

Министерство науки и высшего образования
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
Российской академии наук (ИГЕМ РАН)

На правах рукописи



Межуева Анна Алексеевна

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИСМУТИДОВ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

Специальность 1.6.4 «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
Кандидат геолого-минералогических наук
Оксана Владимировна Каримова

Москва
2024

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Обзор структур и кристаллохимических особенностей МПГ по литературным данным	
1.1. Минералы платиновой группы	9
1.2. Кристаллохимические аспекты в генетической минералогии.....	16
1.3. Кристаллохимические особенности минерала соболевскита и синтетической фазы PdBi	19
1.4. Кристаллохимические особенности системы Pt-Bi	22
Глава 2. Методология исследований	
2.1. Синтез	32
2.2. Рентгенофазовый анализ	32
2.3. Электронно-зондовый микроанализ и сканирующая электронная микроскопия	33
2.4. Рентгеноструктурный анализ.....	35
2.5. Дифференциально-термические анализ	38
2.6. Терморентгенографическое исследование	38
Глава 3. Кристаллическая структура минерала Pd(Bi,Sb)	
3.1. Химическая формула и кристаллическая структура минерала Pd(Bi,Sb)	40
3.2. Место полученной кристаллической структуры в гомологическом ряду соединений составов PdBi – PdSb	45
3.3. Основные выводы главы 3	53
Глава 4. Особенности полиморфных превращений синтетического аналога минерала инсизвайта PtBi₂	
4.1. Исследование полиморфов PtBi ₂	54
4.2. Низкотемпературный α-PtBi ₂ полиморф	59
4.3. Кристаллохимические особенности полиморфных переходов фаз состава PtBi ₂	62
4.4. Основные выводы главы 4	71
Глава 5. Термические исследования синтетического аналога минерала инсизвайта PtBi₂	
5.1. Исследование в инертной атмосфере при нагревании	73
5.2. Исследование в окислительной атмосфере кислорода воздуха при нагревании	83
5.3. Основные выводы главы 5	93
Глава 6. Исследование влияние примеси теллура при нагревании на полиморфные превращения β-Pt(Bi,Te)₂	
6.1. Исследование Pt(Bi,Te) ₂	95
6.2. Термические свойства поликристаллов Pt(Bi,Te) ₂	100
6.3. Основные выводы главы 6	108
Заключение.....	110
Список литературы.....	112
Приложение	121

Введение

Актуальность исследования

Элементы платиновой группы (ЭПГ) являются стратегическими и критическими минеральными ресурсами. ЭПГ много используются в автомобильной и химической промышленности, медицинской и биомедицинской отрасли, зубоврачебном и ювелирном деле, электронике и электротехнике. Их применение обусловлено рядом ценных свойств, таких как химическая стойкость, каталитическая активность, высокая плотность, стойкость к коррозии, тугоплавкость и электропроводность. Одними из важнейших для науки и производства применениями платины можно считать ее использование как материалов для подложек приборов, электродов для электрохимических реакций и автоклавов при синтезе. Кроме того, платина является катализатором многих органических реакций, в том числе и при переработке нефти и нейтрализации вредных веществ, содержащихся в выхлопных газах автомобилей.

Многие соединения висмута с элементами платиновой группы проявляют уникальные технически важные свойства, такие как сверхпроводимость PdBi [Журавлев, Жданов, 1956] и PdBi_2 [Suzuki et al., 2021, Suzuki et al., 2022a], уникальные магнитные свойства, в том числе большое линейное магнитосопротивление [Wu, 2020] и эффект Зеемана у $\gamma\text{-PtBi}_2$ [Xing, 2020], PdBi [Ионов и др., 1989] и тому подобное. Они используются как топологические изоляторы (PdBi) [Suzuki et al., 2022b] и катализаторы (нанопластины PtBi_2) для электрохимического расщепления органических веществ [Fu et al., 2023].

Россия является второй страной (после ЮАР) по подтвержденным запасам металлов платиновой группы и их мировому производству из руд и концентратов, причем по добыче палладия она выходит на первое место. Это объясняется характерными особенностями руд большинства российских коренных месторождений, в которых содержание палладия превышает содержание платины в среднем в 3.5 раза [Ставский, 2011].

Число установленных минералов платиновой группы до сих пор растет. Так, в обзоре Л. Кабри [Sabri, 2002] опубликовано 109 минералов ЭПГ, однако для 103 минералов требуется проведение прямой структурной расшифровки, 40 требуют проведения повторных дифракционных исследований для определения симметрии, а 26 нуждаются в уточнении формул и/или диапазона составов. В последние два десятилетия интерес к исследованиям данных минералов очень высок. В работе Малича [Малич, Баданина, 2012] приводится уже 115 минералов, содержащих элементы платиновой группы, а в обзоре А. Вымазаловой [Vymazalová, Chareev, 2018] описано 136 минералов. На сегодняшний день официально утверждено 168 минералов платиновой группы.

Кристаллические структуры многих соединений ЭПГ остаются нерасшифрованными до сих пор, либо требуют уточнения. Решение кристаллических структур необходимо для синтеза новых веществ с заданными свойствами. Роль кристаллохимических исследований при этом чрезвычайно важна, так как именно химическая природа соединений и их кристаллическое состояние обуславливает физические свойства веществ, которые используются в разработках новых технологий и материалов.

Выявление особенностей и закономерностей структур минералов платиновой группы (МППГ) и изучение их термического поведения (способности к полиморфизму) необходимо для изучения процессов минералообразования. Эти данные необходимы для решения фундаментальных задач минералогии и рудной геологии, связанных с исследованиями генезиса минералов и их преобразованиями в геологических процессах. Не менее важной эта информация является для основополагающих аспектов кристаллохимии минералов и кристаллогенетических исследований. Поэтому актуальным и важным является изучение минералов платиновой группы, так как они весьма интересные объекты исследования для современной кристаллохимии.

Цель и задачи работы

Целью работы является выявление взаимосвязи кристаллических структур фаз, их химического состава и условий фазообразования в системах Pt-Bi и Pd-Bi.

Для достижения цели работы поставлен ряд экспериментальных задач:

1. Синтез фаз в изучаемых системах.
2. Их исследования методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа.
3. Исследование термических особенностей и фазовых превращений полученных фаз методами дифференциально-термического анализа и терморентгенографии.
4. Решение и уточнение кристаллических структур соединений (как минералов, так и их синтетических аналогов) методом рентгеноструктурного анализа по данным монокристалльной рентгеновской дифракции.
5. Обобщение и анализ полученных экспериментальных данных.

Научная новизна работы

Полученные данные расширяют представления о кристаллических структурах минералов в ряду твердых растворов PdBi – PdSb. Природное соединение Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}), структура которого решена в настоящей работе, является самостоятельным минеральным видом, обладающим как уникальным составом, так и уникальной структурой.

Выделен новый гомологический ряд (β -PdBi – Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) – PdSb) и установлено место полученной кристаллической структуры в нем. Однозначно показано, что между соболевскитом и садбериитом отсутствует непрерывный изоморфный ряд, поэтому правило 50 % используемое в минералогической номенклатуре, не применимо для этих двух фаз.

Исследовано влияние различных факторов (окислительно-восстановительные условия, присутствие примесей) на температуры полиморфных переходов синтетического аналога минерала инсизвайта PtBi₂. Решена кристаллическая структура α -PtBi₂ модификации, подробно разобран механизм трансформации кристаллической структуры при последовательном переходе α -, β -, γ -модификаций PtBi₂. Проиндцированы дифрактограммы δ -PtBi₂ модификации в гексагональной пространственной группе, рассчитаны параметры ее элементарной ячейки.

Наличие инсизвайта (без примесей) в минеральных системах указывает на температуру минералообразования ниже 450 °С, а наличие примеси теллура (до 5 вес. %) в инсизваите PtBi₂ увеличивает поле его стабильности в геологических системах до 520°С. Построены кривые термического расширения для фаз β -PtBi₂, β -Pt(Bi,Te)₂ и Pt₂Bi₂O₇.

Практическая значимость работы

Проведенные исследования вносят вклад в развитие кристаллохимии и структурной минералогии. Установлены температурные диапазоны образования и пределы устойчивости при высоких температурах синтетического аналога минерала инсизвайта PtBi₂, которые можно использовать для оценки условий минералообразования в природных объектах. Рассчитанные количественные характеристики термических свойств синтетических аналогов минералов могут быть использованы в различных областях науки и техники. Новая информация о кристаллических структурах минералов и синтетических фаз висмутидов платины и палладия будет включена в международные кристаллографические базы данных ICSD и ICDD.

Защищаемые положения

1. Гомологический ряд кристаллических структур β -PdBi – PdSb обладает промежуточным членом Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}), расшифрованным в настоящей работе и характеризующимся ромбической пространственной группой *Cmcm*.
2. Превращения α -PtBi₂ модификации, структура которой расшифрована в настоящей работе при температуре 100 К, в среднетемпературную β -PtBi₂ модификацию классифицируется как полиморфный переход II рода, происходящий без разрыва химической связи по деформационному (сдвиговому) механизму, тогда как превращение $\beta \rightarrow \gamma$ модификации PtBi₂ является

полиморфным переходом I рода с преобразованием структуры от каркасного типа к слоистому, происходящим скачкообразно с разрывом химической связи.

3. Полиморфные превращения синтетического аналога инсизвайта β -PtBi₂ происходят только в условиях инертной атмосферы. В окислительных обстановках при термическом воздействии происходит его многостадийное преобразование: 1) разложение на Pt и Bi; 2) окисление висмута до бисмита Bi₂O₃; 3) твердофазная реакция между Pt и Bi₂O₃, ведущая к образованию двойного оксида Bi₂Pt₂O₇ – структурного аналога пирохлора.
4. Наличие примеси теллура расширяет поле стабильности и увеличивает значение термического расширения синтетической фазы β -PtBi₂ в условиях инертной атмосферы при высоких температурах. Содержание теллура 5 вес. % увеличивает поле стабильности этой модификации от 450 до 520 °С.

Апробация работы

По теме квалификационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах из списка ВАК, еще одна статья находится в печати.

Основные результаты квалификационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах (всего 15): VIII Всероссийской школе молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» (Черноголовка, 2017), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2020, 2021, 2022, 2023), XI, XII и XIII Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2020, 2021, 2023), международной конференции молодых ученых «Кристаллохимические аспекты создания новых материалов: теория и практика» (Москва, 2021), X, XI и XII Российской молодёжной научно-практической Школе с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования» (Москва, 2021, 2022, 2023), XXVIII Всероссийской научной конференции «Уральская минералогическая школа – 2022» (Екатеринбург, 2022), Всероссийской конференции «Минералообразующие системы месторождений высокотехнологичных металлов: достижения и перспективы исследований». (Москва, 2023) и XX Международном совещании по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов и VI Международном совещании по органической минералогии (Санкт-Петербург, 2024).

Объём и структура работы

Работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), описания экспериментов (глава 2), основных результатов работы (глава 3, 4, 5 и 6), заключения,

списка цитируемых источников (117 наименований) и приложения. Общий объем работы составляет 126 страницы, в том числе 53 рисунка и 25 таблиц.

Работа выполнена на базе лаборатории кристаллохимии минералов имени академика Н.В. Белова в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН). Синтез исследуемых веществ проводился под руководством с.н.с. ИЭМ РАН д.х.н. Д.А. Чареева. Рентгенофазовый анализ (РФА) и изучение сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) проводились в лаборатории кристаллохимии минералов ИГЕМ РАН. Исследования СЭМ выполнены при участии инженера-исследователя Л.А. Ивановой. Дифференциальный термический анализ (ДТА) выполнен в лаборатории физики минералов и функциональных материалов ИГГ УрО РАН с.н.с. к.ф.-м.н. Н.С. Упоровой. Терморентгенофазовые эксперименты проведены д.х.н. А.А. Ширяевым в лаборатории новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН. Монокристалльные рентгеновские эксперименты выполнялись д.г.-м.н. профессором А.А. Золотаревым на базе ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ. Электронно-зондовые микроанализы выполнялись в лаборатории физики минералов и функциональных материалов ИГГ УрО РАН при поддержке зав. лаб. к.г.-м.н. Д.А. Замятина и в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии, геологического факультета МГУ зав. лаб. д.г.-м.н. Н.Г. Зиновьевой. Минеральные образцы для исследования были предоставлены в.н.с. д.г.-м.н. Н.Д. Толстых из ИГМ СО РАН.

Личный вклад автора в квалификационную работу заключался в синтезе исследуемых соединений, проведении рентгенодифракционных экспериментов и рентгенофазового анализа, обработке и анализе данных химического состава исследуемых фаз, расчете эмпирических формул. Автором проведена обработка и расшифровка серии терморентгенографических экспериментов, а также общий анализ данных термических исследований (высокотемпературной рентгенографии и термического анализа); самостоятельно выполнено решение и уточнение кристаллических структур изученных минеральных разновидностей и синтетических фаз с последующим кристаллохимическим анализом.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность и благодарность научному руководителю, кандидату геолого-минералогических наук О.В. Каримовой, за постоянную помощь, наставления и поддержку на всех этапах проведения исследований, а также за чуткость и терпеливое отношение к автору на протяжении всего времени научного руководства. Автор признательна всем соавторам (Иванова Л.А, Упорова Н.С., Ширяев

А.А., Чареев Д.А., Чареева П.В., Золотарев А.А., Зиновьева Н.Г., Толстых Н.Д., Еремин Н.Н.) за консультацию и помощь на протяжении всех этапов получения и интерпретации экспериментальных данных, а также всем сотрудникам лаборатории кристаллохимии минералов имени академика Н.В. Белова ИГЕМ РАН за постоянный интерес к работе. Автор особенно благодарна своей семье и друзьям за постоянную поддержку при выполнении и подготовке диссертационной работы.

Глава 1. Обзор структур и кристаллохимических особенностей МПГ по литературным данным

1.1. Минералы платиновой группы

Как известно, к элементам платиновой группы (ЭПГ) относятся 6 элементов – рутений Ru, родий Rh, палладий Pd, осмий Os, иридий Ir и платина Pt. Они являются элементами VIII группы побочной подгруппы 5 и 6 периода Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева.

По своим геохимическим свойствам по классификации В. М. Гольдшмидта они относятся к сидерофильным элементам, по геохимической классификации В. И. Вернадского – к благородным металлам, а по классификации А. Е. Ферсмана – к элементам сульфидных месторождений. А. Н. Заварицкий в своей классификации элементов выделяет их в отдельную группу элементов платины, а А. И. Перельман в своей геохимической классификации – в группу платины и платиноидов [Добровольская, 2007].

Среди генетических типов промышленных месторождений металлов платиновой группы выделяются раннемагматические (Риф Меренского в Бушвельдском комплексе, Pt-Cr-Cu-Ni формация), позднемагматические (Нижнетагильское месторождение, месторождения Кемпирсайского массива, Cr-Pt формация), ликвационные (месторождения Норильского района, Cu-Ni-Pt формация) и россыпные элювиальные, делювиальные и аллювиальные, тесно связанные с коренными источниками (Инаглинское месторождение) [Еремин, 2020].

Минералы платиновой группы (МПГ) в большинстве случаев встречаются в типичных магматических месторождениях, генетически связанных с ультраосновными и основными изверженными породами. Эти минералы в рудных телах выделяются в числе последних (после силикатов и окислов) в моменты, отвечающие гидротермальной стадии магматического процесса. В экзогенных условиях в процессе разрушения коренных месторождений и пород образуются платиноносные россыпи. Большинство МПГ в этих условиях химически стойко [Бетехтин, 2007].

В минералогической классификации Никель-Штрунца [Mills et. al., 2009] выделяется класс соединений – сульфиды и сульфосоли. В данном классе имеется группа, называемая сплавы, к которой отнесены соединения, содержащие большое количество металлов. В данную группу входят три подгруппы, в том числе подгруппа сплавов металлоидов с элементами платиновой группы. Сюда же входят минералы платиновой группы.

В рамках анализа химического состава МПГ стоит обратить внимание на элементы, типичные для магматических обстановок. Среди металлов это Fe, Ni, Cu, In, Sn реже Au,

Pb, Zn, Ag, а среди представителей неметаллов это элементы нижней части таблицы, такие как S, Se, Te, As, Sb, Bi. В литературе первые три элемента (элементы VI группы главной подгруппы периодической таблицы химических элементов) называют халькогенидами (*Xc*), а последние (элементы V группы главной подгруппы) – пниктидами (*Pn*). Среди утвержденных достоверных МПГ нет ни одного кислородного соединения.

По состоянию на сентябрь 2024 года 168 минералов платиновой группы утверждены Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации [Commission on New Minerals and Mineral Names (CNMMN) of the International Mineralogical Association (IMA)]. Они составляют около 3% от всех зарегистрированных минералов (6079). Из них два минерала находятся в статусе сомнительных – это палладинит PdO и ксингцхонгит $\text{Pb}^{2+}\text{Ir}^{3+}_2\text{S}_4$. В дальнейшем при анализе литературных данных эти два минерала учитываться не будут.

Все шесть металлов платиновой группы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) встречаются в рудных объектах в виде самородных элементов. С точки зрения химической классификации самыми распространенными МПГ являются халькогениды (из которых 31 минерал относится к сульфидам, 12 минералов к селенидам и 13 к теллуридам). За ними по численности следует группа пниктидов (из которых 21 минерала представлены арсенидами, 12 минералов – стибнидами (антимонидами), и 6 минералов – висмутидами) и интерметаллидов (38 минералов). Кроме того, 27 минералов имеют смешанный состав, когда анионная группировка представлена атомами пниктида и халькогенида, как правило, разделенных по разным кристаллографическим позициям (приложение 1, рис. 1).

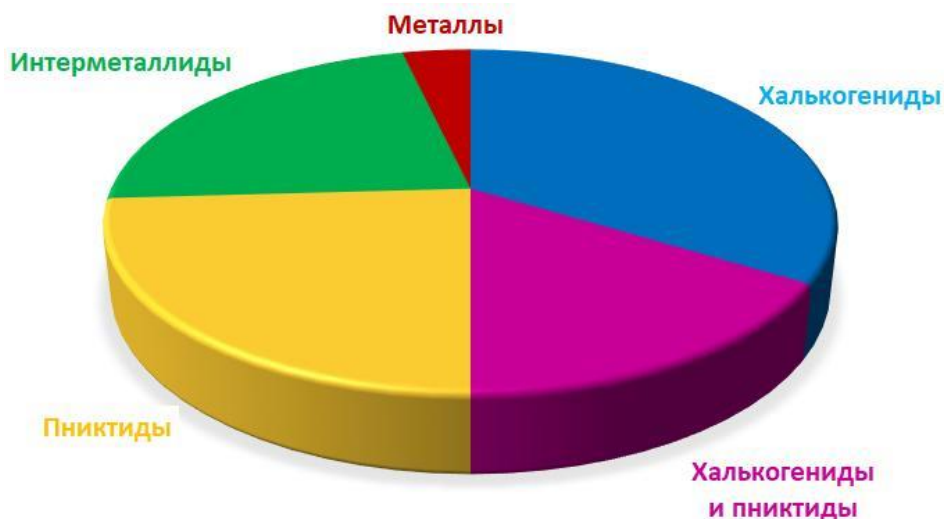


Рисунок 1. Статистические данные по химической классификации МПГ.

Металлы платиновой группы относятся к редким элементам, их распространенность в земной коре не превышает порядка 10^{-6} - 10^{-5} весовых процентов по классификации В.И. Вернадского. Наиболее распространенными элементами являются платина и палладий.

Статистический анализ литературных данных по утвержденным минералам платиновой группы показал, что больше всего из них приходится на минералы палладия, затем следуют минералы платины (рис. 2). Меньше всего известных минералов у осмия – их всего 3, помимо самородного осмия. Это эрликманит OsS_2 , омейит OsAs_2 и осарсит OsAsS . Эти данные хорошо согласуются с геохимическими данными по распространенности ЭПГ.

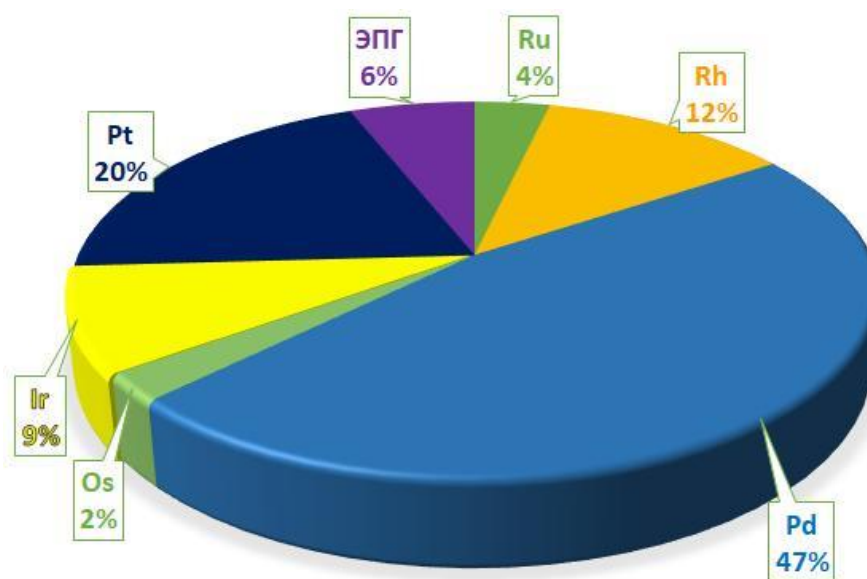


Рисунок 2. Статистическое распределение ЭПГ в минералах по состоянию на 2024 год

Однако, классифицировать минералы только с точки зрения химического состава не совсем корректно. Кроме того, некоторые химические формулы МПГ, утвержденные комиссией по новым минералам, могут иметь ошибочное написание. Например, недавняя работа Л. Кабри с соавторами [Cabri et. al., 2023] дискредитировала минерал боришанскиит, и обратила внимание на то, что идеальная химическая формула минерала полярита должна иметь вид PdPb , что меняет его классификацию с висмутида на интерметаллид.

Большую роль на структуру минерала, а, следовательно, и на его свойства, оказывает тип химического взаимодействия (химической связи) между атомами, составляющими формулу минерала. Так, например, неоднозначным и требующим отдельного исследования является вопрос проявления более ионных или более металлических свойств атомов халькогенидов и пниктидов в минералах платиновой группы. Например, У. Пирсон в монографии «Кристаллохимия и физика металлов и сплавов» называет элементы халькогениды и пниктиды полуметаллами [Пирсон, 1977], а Н.В. Белов в монографии «Структура ионных кристаллов и металлических фаз» элементы V и VI групп называет

металлоидами [Белов, 1947]. Эти работы еще раз подчеркивают двойкость химических свойств, проявляемых халькогенидами и пниктидами, особенно более тяжелыми.

Ф. Халлигер в обзорной статье «Кристаллохимия халькогенидов и пниктидов переходных элементов» [Hulliger, 1968] приводит расчет, основанный на принципе баланса валентностей в соединении, согласно которому граничное значение между ионно-ковалентной и металлической связью наблюдается в соединениях со стехиометрией MeX_c и Me_3Pn_2 (обозначение Me принято для обобществления типичных металлов). Если количество металла по отношению к халькогениду или пниктиду больше формульного – соединение обладает металлическим типом связи. В ином случае химическая связь будет иметь преимущественно ионную природу. Однако, открытым остается вопрос классификации химической связи в смешенных соединениях, где роль аниона могут брать на себя и атомы пниктида, и атомы халькогенида одновременно.

Таким образом, минералы платиновой группы можно условно разделить на два множества по типу связи между атомами в соединении:

- *Халькогениды* или *пниктиды*, проявляющие преимущественно ионно-ковалентный тип связи. При этом должно выполняться соотношение $Me : X_c < 1$ для халькогенидов или $Me : Pn < 1.5$ для пниктидов.
- *Интерметаллиды*, которым присущ преимущественно металлический тип связи. При этом должно выполняться соотношение $Me : X_c > 1$ для халькогенидов или $Me : Pn > 1.5$ для пниктидов.

В ионных соединениях ЭПГ, как типичные металлы, являются катионами и чаще всего проявляют степени окисления +2 или +4. Ионные радиусы ЭПГ таковы, что предпочтительными для них являются координационные числа 6, с координационным многогранником в виде октаэдра. Соединение октаэдров может происходить как через общие вершины, так и через общие ребра. При соединении через общие вершины чаще всего наблюдается трехмерный каркас, а при соединении через общие ребра в структуре можно выделить слои. Встречается так же и соединения, где наблюдаются более сложные постройки с чередованием различных вариантов сочленения октаэдров, в том числе через общие грани.

При количественном увеличении атомов металла увеличивается и вклад металлических связей в кристаллическую структуру. Это обуславливает увеличение координационных чисел атомов платиноидов.

Перед тем, как приступить к рассмотрению следующего важного вопроса, а именно влияния химической связи на кристаллическую структуру минералов платиновой группы, обратим внимание на кристаллохимическое распределение кристаллических структур

минералов платиновой группы.

Кристаллическая структура простых самородных элементов платиновой группы характеризуется двумя различными структурными типами. Осмий и рутений, как наиболее крупные атомы в своем периоде, кристаллизуются в структурном типе магния, образуя двуслойную (гексагональную) плотнейшую упаковку (рис. 3). Кристаллическая структура остальных элементов (родия, палладия, иридия и платины) относится к структурному типу меди, в котором атомы располагаются по закону трехслойной (кубической) плотнейшей упаковки (рис. 3).

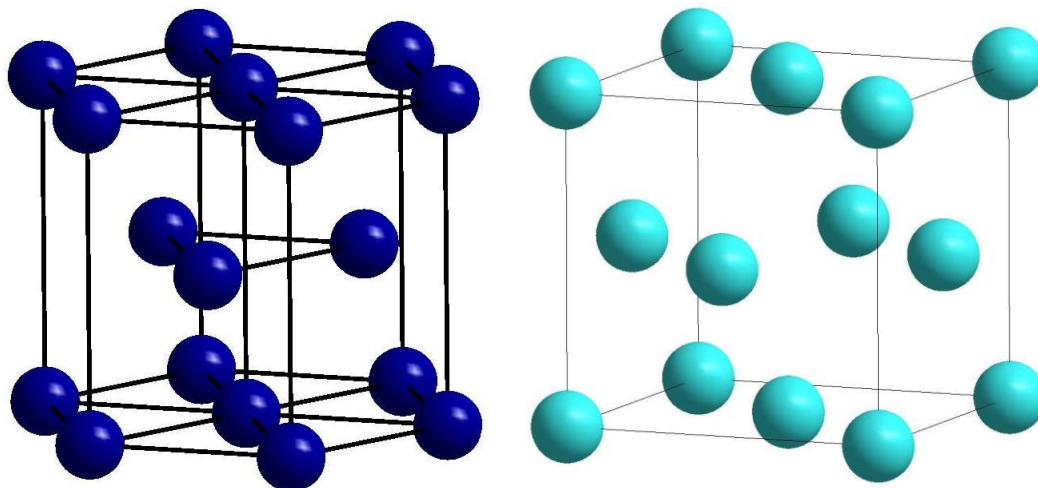


Рисунок 3. Структурный тип магния (слева) и меди (справа).

Как упоминалось ранее, многие кристаллические структуры минералов платиновой группы требуют расшифровки или дополнительных исследований. Однако, интересно отметить, что по имеющимся на сегодняшний день литературным данным наибольшее число МПГ кристаллизуются в кубической сингонии – 52 минерала, что составляет почти треть известных МПГ. Из них наибольшее распространение имеет пространственная группа $R\bar{3}$ со структурным типом пирита (или его производным) – 13 минералов. Следующей по распространенности является гексагональная сингония с тригональной подсингонией (22 представителя гексагональной и 21 представитель тригональной), затем ромбическая (30 представителей) сингония, за которой следуют тетрагональная (21 минерал). Малораспространенной является моноклинная сингония – 16 минералов. Исключительный минерал – арсенопалладинит $Pd_8As_{2.5}Sb_{0.5}$ – является единственным представителем триклинной сингонии.

Обратим внимание, что, как было сказано выше, многие данные имеют неточности. Так, например, решение и уточнение кристаллической структуры минерала мертиита [Karimova et.al., 2018] подтвердило его тригональную пространственную группу $R\bar{3}c$. С другой стороны, ранее предполагавшиеся [Cabri, 2002] пространственные группы $P3$ или

$P\bar{3}$ для кристаллической структуры минерала стилватерита были однозначно решены и уточнены [Karimova et.al., 2022] в рамках тригональной подсингонии с пространственной группой $P\bar{3}$.

Отдельный интерес представляет то, что симметричная статистика кристаллических структур МПГ не соотносится с тенденциями, принятыми для общего числа минеральных видов. На сегодняшний день наибольшее распространение среди структур минералов имеют моноклинная сингония (порядка 30.5 %), за которой следует ромбическая (22.6 %). Наименьшее же распространение фиксируется у триклинных и гексагональных сингоний (7.4 %). Аргументированное обоснование данного фактора приводит С.К. Филатов в своих работах [Филатов, 1990, 2019]

Симметричная статистика минералов привлекает ученых уже довольно долгое время. Большой вклад в эту область внесли такие знаменитые исследователи, как Н.В. Белов [Белов, 1976], И.И. Шафрановский [Шафрановский, 1985, 1983, Шафрановский, Фекличев, 1983], В.В. Доливо-Добровольский [Доливо-Добровольский, 1984, 1988], В.С. Урусов [Урусов, 2006, Урусов, Надежина, 2009, Урусов, Пущаровский, 1986], Н.Н. Еремин [Еремин, Еремина, 2018, Еремин и др., 2020] и многие другие. Последние обобщающие работы выполнены С.К. Филатовым [Филатов, 2011, 2019], в которых он подробно описывает и аргументирует выбор пространственной группы (а с ней и сингонии) минералов при их кристаллизации в зависимости от температуры и давления. Интересно, что доминирование кубической сингонии наряду с ромбической (как в случае МПГ) характерно для минералов, образованных в переходной зоне мантии Земли, на глубинах 400-500 км [Доливо-Добровольский, 1999]. Однако, возможно подобная узкая выборка минеральной группы платиновых элементов недостаточна для полноценной статистической оценки, и, возможно, в будущем, при открытии большего количества минералов платиноидов, можно будет проследить общие черты симметричной статистики всех минералов и МПГ.

Для описания кристаллических структур минералов платиновой группы на сегодняшний день можно выделить три основных принципа систематики, основанные на теории плотнейших упаковок, применении сеток и графов или на "кластерном" анализе кристаллических структур. Кластерный анализ рассматривает геометрический принцип интерпретации характера химической связи [Блатов и др., 1993]. Он не удобен для описания кристаллических структур МПГ, поэтому подробно на нем останавливаться не будем.

Н.В. Белов применил теорию плотнейших упаковок для систематики структур ионных соединений (в основном бескислородных) и простых металлических фаз (наиболее распространенных в природе). С помощью этой теории можно описать большое количество

соединений. В монографии У. Пирсона также приведена систематика металлических соединений на основе данной теории.

Основными типами плотнейших упаковок являются гексагональная (двуслойная) и кубическая (трехслойная). На их основе можно описать большое количество структур путем заполнения пустот упаковки (тетраэдрических и октаэдрических) в разных сочетаниях и, кроме того, путем различного чередования слоев с заполненными/вакантными пустотами. Эти принципы используют Н.В. Белов и У. Пирсон для описания кристаллических структур халькогенидов и пниктидов.

Примеров описания структур в виде сеток и графов в кристаллохимии множество. Ключевыми здесь являются работы Вельса [Wells, 1954 a, b], в которых приводятся основные принципы выделения трехмерных сеток в структурах, Смита и Ринальди [Smith, Rinaldi, 1962, Smith, 1968], в которых теория графов применялась для описания тетраэдрических каркасов, Мура [Moore, 1974] и Хауторна [Hawthorne, 1983], в которых использовали графы для описания минералов отдельных классов, таких как фосфаты и сульфаты.

В недавней работе [Каримова и др., 2023] с помощью метода графов объяснена политипия структур целого ряда минералов платиновой группы с общей формулой Pd_8T_3 ($T=As, Sb$).

Обобщая все вышесказанное, минералы платиновой группы можно разделить на два множества:

- **халькогениды или пниктиды**, проявляющие преимущественно ионно-ковалентный тип связи. При этом должно выполняться соотношение $Me : Xc < 1$ для халькогенидов или $Me : Pn < 1.5$ для пниктидов. В структурах этих соединений наблюдается характерные плотнейшие упаковки, в которых атомы металла находятся в октаэдрической координации атомов халькогенидов/пниктидов и образуют типичные характерные мотивы.
- **интерметаллиды**, которым присущ преимущественно металлический тип связи. При этом должно выполняться соотношение $Me : Xc > 1$ для халькогенидов или $Me : Pn > 1.5$ для пниктидов. Подтверждением этому служат близкие расстояния между металлами, которые нетипичны для ковалентных соединений. Окружение металлов в данных соединениях состоит из сложных полиэдров с большим количеством вершин. Кристаллические структуры таких соединений удобнее описывать с помощью применения сеток и графов.

1.2. Кристаллохимические аспекты в генетической минералогии

В многочисленных монографиях кристаллографии и кристаллохимии [Бокий, 1971, Белов, 1976, Урусов, 1987, Доливо-Добровольский, 1999, Егоров-Тисменко, 2005, Филатов и др., 2018] упоминается, что задача кристаллохимика состоит в том, чтобы понять и объяснить почему в одних случаях при изменении химического состава кристаллов сохраняется их форма, в других, наоборот, при одном и том же химическом составе появляются разные кристаллические структуры, в третьих закономерное изменение химического состава влечет за собой и закономерное изменение структуры, а так же постараться предсказать поведение данного соединения при изменении P , T -условий и химического состава среды.

Основными категориями кристаллохимии, взаимосвязанными между собой, являются морфотропия, структурная гомология, изоморфизм и полиморфизм (в том числе политипия). Последний оказывается наиболее чувствительным к изменению термодинамических условий минералообразования. Остановимся на нем подробнее.

Полиморфизм, как известно, это явление существования химического соединения в разных условиях в виде кристаллических модификаций, различающихся между собой структурами, а следовательно, и физическими свойствами. Он является реакцией кристаллического вещества на изменение физико-химических условий и подчиняется всем законам физической химии.

