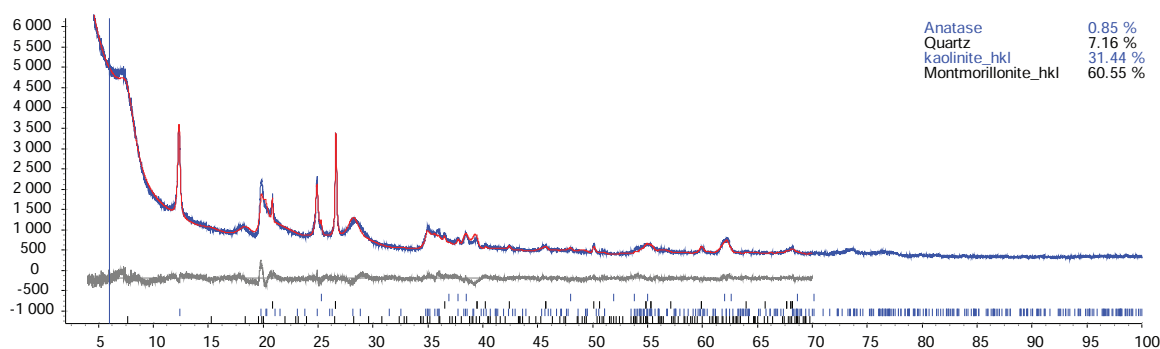
Ryc. 3. Dyfraktogram dla próbki M3 zmierzony (niebieski) i obliczony (czerwony) w programie TOPAS

T a b e l a 5

Zawartość faz krystalicznych [% wag.] w badanej próbce M4

Próbka M4	Zważone	Zmierzone
Montmorillonit	65,58	60,55 ± 0,32
Kaolinit	26,45	31,44 ± 0,30
Kwarc	7,61	7,16 ± 0,10
Anataz	0,36	0,85 ± 0,07

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.



Ryc. 4. Dyfraktogram dla próbki M4 zmierzony (niebieski) i obliczony (czerwony) w programie TOPAS

4. Dyskusja wyników

W przypadku obecności w próbce nieuporządkowanych minerałów ilastych zastosowanie klasycznej metody Rietvelda napotyka na znaczne trudności. Możliwe jest wykorzystanie modyfikatorów kształtu refleksów dyfrakcyjnych dla danej struktury, takich jak np. harmoniki sferyczne do opisu anizotropowego poszerzenia lub asymetrii refleksów w zależności od kąta 2θ . Podobnym fenomenologicznym podejściem jest użycie modelu Stephensa [8]. Metody te mogą sprawdzić się w obliczeniach zawartości substancji o relatywnie wysokim stopniu krystaliczności (np. kaolinit, chloryt), gdzie obecnych jest wiele refleksów, z których wszystkie spełniają warunek Bragga. Obliczenie zawartości faz krystalicznych w przygotowanych mieszaninach M1–M4, z wykorzystaniem tych metod, nie dało satysfakcjonujących rezultatów (dane niepublikowane), gdyż wiele z badanych minerałów było bardzo silnie zdefektowanych. Fenomenologiczne modyfikatory kształtu refleksów dyfrakcyjnych nie sprawdzają się, gdy związek ma niską symetrię (np. układ jednoskośny) i jednocześnie obserwuje się tylko pojedyncze refleksy dyfrakcyjne. W przypadku np. minerałów z grupy smektytów zazwyczaj stopień zdefektowania jest tak duży, że obecnych jest tylko kilka szerokich pasm dyfrakcyjnych. W takim przypadku ilość obserwacji jest zbyt mała w stosunku do ogromnej liczby parametrów, które należy udokładować w metodzie Rietvelda. Dodatkowo obraz dyfrakcyjny takich minerałów jak smektyty może ulegać zmianie w zależności od wilgotności. W celu ominięcia