Полиморфные превращения разделяются на обратимые (энантиотропные) и необратимые (монотропные). Последними являются характерными для перехода метастабильных модификаций в стабильное состояние. При этом скорость полиморфного перехода определяется величиной энергетического барьера, который, в свою очередь, зависит от числа и характера химических связей, разрывающихся при переходе от одной структуры к другой.

Наиболее стабильной при заданных P , T -условиях является полиморфная модификация, которая обладает минимальной энергией. С возрастанием температуры возрастает и внутренняя энергия фазы. В соответствии характеру ее изменения осуществляется термодинамическая систематика типов полиморфных превращений: полиморфным переходам I термодинамического рода сопоставляются скачкообразные изменения внутренней энергии, тогда как полиморфным переходам II термодинамического рода соответствуют постепенные изменения. Однако, для переходов II рода характерны скачки теплоемкости (первой производной внутренней энергии по температуре) и

термического расширения (первая производная объема по температуре) [Филатов и др., 2018]

В настоящее время полиморфные превращения принято классифицировать по структурному признаку, основываясь не только на термодинамических принципах, но и на величине энергетического барьера, препятствующего переходу, например, такого как разрыв химической связи. Впервые на это обратил внимание М. Дж. Бюргер [Бюргер, 1971], предложив первую структурную систему типов полиморфизма.

Недавно С. К. Филатов расширил ее, основываясь на повышении точности последних исследований, связанных с изучением электронного строения атомов в кристаллической структуре. Он описывает изменения симметрии кристаллической постройки, связанные не с изменением пространственной группы, а с переходами электронов в атоме, упорядочением спинов и магнитным упорядочением атомов, а также изменением формы теплового движения [Филатов, Пауфлер, 2019]. Учитывая эти переходы он выводит схему структурной (3×3)-классификации типов полиморфизма, основанной на том, какая координационная сфера (0-я – атом, 1-я – координационный полиэдр или 2-я – ближайшее окружение координационного полиэдра) подвергается изменению при полиморфном переходе, и какова степень ее изменения (без разрыва химической связи, с локальным нарушением химической связи из-за изменения формы теплового движения и с разрывом химической связи). В зависимости от этого определяется и скорость полиморфного превращения.

Многие минералы в природе образуют ряд твердых растворов, для которых характерными полиморфными превращениями являются процессы «порядок-беспорядок». То есть, в данном случае изменение симметрии связывается с упорядочением или разупорядочением атомов в позициях точечной симметрии. Как правило, при высоких температурах наблюдаются более симметричные неупорядоченные минералы, которые в зависимости от скорости кристаллизации (понижения температуры) могут упорядочиваться и понижать свою симметрию.

В. С. Урусов описывал равновесия между двумя твердыми фазами с помощью коэффициента распределения или сокристаллизации. Он отмечал, что: «Для генетических целей особое значение имеет зависимость коэффициентов распределения (сокристаллизации) от температуры. Благодаря ей практически все межфазовые равновесия, включая межкуристаллические и внутрикристаллические, могут быть в принципе использованы в качестве геотермометров» [Урусов, 1980].

Таким образом, минералы с четко выраженной точкой полиморфного перехода могут служить температурными индикаторами – геологическими термометрами, а степень

упорядоченности атомов в кристаллических структурах минералов может характеризовать скорость протекания процессов кристаллизации. Сами минералы в этом случае являются геологическими спидометрами.

Стоит отметить, что полиморфные превращения характеризуют термическое поведение вещества, его структурные и фазовые преобразования. Наиболее эффективно его можно оценивать таким комплексом *in situ* методов как терморентгенография поли- и монокристаллов, термический анализ и дилатометрия [Бубнова и др., 2011, Бубнова, Филатов, 2013]. Полиморфные превращения Гольдшмитом были названы автоморфотропией, так как морфотропия — резкое изменение кристаллической структуры при изменении химического состава в закономерных рядах соединений, а изоморфизм связан с сохранением структуры при изменении (в определенных пределах) химического состава. Сущностью полиморфизма, по Гольдшмиту, является постепенное изменение термодинамических условий, которое влечет за собой изменение объемных, линейных и, возможно, угловых констант элементарных ячеек, однако до определенного момента эти деформации не нарушают устойчивости кристаллической структуры, а при увеличении напряжений наступает предел устойчивости данной кристаллической постройки, что приводит к ее перестроению [Урусов, 1987].

Еще одной полезной категорией кристаллохимии, описывающая взаимосвязь структурных типов минералов между собой с помощью гомологических рядов — структурная гомология.

Основной задачей структурной гомологии является выявление гомологического ряда кристаллических структур. Он подразумевает родственность кристаллической постройки ряда соединений, которые связаны между собой некоторыми промежуточными формами. Механизм преобразования кристаллических структур в гомологическом ряду может быть разнообразен.

Во-первых, это, так называемые структуры «вычитания и внедрения». В таком ряду выделяется некоторая промежуточная исходная структура, в которой есть вакантные кристаллохимические позиции. Если эти вакансии занимают дополнительные атомы, то данная структура становится фазой внедрения (или заполненной структурой). Если же из исходной структуры убрать часть атомов в определенной кристаллохимической позиции, то образуется фаза вычитания (или дефектная структура). При переменном соотношении количеств компонент возможен непрерывный переход от заполненной структуры к дефектной [Урусов, 1987].

Во-вторых, искаженные структуры часто можно поставить в гомологическое соответствие с некоторой исходной структурой, которую часто называют прототипом

(архетипом). Многочисленные соотношения такого рода часто объединяются понятием псевдосимметрии. Деформация исходной кристаллической постройки приводит к понижению симметрии из-за расщепления правильных систем эквивалентных точек (образование производной структуры), или наоборот их слияния (образование вырожденной структуры), и появлению родственной, но неэквивалентной структуры. В первом случае, симметрия обычно понижается, а размеры ячейки увеличиваются, во втором случае, симметрия становится более высокой. Если состав фазы с производной структурой тот же, что и у исходной, то такой переход от прототипа к производной структуре принято называть образованием сверхструктуры. Он сводится к упорядочению атомов в структуре твердого раствора [Урусов, Еремин, 2005].

1.3. Кристаллохимические особенности минерала соболевскита и синтетической фазы PdBi

Минерал соболевскит PdBi является достаточно широко распространенным минералом платиновой группы. Впервые минерал описан в Cu-Ni-ЭПГ сульфидных рудах Октябрьского месторождения [Евстигнеева и др., 1975] Талнахского рудного поля Норильского района. Помимо этого, соболевскит был описан в Федорово-Панском рудном узле Кольского полуострова [Субботин и др., 2012, Габов, 2009], на месторождении Восток Луккулайсваарского платиноносного интрузива Северной Карелии [Barkov et.al., 1996], в массиве Кингаш, восточные Саяны [Юричев и др., 2016]. Из зарубежных месторождений, где встречается соболевскит, можно выделить Бушвельдский комплекс Южной Африки [Rudashevsky et.al., 1992], предгорья и отложения магматического комплекса Садбери, Канада [Ames et.al., 2003, Péntek et.al., 2013] и многие другие.

На сегодняшний день существует несколько моделей кристаллического строения минерала соболевскита PdBi в рамках различных пространственных групп симметрии. Авторы, впервые описавшие минерал, характеризуют его структуру в гексагональной пространственной группе $P6_3/mmc$ со структурным типом никелина [Евстигнеева и др., 1975]. В данной работе зерна минерала соболевскита были изучены с помощью порошковой рентгеновской дифракции.

Симметрия структур синтетических фаз состава PdBi, однако, заметно отличается от минерала: низкотемпературная α -модификация описывается моноклинной сингонией, а высокотемпературная β -модификация (переход при температуре 210°C) характеризуется ромбической сингонией [Журавлев, 1957, Журавлев, Жданов, 1953, Okamoto, 1994, Vřešťál et. al., 2006]. А в работе [Bayliss, 1990] было выдвинуто предположение, что минерал соболевскит стоит считать смесью двух полиморфных модификаций PdBi.

Низкотемпературная α -PdBi модификация характеризуется моноклинной пространственной группой $P2_1$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 7.20 \text{ \AA}$, $b = 10.660 \text{ \AA}$, $c = 8.708 \text{ \AA}$, $\beta = 89.7^\circ$ [Bhatt, Schubert, 1989]. Кристаллическая структура может быть описана как послойное чередование атомных сеток, расположенных в плоскости ab , чередующихся вдоль оси c , и состоящих из атомов одного типа – Pd или Bi. Полиэдрическая модель данной кристаллической структура представляет из себя каркас из одношапочных октаэдров PdBi_7 , объединенных между собой через общие грани (рис. 4). Элементарный фрагмент кристаллической структуры α -PdBi с выделением «строительного» кластера представлен на рисунке 5.

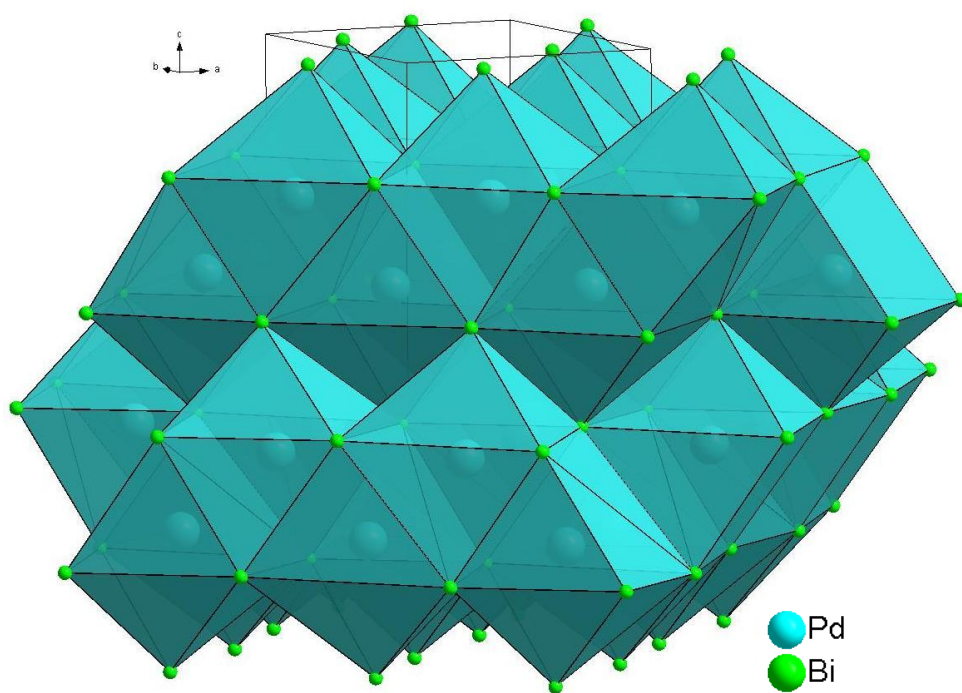


Рисунок 4. Полиэдрическая модель кристаллической структуры α -PdBi.

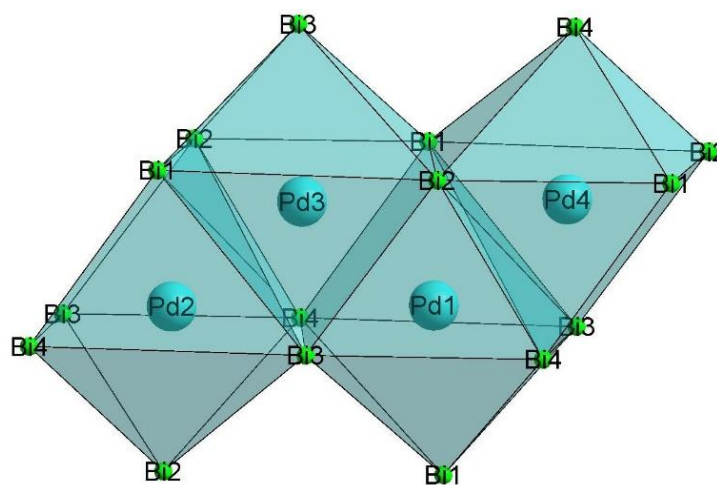


Рисунок 5. Фрагмент кристаллической структуры α -PdBi с выделением «строительного» кластера.

Высокотемпературная β -PdBi модификация кристаллизуется в ромбической пространственной группе $Cmc2_1$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 8.707 \text{ \AA}$, $b = 7.203 \text{ \AA}$, $c = 10.662 \text{ \AA}$ [Журавлев, 1957].

Стоит отметить, что кристаллическая структура высокотемпературной модификации весьма близка к низкотемпературной. Это касается как близости параметров элементарных ячеек, так и схожести изображений кристаллических структур. Однако, высокотемпературная модификация характеризуется увеличением элементов симметрии, что приводит к уменьшению числа кристаллографически независимых позиций атомов висмута и палладия (4 в моноклинной модификации, 3 в ромбической). Так, кристаллическая структура β -PdBi также может быть описана как послойное чередование атомных сеток, расположенных в плоскости ab , чередующихся вдоль оси c , и состоящих из атомов одного типа – Pd или Bi. С точки зрения полиэдрического аспекта данная кристаллическая структура, как и низкотемпературная, представляет из себя каркас из одношапочных октаэдров $PdBi_7$, объединенных между собой через общие грани (рис. 6). Элементарный фрагмент кристаллической структуры α -PdBi с выделением «строительного» кластера представлен на рисунке 7.

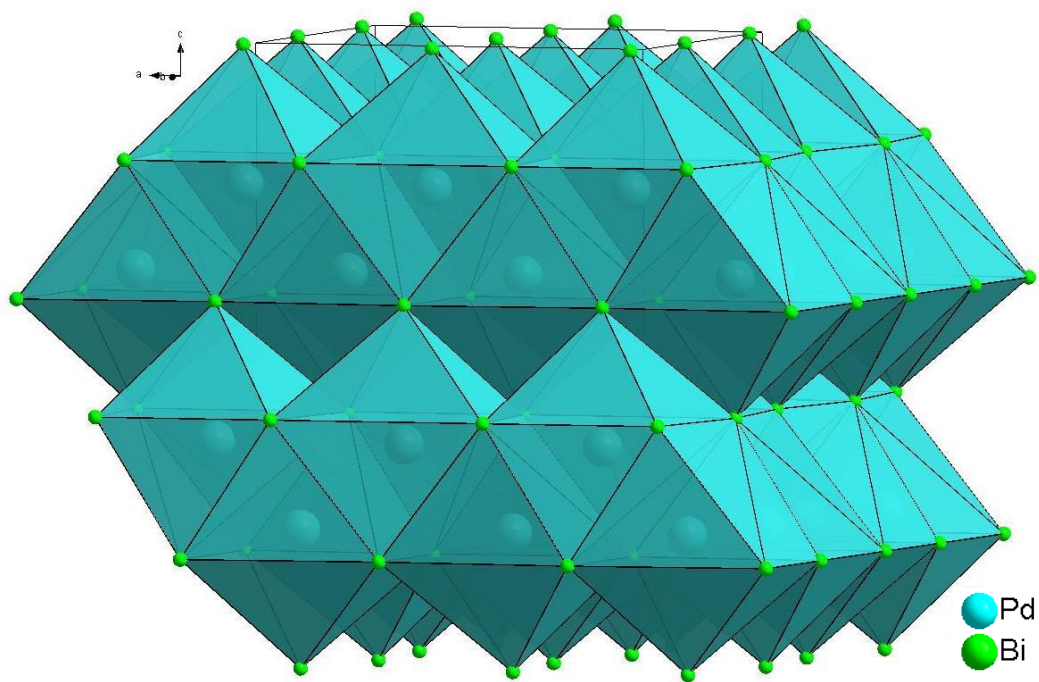


Рисунок 6. Полиэдрическая модель кристаллической структуры β -PdBi.

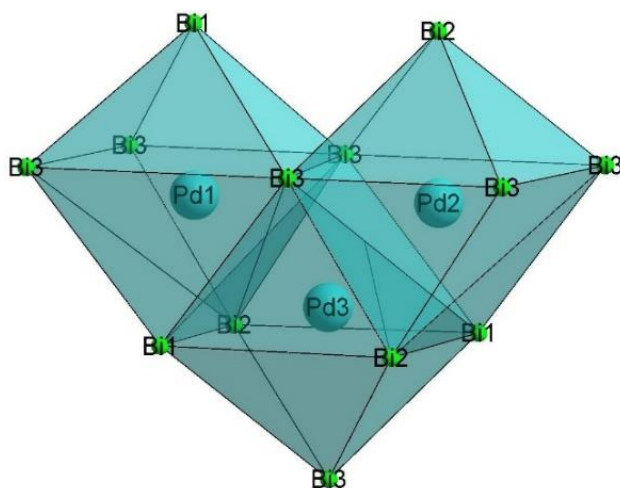


Рисунок 7. Фрагмент кристаллической структуры β -PdBi с выделением «строительного» кластера.

Химическим аналогом соболевскита является минерал полярит $\text{Pd}(\text{Bi}, \text{Pb})$ [Cabri, 1966, Генкин и др., 1969], кристаллическая структура которого на данный момент не решена. В полярите из Октябрьского месторождения, описанного в работе [Евстигнеева, Генкин, 1990], встречаются малосвинцовые и полностью бессвинцовые разновидности, характеризующиеся ромбической сингонией. В ходе экспериментального изучения системы PdPb-PdBi в работе Х.В. Маера с соавторами [Mayer et. al., 1979] была синтезирована фаза Pd_2PbBi , и установлено, что в ее кристаллической структуре – производной от структуры высокотемпературной β -модификации PdBi, происходит упорядочение атомов свинца и висмута по разным кристаллографическим позициям. При этом параметры элементарной ячейки полярита и предполагаемая пространственная группа симметрии $Cmc2_1$, определенные с помощью порошковой дифрактометрии, хорошо соотносятся со структурными характеристиками фазы Pd_2PbBi .

Интересно, что структурным типом никелина также характеризуются кристаллические структуры таких минералов как: котульскит PdTe , садберит PdSb и недавно найденный минерал дрикопит PtBi . В связи с этим возникает вопрос взаимосвязи кристаллических структур всех упомянутых минералов.

1.4. Кристаллохимические особенности системы Pt-Bi

Фазовые отношения в системе Pt-Bi (рис. 8) изучались с середины прошлого века, однако некоторые аспекты до сих пор остаются неизвестными (табл. 1). Наиболее полный обзор системы приведен в статье [Okamoto, 1991]. Особенностью бинарной системы Pt-Bi, является наличие у фаз состава PtBi_2 нескольких полиморфных модификаций (α , β , γ и δ), стабильных в разных температурных интервалах. [Okamoto, 1991; Журавлев и др., 1962]. Кроме них, в системе также существуют бинарные фазы состава PtBi и Pt_2Bi_3 .

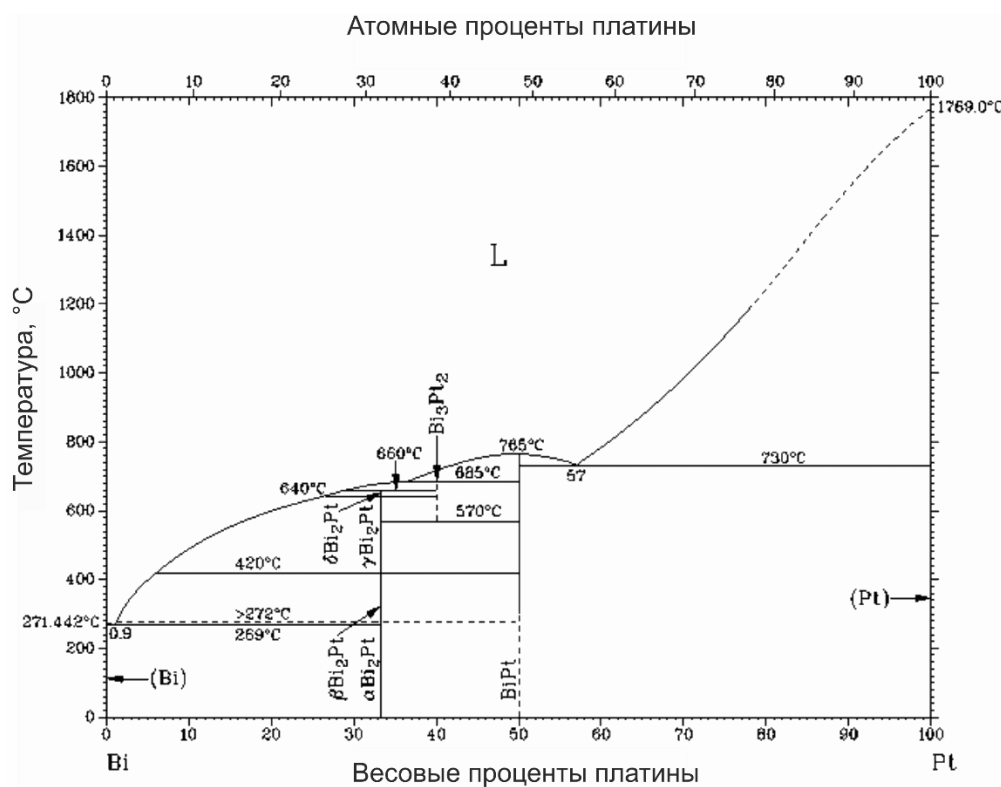


Рисунок 8. Фазовая диаграмма системы Pt-Bi [Okamoto, 1991].

В работах [Журавлев, Степанов, 1962, Журавлев и др., 1962] проведено терморентгенографическое исследование фаз состава PtBi_2 и определены коэффициенты термического расширения для кубической модификации. Было подтверждено существование трех модификаций и полиморфных переходов между ними; обратимость полиморфных переходов при охлаждении не изучалась. Отметим, что в статьях Н.Н. Журавлева названия полиморфных модификаций не соответствуют современным, так как самая низкотемпературная ромбическая α -модификация была описана позднее.

Интересно, что минеральный аналог существует только у двух фаз системы. Это недавно открытый минерал дрикопит PtBi [McDonald et.al., 2023] и минерал инсизваит PtBi_2 [Cabri, Harris, 1972].

Таблица 1. Кристаллографические данные фаз системы Pt-Bi.

Фаза	Сингония	Пр. группа	Параметры элементарных ячеек, их объемы и число формульных единиц					Ссылка на источник
			$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	Z	
PtBi	гексагональная	$P6_3/mmc$	4.199	4.199	5.619	85.82	2	[McDonald et.al., 2023]
α -PtBi ₂	ромбическая	$Pbca$	6.732	6.794	13.346	610.41	8	[Bhatt, Schubert, 1980 ₂]
		$Pca2_1$	6.684	13.394	6.689	598.83	4	Раздел 4.2. настоящей работы
β -PtBi ₂	кубическая	$Pa\bar{3}$	6.7014	6.7014	6.7014	300.95	4	[Brese, Schnering, 1994]
γ -PtBi ₂	гексагональная (тригональная п. с.)	$P31m$	6.5730	6.5730	6.1665	266.42	3	[Kaiser et al., 2014], [Shipunov et. al., 2020]
		$P\bar{3}$	6.553	6.553	6.165	264.74	3	[Xu et al., 2016], [Schubert et al., 1968], [Biswas, Schubert, 1969]
δ -PtBi ₂	ромбическая	$Pnnm$	?	?	?			[Bhatt, Schubert, 1980 ₁]
	гексагональная	$P6_3/mmc$	4.391	4.391	5.552	107.05	1	Раздел 5.1. настоящей работы
Pt ₂ Bi ₃	гексагональная	$P6_3/mmc$	4.13	4.13	5.58	95.18	1	[Schubert et. al., 1968]

Синтетическая фаза PtBi и минерал дрикопит

Кристаллическая структура минерала дрикопита PtBi, как и его синтетического аналога относится к структурному типу никелина NiAs, характеризующемуся гексагональной пространственной группой $P6_3/mmc$.

Рентгенографические данные синтетической фазы PtBi были подробно изучены Журавлевым с соавторами в ряде работ [Журавлев, Степанов, 1962, Журавлев и др., 1962]. По данным порошковой дифрактометрии были рассчитаны следующие параметры элементарной ячейки: $a = 4.315 \text{ \AA}$ и $c = 5.49 \text{ \AA}$.

Минерал дрикопит, с идеальной формулой PtBi, был обнаружен в концентрате из трубки Дрикоп, являющейся одной из трех зональных Pt-трубок (разрабатывались с 1925 по 1930 год), которые пересекают слоистые основные и ультраосновные отложения восточного комплекса Бушвельд, ЮАР [McDonald et.al., 2023]. Парагенетически зерна дрикопита образовались последними в ряду сопутствующих платиновых минералов. По мнению авторов, дрикопит, вероятно, кристаллизовался при субмагматических температурах. Интересно, что минерал был найден и описан еще в 1975 году [Tarkian, Stumpfl, 1975], однако из-за отсутствия дифракционных данных о кристаллической структуре был утвержден только почти 50 лет спустя. Характерными для него являются примеси палладия в структурной позиции платины и сурьмы в структурной позиции висмута.

Кристаллическая структура минерала была изучена с использованием уникальных отражений Лауэ, полученных с помощью синхротронного излучения [McDonald et.al., 2023]. Уточненные параметры элементарной ячейки показали следующие значения: $a = 4.1993(5)$, $c = 5.6194(6) \text{ \AA}$ и $V = 85.82 \text{ \AA}^3$. Дрикопит имеет смешанный состав Pt и Pd (0.55:0.45 соответственно) в кристаллографической позиции Уайкоффа 2a с симметрией позиции $\bar{3}m$, а также Bi и Sb (0.63:0.37 соответственно) в кристаллографической позиции Уайкоффа 2c с симметрией позиции $\bar{6}m2$.

Полиэдрическую модель данной кристаллической структуры можно описать следующим образом. Октаэдры $PtBi_6$ объединяются между собой через общие грани с образованием цепочек, простирающихся вдоль оси c элементарной ячейки. Полученные цепочки объединяются через общие ребра с образованием единого трехмерного каркаса (рис. 9).

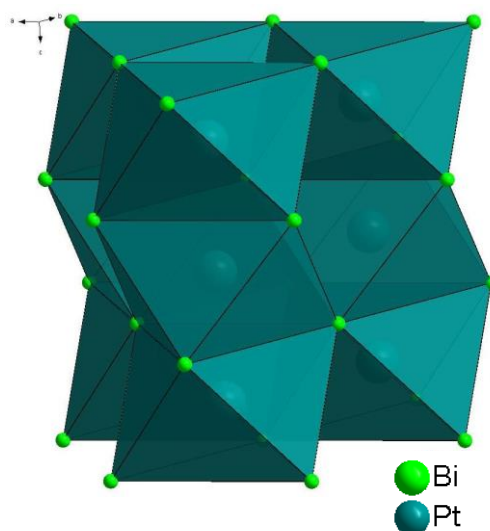


Рисунок 9. Кристаллическая структура синтетической фазы PtBi и минерала дрикопита.

Синтетическая фаза α -PtBi₂

Самая низкотемпературная α -модификация PtBi₂ описана в работе [Biswas, Schubert, 1969], а ее кристаллическая структура определена Ю.К. Батом и К. Шубертом [Bhatt, Schubert, 1980₂]. Она характеризуется структурным типом AuSn₂ с ромбической пространственной группой *Pbca* и параметрами элементарной ячейки $a = 6.732$, $b = 6.794$ и $c = 13.346$ Å.

В кристаллической структуре α -PtBi₂ выделяются две кристаллографически независимые позиции висмута, находящиеся в общем положении (позиция Уайкоффа 8с), и участвующие в координации атомов платины, также располагающейся в общем положении с позицией Уайкоффа 8с. Полиэдрическая модель структуры представляет собой каркас объединенных по вершинам пар искаженных октаэдров PtBi₆, которые между собой делят общие ребра (рис. 10).

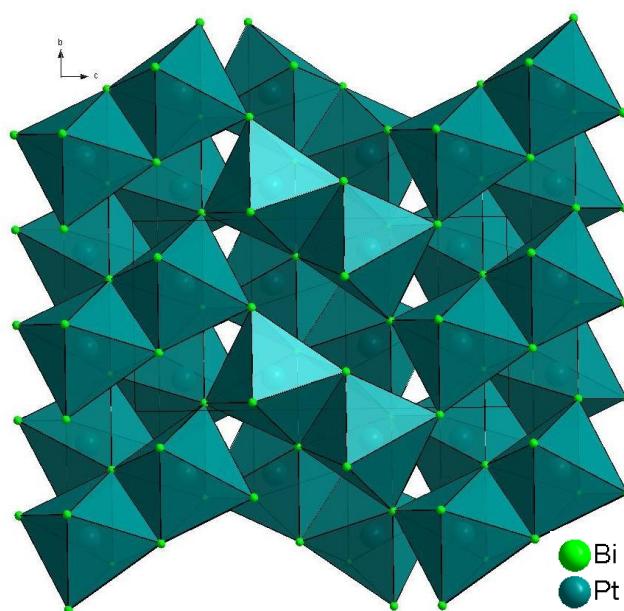


Рисунок 10. Кристаллическая структура синтетической фазы α -PtBi₂.

Ромбическая сингония данной фазы, как описывают авторы [Bhatt, Schubert, 1980₂], возникает вследствие искажения структурного типа пирита (кубическая пространственная группа $Pa\bar{3}$). В нем происходит исчезновение оси третьего порядка, вследствие чего три кристаллографических направления становятся не эквиваленты между собой, и понижение симметрии происходит через тетрагональную до ромбической сингонии.

Синтетическая фаза β -PtBi₂ и минерал инсизваит.

Структура синтетической фазы β -PtBi₂ расшифрована на основе порошковых экспериментальных данных, зарегистрированных фотометодом [Furuset al., 1965]. В 1994 году Н. Бриз и Г. Шнеринг [Brese, Schnering, 1994] уточнили структуру β -PtBi₂ по данным монокристалльной рентгеновской дифракции (табл. 1).

Минерал инсизваит, описанный Л. Кабри и Д. Харрисом в 1972 году, является природным аналогом среднетемпературной β -модификации PtBi₂. Он встречается в виде мелких округлых зерен, размером до 70×120 мкм. Впервые инсизваит найден и описан в жилах, секущих массивные пирротиновые руды на месторождении Инсизва в Южной Африке [Cabri, Harris, 1972]. Помимо этого, его находки зафиксированы в Cu-Ni сульфидных рудах на месторождении Садбери [Cabri, Laflamme, 1976, Li, Naldrett, 1993] в Канаде, в Ni-Fe-Cu сульфидах магматического комплекса Конакри в Гвинее [Augé et al., 2018], магматическом комплексе Бушвельд Южной Африки [Holwell, McDonald, 2007], и некоторых других магматических сульфидных месторождениях, в которых проявляется платиновая минерализация.

Значительные находки минерала фиксируются в рудоносных интрузивах Норильского рудного поля. Э.М. Спиридонов с соавторами [Спиридонов и др., 2015] называют инсизваит в ряду главных минералов Pt и Pd в сульфидных рудах ЭПГ-Cu-Ni месторождений Норильска. В Октябрьском месторождении МПГ возникли в резко восстановительной обстановке, при крайне низкой фугитивности серы и снижающейся температуре в диапазоне от ≈ 450 до $\approx 350^\circ\text{C}$ в результате флюидной переработки сульфидных твердых растворов. Процесс формирования МПГ Октябрьского месторождения описывается как пневматолитовый, который разделяется на три стадии: раннюю, среднюю и позднюю. Инсизваит относится к МПГ средней и поздней стадии. При этом для ассоциации МПГ средней стадии характерен инсизваит с высоким содержанием сурьмы (отдельно выделяется Sb-инсизваит), а в ассоциации МПГ поздней стадии минерал почти не содержит сурьмы, встречается Те-содержащий безсвинцовый инсизваит [Спиридонов и др., 2015].

Стоит отметить, что наличие примесей сурьмы и теллура является характерной чертой минерала инсизваита. По данным авторов [Cabri, Harris, 1972; Criddle, Stanley, 1993;

Cabri, Laflamme, 1976; Спиридонов и др., 2015] суммарное содержание этих элементов в составе минерала может достигать 20 масс.%. В обзорной монографии Кабри примесь теллура описана в 5-ти из 6 представительных анализах минерала, причем ее содержание варьируется в широком диапазоне: от 0.6 до 16.1 масс. % [Cabri, 2002]. В Октябрьском месторождении Норильска [Спиридонов и др., 2015] описан инсизваит, с содержанием Те до 19 вес.%.

Минерал инсизваит, как упоминалось выше, кристаллизуется в структурном типе пирита, характеризующемся кубической пространственной группой $Pa\bar{3}$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 6.625 \text{ \AA}$, $Z = 4$ [Cabri, Harris, 1972].

В кристаллической структуре $\beta\text{-PtBi}_2$ отчетливо наблюдаются гантели Bi_2 , ориентированные по оси третьего порядка, центры масс которых располагаются между атомами Pt, то есть центрируют ребра и объем элементарной ячейки. Атомы Pt расположены в узлах ячейки, а также центрируют ее грани (рис. 11).

Н.В. Белов в «Очерках по структурной минералогии» подробно обосновывает наличие гантели в структурном типе пирита [Белов, 1976]. Он развивает закономерности второй главы второго концентра «Учения периодической системы» в приложении к кристаллохимии и минералогии. За основу здесь принимается стремление атома при ионизации в процессе образования кристаллической структуры химического соединения довести свою внешнюю электронную оболочку до конфигурации благородного газа.

Применительно к нашему соединению это можно обосновать следующим образом. 10-электронный атом платины отдает 4 внешних d -электрона и до 18 внешних электронов (конфигурация радона) Pt не хватает 12 электронов, т.е. 6 электронных пар. При координации платины 6 в структурном типе NaCl висмут тоже имеет координацию 6, но один атом висмута не в состоянии ковалентно обслужить шесть атомов платины – ему не хватает электронов. Однако если два атома висмута соединяются в анионную гантель

$\text{Bi}_2^{4-} = [\ddot{\text{Bi}} : \ddot{\text{Bi}} :]^{4-}$ с валентностью 4 и шестью парами донорных электронов, то этого становится достаточно. Тогда и Pt, и Bi имеют законченную электронную конфигурацию Rn. Подобная четырехвалентная гантель имеется и в структурах минералов сперрилита PtAs_2 и рассельсбергита NiAs_2 .

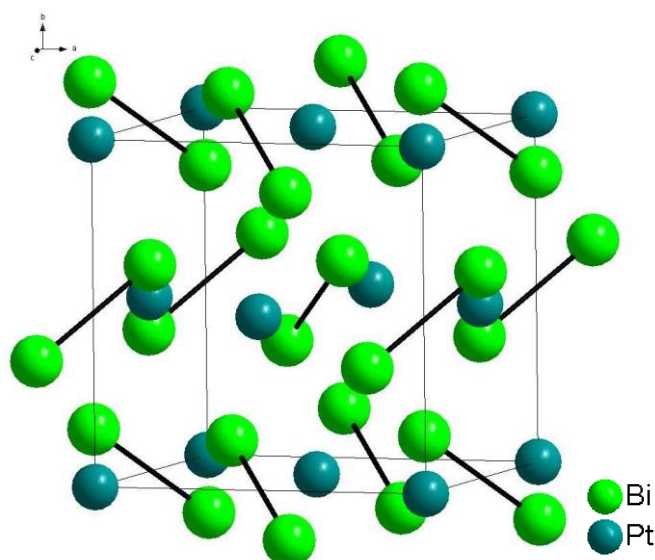


Рисунок 11. Гантели Bi_2 в структуре фазы $\beta\text{-PtBi}_2$

Полиэдрическая модель кристаллической структуры представляет собой октаэдры PtBi_6 , которые, соединяясь через общие вершины в шахматном порядке, образуют единый трехмерный каркас (рис. 12).

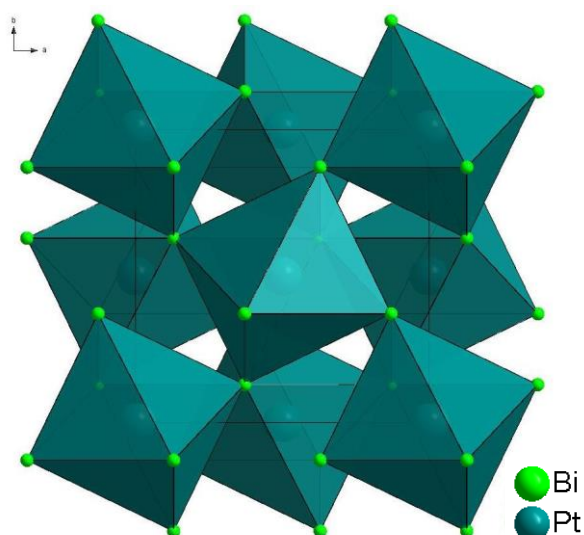


Рисунок 12. Кристаллическая структура фазы $\beta\text{-PtBi}_2$ и минерала инсизвайта.

Синтетическая фаза $\gamma\text{-PtBi}_2$

Литературные данные о кристаллохимических характеристиках и структуре γ -модификации PtBi_2 очень противоречивы. Опубликовано несколько статей, в которых изучались структурные характеристики этой фазы. Фактически, предложено два варианта структуры: в пространственной группе $P\bar{3}$ [Schubert et al., 1968, Biswas, Schubert, 1969, Xu et al., 2016] и в пространственной группе $P31m$ [Kaiser et al., 2014] (табл. 1).

Относительно недавно двумя группами авторов были проведены эксперименты по синтезу $\gamma\text{-PtBi}_2$ модификации с целью расшифровки ее кристаллической структуры [Kaiser

et al., 2014, Xu et. al., 2016]. М. Кайзер с соавторами в 2014 году получил фазу состава PtBi_2 в процессе восстановления слоистого соединения $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ избытком н-бутил-лития $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ при 70 °С [Kaiser et al., 2014]. Кристаллическая структура в этой работе была решена и уточнена в тригональной пространственной группе $P31m$. В другой статье [Xu et. al., 2016] $\gamma\text{-PtBi}_2$ модификация получена при медленном охлаждении расплава до температуры 450 °С, и последующей закалке. Кристаллическая структура $\gamma\text{-PtBi}_2$ в этом исследовании была решена и уточнена в тригональной пространственной группе $P\bar{3}$.

В 2020 году вышла еще одна работа по структурному исследованию различных модификаций PtBi_2 [Shipunov et.al., 2020]. В ней проведен сравнительный анализ уточнения структуры γ -модификации PtBi_2 в обеих пространственных группах $P31m$ и $P\bar{3}$. Расчеты модели структуры в группе $P31m$ дали меньший структурный фактор (5.2% против 11.8%). Кроме того, данные микродифракции просвечивающей электронной микроскопии также подтверждают пространственную группу $P31m$ [Shipunov et.al., 2020].

Кристаллическая структура $\gamma\text{-PtBi}_2$ состоит из слоев (рис. 13), образованных кластерами трех октаэдров, характеризующиеся укороченными расстояниями Pt-Pt, октаэдров PtBi_6 объединенных общими ребрами (рис. 14). Эти слои напоминают слои 1Н-политипа CdI_2 (пр. гр. $P\bar{3}m1$). Однако искажение октаэдров PtBi_6 , объединенных в тройки, приводит к увеличению элементарной ячейки в три раза и появлению трех кристаллографически независимых позиций атомов висмута [Kaiser et al., 2014]. Слои октаэдров являются гофрированными – одна атомов Bi выходит из плоскости слоя, из-за чего кристаллическая структура обретает полярность вдоль направления с укладки слоев.

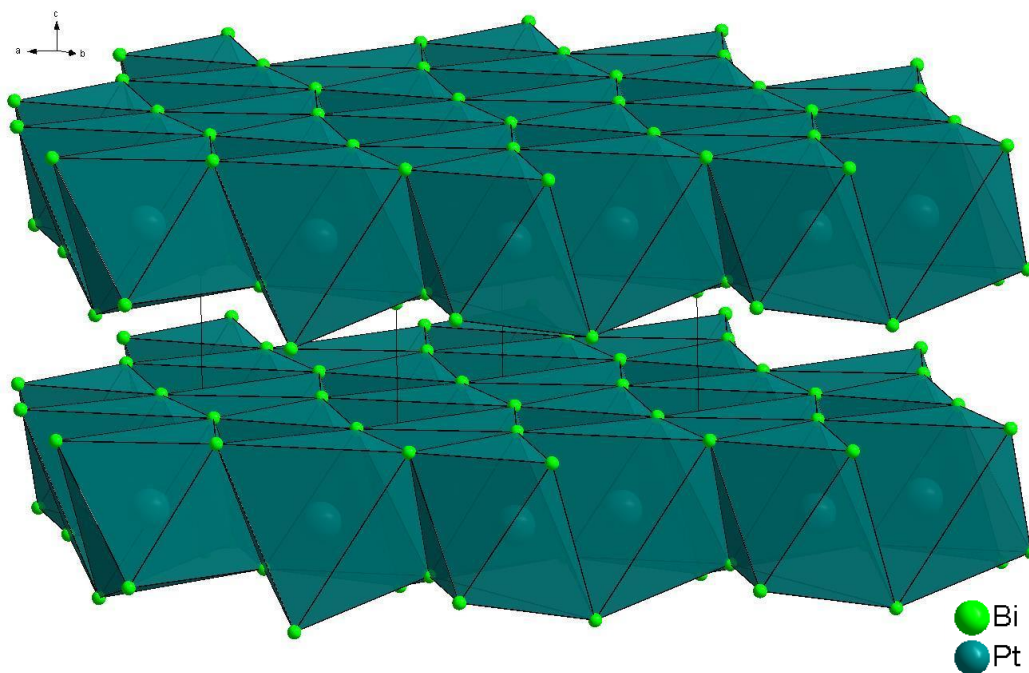


Рисунок 13. Кристаллическая структура фазы $\gamma\text{-PtBi}_2$.

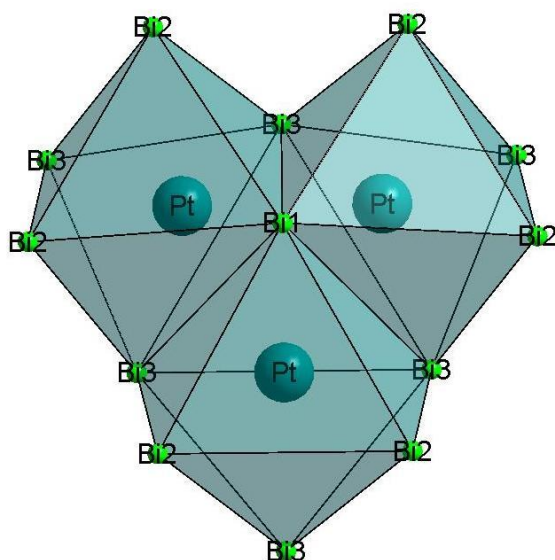


Рисунок 14. Кластеры из трех октаэдров в структуре γ -модификации PtBi_2 .

Синтетическая фаза $\delta\text{-PtBi}_2$ и синтетическая фаза Pt_2Bi_3

На сегодняшний день фазы $\delta\text{-PtBi}_2$ и Pt_2Bi_3 являются наименее изученными в системе.

Четвертая, самая высокотемпературная, δ -модификация PtBi_2 изучена в работе [Bhatt, Schubert, 1980₁]. Авторы сообщают, что $\delta\text{-PtBi}_2$ образует твердый раствор с фазой $\text{Pt}_4\text{Bi}_7\text{Pb}$. Это единственная информация на данный момент.

Синтетическая фаза Pt_2Bi_3 впервые получена и описана Н.Н. Журавлевым с соавторами [Журавлев и др., 1962] как высокотемпературная γ -фаза, кристаллизующаяся по перитектической реакции, которая претерпевает эвтектоидный распад на PtBi и PtBi_2 . В дальнейшем она исследовалась немецкими учеными [Schubert et. al., 1968, Biswas, Schubert, 1969], которым по данным порошковой дифракции удалось рассчитать кристаллическую структуру фазы Pt_2Bi_3 как производную от структурного типа никелина NiAs с пространственной группой $P6_3/mmc$ и параметрами $a = 4.13 \text{ \AA}$ и $c = 5.58 \text{ \AA}$. Однако достоверного решения кристаллической структуры на сегодняшний день не проведено.

Глава 2. Методология исследований

Найти хорошие кристаллы для рентгенодифракционных экспериментов непросто. Извлечение подходящих зерен МПГ часто затруднено из-за их малого количества, малых размеров и образования сростков с другими минералами. Поэтому для исследований особенностей МПГ часто используют синтетические аналоги, полученные в лаборатории.

2.1. Синтез

Эксперименты по синтезу исследуемых фаз проведены с помощью метода “сухого” синтеза в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла [Vymazalova, Chareev, 2018, Воган, Крейг, 1981]. Он относится к закалочным методам и основан на протекании твердофазовых реакций при повышенной температуре в герметичных реакционных сосудах.

Шихта из смеси высокочистых Pt и Bi в молярном соотношении Pt:Bi = 1:2 отжигалась в течение недели при температуре 850 °C, после чего была закалена в холодной воде. Полученный агрегат был разделен на несколько частей, каждая из которых была тщательно перетерта. Одна часть образца отжигалась в течение недели при температуре 350 °C, что соответствует полю устойчивости полиморфа β -PtBi₂. Другая часть отжигалась при температуре 250 °C в течение четырех месяцев для получения фазы α -PtBi₂. Третья часть отжигалась в течении недели при температуре 550 °C, что соответствует полю стабильности γ -PtBi₂ модификации.

По той же методике была получена и фаза β -Pt(Bi,Te)₂, которая отжигалась в течении месяца при температуре 450 °C с одним промежуточным перетиранием.

2.2. Рентгенофазовый анализ

Исследование порошковых образцов проводилось в лаборатории кристаллохимии минералов ИГЕМ РАН на рентгеновском дифрактометре Rigaku DMAX 2200/PC (Япония) и на настольном рентгеновском дифрактометре AXRD фирмы Proto Manufacturing (Канада) при комнатной температуре.

Пробоподготовка производилась следующим образом. Синтетические кристаллы были тщательно перетерты в агатовой ступке, а затем наносились на плоское стеклышко, зафиксированное пластилином в кювете (Rigaku), или на саму кювету (Proto) осаждением из суспензии этилового спирта.

На Rigaku DMAX 2200/PC происходила калибровка с эталонным образцом кремния Si. Дифрактограммы получены на медном излучении (длина волны $\lambda=1.54178$ Å) при

напряжении 40 кВ и силе тока 30 мА. Съемка проводилась в диапазоне углов 2θ от 5° до 80° при пошаговом режиме с постоянным шагом 0.05° и экспозицией в точке 1.5 с.

На Proto Manufacturing происходила калибровка на эталонном образце гексаборида лантана LaB₆. Дифрактограммы получены на кобальтовом излучении (длина волны $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$) при напряжении 30 кВ и силе тока 20 мА. Съемка проводилась в диапазоне углов 2θ от 8° до 90° при пошаговым режиме съемки с постоянным шагом 0.02° , со скоростью вращения образца порядка 58 оборотов в минуту, и экспозицией в точке, равной 1 с.

Дифрактограммы обрабатывались в программе Jade 6.5 (Materials Data Incorporation LTD) и идентифицировались сопоставлением с эталонными образцами из международной порошковой базы данных (Powder Diffraction File, PDF-2).

2.3. Электронно-зондовый микроанализ и сканирующая электронная микроскопия

Изучение химического состава синтетических фаз и продуктов их преобразования в ходе нагрева проводилось с использованием методов электронно-зондового микроанализа и сканирующей электронной микроскопии. Для этого предварительно были подготовлены пашки из эпоксидной смолы, в которые запечатывались зерна. После застывания смолы пашки были тщательно отшлифованы и отполированы. Для снятия заряда с поверхности исследуемой пашки проводилось тонкое углеродное напыление в вакууме. В лаборатории кристаллохимии минералов для этого использовалась установка для вакуумного углеродного напыления JEE-4C фирмы Jeol (Япония). Электронные изображения, используемые в работе, были получены в режиме BSE (обратно-рассеянных электронов).

Исследование химического состава минерала Pd(Bi,Sb) производилось на сканирующем электронном микроскопе «JSM-5610LV» с энергодисперсионным спектрометром Oxford ULTIM MAX100 с аналитической программой Oxford AZtec 5.1 в лаборатории кристаллохимии минералов ИГЕМ РАН при ускоряющем напряжении 25 кВ. Спектрометр был предварительно откалиброван на эталоне Co. Размер исследуемого зерна приблизительно 100×60 мкм. Исследование однородности кристаллических зерен проводилось с помощью построения продольного и поперечного профилей составов, а также карты распределения химических элементов. Для энергодисперсионных анализов элементов по карте и в профиле использовались L-серии всех элементов. В каждом профиле накапливалось по 500 точек. Накопление всего профиля проходило в течение минимум 40 минут для получения более плавной кривой профиля химического состава. Далее проводилось накопление карты распределения элементов по площади зерна в течение как

минимум одного часа для получения четкого изображения (результаты представлены в главе 3).

Текстура исследуемых образцов чистого PtBi_2 , полученного в результате синтеза, и их количественный химический состав исследованы методом рентгеноспектрального анализа с помощью электронно-зондового микроанализатора CAMECA SX 100 с пятью волновыми спектрометрами и энергодисперсионной приставкой Bruker XFlash 6 в лаборатории физико-химических методов исследования института геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН (ИГГ УрО РАН, ЦКП «Геоаналитик» г. Екатеринбург) (результаты представлены в разделе 4.1).

После проведения исследования в окислительной атмосфере кислорода воздуха при нагревании синтетического аналога инсизваита (терморентгенографический эксперимента), было проведено изучение структурных взаимоотношений и определение химического состава фаз в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ при помощи электронно-зондового микроанализатора Superprobe JXA-8230 (фирма Jeol, Япония) с вольфрамовым термоэмиссионным катодом и пятью кристалл-дифракционными спектрометрами.

Для микроанализа использовались полированные образцы, покрытые тонкой пленкой углеродного напыления (~15 нм). Для введения поправок на средний атомный номер, поглощение и вторичную флуоресценцию применялась ZAF коррекция. Анализы фаз выполнялись при ускоряющем напряжении 15 кВ и силе тока 20 нА. Стандарты и изучаемые образцы снимались в одинаковых условиях. В качестве стандартов использовались Pt и Bi_2S_3 . Положение максимумов пиков характеристического рентгеновского излучения в стандартах и образцах определялось в результате предварительного детального сканирования интересующих диапазонов. Выбор ускоряющего напряжения 15 кВ для анализа Pt и Bi по линиям M-серии ($\text{Pt Ma}_{1,2}$ и $\text{Bi Ma}_{1,2}$) обусловлен тем, что при анализе Pt и Bi по линиям L-серии (при больших ускоряющих напряжениях) происходит наложение порядковых линий на соответствующие пики. Время накопления импульсов на пике составляло для Pt - 30 сек, на фоне - 15 сек и для Bi - 60 сек, на фоне - 30 сек. В этих условиях величина дисперсии при измерении Pt и Bi не превышала 0.5 относительных % (результаты представлены в разделе 5.2).

Шашка с зернами $\beta\text{-Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ исследована с использованием электронного сканирующего микроскопа «JSM-5610LV» при ускоряющем напряжении в 25 кВ в лаборатории кристаллохимии минералов ИГЕМ РАН. Анализ химического состава соединений был проведен детектором EDS Ultim Max фирмы Oxford Instruments в обратно-

рассеянных электронах (BSE) и обработан при помощи программы Aztec Version 5.1 фирмы Oxford Instruments. Для количественного анализа предварительно производилась калибровка на эталоне кобальта. Для энергодисперсионных анализов элементов использовались характеристические линии L-серии всех элементов.

Исследование однородности кристаллов проводилось с помощью построения продольного и поперечного профилей составов, а также карты распределения химических элементов. В каждом профиле накапливалось по 500 точек вдоль заданной линии. Накопление всего профиля проходило в течение минимум 50 минут для получения более плавной кривой профиля химического состава. Далее проводились исследования по накоплению карты распределения элементов по площади зерна в течение минимум одного часа для получения четкого изображения (результаты представлены в главе 6).

2.4. Рентгеноструктурный анализ

С помощью монокристалльной рентгеновской дифракции были исследованы зерна минерала Pd(Bi,Sb), а также α -модификации PtBi₂ при температуре 100 К.

Набор экспериментальных интенсивностей проведенных экспериментов был получен в полной сфере обратного пространства на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Rigaku XtaLab Synergy-S, оснащенным высокостабильным острофокусным источником излучения PhotonJet-S (MoK α , 50 кВ, 1.0 мА) и высокоскоростным детектором HyPix-6000HE в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ.

Обработка массива интенсивностей, включая поправки на фактор Лоренца и поляризацию, а также уточнение параметров элементарной ячейки, проведены с помощью программного пакета CrysAlis RED (Oxford Diffraction Ltd) [Agilent, 2012]. Эмпирическая поправка на поглощение введена с помощью алгоритма SCALE3 ABSPACK. Все расчеты по расшифровке и уточнению структуры осуществлены в рамках программного пакета WinGX [Farrugia, 1999]. Уточнение кристаллических структур проведено с помощью комплекса программ SHELX [Sheldrick, 2008, Sheldrick, 2015 a, b]

Для исследования кристаллической структуры минерала Pd(Bi,Sb) из эпоксидной пашки было выделено зерно известного состава, изученного ранее на СЭМ, размерами 0.08×0.09×0.05 мм³.

Анализ массива отражений зафиксировал наличие рефлексов, нарушающих гексагональную симметрию кристалла и увеличивающих вдвое один из параметров элементарной ячейки. Структура была решена прямыми методами в пространственной группе *Стст* и уточнена в анизотропном приближении смещений всех атомов до значения

R -фактора 3.02%. Основные кристаллографические характеристики, условия рентгеновского эксперимента и данные уточнения структуры приведены в таблице 2. Результаты эксперимента описаны в главе 3.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры минерала Pd(Bi,Sb).

M	437.13
Сингония, пр. гр., Z	Ромбическая, $Cmcm$, 2
$a, b, c, \text{\AA}$	4.1465(4), 7.1782(6), 5.6843(4)
$V, \text{\AA}^3$	169.19(2)
$D_x, \text{г/см}^3$	8.581
Излучение; $\lambda, \text{\AA}$	$\text{MoK}\alpha$; 0.71073
Размер кристалла, мм^3	0.08×0.09×0.05
$\mu, \text{мм}^{-1}$	64.76
$T, \text{К}$	293 (2)
Дифрактометр	XtaLab Synergy-S
Тип сканирования	ω
Учет поглощения	Эмпирический
$T_{\min}, T_{\max}$	0.16131, 1.000
$\theta_{\max}, \text{град}$	37.01
Пределы h, k, l	$-7 \leq h \leq 6, -11 \leq k \leq 11, -9 \leq l \leq 9$
Число отражений: измеренных/ независимых (N_1) / с $I > 2\sigma(I)$ (N_2)	1461 / 248 / 186
Метод уточнения	по F^2
Число уточняемых параметров	10
Весовая схема	$1/[s^2(F_o^2) + (0.0106P)^2], P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$R_{\text{вн}}, R_{\sigma}$	0.094, 0.062
$R1/\omega R2$ по $N1$	0.0413/0.0685
$R1/\omega R2$ по $N2$	0.0302/0.0644
$GoF = S$	1.012
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{э/}\text{\AA}^3$	-3.07/2.21

Для исследования полиморфных переходов при охлаждении синтетического аналога минерала инсизвайта (образец получен в результате отжига при 350 °С) было выбрано зерно размерами 0.05×0.07×0.10 мм³. Эксперимент проведен при температуре 100 К. Охлаждение в эксперименте осуществлялось потоком азота.

Структура была решена прямыми методами в ромбической пространственной группе $Pca2_1$ и уточнена в анизотропном приближении колебаний всех атомов до значения R -фактора 9.29%. Основные кристаллографические характеристики, условия рентгеновского эксперимента и данные уточнения структуры приведены в таблице 3. Результаты эксперимента обсуждаются в разделе 4.2.

Таблица 3. Кристаллографические характеристики α -PtBi₂ модификации, данные эксперимента и результаты уточнения структуры.

M	613.05
Сингония, пр. гр., Z	Ромбическая, $Pca2_1$, 4
$a, b, c, \text{\AA}$	6.684(2), 13.394(3), 6.689(1)
$V, \text{\AA}^3$	598.8(3)
$D_x, \text{г/см}^3$	6.79982
Излучение; $\lambda, \text{\AA}$	MoK α ; 0.71073
Размер кристалла, мм^3	$0.05 \times 0.07 \times 0.10$
$\mu, \text{мм}^{-1}$	81.76
$T, \text{К}$	100.0 (1)
Дифрактометр	XtaLab Synergy-S
Тип сканирования	ω
Учет поглощения	Эмпирический
$T_{\min}, T_{\max}$	0.01577, 1.000
$\theta_{\max}, \text{град}$	32.7832
Пределы h, k, l	$-9 \leq h \leq 9, -19 \leq k \leq 11, -6 \leq l \leq 7$
Число отражений: измеренных/ независимых (N_1) / с $I > 3\sigma(I)$ (N_2)	1766 / 1234 / 1173
Метод уточнения	по F^2
Число уточняемых параметров	55
Весовая схема	$1/[s^2(F_o^2) + (0.1538P)^2], P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$R_{\text{вн}}, R_{\sigma}$	0.0740, 0.1423
$R1/\omega R2$ по $N1$	0.0929/ 0.2033
$GoF = S$	0.949
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{э/\AA}^3$	-7.863/ 6.722

2.5. Дифференциально-термический анализ

Исследование физико-химических процессов и термических характеристик синтетических фаз β -PtBi₂ и β -Pt(Bi,Te)₂ выполнено с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F5 Jupiter (NETZSCH, германия) методами дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) в лаборатории физико-химических методов исследования института геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН (ИГГ УрО РАН, ЦКП «Геоаналитик» г. Екатеринбург).

Измерения проводились в тиглях из оксида алюминия α -Al₂O₃ (корунд) в токе аргона 50 мл/мин (камера предварительно вакуумировалась и промывалась аргоном) со скоростью нагрева 10°/мин в температурном интервале 30-800 °С (для β -PtBi₂) и 30-710 °С (для β -Pt(Bi,Te)₂) в режиме нагрева и последующего охлаждения.

Подготовка эксперимента включала в себя предварительный отжиг двух одинаковых по массе корундовых тиглей на воздухе до температуры 1100 °С. Эти же тигли были взяты для получения фоновой линии (бланка), которая в дальнейшем вычиталась для получения ДТА-сигнала образца.

Калибровка температуры и чувствительности (определения энтальпии реакций по площади пика) проведена по металлам (In, Sn, Bi, Zn, Al, Ni, Ag, Au) чистотой не ниже 99.99 масс.%. Погрешность в определении температуры составляет ($\pm 1^\circ$), ошибка в определении изменения массы ($\pm 0.05\%$) (свидетельство о поверке №С-С/22-12-2023/306688935). Обработка данных ДТА-ТГ производилась с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus. По кривым ТГ и ДТГ (деривативной термогравиметрии) определялись изменения массы образцов при нагревании и охлаждении; кривая ДТА служила для характеристики наблюдаемых термических эффектов физико-химических процессов и термических характеристик образцов. Результаты проведенных исследований представлены в разделах 5.1 и 6.2.

Для исследования полиморфных превращений в окислительной атмосфере воздуха дифференциальный термический анализ (ДТА) проводился в РХТУ им. Д. И. Менделеева в интервале температур от 35 до 663 °С. Скорость нагрева и охлаждения составляла 10°/мин (результаты представлены в разделе 5.2).

2.6. Терморентгенографическое исследование

Фазовые переходы для синтетических фаз β -PtBi₂ и β -Pt(Bi,Te)₂ были изучены методом терморентгенографии. Для β -PtBi₂ проведены две серии экспериментов – в инертной атмосфере (вакууме) и в окислительной атмосфере кислорода воздуха.

Эксперименты были выполнены на дифрактометре Empyrean Panalytical BV с использованием печи Anton Paar НТК-1200N в Институте физической химии и электрохимии ИФХЭ РАН. Дифрактограммы были получены в диапазоне углов 2θ от 10 до 80° при использовании медного излучения (длина волны $\lambda=1.54178 \text{ \AA}$) при напряжении 45 кВ и силе тока 40 мА. Терморентгенофазовое исследование серии экспериментов проводилось в вакууме, в диапазоне температур от 30 до 640 °С для $\beta\text{-PtBi}_2$ и от 25 до 680 °С для $\beta\text{-Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$.

Для определения вторичных фаз – продуктов преобразования инсизваита $\beta\text{-PtBi}_2$, проведена серия терморентгенографических экспериментов на воздухе, в диапазоне температур от 25 до 650 °С.

Скорость нагрева составляла порядка 5 °С/мин., через каждые 20/50 °С образец стабилизировался и снималась дифрактограмма. Общее время эксперимента (включая нагрев, охлаждение и набор дифрактограмм) составляло около 18 часов для каждой пробы.

Дифрактограммы обрабатывались в программе Jade 6.5 (Materials Data Incorporation LTD) и идентифицировались сопоставлением с эталонными образцами из международной порошковой базы данных (Powder Diffraction File, PDF-2). Результаты проведенных исследований приведены в разделах 5.1, 5.2 и 6.2.

Глава 3. Кристаллическая структура минерала Pd(Bi,Sb)

Как было описано в разделе 1.4., кристаллическая структура минерала соболевскита (с присвоенной ему идеальной формулой PdBi) вызывает ряд вопросов и требует уточнения. С целью получения новых кристаллохимических данных было проведено исследование кристаллической структуры минеральных зерен, предоставленных Толстых Надеждой Дмитриевной, и охарактеризованных ранее в ее работах как высокосурьмянистая разновидность соболевскита Pd(Bi,Sb). Структурное исследование показало, что этот минерал действительно родственен соболевскиту, но считаться его разновидностью не может.

Исследованный минерал происходит из Чинейского месторождения V-содержащих титаномагнетитовых руд, связанного с Чинейским анортозит-габброноритовым массивом (Забайкалье, Россия).

В Чинейском массиве минералы платиновой группы широко распространены как в экзоконтактовых, так и в эндоконтактовых сульфидных рудах. Большое их число относится к системе Pd-Bi-Te-Sb [Толстых и др., 2004]. Минералогическая характеристика соболевскита из руд данного массива подробно разобрана в работах [Толстых и др., 2004, Толстых и др., 1997, Tolstyykh, 2008]. Изученный минерал Pd(Bi,Sb) распространен в бедных вкрапленных халькопиритовых рудах экзоконтактовой зоны массива. Концентрация сурьмы в висмутидах палладия из этой зоны варьирует в диапазоне 13.5-20.75 масс. %.

3.1. Химическая формула и кристаллическая структура минерала Pd(Bi,Sb)

Данные химического состава исследованной минеральной разновидности, полученные с помощью аналитической сканирующей электронной микроскопии представлены в таблице 20. Также были получены спектры распределения элементов вдоль линий профилей (рис. 15 и 16 а, б). При сопоставлении спектров элементов видно, что содержание палладия остаётся неизменным по профилю, а содержания сурьмы и висмута взаимосвязанно изменяются в пределах 4 масс.%. Рассчитанные эмпирические формулы состава по каждому профилю так же приведены в таблице 4 (расчет проводился на 1 атом палладия). Усредненная эмпирическая формула по всему зерну имеет вид: Pd(Bi_{0.53}Sb_{0.47}).

На карте распределения элементов (рис. 17) хорошо видно, что зерно имеет небольшой участок, яркий на картине в режиме BSE, с явно выраженным преобладанием Bi (предположительно Pd₂Bi₃) и полным отсутствием Sb, который был отделен от зерна и в дальнейшем исследовании не участвовал. Кроме того, в центре зерна проявляется зона с повышенным содержанием Sb относительно Bi, однако четкой границы на картах распределения элементов не устанавливается, что позволяет считать зерно однородным.

Таблица 4. Данные химического состава минерала Pd(Bi,Sb).

Химический элемент	Продольный профиль (3)			Поперечный профиль (2)		
	мин.	макс.	ср. знач.	мин.	макс.	ср. знач.
Pd, масс. %	38.56	42.76	40.81	39.48	42.08	41.34
Bi, масс. %	40.03	44.61	43.11	39.13	43.25	41.28
Sb, масс. %	19.38	22.59	21.35	20.22	25.34	22.67
Эмпирическая формула			Pd(Bi _{0.54} Sb _{0.46})			Pd(Bi _{0.51} Sb _{0.48})

Кристаллическая структура минерального зерна была изучена с помощью монокристалльной рентгеновской дифракции. Полученные в результате решения кристаллической структуры Pd(Bi,Sb) координаты атомов, анизотропные параметры смещений и межатомные расстояния приведены в таблицах 5, 6 и 7 соответственно.

Атомы палладия занимают в структуре одну кристаллографически независимую позицию Уайкоффа 4b с точечной симметрией 2/m. Атомы сурьмы и висмута, в свою очередь, статистически заселяют позицию Уайкоффа 4c, имеющую точечную симметрию $m2m$. В исследованной минеральной разновидности наблюдается изоморфное замещение сурьмы и висмута. Уточнение заселенности позиции 4c показало следующее соотношение атомов сурьмы и висмута: Bi - 0.60(7), Sb - 0.40(4).

Таким образом, установленная кристаллохимическая формула минерала Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) хорошо согласуется с данными химического состава.

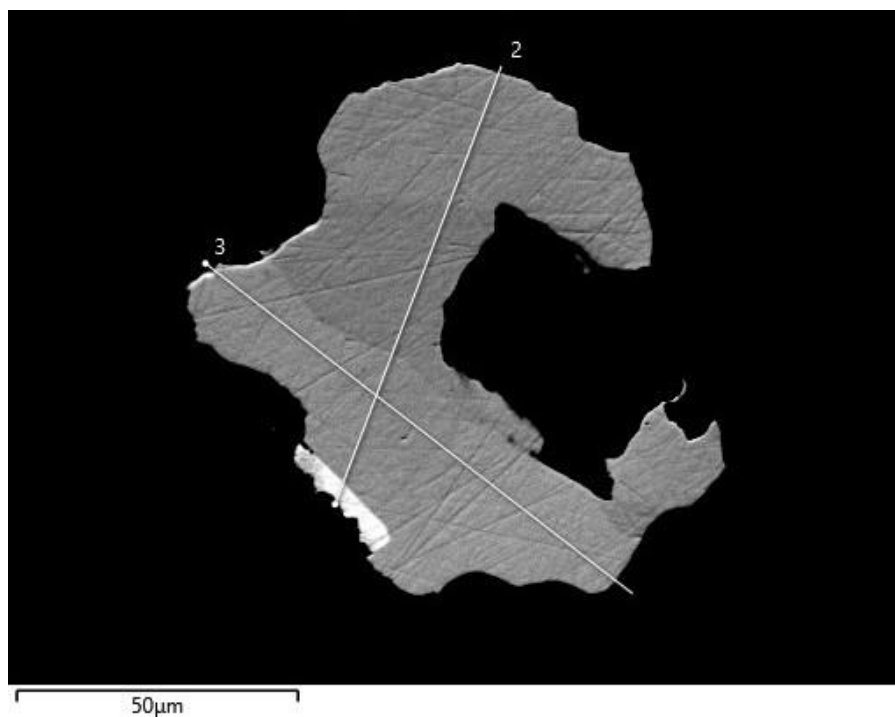


Рисунок 15. BSE изображение исследуемого минерального зерна, полученное в обратно рассеянных электронах (3 - продольный профиль, 2 – поперечный).