tych problemów zastosowano metodę PONKCS. Uzyskane wyniki potwierdzają możliwość wykorzystania tej metody do badań zawartości faz o zdeformowanej strukturze krystalicznej. W niektórych przypadkach stwierdzono, że choć zawartość minerałów ilastych wyliczana jest zasadniczo poprawnie, to błąd może być zauważalny. Obliczone zawartości najdokładniej zgadzały się ze zważonymi masami w przypadku mieszaniny M2. Struktury minerałów wchodzących w skład tej mieszaniny (serpentyt, nontronit, chloryt) zostały dobrze dopasowane metodą Pawleya i ich obraz dyfrakcyjny pozostawał praktycznie niezmienny zarówno w próbce czystej, jak i w tej z domieszanym Al_2O_3 . Te minerały nie wykazywały istotnych zmian widocznych na dyfraktogramach zależności od warunków przeprowadzania eksperymentu (np. wilgotności i temperatury). W przypadku mieszanin M1, M2 i M3 zawierających kaolinit, illit i montmorillonit istniały pewne różnice w wyliczonej zawartości faz w stosunku do zawartości zważonej. W tych mieszaninach problematyczna była struktura montmorillonitu, której obraz dyfrakcyjny zmieniał się w trakcie analizy. Zróżnicowanie dyfrakcji w próbce czystej i w próbce z domieszanym wzorcem wewnętrznym (Al_2O_3) skutkowało prawdopodobnie uzyskaniem współczynnika masowego (ZM), odbiegającego od właściwego i wpłynęło na ostateczne wyniki. Przepuszczalnie zachowanie stałej wilgotności w laboratorium i w komorze dyfraktometru umożliwiłoby zwiększenie dokładności pomiaru zawartości tej fazy krystalicznej i tym samym faz współobecnych w przygotowanych próbkach.

5. Podsumowanie i wnioski

Metoda PONKCS w połączeniu z metodą Rietvelda może być użyta do oznaczania zawartości faz o zróżnicowanym stopniu nieuporządkowania struktury krystalicznej. Opracowano i wdrożono metodę pomiaru próbek oraz przygotowano bibliotekę typowych struktur, która może być uzupełniana o nowe fazy. Wskazane jest dalsze dopracowanie metodyki badawczej dla minerałów z grupy smektytów. Zastosowana metoda może być z powodzeniem wykorzystywana również do analizy nanoproszków używanych do syntezy ceramiki optycznych, a także do określania zawartości substancji nanokrystalicznych i amorficznych w cementach i betonach*.

Literatura

- [1] Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., *Handbook of clay science*, Elsevier, Oxford 2006.
- [2] Środoń J., Drits V.A., McCarty D.K., Hsieh J.C.C., Eberl D.D., *Quantitative X-ray diffraction analysis of clay bearing rocks from random preparations*, „Clays and Clay Minerals” 2001, Vol. 49, No. 6, s. 514–528.

* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

- [3] Omotoso O., McCarty D.K., Hillier S., Kleeberg R., *Some successful approaches to quantitative mineral analysis as revealed by the 3rd Reynolds cup contest*, „Clays and Clay Minerals” 2006, Vol. 54, No. 6, s. 748–760.
- [4] <http://www.newmod-for-clays.com/newmod-ii.html> (20.02.2015).
- [5] Scarlett N.V.Y., Madsen I.C., *Quantification of phases with partial or no known crystal structure*, „Powder Diffraction” 2006, Vol. 21, No. 4, s. 278–284.
- [6] Bish D., Howard S., *Quantitative Phase Analysis Using the Rietveld Method*, „Journal of Applied Crystallography” 1988, Vol. 21, s. 86–91.
- [7] Ute K., Shankland K., Meshi L., Avilov A., William D., *Uniting Electron Crystallography and Powder Diffraction*, Springer, Dordrecht 2012.
- [8] Stephens P., *Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction*, „Journal of Applied Crystallography” 1999, Vol. 32, No. 2, s. 281–289.

GUSTAW KONOPKA
KRZYSZTOF PERKOWSKI
MAGDALENA GIZOWSKA
MARCIN OSUCHOWSKI
IRENA WITOSŁAWSKA
BEATA MARCINIAK-MALISZEWSKA
IZABELA KOBUS

THE METHODOLOGY FOR XRD QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS OF MIXTURES CONTAINING DISORDERED LAYER SILICATES

Keywords: layer silicates, xrd methodology, quantitative phase analysis.

In order to define the proper analytical methodology a set of standards including layer silicates was used, from which the mixtures of known composition were prepared. Sample preparation included gravity separation aimed to purify purchased standards from non-clay admixtures. Separated samples were analyzed by roentgen diffraction technique (XRD) and their diffraction signal was saved and used in the later analyses of prepared multicomponent mixtures. Standard samples and prepared mixtures were analyzed with TOPAS v4.2, TOPAS v5.0 and DIFFRAC EVA software which allowed for implementation of the Rietveld method as well as other techniques relying on fitting of the calculated to measured diffraction profile due to the adjustment of the refinable parameters. It was shown that the PONKCS method combined with the traditional Rietveld refinement allows for effective and relatively precise measurement of the quantity of the highly defected clay minerals in the multicomponent mixtures.