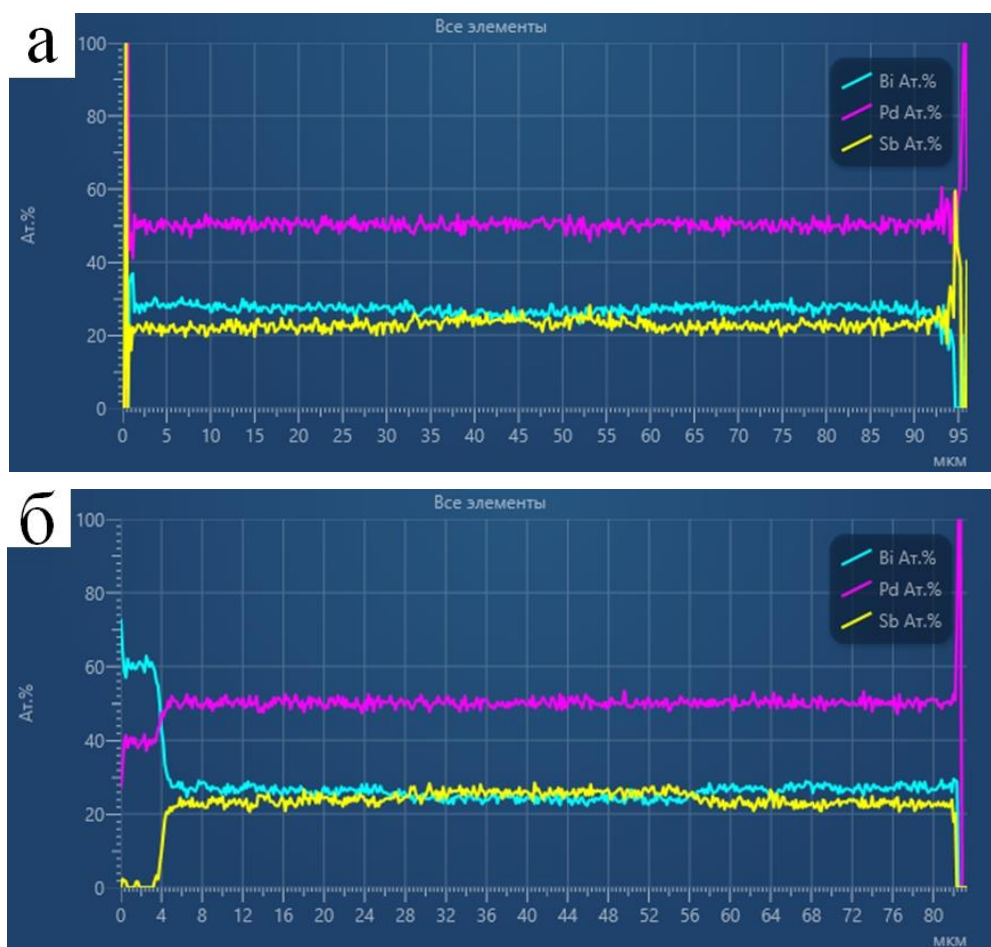


Рисунок 16. Продольный (а, линия 3) и поперечный (б, линия 2) спектры распределения химических элементов.

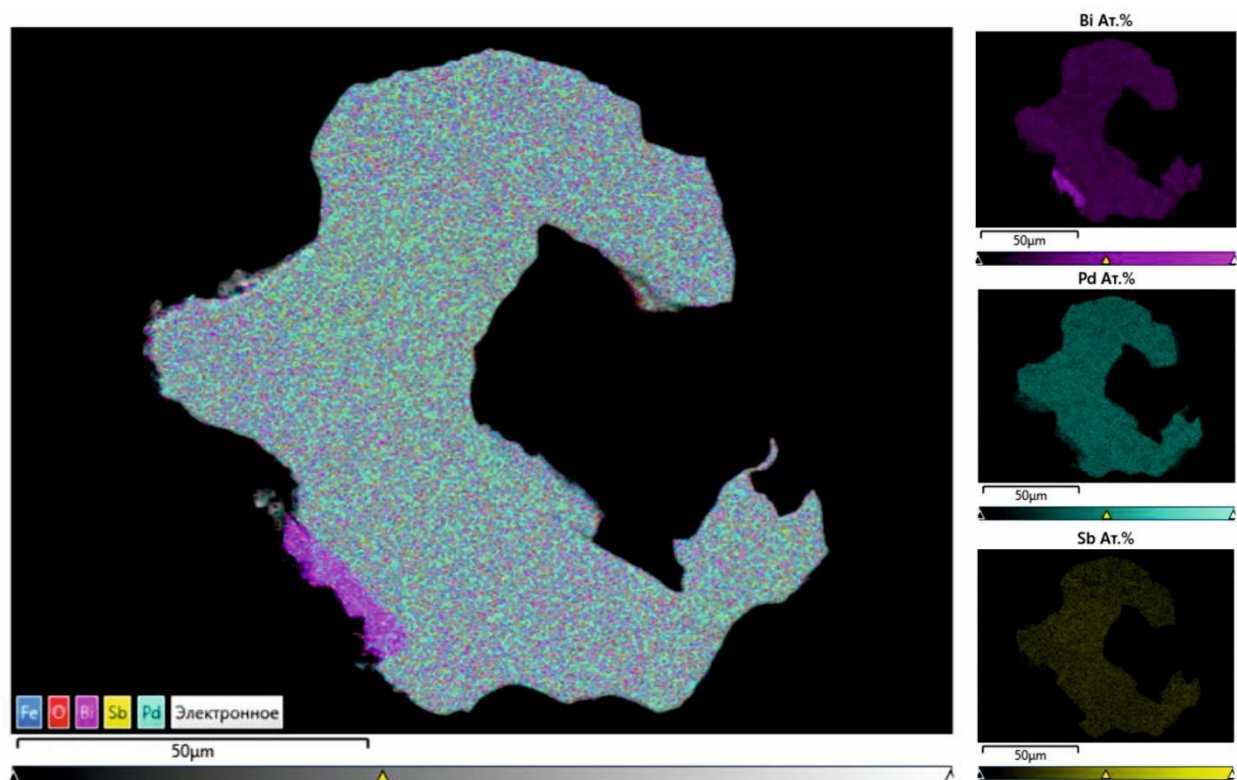


Рисунок 17. Карты распределения химических элементов по площади зерна.

Таблица 5. Координаты базисных атомов и эквивалентные параметры тепловых смещений в структуре исследованной минеральной разновидности

Атом	Позиция Уайкофф	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
Bi/Sb*	$4c$	0	0.1666(5)	$\frac{3}{4}$	0.0171(9)
Pd	$4b$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0224(6)

*Заселенность позиции: Bi 0.60(7), Sb 0.40(4)

Таблица 6. Анизотропные тепловые коэффициенты атомов в кристаллической структуре исследованной минеральной разновидности.

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi/Sb	0.0171(4)	0.0146(6)	0.0197(5)	0.000	0.000	0.000
Pd	0.0302(5)	0.0280(2)	0.0091(2)	0.0001(2)	0.000	0.000

Таблица 7. Межатомные расстояния исследованной минеральной разновидности.

	Атом	Расстояние, $\text{\AA}$
	Pd $\times$ 2	2.7830(8)
	Pd $\times$ 4	2.7837(4)
Pd	Bi $\times$ 2	2.7830(8)
	Bi $\times$ 4	2.7837(4)
	Pd $\times$ 2	2.8421(2)

Кристаллическая структура минерала представляет собой ромбически искаженную гексагональную двуслойную плотнейшую упаковку из атомов пниктогена (сурьмы и висмута), в которой атомы палладия занимают все октаэдрические пустоты. Таким образом, можно сказать, что это производная от структурного типа никелина NiAs с послойным упорядочением атомов упаковки.

Что интересно, структурный тип NiAs является уникальным и кристаллохимически «гибким». Многие переходные металлы, к которым относится и палладий, в разнообразных соединениях со стехиометрией типа AX (арсениды, антимониды, висмутиды, станниды, сульфиды, селениды, теллуриды) склонны кристаллизоваться именно в этом структурном типе, в котором октаэдры вокруг атомов металла имеют общие грани. Это обусловлено тем, что незаполненные электронные *d*-оболочки ионов переходных металлов оставляют возможности для валентных взаимодействий металл–металл, которые становятся более эффективными при сближении катионов друг с другом. Таким образом, излишек валентных электронов предписывает полиэдрам соединяться гранями для эффективного обеспечения этих взаимодействий. Усиление или ослабление взаимодействий металл–металл в колонке октаэдров может отражаться изменением индекса плотнейшей упаковки [Урусов, Пущаровский, 1984] за счет изменений углов связей X-A-X, что приводит к изменению расстояний металл-металл, площади общей грани октаэдров и искажению самого октаэдра [Еремин и др., 2020]. Все это позволяет соединениям, характеризующимся данным структурным типом, образовывать многочисленные структурно-гомологические ряды, что будет проиллюстрировано далее.

Полиэдрическая модель структуры представляет собой каркас колонок октаэдров Pd(Bi,Sb)₆ вытянутых вдоль направления *z* элементарной ячейки. Соседние октаэдры в колонке объединяются общими гранями (рис. 18), сочленение колонок между собой происходит через общие ребра октаэдров одного слоя (плоскость *xy*).

Данная кристаллическая структура очень близка к структуре пирротина NC- типа (N= 5.5) [Yamamoto, Nakazawa, 1982]. Однако, она отличается от различных модификаций пирротина тем, что Pd заселяет все октаэдрические пустоты, тогда как в кристаллических структурах пирротина для сохранения электронейтральности кристаллической постройки возникают вакансии в катионных позициях, занимаемых ионами железа различной валентности.

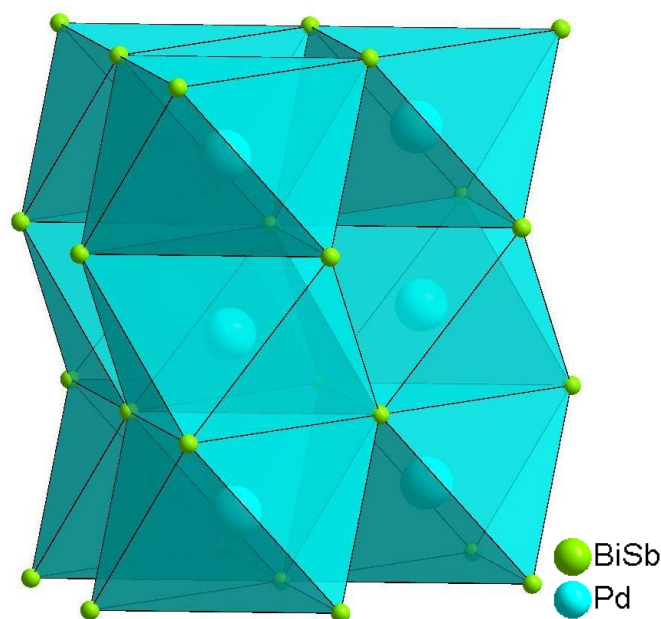


Рисунок 18. Полиэдрическая модель фрагмента кристаллической структуры $\text{Pd}(\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4})$.

3.2. Место изученной кристаллической структуры минерала $\text{Pd}(\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4})$ в гомологическом ряду соединений составов $\text{PdBi} - \text{PdSb}$

Сурьма и висмут находятся в группе Va Периодической таблицы химических элементов, а их атомные радиусы весьма близки, что связано с эффектом лантаноидного сжатия, поэтому можно было бы ожидать хорошую смесимость между минералами ряда соболевскит PdBi – садбериит PdSb . Однако исследованная структура не эквивалентна структуре ни одного из этих крайних членов, то есть в указанном изоморфном ряду имеет место изодиморфизм, что, возможно, связано с ограниченным изоморфизмом Bi-Sb.

Проведем кристаллохимическое сравнение трех кристаллических структур в ряду $\text{PdBi} - \text{Pd}(\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}) - \text{PdSb}$, чтобы определить влияние изоморфизма пниктогенов в данных фазах на устойчивость структурного типа. Рассмотрим подробнее крайние члены ряда.

По данным порошковой дифрактометрии, кристаллическая структура садбериита PdSb [Cabri, Laflamme, 1974], как и его синтетического аналога [Kim, Chao, 1991], относится к структурному типу никелина, где атомы палладия занимают позицию никеля, а атомы сурьмы – позиции мышьяка, и характеризуется гексагональной пространственной группой $P6_3/mmc$.

Как упоминалось выше (раздел 1.3), на данный момент существует разногласие в представлениях о кристаллических структурах соболевскита PdBi и синтетических фаз данного состава. Прямая расшифровка структуры соболевскита не проводилась, поэтому сравнение проведено с высокотемпературной ромбической β -модификацией [Журавлев, 1957], как наиболее близкой фазой к изученной в данной работе.

Как видно из таблицы 8, в ряду соединений β -PdBi – Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) – PdSb наблюдается закономерное изменение симметрии. По сравнению с гексагональной структурой садбериита PdSb (пр. гр. $P6_3/mmc$), симметрия исследованной структуры Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) понижается до ромбической и характеризуется пространственной группой $Cmcm$. При дальнейшем повышении содержания Bi и полном переходе к β -PdBi симметрия еще понижается до ромбической пространственной группы $Cmc2_1$ с изменением размеров элементарной ячейки, т.е. образованием сверхструктуры. Вероятной причиной понижения симметрии в висмут-содержащих соединениях является увеличение ионных радиусов атомов пниктогенов, формирующих структуру.

В структуре PdSb имеется две атомные позиции: позиция 2a (Уайкофф символ) атомов палладия с точечной симметрией $\bar{3}m$, и позиция 2c атомов сурьмы с точечной симметрией $\bar{6}m2$. Понижение симметрии происходит вследствие смещения атомов Pd и Bi/Sb из этих высоко-симметричных позиций. В результате в структуре Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) исчезают оси третьего и шестого порядка. Симметрия позиции Pd в исследованной структуре понижается до $2/m$, а симметрия позиции Bi/Sb понижается до $mm2$. В структуре высокотемпературной модификации фазы β -PdBi симметрия позиций атомов палладия и висмута еще больше понижается по сравнению со структурами фаз Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) и PdSb. В этом случае наблюдается также расщепление одной позиции атомов палладия и одной позиции атомов сурьмы на три позиции атомов Pd и Bi соответственно (табл. 9).

Таблица 8. Кристаллографические параметры членов гомологического ряда PdBi-PdSb.

	β -PdBi, [Журавлев, 1957]	Pd(Bi _{0.6} Sb _{0.4}) (настоящая работа)	PdSb, [Kim, Chao, 1991]
Сингония	Ромбическая	Ромбическая	Гексагональная
Пространственная группа	$Cmc2_1$	$Cmcm$	$P6_3/mmc$
Параметры элементарной ячейки, Å	$a = 7.203$ $b = 8.707$ $c = 10.662$	$a = 4.147$ $b = 7.178$ $c = 5.684$	$a = 4.075$ $c = 5.591$

Таблица 9. Точечная симметрия позиций атомов палладия и пниктогена в ряду кристаллических структур β -PdBi – Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) – PdSb.

Атом	β -PdBi, [Журавлев, 1957]	Pd(Bi _{0.6} Sb _{0.4}) (настоящая работа)	PdSb, [Kim, Chao, 1991]
Палладий	Pd1 m	Pd $2/m$	Pd $\bar{1}m$
	Pd2 m		
	Pd3 1		
Пниктид	Bi1 m	Bi/Sb $mm2$	Sb $\bar{6}m2$
	Bi2 m		
	Bi3 1		

В гексагональной кристаллической структуре чисто сурьмянистой фазы наблюдаются правильные октаэды PdSb_6 , в которых все шесть расстояний Pd-Sb эквивалентны между собой и равны 2.737 Å (рис 19a). Расстояния Pd-Pd в данной структуре имеют следующие значения: два коротких между слоями – 2.796 Å, и шесть длинных в одном слое, равнозначных между собой – 4.075 Å (рис 20a).

В изученной структуре расстояния Pd-Bi/Sb не эквивалентны – наблюдаются два более коротких расстояния, равных 2.783 Å, и четыре более длинных, равных 2.784 Å (рис 19б). Аналогичная ситуация наблюдается и в расстояниях Pd-Pd, которые характеризуют расстояния между центрами октаэдров одного слоя в соседних колонках (в плоскости xy). Здесь наблюдаются четыре расстояния 4.145 и два 4.147 Å (рис 20б). В колонке, однако, расстояния между атомами палладия соседних октаэдров меньше – оно равно 2.842 Å (половина параметра c элементарной ячейки).

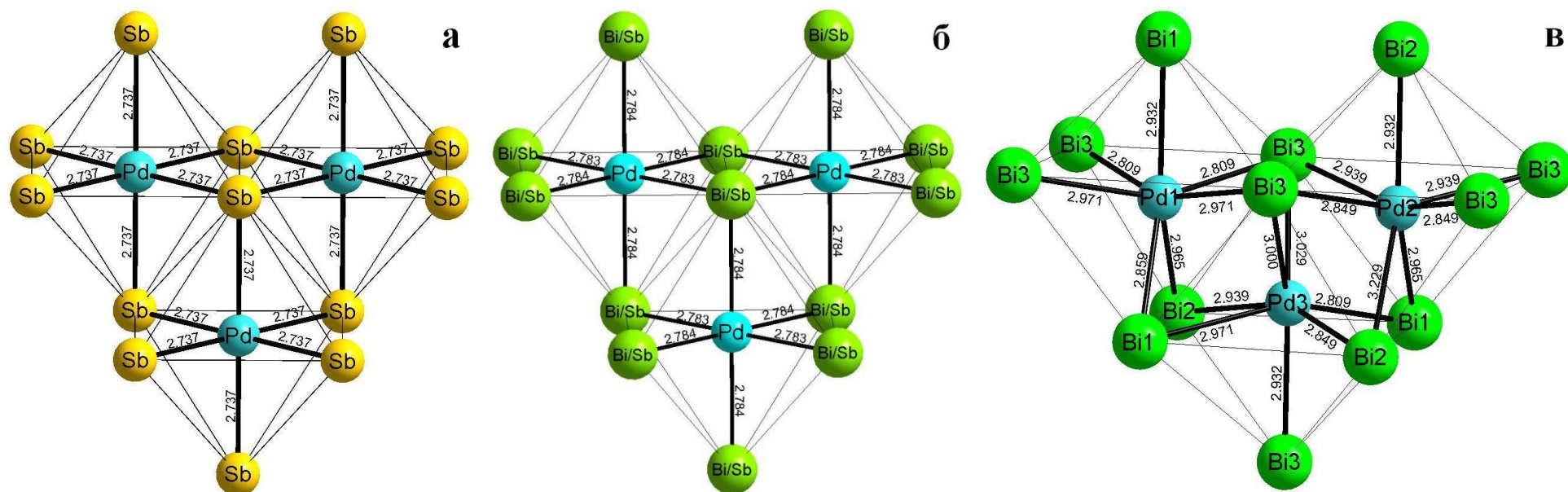


Рисунок 19. Иллюстрация увеличения расстояний между атомами палладия и халькогенида в структурах гомологического ряда соединений PdSb (а) – Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) (б) – β-PdBi (в).

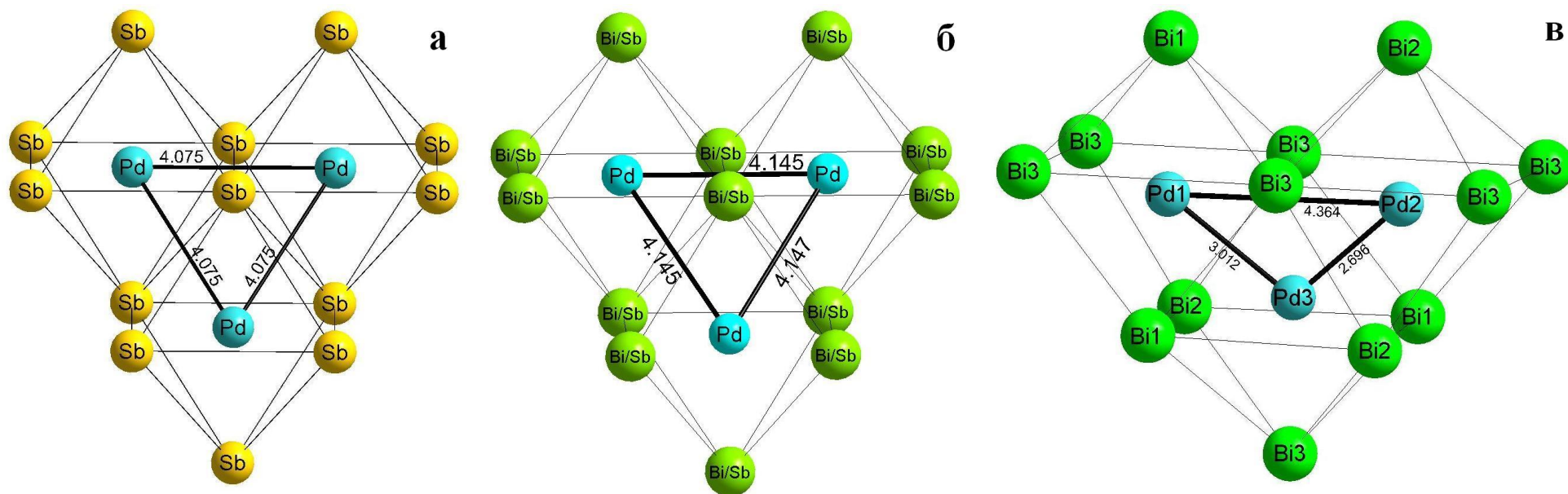


Рисунок 20. Иллюстрация изменения расстояний между атомами палладия в структурах гомологического ряда соединений PdSb (a) – Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) (б) – β-PdBi (в).

Отметим, что понижение симметрии от гексагональной до ромбической приводит к закономерному увеличению объема элементарной ячейки по сравнению с элементарной ячейкой садбериита PdSb, структуру которого можно рассматривать в качестве прототипа данного гомологического ряда. Матрица перехода элементарных ячеек следующая: $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$. Как видно, параметры $a_{\text{Sb}} = a$ и $c_{\text{Sb}} = c$ элементарных ячеек остаются неизменными, а параметр b для ромбической ячейки будет определяться вектором $\mathbf{b} = (\mathbf{a}_{\text{Sb}} + 2\mathbf{b}_{\text{Sb}})$, где параметры гексагональной ячейки обозначаются с нижним индексом Sb, а ромбической – без индексов (рис. 21а).

Дальнейшее понижение симметрии от ромбической пространственной группы $Cmcm$ до ромбической пространственной группы $Cmc2_1$ вызвано смещением атомов таким образом, что происходит исчезновение поворотной оси 2 в плоскости xy – зеркальной плоскости m , располагавшейся перпендикулярно направлению z элементарной ячейки – и центра симметрии.

Исчезновение этих элементов симметрии приводит к удвоению параметров a и c элементарной ячейки, а также к смене направлений x и y (рис. 52, табл. 24). Таким образом, параметры элементарных ячеек в этом случае преобразуются следующим образом: $a_{\text{Bi}} = b$, $b_{\text{Bi}} = 2a$, $c_{\text{Bi}} = 2c$; параметры элементарной ячейки в группе $Cmc2_1$ обозначены с индексом Bi.

Матрица перехода при этом понижении симметрии будет следующая: $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$.

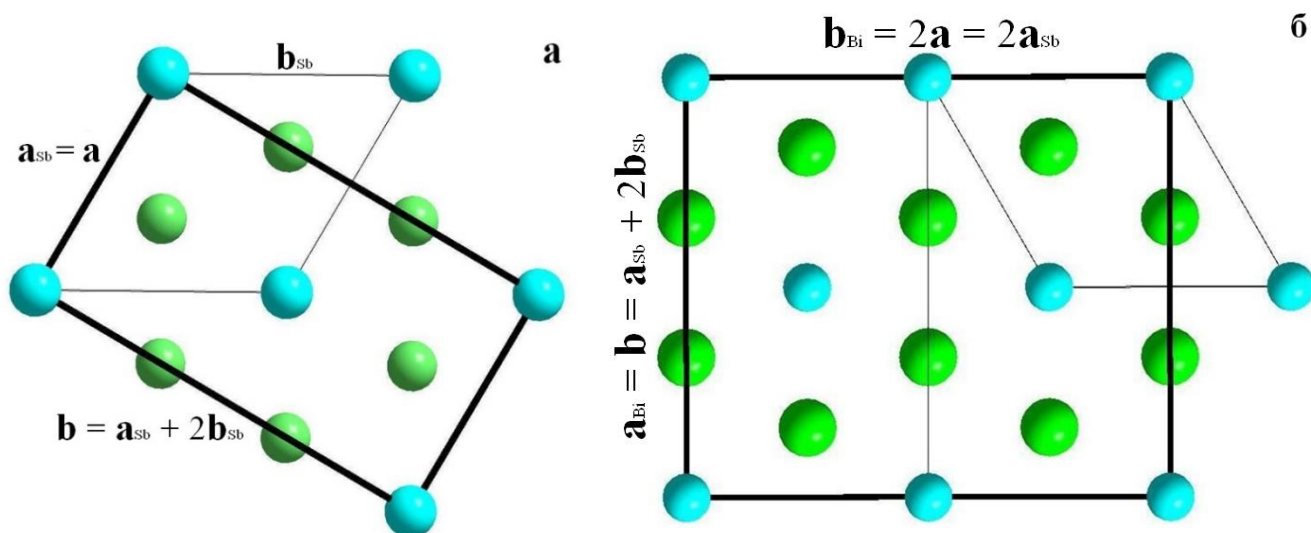


Рисунок 21. Взаимосвязь между элементарными ячейками PdSb, Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) (а) и β -PdBi (б) в проекции, перпендикулярной направлению z . Голубые круги – атомы Pd, зеленые – атомы пниктогена (Bi/Sb).

Описанные преобразования приводят к тому, что одна позиция Pd в изученной структуре Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) расщепляется на три в β -PdBi. Аналогично происходит понижение точечной симметрии и расщепление позиции атомов Bi при удалении из структуры атомов сурьмы (табл. 9).

Заметим, что при понижении симметрии меняется и полиэдрический мотив структур. В структуре PdBi у атомов палладия наблюдается уже семь ближайших соседей висмута, причем расстояния Pd-Bi увеличиваются и находятся в диапазоне от 2.809 до 3.229 Å (рис 19в). Расстояния Pd-Pd, в свою очередь, составляют более сложно организованный набор, так как три типа атомов разделяются на два слоя и ближайшие расстояния сильно изменяются: для атома Pd1 наблюдается четырех ближайших соседей – два атома Pd3 на расстоянии 3.012 Å и два атома Pd2 на расстояниях 3.299 и 3.904 Å; для атома Pd2, помимо описанных расстояний, существуют два более коротких – с атомом Pd3, равных 2.696 Å; для атома Pd3, который находится уже в другом слое, ближайшими расстояниями будут уже упомянутые 3.012 Å с Pd1 и 2.696 Å с Pd2. Кроме них в том же слое будут располагаться еще два атома Pd3 – на расстояниях 3.626 и 3.936 Å соответственно. Некоторые из перечисленных расстояний проиллюстрированы на рисунке 20в.

Стоит обратить внимание, что после первого понижения симметрии в гомологическом ряду соединений состава PdSb-PdBi общий характер кристаллической структуры меняется незначительно, тогда как второе из описанных понижение симметрии приводит к значительным изменениям в структуре (рис. 22). При данном перестроении меняется не только полиэдрический мотив структуры, но и нарушается двуслойная плотнейшая упаковка атомов пниктида. Если в структурах PdSb и Pd(Bi,Sb) атомные сетки атомов одного типа – палладия и пниктида – послойно чередуются между собой, то в структуре β -PdBi наблюдается чередование четырех атомных слоев: две неэквивалентные сетки палладия – первая образованная атомами Pd3, вторая образованная атомами Pd1 и Pd2 – чередуются с двумя атомными сетками висмута, первая из которых образована атомами Bi3, а вторая – атомами Bi1 и Bi2.

Данная перестройка, вероятнее всего, связана с разностью в электронном строении между атомами сурьмы и висмута. Висмут может проявлять в своих соединениях как ионно-ковалентную связь, так и металлическую. Как элемент с большим количеством электронов и большей вариативностью по их распределению на электронных орбиталях (по сравнению с сурьмой), он увеличивает координацию атомов палладия, что характерно для интерметаллидов. С этими же особенностями электронного строения атомов связаны и сверхпроводящие свойства соединений состава PdBi [Журавлев, Жданов, 1956].

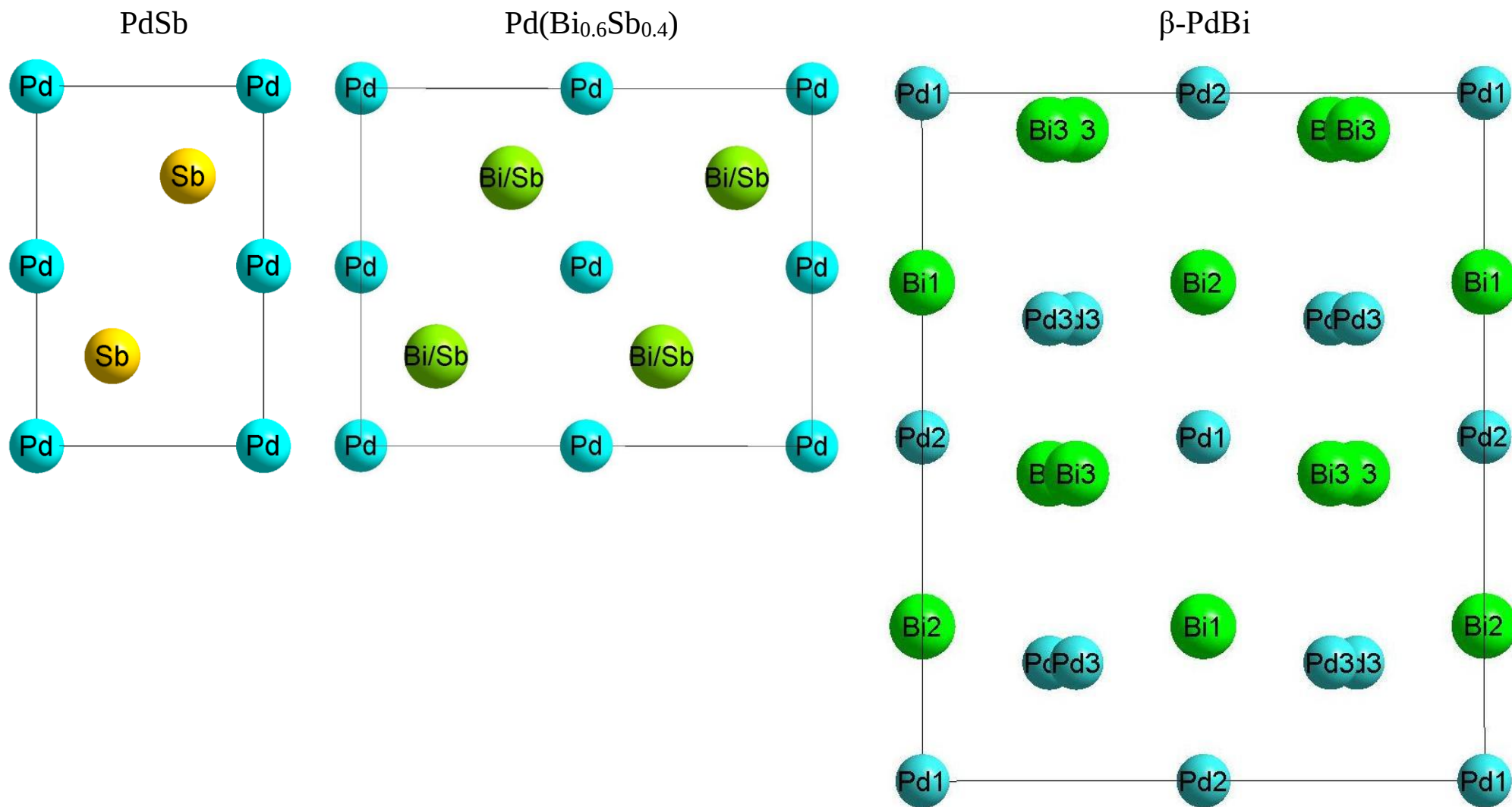


Рисунок 22. Регресс симметрии элементарной ячейки в соединениях гомологического ряда $\text{PdSb} - \text{Pd}(\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}) - \beta\text{-PdBi}$. Проекция вдоль направления z .

3.3. Основные выводы главы 3

Полученные данные расширяют представления о кристаллических структурах минералов в ряду твердых растворов PdBi – PdSb. Кристаллическая структура природного соединения Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) оказалась уникальной, не эквивалентной структурам крайних членов этого ряда. Детальный анализ кристаллохимических особенностей в гомологическом ряду β -PdBi – Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) – PdSb позволяет сделать следующие заключения.

Во-первых, в ряду соболевскит PdBi – садбериит PdSb существует несколько родственных структурных типов. Полученные результаты ставят под сомнение вывод [Евстигнеева, 1975] о том, что соболевскит PdBi характеризуется структурным типом никелина и гексагональной пространственной группой $P6_3/mmc$.

Во-вторых, поскольку существует неоднозначность в представлениях о кристаллических структурах минералов с составами крайнего члена PdBi – соболевскита и полярита, то с точки зрения структурной минералогии изученный образец можно было бы характеризовать не как соболевскит, а как полярит. Однако, изученный минерал состава Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) не характеризуется гексагональной пространственной группой $P6_3/mmc$, как принято сегодня для соболевскита, и не соответствует поляриту по составу (большое количество сурьмы, отсутствие свинца) и кристаллохимическим данным (ромбическая пространственная группа $Cmc2_1$). Природное соединение Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) является самостоятельным минеральным видом, обладающим как уникальным составом, так и уникальной структурой.

Однозначно показано, что между соболевскитом и садбериитом отсутствует непрерывный изоморфный ряд, поэтому правило 50 % используемое в минералогической номенклатуре [Nickel, 1992], не применимо для этих двух фаз.

Из проведенных исследований сформулировано **первое защищаемое положение:** Гомологический ряд кристаллических структур β -PdBi – PdSb обладает промежуточным членом Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}), расшифрованным в настоящей работе и характеризующимся ромбической пространственной группой $Cmc2_1$.

Глава 4. Особенности полиморфных превращений синтетического аналога инсизваита $PtBi_2$

Так как соединения состава $PtBi_2$ в системе Pt-Bi имеют определенные пределы устойчивости, была выдвинута гипотеза, что наличие минерала инсизваита в геологических системах может свидетельствовать об определенных температурных диапазонах обстановок минералообразования.

Для изучения вопроса влияния различных факторов (в том числе окислительно-восстановительных условий и влияния примесей) на обратимость полиморфных переходов был поставлен ряд задач по синтезу соединений и их исследованию различными методами.

Всего проведено изучение особенностей полиморфных превращений синтетического аналога минерала инсизваита в четырех сериях экспериментов:

1. Исследование при охлаждении.
2. Исследование в инертной атмосфере при нагревании.
3. Исследование в окислительной атмосфере кислорода воздуха при нагревании.
4. Исследование влияние примеси теллура при нагревании.

В данной главе представлены результаты изучения методом рентгеноструктурного анализа низкотемпературной α - $PtBi_2$ модификации, полученной в ходе исследования синтетического аналога минерала инсизваита β - $PtBi_2$ при охлаждении (100 K), а также результаты кристаллохимического анализа структур различных модификаций $PtBi_2$ и выявления механизмов полиморфных переходов между ними.

4.1. Исследование полиморфов $PtBi_2$

Перед выполнением термических исследований полиморфных превращений $PtBi_2$ было проведено предварительное исследование фаз, полученных в результате синтеза, с помощью методов рентгенофазового анализа и электронно-зондового микроанализа.

Рентгенофазовый анализ синтетической фазы, полученной при температуре 550 °С, показал отсутствие совпадений с эталонными образцами (рис. 23). Полученная *высокотемпературная* модификация γ - $PtBi_2$ не идентифицируется базой данных и отлична от присвоенной ей эталонной карточки PDF № 09-0263. Основное отличие заключается в характеристике главных пиков с наибольшей интенсивностью. Это различие объясняется следующим обстоятельством. Как упоминалось в ранее в разделе 1.3., кристаллическая структура γ - $PtBi_2$ является слоистой, с укладкой слоев вдоль направления оси с элементарной ячейки. При исследовании полученной в результате синтеза фазы

рентгенофазовым методом возникает сложность в пробоподготовке из-за тонкослоистой текстуры образца – происходит его ориентировка вдоль направления укладки слоев. Вследствие этого наибольшей интенсивностью на дифрактограмме обладают рефлексы с индексами 00l, характеризующие направление z элементарной ячейки. Однако, полученная рентгенограмма очень похожа на теоретическую дифрактограмму γ -PtBi₂, рассчитанную по данным [Kaiser, 2014] (табл. 17).

Дифрактограммы образцов, синтезированных в результате отжига при температурах 250 °С и 350 °С (рис. 24 и 25), соответствуют эталонным дифрактограммам среднетемпературной кубической модификации β -PtBi₂ (карточка PDF № 26-0221) и минерала инсизвайта [Cabri, Harris, 1972] (табл. 10). Низкотемпературную ромбическую модификацию α -PtBi₂, несмотря на длительное время отжига, получить не удалось.

Электронно-зондовый микроанализ показал однородность полученных образцов. Химический состав определен по 16 точкам на трех зернах β -PtBi₂ модификации (табл. 11). Рассчитанная эмпирическая формула на 3 атома на формульную единицу имеет вид: Pt_{1.03}Bi_{1.97}.

Проведенные эксперименты позволили установить монофазность полученных синтетических фаз и подтвердить их пригодность для проведения дальнейших термических экспериментов по исследованию полиморфных превращений PtBi₂.

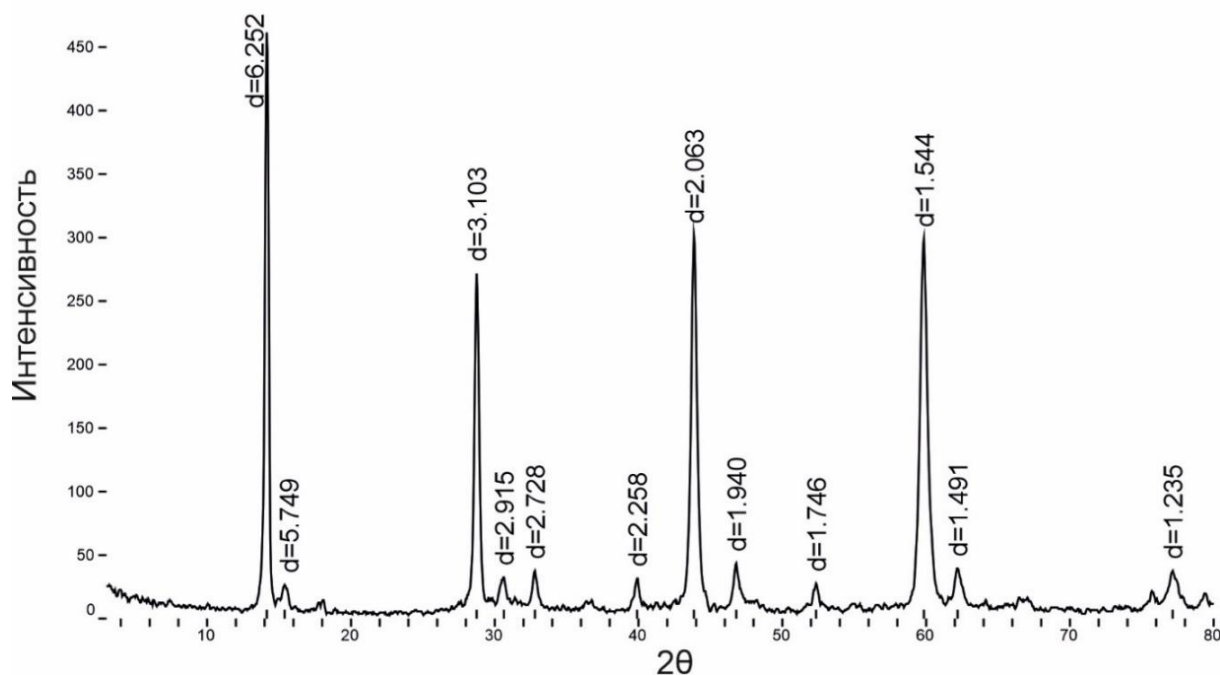


Рисунок 23. Дифрактограмма образца γ -PtBi₂, синтезированного при 550 °С.

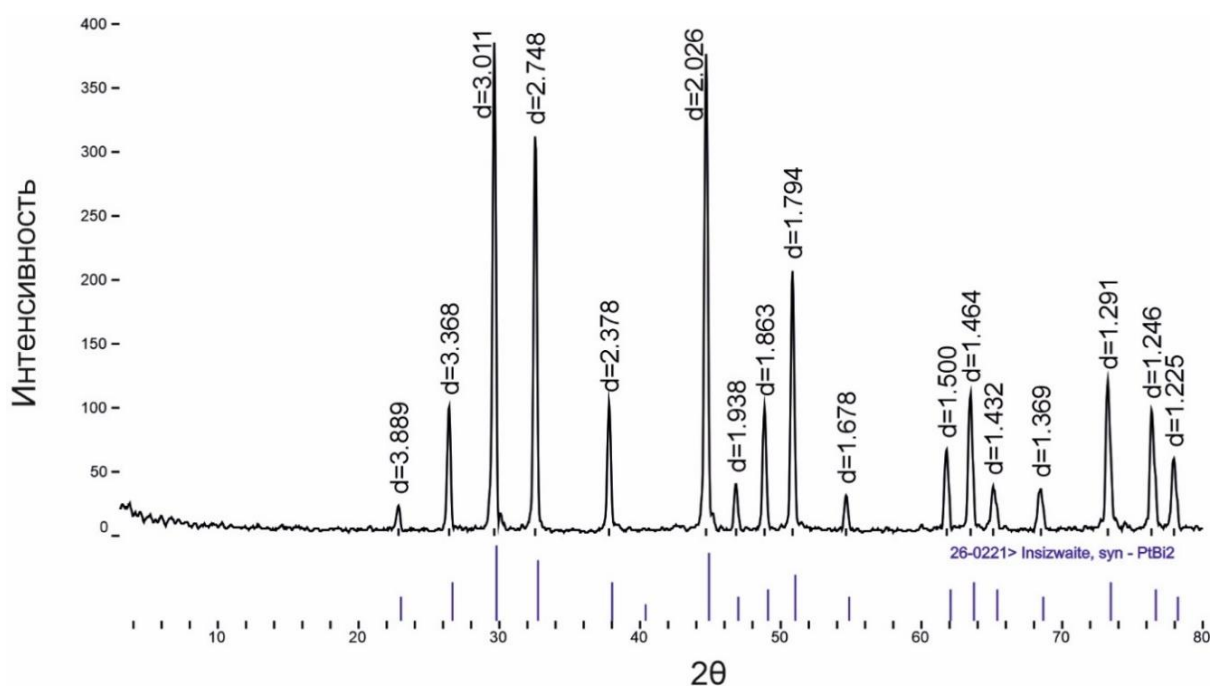


Рисунок 24. Дифрактограмма образца β -PtBi₂, синтезированного при 250 °С.

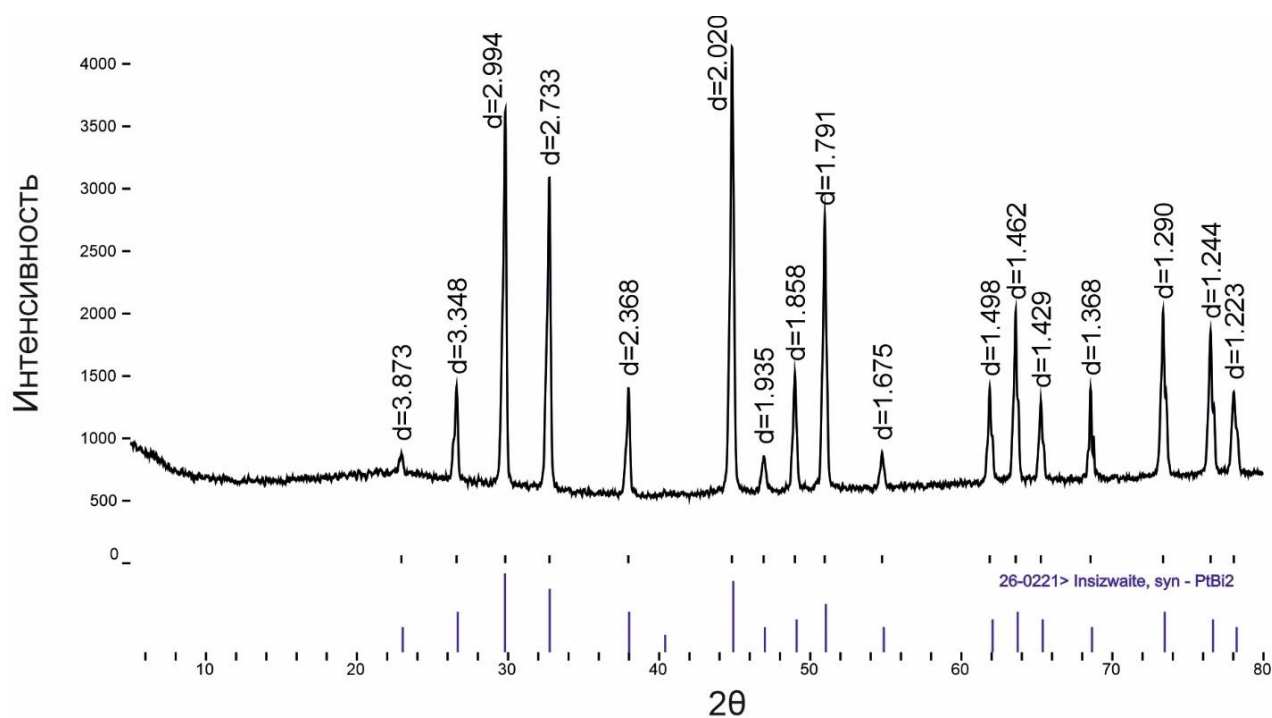


Рисунок 25. Дифрактограмма образца β -PtBi₂, синтезированного при 350 °С.

Таблица 10. Дифракционные данные для β -модификации PtBi_2 .

Образец $\beta\text{-PtBi}_2$, синтезированный при 250 °C		Образец $\beta\text{-PtBi}_2$, синтезированный при 350 °C		Инсизвайт [Cabri, Harris, 1972]		Синтетическая фаза $\beta\text{-PtBi}_2$, (PDF №26-0221)		
d_{exp} (Å)	I_{exp} (%)	d_{exp} (Å)	I_{exp} (%)	d (Å)	I	d (Å)	I (%)	hkl
3.889	5	3.873	5	3.79	0.5	3.860	30	1 1 1
3.368	25	3.348	21	3.31	2	3.340	50	2 0 0
3.011	98	2.994	82	2.96	8	2.996	100	2 1 0
2.748	78	2.733	70	2.70	8	2.732	80	2 1 1
2.378	28	2.368	24	2.34	5	2.365	50	2 2 0
2.026	100	2.021	100	1.998	10	2.017	90	3 1 1
1.938	9	1.935	11	1.915	2	1.932	30	2 2 2
1.863	25	1.858	28	1.836	4	1.854	40	2 3 0
1.794	55	1.791	64	1.774	7	1.788	60	3 2 1
1.678	8	1.675	10	1.655	1	1.672	30	4 0 0
1.500	15	1.498	22	1.484	4	1.494	40	4 2 0
1.464	33	1.462	39	1.443	5	1.459	50	4 2 1
1.432	12	1.429	20	1.414	3	1.426	40	3 3 2
1.369	12	1.368	19	1.354	3	1.366	30	4 2 2
1.291	40	1.290	44	1.277	6	1.288	50	5 1 1
1.246	31	1.244	37	1.231	4	1.242	40	2 5 0
1.225	18	1.224	24	1.210	3	1.221	30	5 2 1

Таблица 11. Данные электронно-зондового микроанализа образца β -PtBi₂, синтезированного при 350 °С.

№ зерна	Точка	Содержание (вес. %)		
		Pt	Bi	Сумма
Зерно 1	1-1	32.9	67.74	100.64
	1-2	32.7	67.53	100.22
	1-3	33.44	67.65	101.09
	1-4	32.9	67.61	100.51
	1-5	32.71	67.85	100.55
	1-6	32.77	67.5	100.27
Зерно 2	2-1	32.56	67.67	100.23
	2-2	32.87	67.4	100.27
	2-3	32.76	67.53	100.29
	2-4	32.99	67.39	100.38
	2-5	33.07	67.8	100.87
Зерно 3	3-1	32.5	67.73	100.23
	3-2	32.93	67.66	100.59
	3-3	32.87	67.37	100.23
	3-4	32.74	67.59	100.33
	3-5	32.42	67.45	99.87
Среднее содержание (минимум-максимум)		32.82 (32.42-33.44)	67.59 (67.37-67.85)	100.41
Эмпирическая формула		Pt _{1.03} Bi _{1.97}		

4.2. Низкотемпературная α -PtBi₂ модификация

Полученные в результате решения кристаллической структуры координаты атомов, анизотропные параметры смещений и межатомные расстояния приведены в таблицах 12, 13 и 14 соответственно.

В пространственной группе $Pca2_1$, в рамках которой решена кристаллическая структура, нет элементов симметрии, которые могли бы фиксировать атомы в частном положении. Поэтому все атомы находятся в общем положении кристаллографически независимой позиции Уайкоффа 4a. Для платины таких позиций выделено две, а для висмута – четыре.

Таблица 12. Координаты базисных атомов и эквивалентные параметры тепловых смещений в структуре α -PtBi₂.

Атом	Позиция Уайкофф	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
Pt1	4a	0.499(1)	0.3759(7)	0.320(2)	0.016(2)
Pt2	4a	-0.002(1)	0.1232(6)	0.318(2)	0.015(2)
Bi1	4a	0.869(1)	0.3096(5)	0.444(2)	0.016(2)
Bi2	4a	0.3718(9)	0.1887(5)	0.441(2)	0.013(2)
Bi3	4a	0.372(1)	0.4404(6)	0.683(1)	0.013(2)
Bi4	4a	-0.129(1)	0.0611(6)	0.864(1)	0.016(2)

Таблица 13. Анизотропные тепловые коэффициенты атомов в структуре α -PtBi₂.

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pt1	0.012(3)	0.014(3)	0.022(5)	0.001(2)	0.001(3)	0.000(3)
Pt2	0.010(3)	0.012(3)	0.023(5)	-0.001(2)	0.002(3)	-0.001(3)
Bi1	0.015(3)	0.012(3)	0.020(6)	0.004(2)	0.005(4)	-0.001(4)
Bi2	0.010(3)	0.015(4)	0.016(5)	0.001(2)	-0.001(4)	0.006(4)
Bi3	0.015(3)	0.015(3)	0.028(5)	0.001(3)	0.005(3)	0.003(4)
Bi4	0.006(2)	0.012(3)	0.031(5)	-0.001(2)	0.000(3)	-0.004(4)

Таблица 14. Межатомные расстояния в структуре α -PtBi₂.

	Атом	Расстояние, Å
Pt1	Bi3	2.71(2)
	Bi1	2.76(1)
	Bi3	2.76(1)
	Bi2	2.77(1)
	Bi3	2.78(1)
	Bi1	2.81(2)
Pt2	Bi4	2.72(2)
	Bi4	2.75(1)
	Bi4	2.77(1)
	Bi1	2.77(1)
	Bi2	2.78(1)
	Bi2	2.81(2)
Bi1	Pt1	2.76(1)
	Pt2	2.77(1)
	Pt1	2.81(2)
Bi2	Pt1	2.77(1)
	Pt2	2.78(1)
	Pt2	2.81(2)
Bi3	Pt1	2.71(2)
	Pt1	2.76(1)
	Pt1	2.78(1)
Bi4	Pt2	2.72(2)
	Pt2	2.75(1)
	Pt2	2.77(1)

Кристаллическая структура низкотемпературной α -PtBi₂ модификации (рис. 26) очень близка к среднетемпературному β -PtBi₂ полиморфу (рис. 11). В ней также наблюдаются гантели атомов висмута Bi₂, центры масс которых располагаются между атомами Pt, однако, вследствие понижения симметрии, они разориентированы и не фиксированы в кристаллической постройке.

Полиэдрическая модель кристаллической структуры низкотемпературной α -PtBi₂ модификации (рис. 27) представляет собой трехмерный каркас из октаэдров PtBi₆, объединенные через общие вершины.

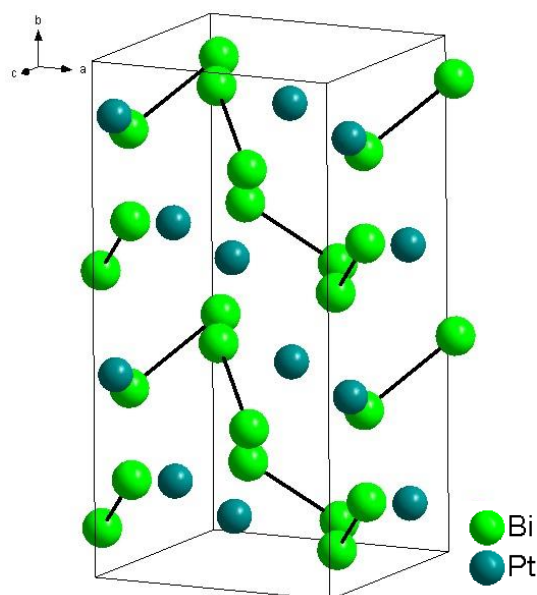


Рисунок 26. Гантели Bi_2 в структуре фазы $\alpha\text{-PtBi}_2$.

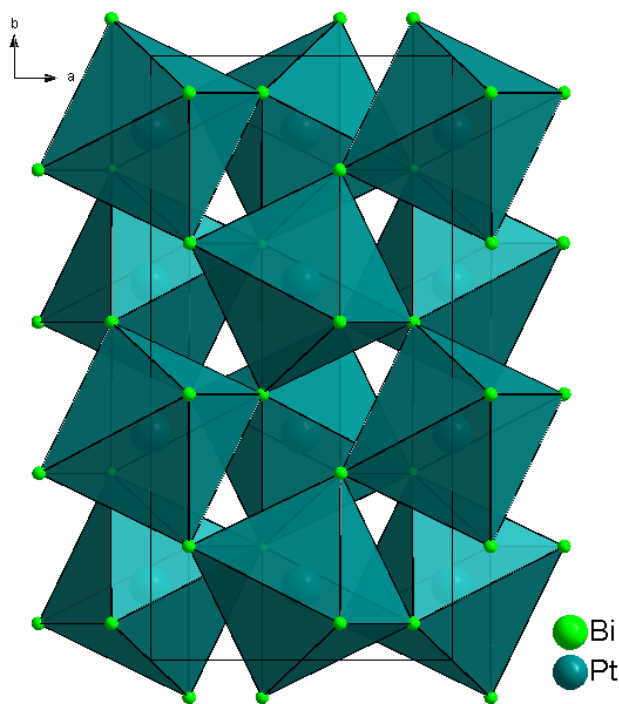


Рисунок 27. Кристаллическая структура низкотемпературной $\alpha\text{-PtBi}_2$ модификации.

Стоит отметить, что полученная кристаллическая структура хоть и близка к описанной в работе [Bhatt, Schubert, 1980₂], но все же имеет ряд различий. Эти различия связаны с выбором менее симметричной пространственной группы $Pca2_1$ вместо $Pbca$. С другой стороны, эти две пространственные группы связаны отношениями подгруппа-надгруппа. Вероятно, описанная в настоящей работе структура является менее упорядоченной (отсутствует центр инверсии) разновидностью кристаллической структуры, описанной Батом и Шубертом в 1980 году. Понижение симметрии может быть обосновано более низкими температурами эксперимента и термическим сжатием исследованной фазы.

4.3. Кристаллохимические особенности полиморфных переходов фаз состава $PtBi_2$

В этом разделе подробнее рассмотрим последовательный механизм трансформации кристаллической структуры от низкотемпературной ромбической α - $PtBi_2$ модификации через среднетемпературную кубическую β - $PtBi_2$ фазу к высокотемпературной тригональной γ - $PtBi_2$ разновидности. Однако, основным объектом экспериментального изучения является разновидность β - $PtBi_2$, поэтому относительно неё и будем рассматривать полиморфные превращения.

Полиморфное превращение $\beta \rightarrow \alpha$ модификаций $PtBi_2$

Кристаллические структуры α - и β -полиморфов $PtBi_2$ весьма близки, что отчетливо можно проследить при сопоставлении их графического изображения (рис. 11 и 26), в том числе полиэдрической модели (рис. 12 и 27), и структурных параметров (табл. 1).

Рассмотрим подробнее механизм понижения симметрии из кубической пространственной группы $Pa\bar{3}$ к ромбической $Pca2_1$. При данной трансформации атомы платины и висмута смещаются из высокосимметричных частных позиций в общее положение таким образом, что происходит исчезновение оси 3 порядка и центра инверсии. Однако, эти сдвиги атомов незначительно меняют полиэдрический мотив структуры – каркас из октаэдров $PtBi_6$, связанных через общие вершины, оказывается достаточно жесткой кристаллической постройкой. Разрыв химической связи Pt-Bi при данном превращении отсутствует.

При понижении симметрии (вследствие исчезновения оси 3 порядка исчезает эквивалентность трех направлений) происходит удвоение одного из параметров элементарной ячейки (в нашей установке это вектор $\mathbf{b}_r = 2\mathbf{b}_c$), при этом два других параметра – $\mathbf{a}_r = \mathbf{a}_c$ и $\mathbf{c}_r = \mathbf{c}_c$ – остаются практически неизменными (рис. 28). Здесь векторы с индексом $\mathbf{r}$ обозначают параметры ромбической ячейки, а векторы с индексом $\mathbf{c}$ – кубической. Матрица такого понижения симметрии будет иметь вид:
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

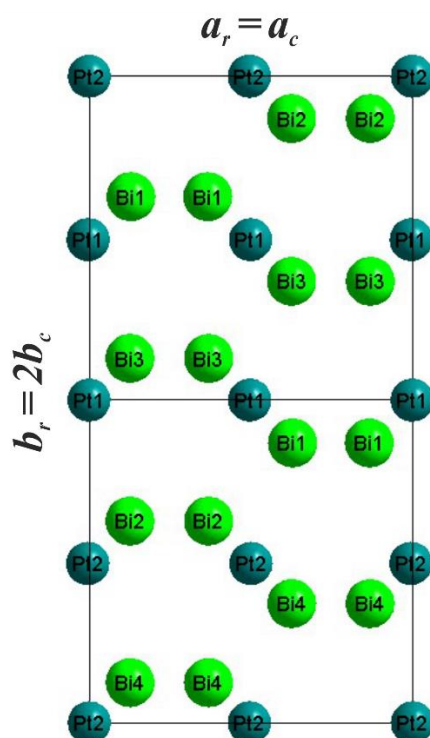


Рисунок 28. Взаимосвязь между элементарными ячейками α - и β -PtBi₂ полиморфами.

Стоит отметить, что при данном переходе октаэдры PtBi₆ претерпевают некоторые деформации. Если в кубической β -PtBi₂ модификации наблюдается идеальный октаэдр, с шестью эквивалентными расстояниями Pt-Bi, равными 2.771 Å, то в ромбической α -PtBi₂ модификации наблюдаются близкие, но измененные расстояния. Это как более короткие, такие как Pt1-Bi3 – 2.716 Å, Pt1-Bi1 – 2.756 Å, Pt2-Bi4 – 2.722 Å, так и более длинные расстояния, например Pt1-Bi1 – 2.712 Å, или Pt2-Bi2 – 2.809 Å (рис. 29).

Атомы платины в β -PtBi₂ полиморфе располагаются по закону трехслойной кубической плотнейшей упаковки (КПУ). Следовательно, в структуре для каждого атома Pt наблюдается 12 ближайших соседей, расстояние Pt-Pt между которыми равно 4.739 Å. Ромбическое искажение в структуре α -PtBi₂ приводит к послойному разупорядочению КПУ (вдоль направления b) атомами Pt1 и Pt2. В результате для атома Pt1 наблюдается восемь ближайших соседей атомов Pt1 (два расстояния 4.714 Å, два – 4.715 Å, два – 4.716 Å и два – 4.741 Å) и четыре атома Pt2 на расстояниях 4.749 Å, 4.752 Å, 4.761 Å и 4.768 Å (рис. 30а). Для атома Pt2 также наблюдается восемь соседей атомов Pt2 (два на расстоянии 4.697 Å, два – 4.699 Å, два – 4.705 Å и два – 4.751 Å) и четыре соседа атомов Pt1 на расстояниях 4.749 Å, 4.752 Å, 4.761 Å и 4.768 Å (рис. 30б).

Подводя итог, полиморфное превращение $\beta \rightarrow \alpha$ модификаций PtBi₂ при охлаждении происходит следующим образом: при понижении температуры атомы платины и висмута смещаются таким образом, что исчезают ось третьего порядка и центр инверсии, вследствие чего атомы переходят в общее положение и не фиксируются элементами симметрии в

кристаллической структуре. Это приводит к удвоению одного из параметров элементарной ячейки. Кроме того, КПУ атомов палладия претерпевает ромбическое искажение, из-за чего расстояния Pt-Pt становятся неэквиваленты между собой. При этом, октаэдры PtBi_6 также подвергаются некоторым искажениям, однако разрыва химических связей не происходит и общий полиэдрический мотив кристаллической структуры сохраняется.

Подобное преобразование модификаций кристаллических структур PtBi_2 будет классифицироваться как полиморфное превращение II рода, так как, во-первых, пространственные группы $Pa\bar{3}$ и $Pca2_1$ имеют характерную связь надгруппа-подгруппа, во-вторых, данный переход осуществляется без разрыва химических связей и без значительных изменений полиэдрического каркаса кристаллической структуры по деформационному механизму.

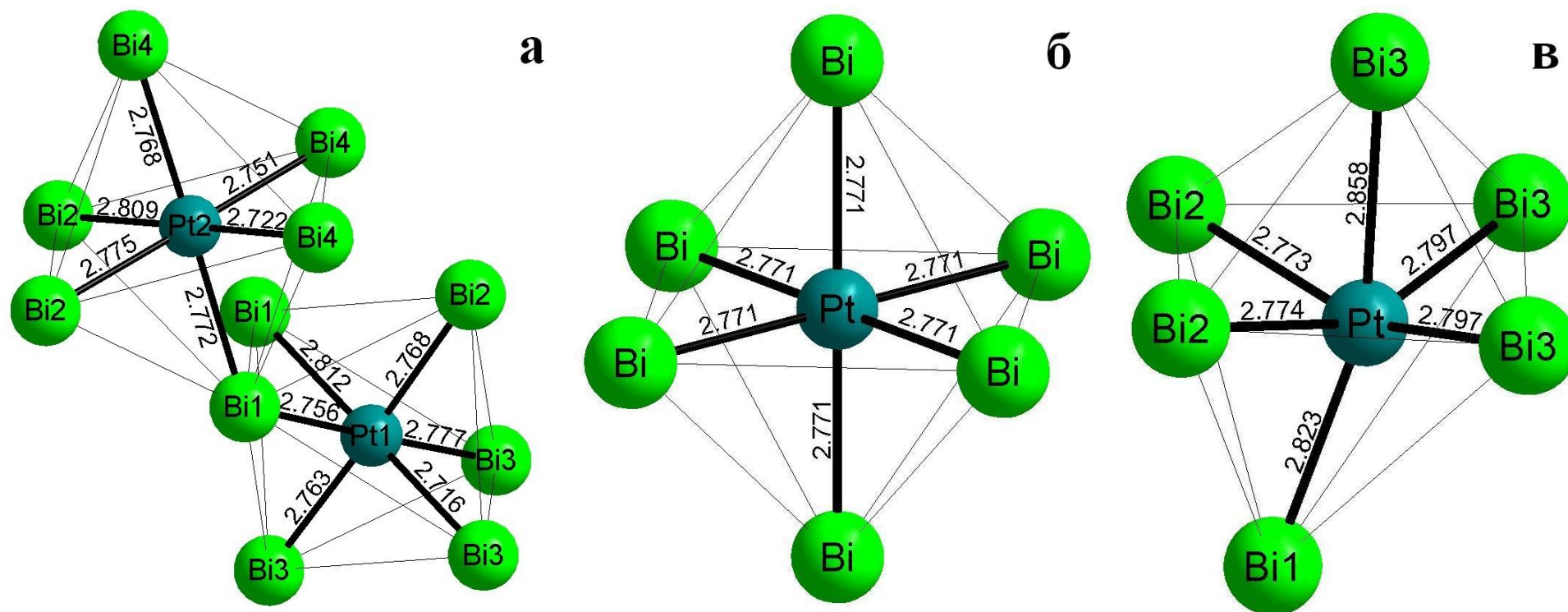


Рисунок 29. Октаэдр PtBi_6 в ромбической (а), кубической (б) и тригональной (в) модификациях фаз состава PtBi_2 .

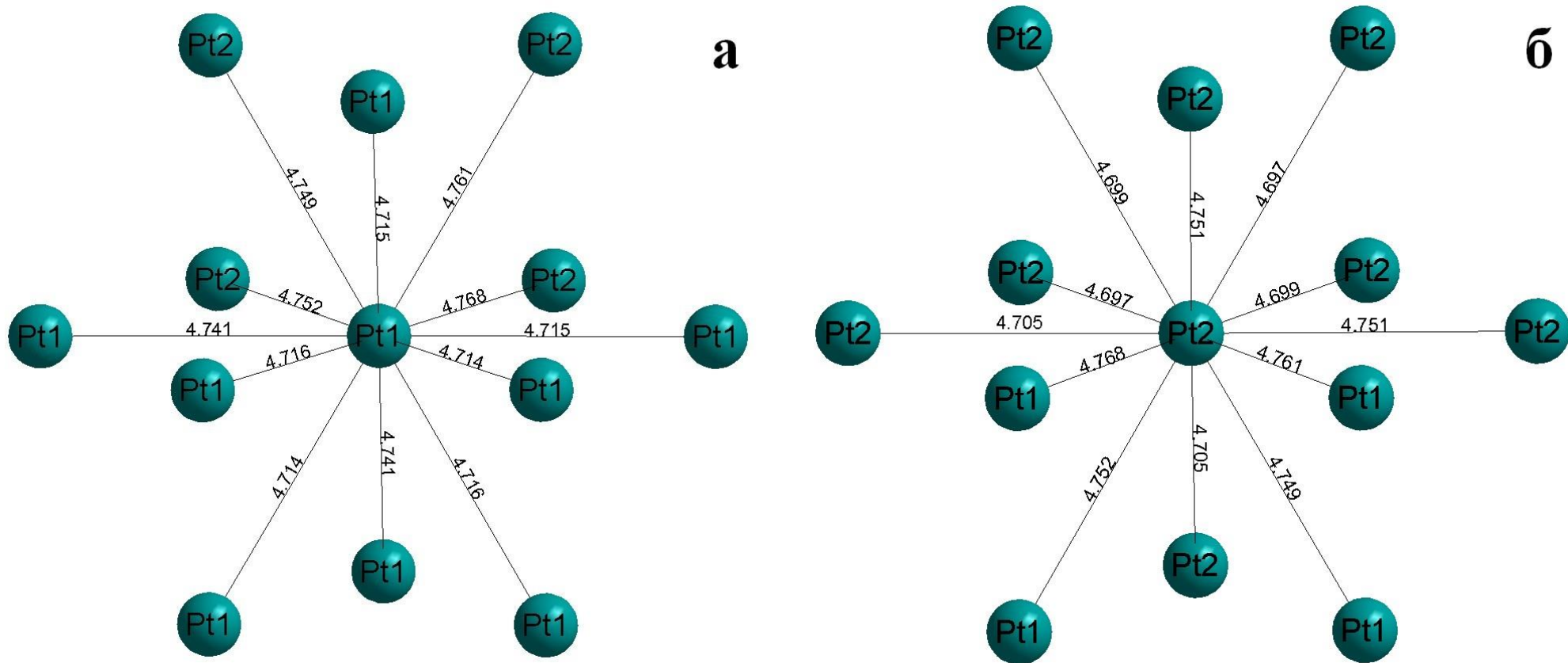


Рисунок 30. Вторая координационная сфера в искаженной КПУ для атомов Pt1 (а) и Pt2 (б) в кристаллической структуре α -PtBi₂

Полиморфное превращение $\beta \rightarrow \gamma$ модификаций $PtBi_2$

Кристаллохимическое описание данных полиморфов было приведено ранее в разделе 1.3. Здесь более подробно сравним кристаллические структуры между собой и предложим возможный механизм кристаллохимического перехода между β - и γ -модификациями.

Стоит обратить внимание, что при высокотемпературной трансформации часть атомов висмута смещается таким образом, что из одной кристаллографически независимой позиции Bi с точечной симметрией оси третьего порядка (позиция Уайкоффа 8с) получается три кристаллографически независимых позиции: Bi1 с точечной симметрией 3m (позиция Уайкоффа 1a), Bi2 сохраняет симметрию оси 3 (позиция Уайкоффа 2b), а Bi3 смещается на плоскость m (позиция Уайкоффа 3с). Атомы платины, в свою очередь, смещаются из позиции с точечной симметрией $\bar{3}$ (позиция Уайкоффа 4a) на зеркальную плоскость m (позиция Уайкоффа 3с).

Начнем сравнение с элементарного «кирпичика» обеих кристаллических структур – октаэдра $PtBi_6$. В кубической модификации атомы Pt находятся в геометрическом центре правильного октаэдра (рис. 29б), все шесть расстояний Pt-Bi эквивалентны между собой и равны 2.771 Å. В тригональной же структуре атомы висмута разделяются на три кристаллографически независимые позиции с различной симметрией (рис. 29в). Атом платины в данной структуре смещается из геометрического центра октаэдра ближе к одной из его граней, а именно Bi2-Bi1-Bi2. В отличие от β -модификации наблюдается увеличение всех расстояний Pt-Bi, однако оно происходит неэквивалентно во всех направлениях – наблюдаются две связи Pt-Bi2 равные 2.774 Å, две связи Pt-Bi3 равные 2.797 Å, связь Pt-Bi1 равная 2.823 Å и связь Pt-Bi3 равная 2.858 Å.

Таким образом, при переходе структуры в более высокотемпературную модификацию наблюдается понижение локальной симметрии октаэдра, его увеличение и искажение.

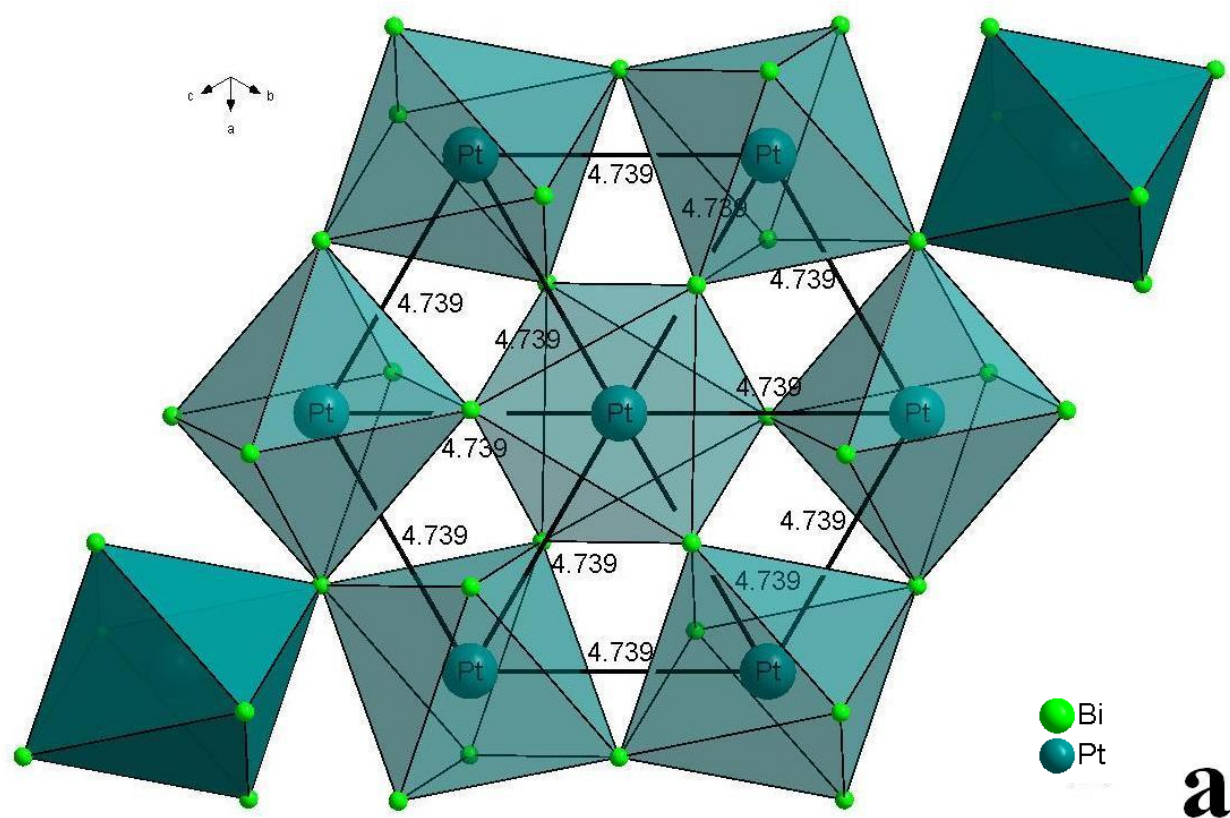
Следующий фрагмент, который будет сравниваться в двух структурах – это слои, перпендикулярные оси третьего порядка. В кубической структуре октаэдры внутри слоя связаны между собой через общие вершинки (рис. 31а). Расстояния Pt-Pt в структуре равнозначны и эквивалентны во всех направлениях. Численно они равны 4.739 Å.

В тригональной модификации внутри слоя связь октаэдров между собой осуществляется уже через общие ребра (рис. 31б). Расстояния Pt-Pt начинают различаться между собой – наблюдается два более коротких расстояния 2.982 Å (которые лишь незначительно превышают расстояния Pt-Bi), характеризующие связь октаэдров в «тройки», и 4 более длинных 4.260 Å, характеризующих сочленение «троек» в структуре

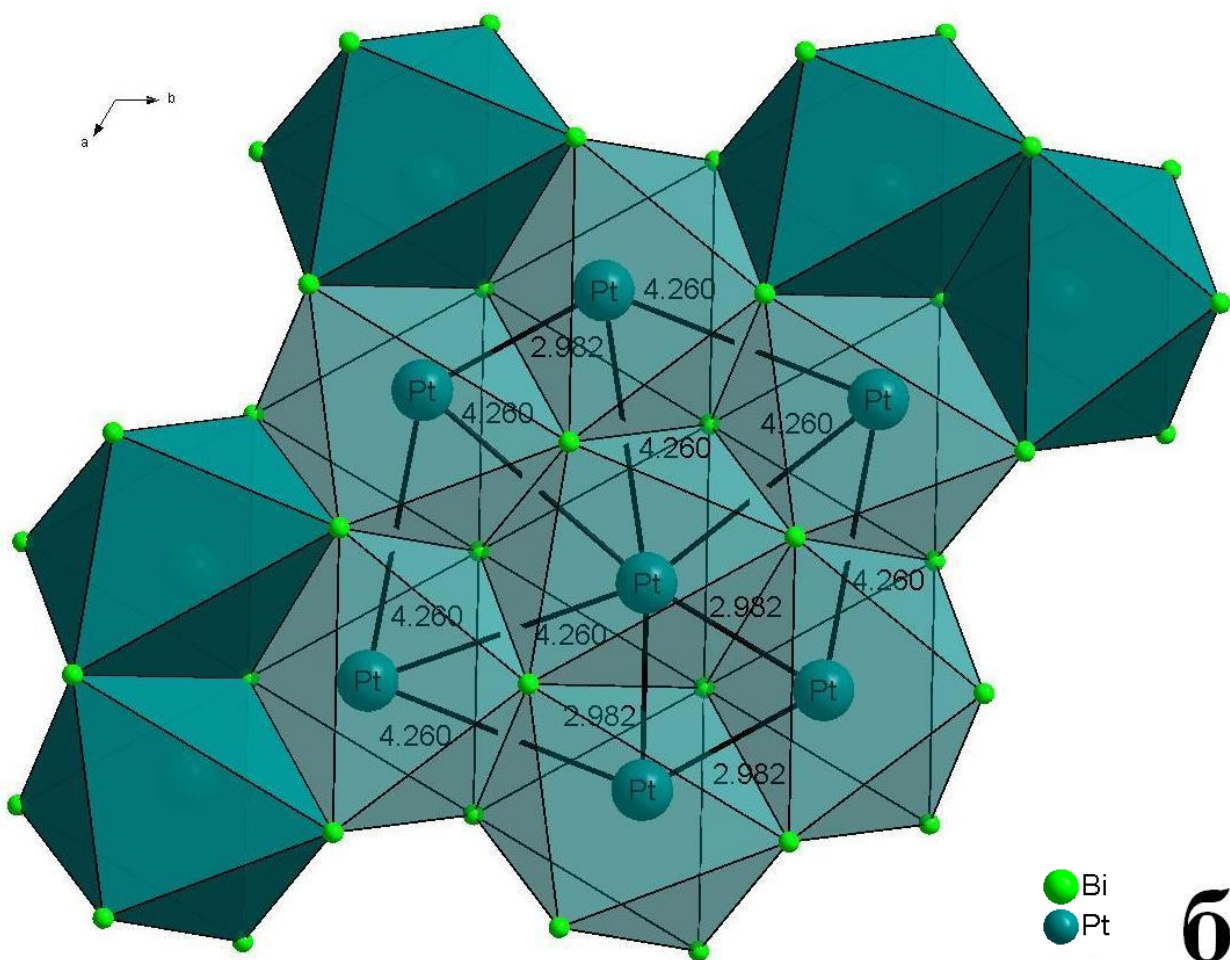
между собой с образованием слоя. Разница в этих расстояниях весьма значительна и составляет $\frac{4.260}{2.982} = 1.429$ единицы.

Стоит отметить, что расстояния Pt-Pt в высокотемпературной модификации короче, чем в среднетемпературной. Таким образом можно говорить о том, что внутри слоя при переходе происходит уплотнение кристаллической постройки, что также подтверждается переходом сочленения октаэдров в слое от вершинного к реберному типу. Однако нельзя забывать о том, что кристаллическая структура переходит из *каркасной* кубической (эквивалентной во всех направлениях) к *слоистой* тригональной. Если рассмотреть расстояния Pt-Pt между слоями (рис. 32), то здесь оно уже значительно увеличивается и становится равным параметру с элементарной ячейки, а именно 6.162 Å.

Последним элементом кристаллических структур, которые сравниваются между собой является фрагмент, состоящий из слоев атомов висмута, находящихся между двумя слоями атомов платины (рис. 33). В кубической модификации между атомами платины располагаются 4 слоя висмута, находящегося в одной кристаллографической симметричной позиции. В тригональной модификации, по сравнению с кубической, происходит «слияние» двух слоев в один, образованный атомами висмута Vi3. Остальные два слоя остаются, но разделяются на два с симметрично независимым положением – слои, образованные только атомами Vi1 и слои, образованные только атомами Vi2. При этом общие мотивы между двумя структурами отчетливо просматриваются. Кроме того, и слои платины меняются – отчетливо наблюдаются «тройки» платины с укороченными расстояниями.



a



б

Рисунок 31. Слои, перпендикулярные оси z , в кубической (а) и тригональной (б) модификациях кристаллических структур PtBi_2 .

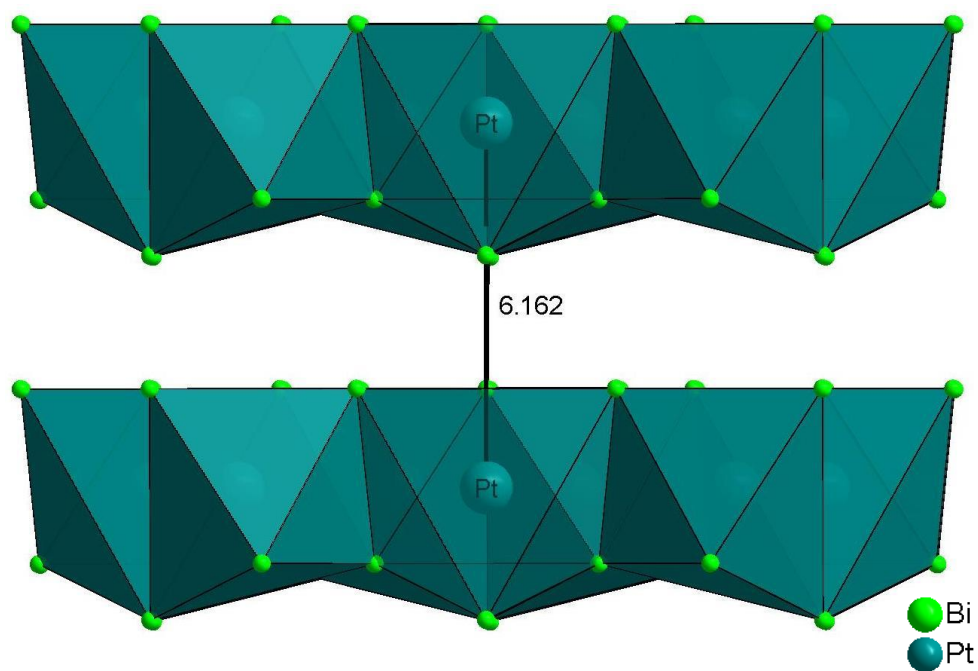


Рисунок 32. Межслоевое пространство в структуре γ -PtBi₂ модификации.

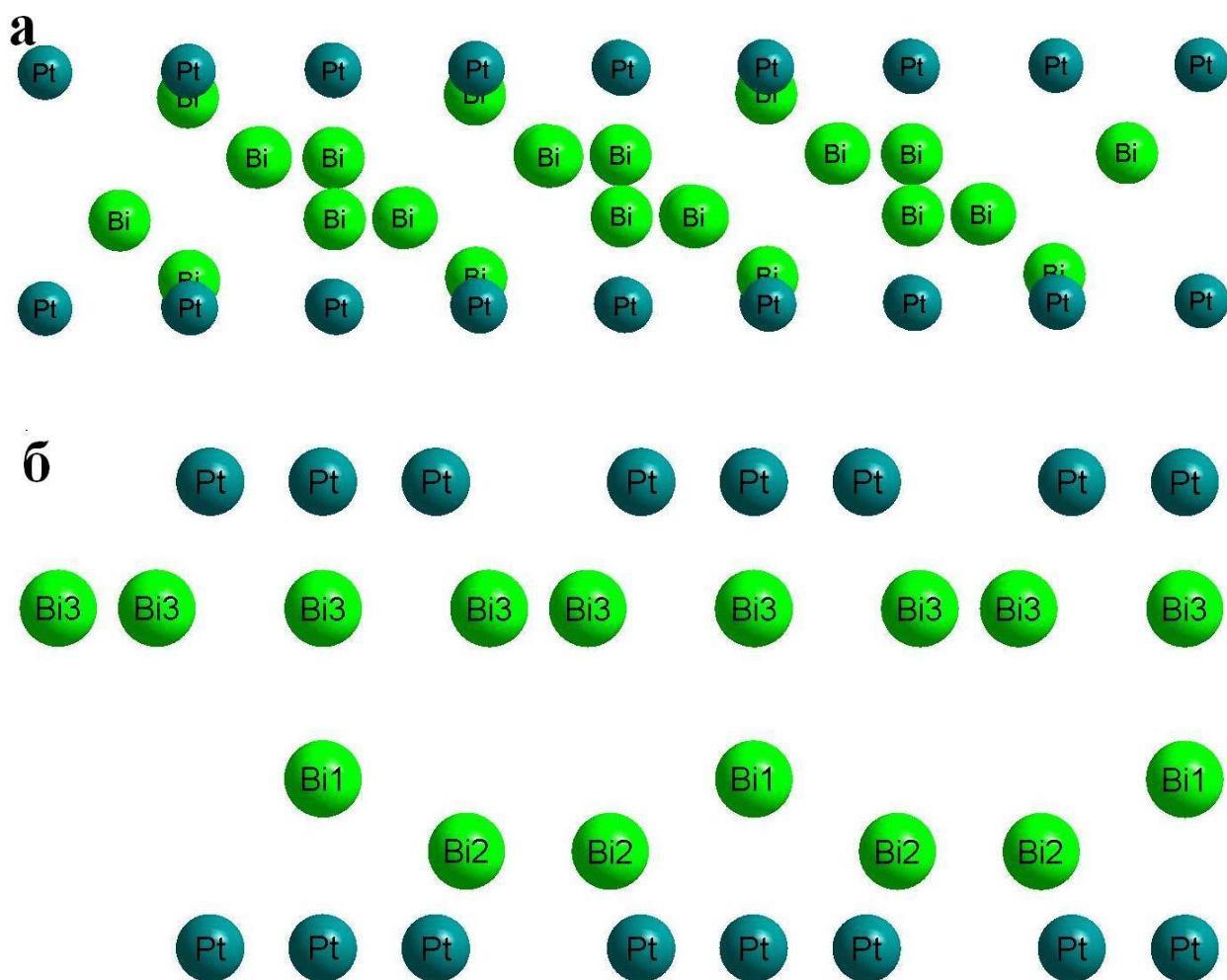


Рисунок 33. Фрагменты кристаллических структур PtBi₂ в кубической (а) и тригональной (б) модификациях.

Обобщая все выше сказанное, можно предложить следующий механизм трансформации структуры среднетемпературной кубической β -PtBi₂ фазы в высокотемпературную тригональную γ -PtBi₂ фазу:

- При нагреве часть атомов висмута смещается таким образом, что из одной кристаллографической позиции Bi получается три кристаллографически независимые позиции Bi1, Bi2, Bi3. Атомы платины, в свою очередь, смещаются с понижением точечной симметрии таким образом, что из геометрического центра октаэдра сдвигаются ближе к одной из его граней. Вследствие этого происходит искажение и увеличение октаэдра PtBi₆ – элементарной единицы кристаллической постройки.
- Смещения Pt и Bi обуславливают разрыв некоторых связей Pt-Bi-Pt. В результате этого симметрия ячейки понижается и из четырех осей третьего порядка, имеющихся в кубической ячейке, остается только одна.
- Соединение октаэдров в кубической фазе происходит через общие вершины, в то время как в тригональной фазе – через общие ребра, что обуславливает уменьшение расстояний Pt-Pt внутри слоя, однако, расстояние Pt-Pt между слоями становится равным параметру c элементарной ячейки.

Таким образом, кристаллическая постройка из каркасной кубической превращается в слоистую тригональную, причем данная перестройка происходит с разрывом некоторых химических связей достаточно резким скачком.

Подобное преобразование кристаллической структуры PtBi₂ будет классифицироваться как полиморфное превращение I рода. Наблюдается основательная перестройка кристаллической структуры (реконструктивные превращения II координационной сферы), требующая значительных энергетических затрат. Кроме того, пространственные группы симметрии двух модификаций не имеют связей подгруппа-надгруппа между собой.

4.4. Основные выводы главы 4

Текущая глава очень подробно разбирает полиморфные превращения синтетических фаз состава PtBi₂. Обобщая все проведенные исследования, можно сделать следующие заключения.

Во-первых, низкотемпературная ромбическая α -PtBi₂ модификация не может быть синтезирована прямыми методами из простых элементов в лаборатории и не может существовать в земных условиях. Ее кристаллическая структура при температуре 100 К

характеризуется пространственной группой $Pca2_1$, с параметрами элементарной ячейки $a = 6.684(2) \text{ \AA}$, $b = 13.394(3) \text{ \AA}$ и $c = 6.689(1) \text{ \AA}$.

Во-вторых, полиморфное превращение низкотемпературной ромбической $\alpha\text{-PtBi}_2$ модификации в среднетемпературную кубическую $\beta\text{-PtBi}_2$ квалифицировано как полиморфное превращение II рода, которое происходит без разрыва химической связи, в то время как полиморфное превращение среднетемпературной кубической $\beta\text{-PtBi}_2$ модификации в высокотемпературную тригональную $\gamma\text{-PtBi}_2$ квалифицировано как полиморфное превращение I рода, происходящее с разрывом некоторых химических связей достаточно резким скачком. Полиморфный переход в самую высокотемпературную δ -модификацию PtBi_2 квалифицировать затруднительно из-за отсутствия уточненной модели кристаллической структуры.

Таким образом, на основе проведенных экспериментов сформулировано **второе защищаемое положение**: Превращения $\alpha\text{-PtBi}_2$ модификации, структура которой расшифрована в настоящей работе при температуре 100 К, в среднетемпературную $\beta\text{-PtBi}_2$ модификацию классифицируется как полиморфный переход II рода, происходящий без разрыва химической связи по деформационному (сдвиговому) механизму, тогда как превращение $\beta \rightarrow \gamma$ модификации PtBi_2 является полиморфным переходом I рода с преобразованием структуры от каркасного типа к слоистому, происходящим скачкообразно с разрывом химической связи.

Глава 5. Термические исследования синтетического аналога минерала инсизванита $PtBi_2$

Данная глава посвящена исследованию полиморфных превращений $PtBi_2$, происходящих при нагревании в инертной атмосфере и окислительной атмосфере кислорода воздуха.

5.1. Исследование в инертной атмосфере при нагревании

В данном разделе представлены результаты комплексного исследования поведения соединения β - $PtBi_2$ при нагревании и последующем охлаждении в условиях инертной атмосферы; определены условия образования и пределы устойчивости разных модификаций, исследована обратимость полиморфных превращений. Для произведенных исследований использовались методы термического анализа и терморентгенографии.

Результаты термического анализа представлены на рисунке 34. На кривой ДТА образца $PtBi_2$ зафиксированы два эндотермических пика при температурах 421.0 °C и 639.4 °C соответственно. Эти температуры (табл. 15) коррелируют с температурами полиморфных переходов для данного состава на фазовой диаграмме Pt-Bi [Okamoto, 1991] для данного состава. Термический эффект при температуре 653.2 °C связан с инконгруэнтным плавлением соединения $PtBi_2$, или с температурой солидуса (T_S), выше которой образец находится в двухфазной области. Плавление заканчивается при температуре 717.3 °C – температуре ликвидуса (T_L), при которой отмечается неглубокий, но четкий эндопик. Зафиксированное значение изменения массы -0.05% в температурном интервале 30-775 °C находится в пределах погрешности встроенных весов прибора. Наличие отчетливого эндотермического пика (639.4 °C) перед плавлением у исследуемой фазы состава $PtBi_2$ свидетельствует об образовании фазы δ - $PtBi_2$, которая существует в узком интервале температур до температуры плавления.

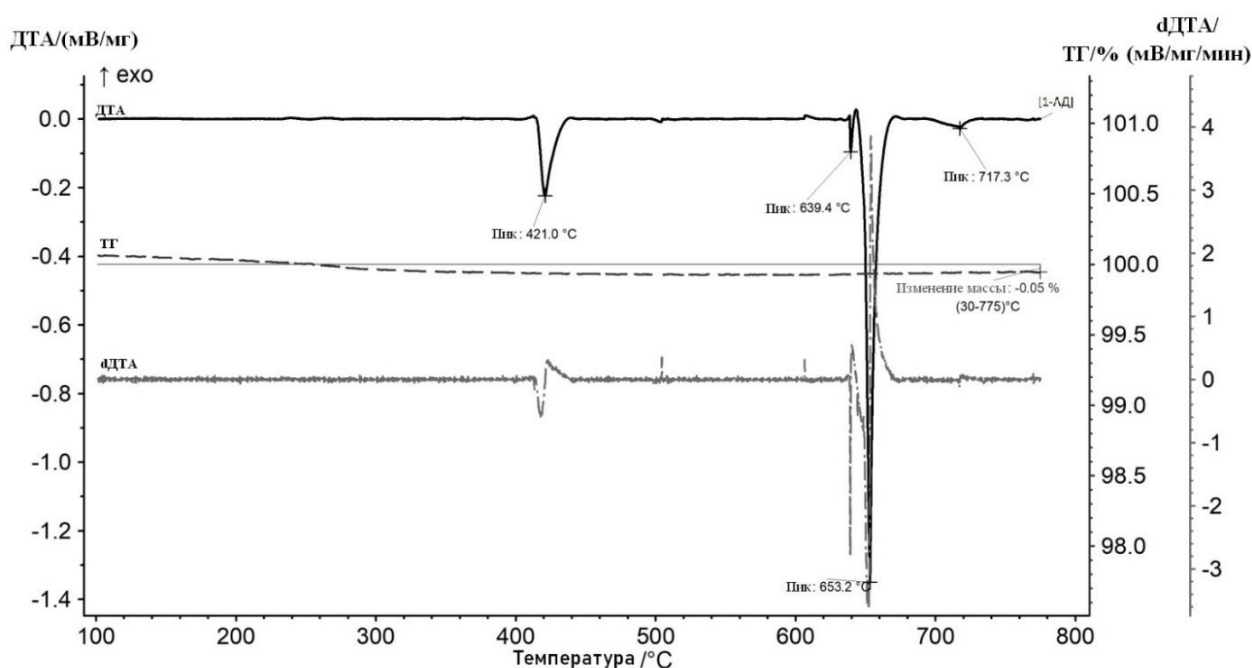


Рисунок 34. Зависимость ДТА сигнала от температуры образца PtBi₂ в атмосфере аргона.

Таблица 15. Значения температур полиморфных превращений, температур солидуса (T_s) и температур ликвидуса (T_L) для состава PtBi₂.

Фазовый переход	Температуры фазовых переходов по фазовой диаграмме [Okamoto, 1991]; T, °C	Температуры фазовых переходов по данным ДТА в атмосфере аргона; T, °C
$\alpha \rightarrow \beta$	270	-
$\beta \rightarrow \gamma$	420	421
$\gamma \rightarrow \delta$	640	639.4
T _s	660	653.2
T _L	~710	717.3
ТГ		0.05 %

Полученные методом терморентгенографии данные показали наличие кубической β -PtBi₂ фазы в температурном интервале от 30 до 420 °C. Начиная с температуры 420 °C, на дифрактограмме появляются дополнительные пики, а интенсивность пиков модификации β -PtBi₂ уменьшается (рис. 35). Происходит процесс превращения из кубической β -модификации в тригональную γ -модификацию PtBi₂. При 500 °C пики, соответствующие кубической модификации изучаемого соединения, пропадают окончательно, что соответствует первому полиморфному переходу. Дальнейшее повышение температуры приводит к изменению интенсивностей пиков, сохраняя их первоначальное положение. При 600 °C дифракционная картина опять претерпевает изменение: появляются пики δ -модификации PtBi₂, что, соответствует второму полиморфному переходу. С 630 °C начинается процесс разложения, о чем свидетельствуют появившиеся пики металлической

платины. Отражения δ -модификации PtBi_2 присутствуют на дифрактограммах до 640 °С. Выше этого значения нагрев не проводился, так как далее начинается плавление вещества.

Таким образом, установлено, что в диапазоне температур: от 20 °С до 420 °С – поле устойчивости β - PtBi_2 (кубическая модификация, инсизваит); от 450 °С до 600 °С образуется и существует γ -модификация PtBi_2 (тригональная модификация, структурный тип из работы [Kaizer et. al., 2014]), выше 600 °С образуется и существует до 640 °С δ -модификация PtBi_2 . Следует отметить, что при терморентгенографическом исследовании процесс фазовых переходов наблюдается в динамике. Поэтому на некоторых рентгенограммах сосуществуют отражения двух модификаций, которые последовательно меняют интенсивность и соотношения. Так, на дифрактограммах, снятых при температурах 450-550 °С, еще фиксируются пики β -модификации наряду с возрастающими пиками γ -модификации. А при 600 °С, кроме отражений δ -фазы, еще виден пик среднетемпературной γ -фазы. Во всех дифрактограммах присутствуют пики фазы Al_2O_3 , которая является подложкой и используется в качестве стандарта.

При последовательном охлаждении образца с 640 до 50 °С дифракционная картина не претерпевала существенных изменений, что говорит о необратимости полиморфных превращений в рамках проведенного эксперимента (рис. 36).

Полученный при нагревании набор дифрактограмм был обработан для получения значения термического расширения параметров элементарных ячеек и определения кристаллографических характеристик δ - PtBi_2 модификации. Расчет параметров элементарных ячеек производился по методу Ритвельда [Rietveld, 2010] в программе Jana2006 [Petricek, 2014]. Полученные результаты представлены в таблице 16 и на рисунке 37. Построение кривой термического расширения (красная линия) происходило с помощью аппроксимации полиномом второго порядка.

Согласно последним исследованиям [Shipunov et.al., 2020] для γ -модификации принята модель в пространственной группе $P31m$. В таблице 17 представлены дифракционные данные γ -модификации PtBi_2 , полученные в настоящей работе методом терморентгенографии при 500°С, в сравнении с теоретическими.

Карточка № 09-0263 Международной базы порошковых дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF) считается стандартом γ - PtBi_2 . Однако, полученные экспериментальные данные и структурные исследования других авторов [Schubert et al., 1968, Biswas, Schubert, 1969, Xu et al., 2016] свидетельствуют о том, эта карточка для γ - PtBi_2 , видимо, является ошибочной. Во всяком случае, она не соответствует высокотемпературной фазе γ - PtBi_2 , связанной полиморфным переходом с β -фазой.

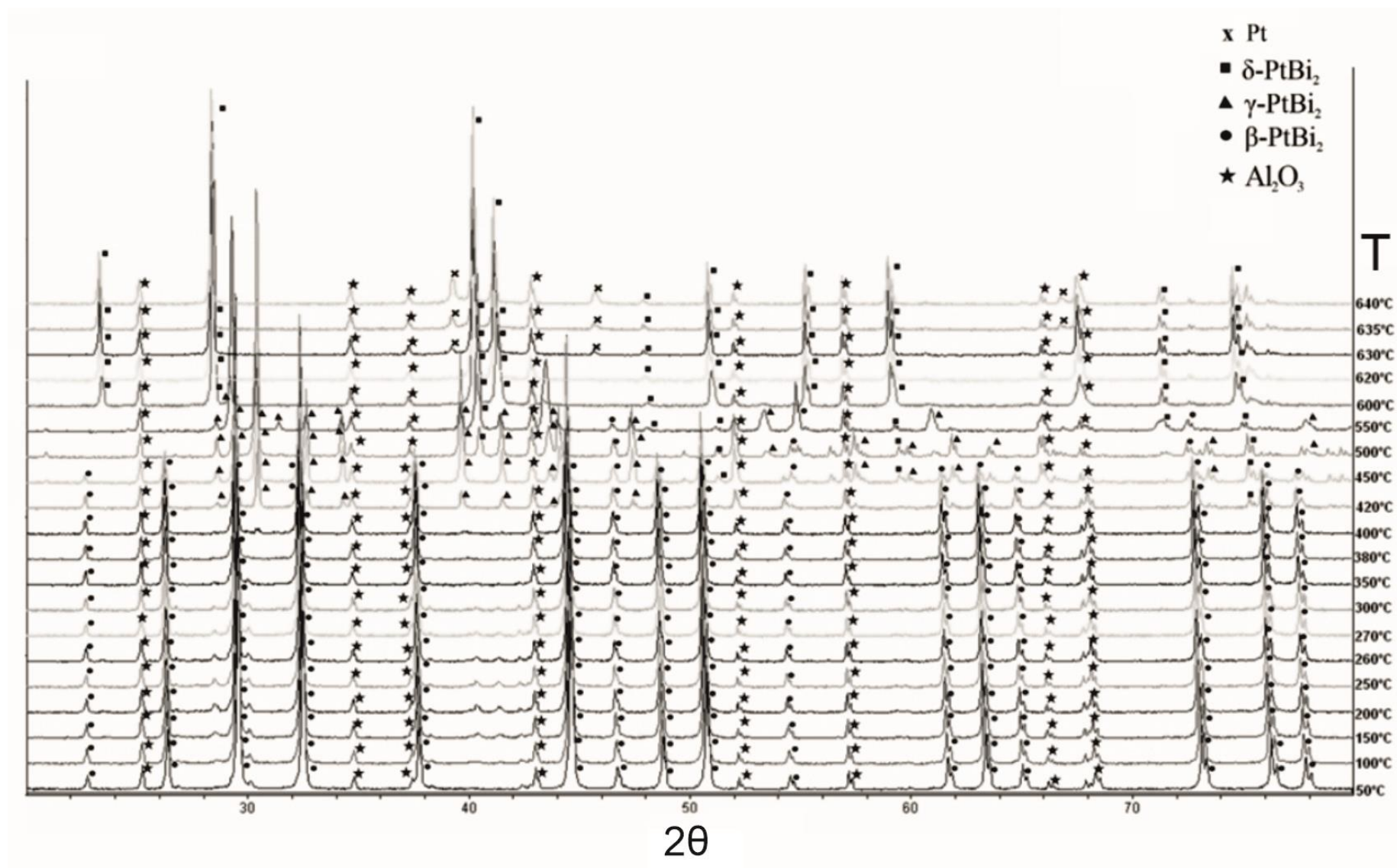


Рисунок 35. Дифрактограммы образца PtBi₂ в диапазоне температур от 30 до 640°C при нагревании в вакууме.

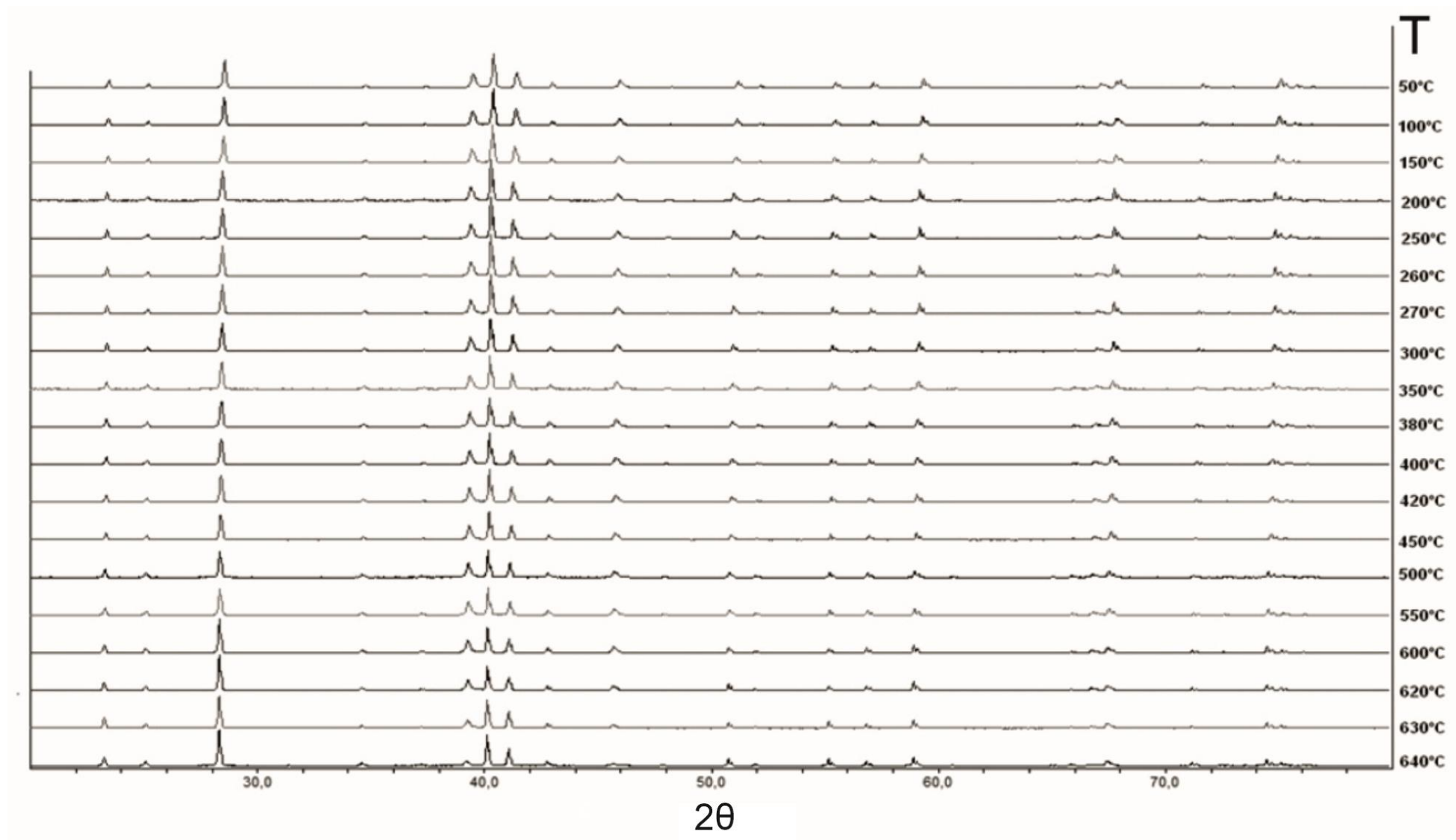


Рисунок 36. Дифрактограммы образца PtBi_2 в диапазоне температур от 640 до 50°C при охлаждении в вакууме.

Таблица 16. Изменение параметров элементарных ячеек модификаций PtBi₂ в результате термического расширения (по данным терморентгенографии).

Температура, °C	20	100	150	200	250	300	350	380	400	420	450	500
$a_{\beta\text{-PtBi}_2}$, Å	6.701	6.706	6.711	6.714	6.717	6.722	6.725	6.728	6.730	6.731	6.733	6.748
$a_{\gamma\text{-PtBi}_2}$, Å										6.606	6.611	6.616
$c_{\gamma\text{-PtBi}_2}$, Å										6.187	6.189	6.190
GOF	3.07	3.19	3.20	3.39	3.28	3.23	2.97	3.00	3.02	2.95	2.92	3.02
R _w p, %	13.26	13.73	13.79	14.61	14.2	14.07	12.98	13.14	13.21	12.89	12.73	13.2

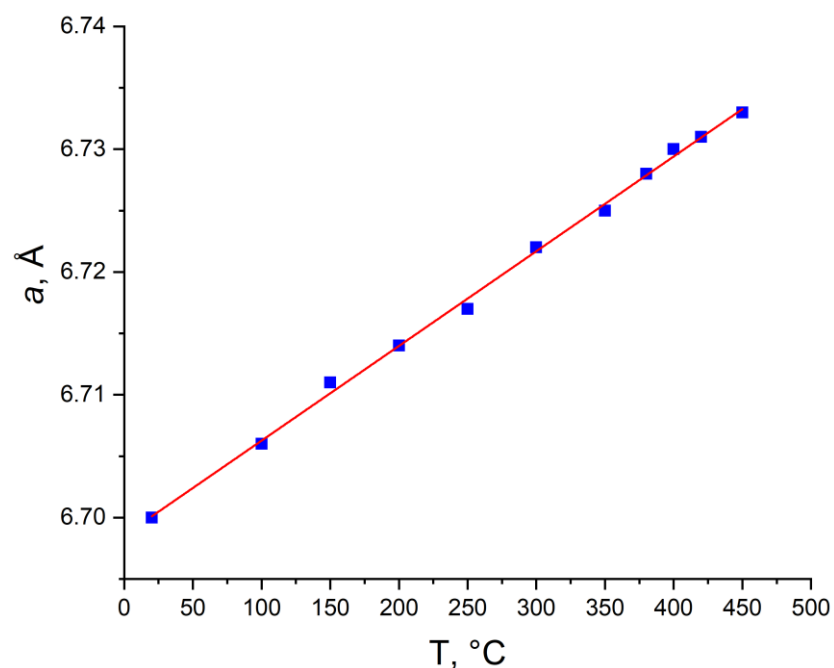


Рисунок 37. Кривая термического расширения элементарной ячейки β -PtBi₂.

Таблица 17. Дифракционные данные для γ -PtBi₂ модификации.

Образец, синтезированный при 550 °C				Данные, полученные преобразованием инсизвайта при 500 °C (терморентген)			Расчетные данные из (Kaiser et. al., 2014)			
$2\theta_{exp}$	d_{exp} (Å)	I_{exp} (%)	hkl	d_{exp} (Å)	I_{exp} (%)	hkl	$2\theta_{calc}$	d_{calc} (Å)	I_{calc} (%)	hkl
14.153	6.252	100.0	0 0 1				14.35	6.167	19	0 0 1
15.400	5.749	3.5	1 0 0				15.55	5.693	1	0 1 0
				4.236	2	0 1 1	21.23	4.183	1	0 1 1
							27.11	3.287	1	$\bar{1}$ 2 0
28.751	3.103	57.7	0 0 2	3.113	6	0 0 2	28.94	3.083	4	0 0 2
30.642	2.915	4.4	1 1 1	2.933	100	$\bar{1}$ 2 1, 1 1 1	30.80	2.900	100	$\bar{1}$ 2 1, 1 1 1
32.797	2.728	6.0	1 0 2	2.737	22	0 1 2	33.01	2.711	18	0 1 2
				2.612	15	0 2 1	34.69	2.584	16	0 2 1
39.901	2.258	5.3	1 1 2	2.270	34	$\bar{1}$ 2 2, 1 1 2	40.07	2.249	27	$\bar{1}$ 2 2, 1 1 2
				2.174	13	$\bar{1}$ 3 0	41.96	2.152	15	$\bar{1}$ 3 0
				2.072	12	0 0 3	43.23	2.091	6	0 2 2
43.852	2.063	64.6	0 0 3				44.02	2.056	4	0 0 3

Образец, синтезированный при 550 °C				Данные, полученные преобразованием инсизвайта при 500 °C (терморентген)			Расчетные данные из (Kaiser et. al., 2014)			
$2\theta_{exp}$	d_{exp} (Å)	I_{exp} (%)	hkl	d_{exp} (Å)	I_{exp} (%)	hkl	$2\theta_{calc}$	d_{calc} (Å)	I_{calc} (%)	hkl
				2.042	16	$\bar{1} 3 1$, $1 2 1$	44.57	2.031	14	$\bar{1} 3 1$, $1 2 1$
46.798	1.940	7.3	$1 0 3$	1.948	6	$0 1 3$	46.96	1.933	6	$0 1 3$
				1.916	17	$0 3 0$	47.90	1.900	24	$0 3 0$
							50.27	1.814	2	$0 3 1$
				1.780	3	$1 2 2$, $\bar{1} 3 2$	51.77	1.764	3	$\bar{1} 3 2$, $1 2 2$
52.352	1.746	4.6	$1 1 3$	1.759	10	$1 1 3$, $\bar{1} 2 3$	52.46	1.743	13	$\bar{1} 2 3$, $1 1 3$
				1.682	2	$0 2 3$	55.07	1.666	5	$0 2 3$
							55.91	1.643	1	$\bar{2} 4 0$
				1.632	4	$0 3 2$	56.94	1.616	5	$0 3 2$
				1.603	7	$\bar{2} 4 1$, $2 2 1$	58.04	1.588	8	$\bar{2} 4 1$, $2 2 1$
							58.41	1.579	3	$\bar{1} 4 0$
59.848	1.544	63.1	$0 0 4$	1.552	3	$0 0 4$	59.96	1.542	4	$0 0 4$
							60.48	1.530	4	$\bar{1} 4 1$, $1 3 1$
62.199	1.491	6.2	$1 0 4$	1.500	7	$0 1 4$, $1 2 3$, $\bar{1} 3 3$	62.35	1.488	2	$0 1 4$, $\bar{1} 3 3$
				1.463	3	$\bar{2} 4 2$, $2 2 2$	64.17	1.450	4	$\bar{2} 4 2$, $2 2 2$
							65.54	1.423	1	$0 4 0$
				1.420	2	$\bar{1} 4 2$, $\bar{1} 3 4$	66.48	1.405	7	$\bar{1} 4 2$, $1 3 2$

Образец, синтезированный при 550 °С				Данные, полученные преобразованием инсизвайта при 500 °С (терморентген)			Расчетные данные из (Kaiser et. al., 2014)			
$2\theta_{exp}$	d_{exp} (Å)	I_{exp} (%)	hkl	d_{exp} (Å)	I_{exp} (%)	hkl	$2\theta_{calc}$	d_{calc} (Å)	I_{calc} (%)	hkl
				1.408	2	1 1 4, $\bar{1}$ 2 4	67.00	1.396	2	$\bar{1}$ 2 4, 1 1 4
				1.408	1	0 3 3	67.08	1.394	2	0 3 3
				1.390	1	0 4 1	67.49	1.387	2	0 4 1
							69.26	1.356	1	0 2 4
				1.319	3	$\bar{2}$ 5 0	72.29	1.306	2	$\bar{2}$ 5 0
							73.19	1.292	7	0 4 2
				1.289	4	$\bar{2}$ 4 3, 2 2 3	73.76	1.284	2	$\bar{2}$ 4 3
							74.16	1.278	6	2 2 3, $\bar{2}$ 5 1
				1.265	6	1 2 4, $\bar{1}$ 3 4	75.86	1.253	6	$\bar{1}$ 3 4, 1 2 4
				1.264	2	$\bar{1}$ 4 3, 1 3 3	75.94	1.252	5	$\bar{1}$ 4 3, 1 3 3
				1.256	2	$\bar{1}$ 5 0	76.65	1.242	2	$\bar{1}$ 5 0
77.149	1.235	5.8	0 0 5	1.244	1	$\bar{1}$ 2 9, 0 0 5	77.30	1.233	1	0 0 5
				1.231	3	1 4 1, $\bar{1}$ 5 1	78.48	1.218	5	$\bar{1}$ 5 1, 1 4 1
				1.216	1	0 1 5				
				1.215	2	2 3 2, $\bar{2}$ 5 2	79.67	1.203	3	$\bar{2}$ 5 2, 2 3 2
				1.208		0 3 4	80.15	1.197	5	0 3 4

Высокотемпературная δ -модификация $PtBi_2$ существует в очень узком диапазоне температур, и пока не удастся получить ее монокристаллы. Дифрактограмма, полученная при 620 °С, индицируется в гексагональной сингонии, возможные пространственные

группы $P6_3/mmc$, $P6_3/m$, $P6_122$, параметры элементарной ячейки $a = 4.391 \text{ \AA}$, $c = 5.552 \text{ \AA}$. Результаты индирования представлены в таблице 18.

Таблица 18. Дифракционные данные для δ -PtBi₂ модификации при температуре 620 °С.

2θ	$d \text{ (\AA)}$	$I \text{ (\%)}$	hkl
23.361	3.805	19.3	100
28.417	3.138	100.0	101
40.240	2.239	81.7	102
41.211	2.189	58.5	$2\bar{1}0$
47.798	1.895	2.3	200
50.901	1.793	21.1	201
55.250	1.661	17.2	103
59.027	1.564	32.6	202
64.814	1.432	1.6	$3\bar{1}0$
67.482	1.387	25	004, $3\bar{1}1$
71.288	1.322	4.1	203
72.624	1.301	1.9	104
74.452	1.271	23.3	$3\bar{1}2$
75.063	1.262	8.1	300
77.177	1.249	1.9	301

Дифракционные данные для δ -модификации не индицируются в пространственной группе $Pnma$, и, следовательно, не подтверждается гипотеза [Bhatt, Schubert, 1980₂] о ромбической сингонии кристаллической структуры этой модификации и об изоструктурности фаз δ -PtBi₂ и Pt₄Bi₇Pb.

Таким образом, на основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы. В результате комплексного исследования на основе данных термического анализа и терморентгенографии описано термическое поведение фаз, соответствующих составу PtBi₂. Установлено, что фазовые переходы между модификациями PtBi₂ имеют необратимый характер. Результаты термического анализа и терморентгенографии в инертной атмосфере хорошо согласуются между собой и коррелируют с температурами полиморфных переходов. В инертной атмосфере полиморф β -PtBi₂ кристаллизуется в диапазоне температур до 450°C, γ -PtBi₂ – от 450 до 620°C, а δ -PtBi₂ – от 620 до 660°C. Рассчитаны параметры элементарной ячейки высокотемпературной модификации δ -PtBi₂ в проиндированной гексагональной сингонии.

5.2. Исследование в окислительной атмосфере кислорода воздуха при нагревании.

В данном разделе представлены результаты комплексного исследования поведения синтетического аналога минерала инсизваита β -PtBi₂ при нагревании и последующем охлаждении в условиях окислительной атмосферы кислорода воздуха. С помощью методов термического анализа и терморентгенографии показано, что в данных условиях полиморфные превращения β -PtBi₂ в высокотемпературные γ - и δ -модификации не происходят, однако зафиксировано разложение и последующее окисление синтезированной фазы. Зерна, преобразованного в ходе терморентгенографии образца, были изучены с помощью электронно-зондового микроанализа.

Результаты термического анализа представлены на рисунке 38. На кривой ДТА (зеленая кривая) можно отметить несколько термических реакций, сопровождающимися резкими скачками на кривой ТГ (синяя кривая): интенсивный экзотермический эффект с началом при 274.7 °С и пиком при 318.1 °С и изменением массы +3.1%, и экзотермический эффект с началом при 588.3 °С и пиком при 620.5 °С с прибылью массы 2.5% в интервале температур (587.2-662.7) °С. Прирост массы между двумя экзопиками составляет ~3%. Общее изменение массы в интервале температур (35-663) °С составляет +10.5%. В процессе охлаждения образца не зафиксировано термических реакций и изменения массы. Отсутствие термических реакций и изменения массы образца на кривой ДТА при охлаждении говорит о необратимости процессов, происходящих в образце при нагревании и последующем охлаждении. Значительный прирост массы и зафиксированные термические эффекты связаны с окислением соединения, что подтверждается терморентгенографическим исследованием.

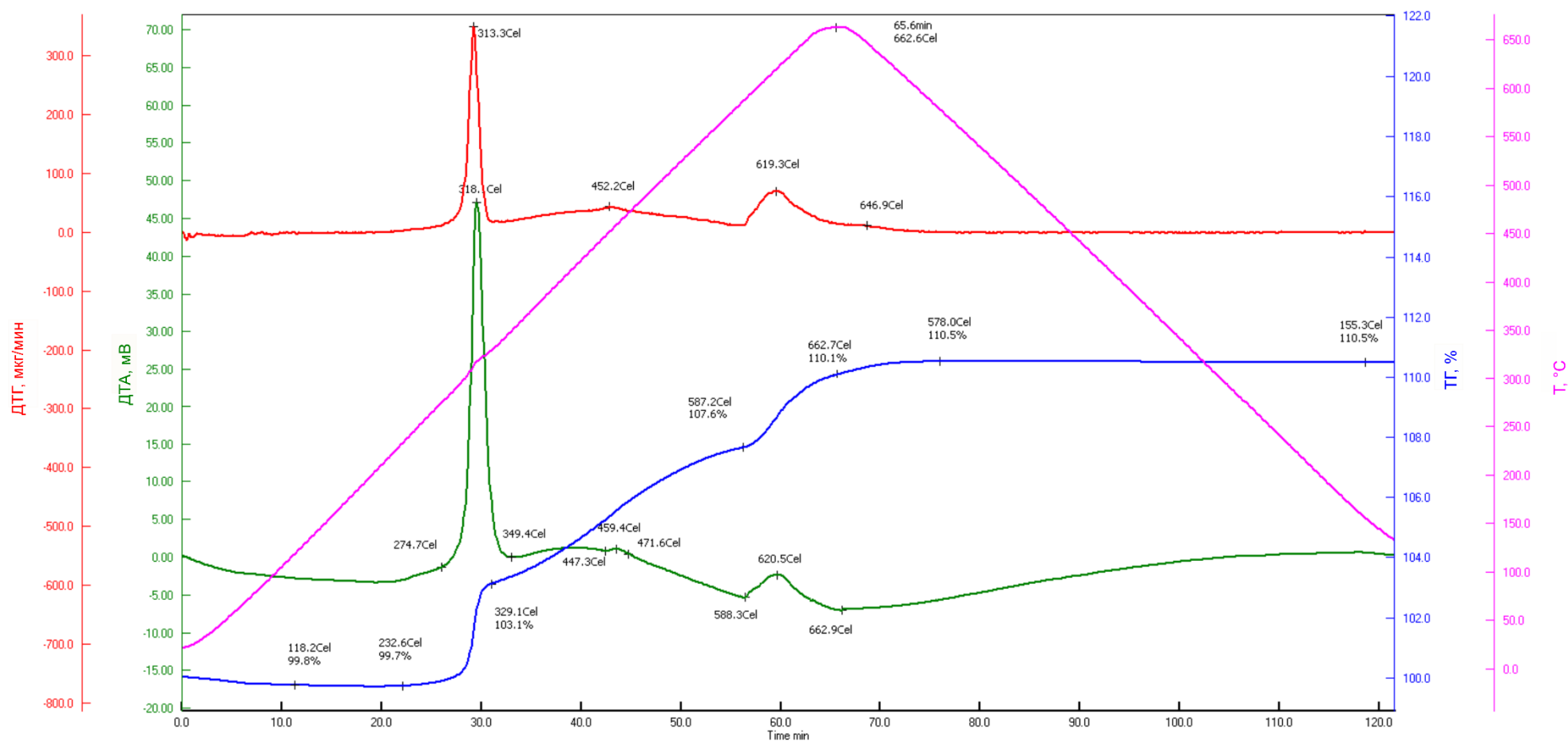


Рисунок 38. Временная зависимость ДТА, ТГ, ДТГ образца PtBi₂ на воздухе.

Полученные данные терморентгенографического исследования (рис. 39) показали стабильность кубической β -PtBi₂ фазы (инсизвайта) до температуры 200 °С. При дальнейшем нагреве дифракционная картина меняется: при 260 °С пики кубической модификации ослабевают и возникает ряд новых пиков, которые соответствуют фазам Pt, Bi и BiO. При 265 °С пики инсизвайта имеют очень слабую интенсивность. Кроме него при данной температуре присутствуют Pt, BiO и появляется Bi₂O₃. При 270 °С пики β -PtBi₂ фазы уже полностью отсутствуют. При дальнейшем нагреве до 580 °С BiO постепенно замещается Bi₂O₃ (карточка PDF № 41-1449). На дифрактограмме при 590 °С, отражений BiO и Pt не наблюдается, но появляются пики двойного оксида висмута и платины Bi₂Pt₂O₇ (карточка PDF № 84-1380), (рис. 40), которые сохраняются до 650 °С и при последующем охлаждении до комнатной температуры (рис. 41).

Двойной оксид висмута и платины Bi₂Pt₂O₇ кристаллизуется в структурном типе пирохлора с кубической пространственной группой $Fd\bar{3}m$. В структуре пирохлора с общей формулой A₂B₂O₇ выделяется две кристаллографически независимые позиции атомов металлов и полуметаллов. В нашем случае атомы висмута занимают позицию А в восьмивершиннике АО₈, а атомы платины занимают позицию В геометрически правильного октаэдра ВО₆.

Стоит отметить, что установленные температуры преобразований в двух методах хорошо коррелируют между собой. Термические эффекты, наблюдаемые посредством дифференциально-термического анализа, подтверждаются изменениями дифракционных картин высокотемпературной рентгенографии.

Рентгенограммы фазы PtBi₂ в диапазоне температур до 200 °С были проиндцированы в программе Jade 6.5. Для данной фазы расчет параметра a элементарной ячейки в кубической сингонии показал: при температуре 25 °С $a = 6.700$ Å, при 150 °С – $a = 6.708$ Å, при 200 °С – $a = 6.711$ Å. Все результаты хорошо согласуются со значением, полученным в работе [Brese, Schnering, 1994] $a = 6.701$ Å. Увеличение параметра при нагреве говорит о термическом расширении фазы.

Рентгенограммы фазы Bi₂Pt₂O₇ при охлаждении в диапазоне температур от 650 до 50 °С (рис. 41) были также проиндцированы. Результаты расчета параметра a элементарной ячейки в кубической сингонии приведены в таблице 19. Построение кривой термического сжатия (рис. 42, красная линия) происходило с помощью аппроксимации полиномом второго порядка. Автор работы [Sleight, 1974], впервые получивший фазу Bi₂Pt₂O₇, приводит значение $a = 10.360$ Å.

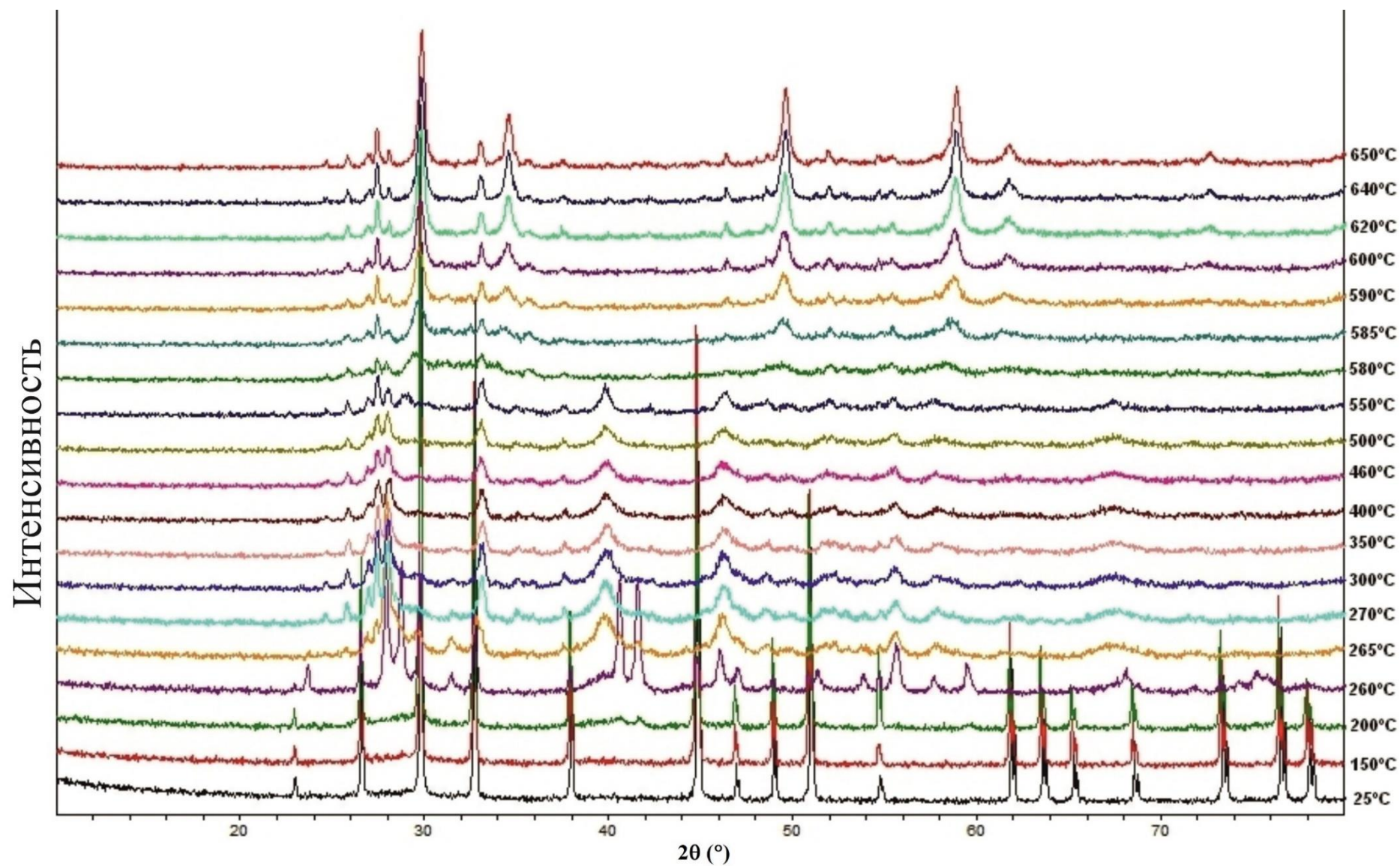


Рисунок 39. Дифрактограммы образца системы Pt-Bi-O₂ в диапазоне температур от 25 до 650 °C на воздухе, *in situ* измерения.

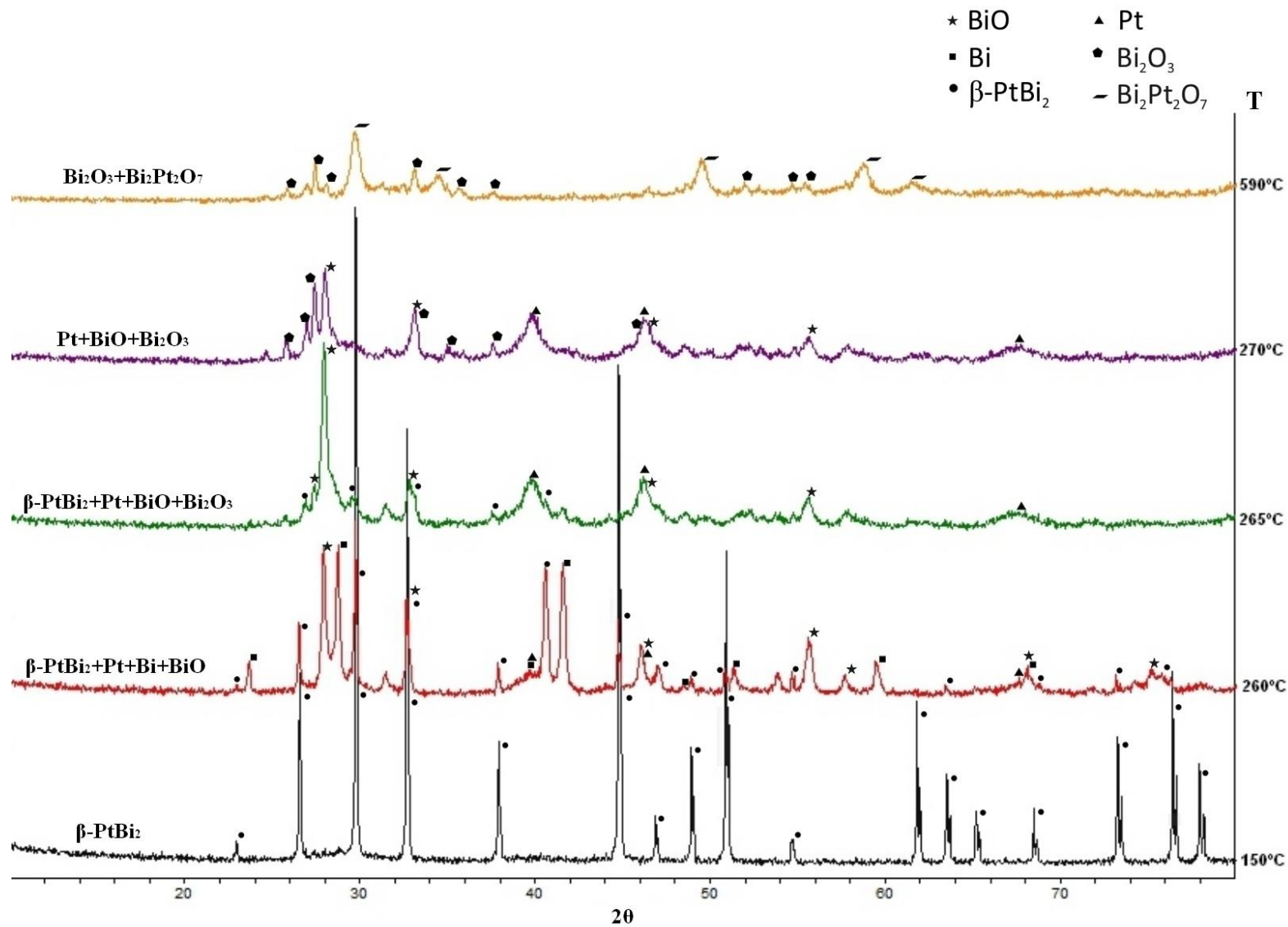


Рисунок 40. Дифрактограммы исходного β -PtBi₂ образца и его преобразований (разложение и окисление) при 150, 260, 265, 270 и 590 °C

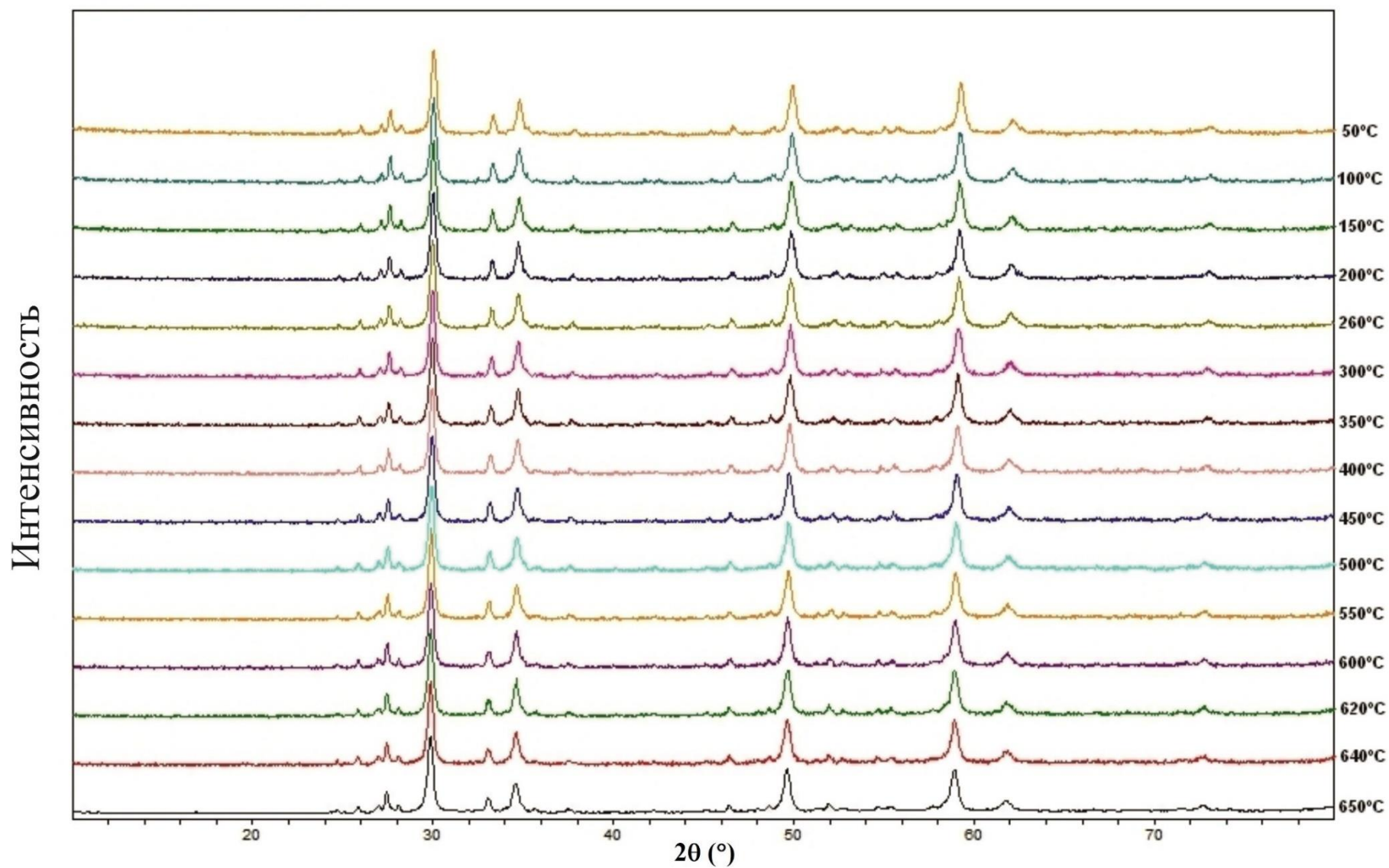


Рисунок 41. Дифрактограммы охлаждения образца в диапазоне температур от 650 до 50 °С на воздухе.

Таблица 19. Изменение параметров элементарной ячейки $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ в результате термического сжатия при охлаждении (по данным терморентгенографии).

Температура, °C	Параметр a , Å
650	10.392
640	10.388
620	10.386
600	10.384
550	10.377
500	10.373
450	10.367
400	10.362
350	10.358
300	10.355
260	10.349
200	10.346
150	10.341
100	10.339
50	10.333

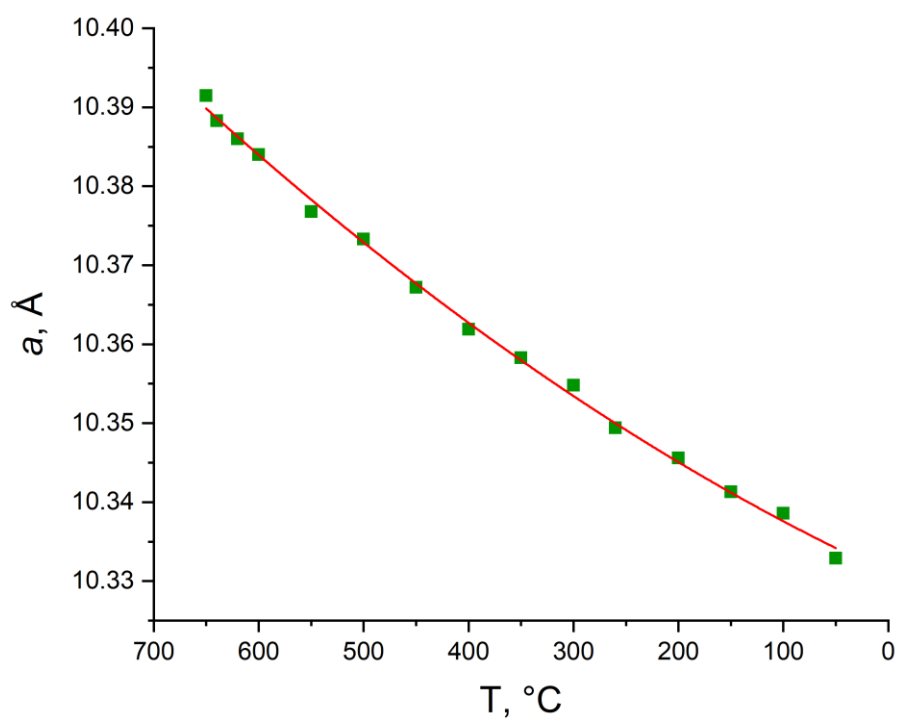


Рисунок 42. Кривая термического сжатия элементарной ячейки $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$.

Электронно-зондовые микроанализы преобразованного синтетического инсизваита, представляющего собой тонкодисперсную смесь нескольких фаз (рис. 43), приведены в таблице 20. На рисунке 43 видно, что размер зерен вторичных фаз меньше размера области генерации рентгеновского излучения анализируемых точек. То есть вынуждено анализировалась смесь фаз. Поэтому для анализа Bi_2O_3 выбирались участки, наименее обогащенные PtO_2 , а для определения состава оксида платины и висмута было проанализировано несколько участков, наименее обогащенных оксидом Bi. В таблице 9 приводятся представительные анализы и средние составы для обеих фаз. Представительный анализ Bi_2O_3 практически лишен Pt, что отчетливо проявлено и в отсутствии соответствующего пика Pt на ЭДС-спектре (рис. 44а). В Pt-Bi-фазе, пересчитанной на 7 атомов кислорода, количество катионов соответствует четырем, но висмута всегда больше двух, а Pt всегда меньше двух. Таким образом, эмпирическая формула фазы данного состава имеет вид $\text{Pt}_{1.80}\text{Bi}_{2.27}\text{O}_7$. Полученная формула отличается от идеальной формулы пирохлора $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$, что может быть объяснено захватом фазы Bi_2O_3 в анализируемую область или возможной дефектностью структуры. Изоморфизм Pt и Bi между двумя позициями считается мало реализуемым из-за большой разницы в ионных радиусах для катионов Bi^{3+} и Pt^{4+} . Однако получить структурную формулу для данной фазы не представляется возможным из-за тонкодисперсности смеси фаз, непригодной для дальнейших структурных исследований.

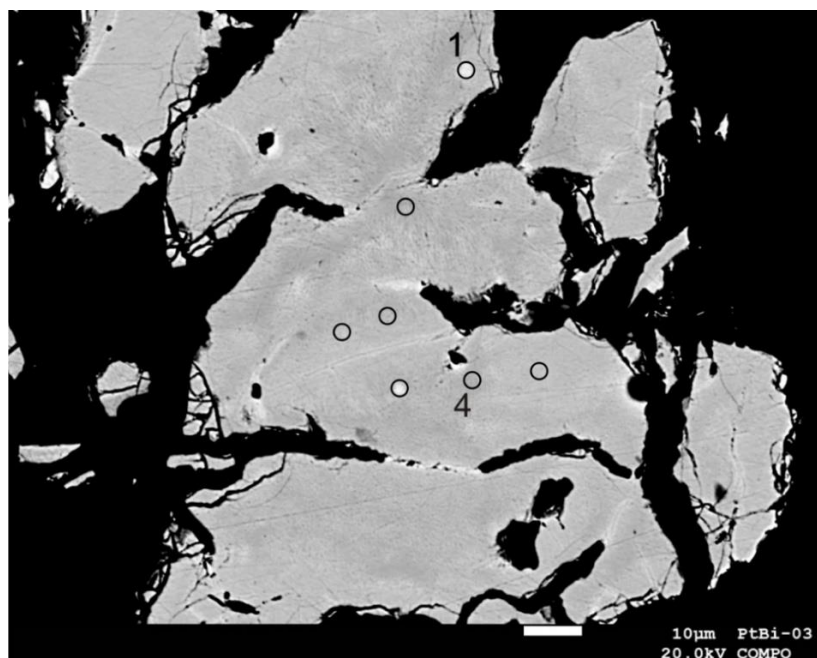


Рисунок 43. BSE изображение образца после терморентгенографического исследования.

Номера 1 и 4 соответствуют представительным анализам Bi_2O_3 и $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ в таблице 9.

Круги показывают размеры области генерации рентгеновского излучения.

Таблица 20. Составы новообразованных фаз (в масс. % оксидов, ат. % элементов) и их пересчет на формульные количества.

		Bi ₂ O ₃			Bi ₂ Pt ₂ O ₇		
		1*	2	3	4	5	6
Масс. %	PtO ₂	0.6	2.01	0.93	44.31	43.03	1.67
	Bi ₂ O ₃	97.46	97.64	0.85	55.67	55.80	1.58
	Сумма	98.33	99.65	1.42	99.98	98.83	0.65
Атомные %	Pt	0.36	0.82	0.37	16.50	16.23	0.55
	Bi	39.57	39.02	0.45	20.20	20.52	0.66
	O	60.07	60.16	0.07	63.30	63.25	0.11
	Сумма	100.00	100.00	0.00	100.00	100.00	0.00
	Заряд	0	0	0	0	0	0
Форм. кол-ва	Pt	0.02	0.04	0.02	1.82	1.80	0.06
	Bi	1.98	1.95	0.02	2.23	2.27	0.08
	O	3.00	3.00	0.00	7.00	7.00	0.00
	Заряд	0	0		0	0	

* 1- представительный анализ Bi₂O₃, 2-средний из 5 анализов и 3-стандартное отклонение;
4-представительный анализ Bi₂Pt₂O₇, 5-средний из 5 анализов и 6-стандартное отклонение

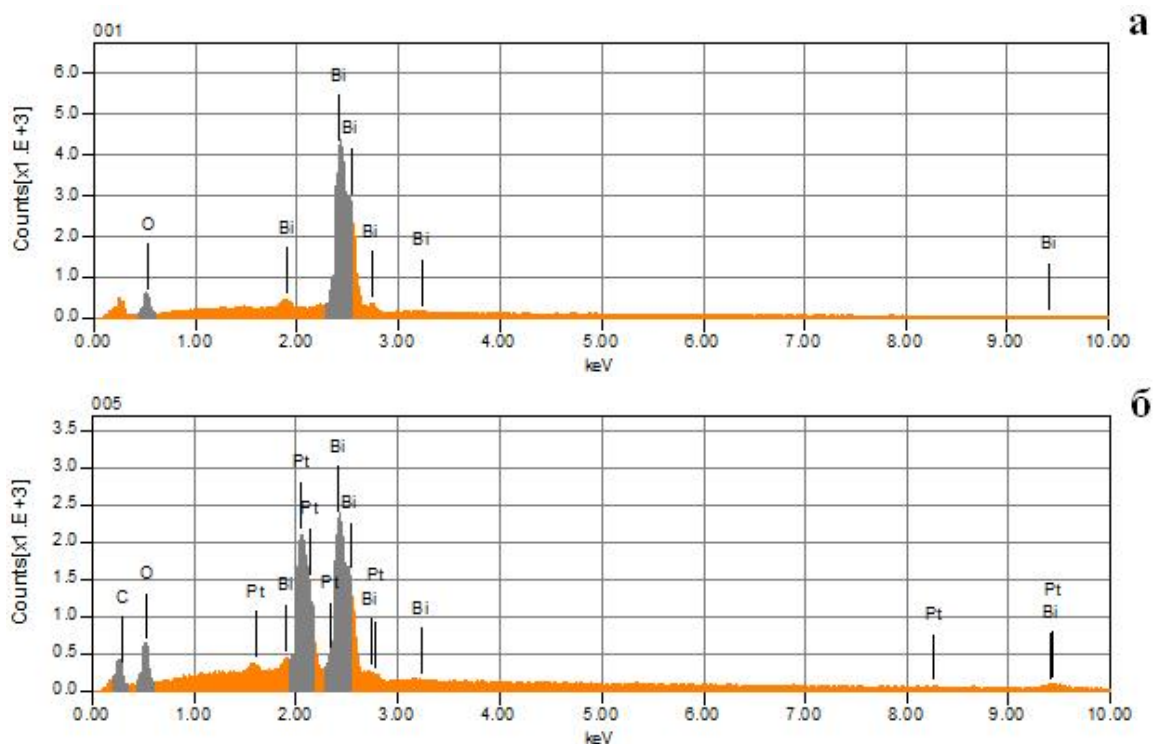


Рисунок 44. Энергодисперсионные спектры новообразованных фаз:

а – Bi₂O₃, **б** – Bi₂Pt₂O₇.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что полиморфные превращения из β -PtBi₂ модификации в более высокотемпературные происходят только в инертной атмосфере, тогда как в окислительной обстановке наблюдаются другие преобразования: разложение и последующее окисление с образованием оксидных форм. Сначала часть инсизваита β -PtBi₂ разлагается на Pt и Bi. Увеличение температуры ведет к окислению висмута до оксидной формы BiO, а затем и до оксида висмута Bi₂O₃. При дальнейшем повышении температуры происходит твердофазная реакция между платиной и оксидом висмута (III), продуктом которой и является двойной оксид Bi₂Pt₂O₇.

Оксид висмута Bi₂O₃ описан в работе [Fron del, 1943] как вторичный минерал бисмит, являющийся продуктом окисления висмута. В природных системах он сосуществует с металлическим висмутом и другими минералами этого элемента. Структура минерала соответствует α -Bi₂O₃ полиморфу [Malmros, 1970]. Двойной оксид висмута и платины Bi₂Pt₂O₇ в природе не описан. Синтетическое соединение такого состава, характеризующееся структурным типом пирохлора, получено и исследовано в работе [Sleight, 1974].

Формирование окисленных форм висмута и платины в продуктах преобразования инсизваита при нагреве на воздухе подтверждено не только методом высокотемпературной рентгенографии, но и также методом электронно-зондового микроанализа. Исследование этим методом показало, что преобразованные зерна представляют собой тонкодисперсную смесь разных фаз. Наличие таких текстур зёрен характерно для минералов платиновой группы в природных образцах руд, состоящих из металлической платины и оксидов висмута, и, возможно, двойного оксида висмута и платины. В совокупности с другими данными, полученные результаты можно рассматривать как свидетельство произошедшего преобразования минерала инсизваита.

Подобные преобразованные зерна встречаются в описании руд в литературе. Например, в работе [Еременко, Петров, 2016] по изучению окисленных жильных руд месторождения г. Ниттис отмечен минеральный агрегат из тонкодисперсных смесей (<1 мкм). В состав смеси входят, в том числе фазы, содержащие Pt, и фазы, представленные оксидными формами висмута.

Для описанных термических преобразований минерала инсизваита (и его синтетического аналога) в окислительной среде, на воздухе, можно выделить три этапа. На первом этапе наблюдается разложение исходного PtBi₂ на платину и висмут. На втором этапе наблюдается окисление висмута вплоть до оксида висмута Bi₂O₃ со структурой минерала бисмита. На третьем этапе наблюдается твердофазная реакция платины с оксидом

висмута с образованием двойного оксида платины и висмута $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора.

Подобные превращения были описаны Ф. Давудом с коллегами [Dawood et al., 2007]. В этой работе для получения платино-висмутового аналога пирохлора $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ использовались наночастицы смеси PtBi и PtBi_2 . Данную смесь нагревали до $400\text{ }^\circ\text{C}$ в трубчатой печи в токе чистого кислорода для получения промежуточных продуктов (Bi_2O_3 и Pt), а затем до $700\text{ }^\circ\text{C}$ в токе кислорода для получения $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$. Самая низкая температура, наблюдаемая при получении $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ – $650\text{ }^\circ\text{C}$. Однако, в наших исследованиях описанные преобразования происходят при более низких температурах ($270\text{ }^\circ\text{C}$, вместо $400\text{ }^\circ\text{C}$, для промежуточной реакции, и $580\text{ }^\circ\text{C}$, вместо $650\text{ }^\circ\text{C}$, для конечного продукта). Остаток оксида висмута в проведенных экспериментах можно объяснить недостатком платины для полного преобразования синтетического инсизвайта PtBi_2 в платино-висмутовый аналог пирохлора $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$.

Стоит отметить, что на первом этапе термических преобразований инсизвайта PtBi_2 на воздухе наблюдается выделение платины. Данный механизм может рассматриваться как перспективный для экстракции платины из руды, содержащей инсизваит.

Помимо этого, фаза состава $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ является полупроводником и рассматривается в качестве катализатора окисления метанола в топливных элементах [Dawood et al., 2007, Beck et al., 2006]. Следовательно, инсизваит PtBi_2 можно рассматривать как перспективный материал для получения платино-висмутового аналога пирохлора $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ – соединения с технологически важными свойствами.

Проведенные эксперименты показывают возможный механизм процесса преобразования минерала инсизвайта при высоких температурах в окислительной обстановке в присутствии кислорода. Такой процесс может происходить при метасоматическом преобразовании горных пород.

5.3. Основные выводы главы 5

Подробно рассмотрены полиморфные превращения синтетического аналога минерала инсизвайта $\beta\text{-PtBi}_2$ и влияние на них окислительной атмосферы кислорода воздуха. Обобщая все проведенные исследования, можно сделать следующие заключения.

Во-первых, в инертной атмосфере полиморф $\beta\text{-PtBi}_2$ кристаллизуется в диапазоне температур до 450°C , $\gamma\text{-PtBi}_2$ – от 450 до 620°C , а $\delta\text{-PtBi}_2$ – от 620 до 660°C . В условиях проведенных экспериментов полиморфные превращения $\beta\text{-PtBi}_2$ в более высокотемпературные разновидности являются необратимыми. Это позволяет говорить о

том, что наличие инсизваита (без примесей) в минеральных системах указывает на температуру минералообразования ниже 450 °С.

Во-вторых, по результатам порошковой терморентгенографии удалось установить, что δ -PtBi₂ индицируется в гексагональной сингонии, с возможными пространственными группами $P6_3/mmc$, $P6_3/m$, $P6_122$, и параметрами элементарной ячейки $a = 4.391 \text{ \AA}$, $c = 5.552 \text{ \AA}$.

В-третьих, полиморфные превращения из β -PtBi₂ модификации в более высокотемпературные происходят только в инертной атмосфере, тогда как в окислительной обстановке наблюдаются другие преобразования: разложение на Pt и Bi, с последующим окислением висмута до оксида Bi₂O₃ со структурой минерала бисмита. При дальнейшем повышении температуры происходит твердофазная реакция, конечным продуктом которой являются двойной оксид Bi₂Pt₂O₇, являющийся платино-висмутовым аналогом пирохлора.

Наблюдаемая текстура преобразованных зерен в виде тонкодисперсной смеси фаз, характерна и для природных образцов руд минералов платиновой группы, состоящих из металлической платины и оксидов висмута, и, возможно, двойного оксида висмута и платины. В совокупности с другими данными это может свидетельствовать о произошедшем преобразовании минерала инсизваита. Такой процесс может происходить при метасоматическом преобразовании горных пород.

На основе проведенных исследований сформулированы третье защищаемое положение: Полиморфные превращения синтетического аналога инсизваита β -PtBi₂ происходят только в условиях инертной атмосферы. В окислительных обстановках при термическом воздействии происходит его многостадийное преобразование: 1) разложение на Pt и Bi; 2) окисление висмута до бисмита Bi₂O₃; 3) твердофазная реакция между Pt и Bi₂O₃, ведущая к образованию двойного оксида Bi₂Pt₂O₇ – структурного аналога пирохлора.

Глава 6. Исследование влияние примеси теллура на полиморфные превращения β -Pt(Bi,Te)₂ при нагревании

Раздел посвящен результатам комплексного исследования влияния примеси теллура на термические свойства синтетического аналога минерала инсизвайта β -Pt(Bi,Te)₂ при нагревании и последующем охлаждении в условиях инертной атмосферы.

Полученная в результате синтеза фаза была изучена с помощью рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Высокотемпературные *in-situ* эксперименты теллур-содержащего синтетического аналога инсизвайта проведены с помощью методов термического анализа и терморентгенографии.

6.1. Исследование Pt(Bi,Te)₂

Рентгенофазовый анализ показал, что дифрактограмма вещества Pt(Bi,Te)₂, полученного в результате синтеза, соответствует эталонной дифрактограмме синтетической фазы β -модификации PtBi₂ (PDF №89-2029), а также дифрактограмме минерала инсизвайта, полученной от голотипного образца [Cabri, Harris, 1972] (рис. 45, табл. 21).

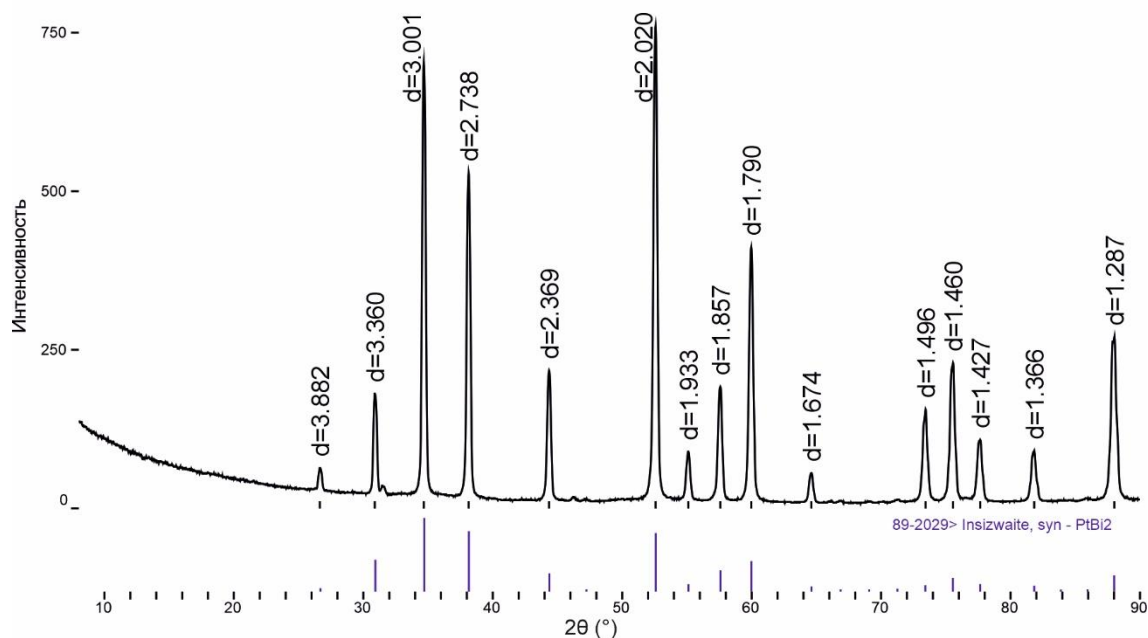


Рисунок 45. Дифрактограмма образца Pt(Bi,Te)₂.

Таблица 21. Дифракционные данные Pt(Bi,Te)₂.

Образец β -Pt(Bi,Te) ₂		Инсизвайт [Cabri, Harris, 1972]		Синтетический β -PtBi ₂ , PDF №89-2029		
d_{exp} (Å)	I_{exp} (%)	d (Å)	I	d (Å)	I (%)	hkl
3.882	4.8	3.790	0.5	3.875	1.9	111
3.360	21.2	3.310	2	3.354	41.6	200
3.001	91.5	2.960	8	2.999	100	210
2.738	68.6	2.700	8	2.737	81.4	211
2.369	27.5	2.340	5	2.369	22.8	220
2.020	100	1.998	10	2.019	79.1	311
1.933	10.1	1.915	2	1.933	7.5	222
1.857	24	1.836	4	1.857	26.8	023
1.790	53.7	1.774	7	1.789	39.8	321
1.674	6.3	1.655	1	1.674	4.3	400
1.496	19.4	1.484	4	1.496	6.2	024
1.460	28.8	1.443	5	1.460	16.4	421
1.427	12.8	1.414	3	1.427	7.7	332
1.366	10.5	1.354	3	1.366	5.5	422
1.287	34.2	1.277	6	1.288	19.9	511

Методом сканирующей электронной микроскопии выполнен количественный анализ химического состава синтезированной фазы. В общей сложности получено 35 ЭДС-спектров (время накопления в каждом анализе – 60 секунд). Среднее содержание элементов в синтезированной фазе по полученным анализам составило: Pt - 33.66 масс. %, Bi – 60.69 масс. %, Te – 4.68 масс. % (табл. 22). Рассчитанная эмпирическая формула имеет вид Pt_{1.04}(Bi_{1.74}Te_{0.22})_{1.96}.

Таблица 22. Содержания элементов в составе синтезированной фазы Pt(Bi,Te)₂.

№ анализа	Te, масс. %	Pt, масс. %	Bi, масс. %	Всего, масс. %
1	4.14	31.59	62.20	97.92
2	4.26	33.75	59.98	98.00
3	4.45	34.45	61.75	100.64
4	4.49	32.96	59.99	97.44
5	4.50	33.78	60.22	98.50
6	4.50	33.66	60.59	98.75
7	4.50	34.15	62.70	101.34
8	4.53	33.55	60.48	98.56
9	4.56	33.19	61.73	99.47
10	4.58	34.03	60.70	99.30
11	4.59	33.05	60.80	98.44
12	4.60	33.53	60.46	98.58
13	4.66	33.59	59.84	98.08
14	4.68	33.07	60.31	98.06
15	4.68	33.43	59.37	97.48
16	4.71	33.97	60.94	99.61
17	4.73	33.86	60.27	98.86
18	4.77	33.88	60.30	98.95
19	4.79	34.42	62.84	102.05
20	4.80	32.64	61.33	98.77
21	4.99	33.94	58.83	97.77
22	5.01	34.05	60.84	99.90
23	5.21	33.51	59.82	98.55
24	5.60	35.70	60.28	101.58
мин.	4.14	31.59	58.83	
макс.	5.60	35.70	62.84	
ср. знач.	4.68	33.66	60.69	

Изучение однородности химического состава зерен синтезированного вещества выполнено с помощью построения продольного и поперечного ЭДС-профилей химического анализа, а также карт распределения элементов (рис. 46). На рисунках 47 и 48 представлено одно из проанализированных зерен с расположением продольного и поперечного профилей анализа; в таблице 12 – результаты ЭДС-анализа химического состава в точках по профилям. Эмпирическая формула, рассчитанная по среднему содержанию элементов в данном зерне, имеет вид $Pt_{1.04}(Bi_{1.74}Te_{0.23})_{1.97}$. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии показали, что зерна имеют однородную структуру и состав.

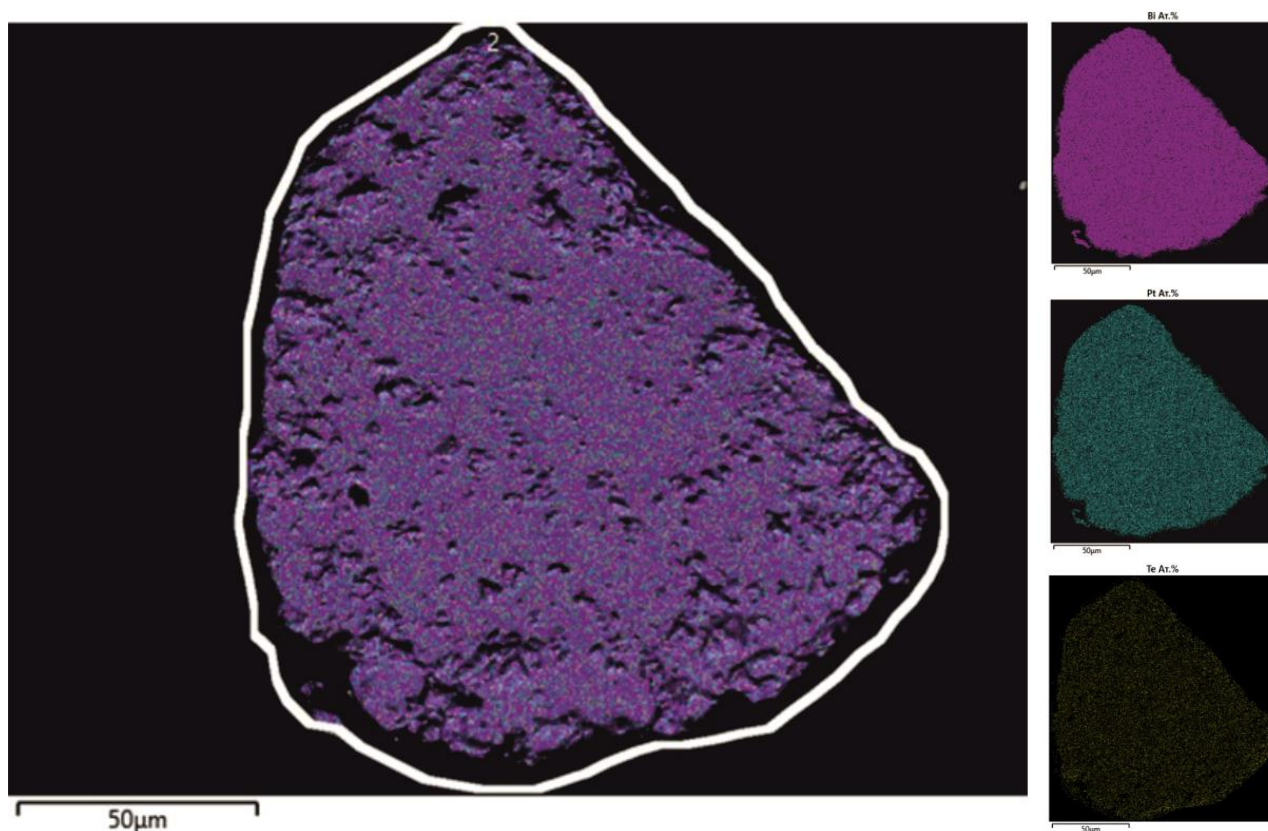


Рисунок 46. Карта распределения элементов по площади исследуемого зерна синтетической фазы β -Pt(Bi,Te)₂ [фиолетовое – Bi; голубое – Pt; желтое – Te].

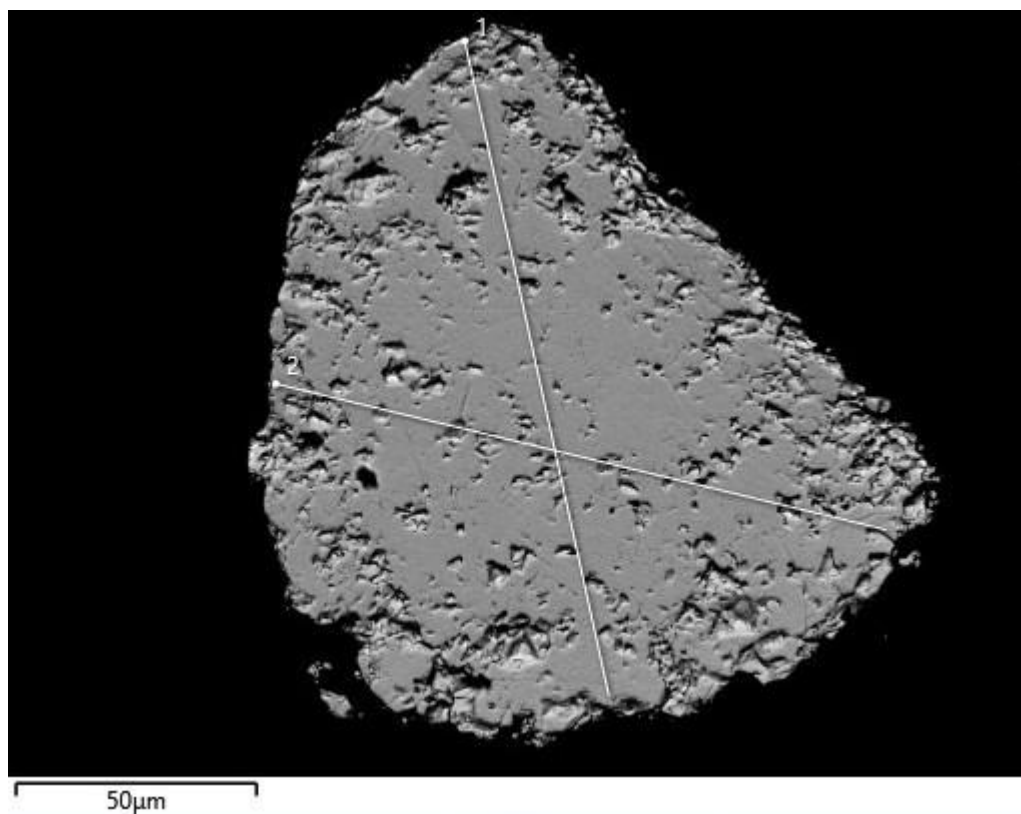


Рисунок 47. BSE изображение зерна синтезированной фазы $\text{Pt}(\text{Bi.Te})_2$ с обозначением профилей (1 - продольный, 2 – поперечный).

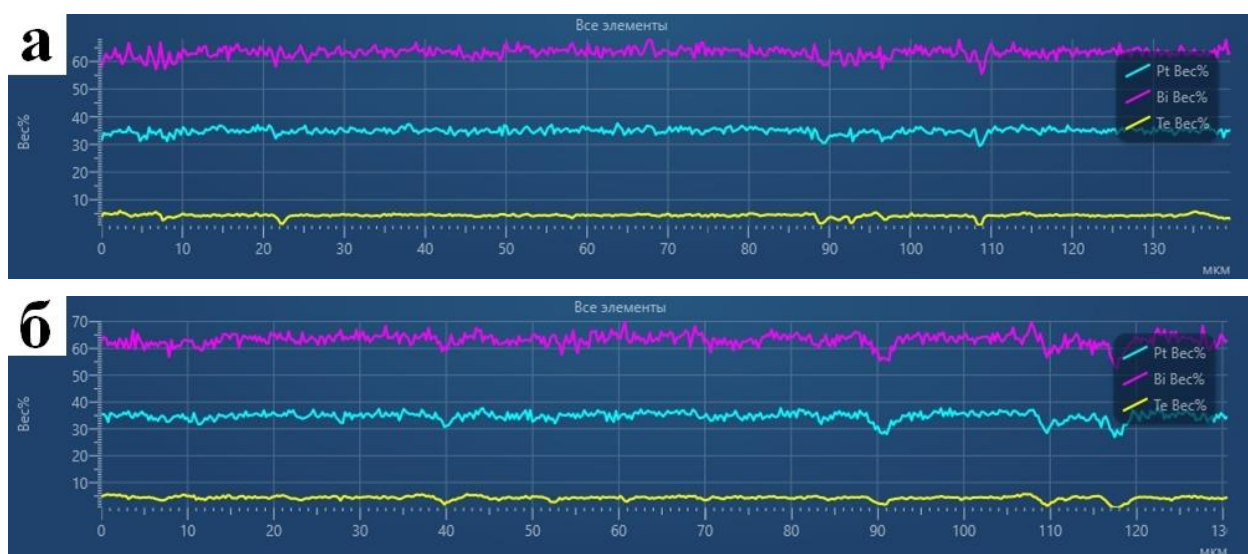


Рисунок 48. Продольный (а, линия 1 на рис.31) и поперечный (б, линия 2 на рис.31) спектральные профили распределения химических элементов.

Таблица 23. Химический состав зерна синтезированной фазы Pt(Bi,Te)₂.

№ п/п	Продольный профиль (1), масс. %				Поперечный профиль (2), масс. %			
	Pt	Te	Bi	Всего	Pt	Te	Bi	Всего
1	34.49	5.32	60.12	99.92	32.43	5.26	62.43	100.12
2	35.03	4.78	60.47	100.28	33.99	4.37	61.14	99.50
3	33.88	4.97	61.40	100.25	35.31	4.79	59.29	99.38
4	34.05	4.75	61.05	99.85	34.42	5.29	60.06	99.77
5	33.70	4.51	61.50	99.72	34.60	5.17	60.21	99.97
6	34.64	5.13	60.26	100.03	33.51	5.37	61.34	100.23
7	32.61	4.29	62.43	99.32	35.06	5.29	59.04	99.39
8	34.47	4.80	59.93	99.20	32.28	4.74	62.60	99.62
9	33.94	4.69	61.35	99.97	33.69	5.33	61.36	100.38
10	34.40	5.10	60.47	99.97	35.83	4.71	59.18	99.72
11	33.83	5.17	60.47	99.47	34.28	4.71	61.85	100.84
12	34.60	4.36	61.22	100.18	34.10	4.82	61.24	100.15
13	33.66	4.57	60.92	99.16	33.98	5.89	60.57	100.44
14	35.09	4.76	60.10	99.96	34.81	4.77	59.67	99.25
15	33.18	4.65	62.03	99.86	34.06	4.14	60.86	99.06
мин.	32.61	4.29	59.93		32.28	4.14	59.04	
макс.	35.09	5.32	62.43		35.83	5.89	62.60	
ср. знач.	34.10	4.79	60.91	99.83	34.15	4.98	60.72	99.85

6.2. Термические свойства поликристаллов Pt(Bi,Te)₂

Для сравнения термических эффектов чистого β -PtBi₂ и теллуристого β -Pt(Bi,Te)₂ было проведено повторное изучение β -PtBi₂ при нагревании и последующем охлаждении методом дифференциально-термического анализа.

На кривой ДТА нагрева образца PtBi₂ в атмосфере аргона в твердом состоянии (рис. 49) зафиксированы два эндотермических пика при температурах 421.0 °С и 639.6 °С, соответственно. Эти температуры (табл. 24) коррелируют с температурами полиморфных переходов на фазовой диаграмме Pt-Bi [Okamoto, 1991] для данного состава. Термический эффект при температуре 653.3 °С связан с инконгруэнтным плавлением соединения PtBi₂ или с температурой солидуса (T_s), выше которой образец находится в двухфазной области. Плавление заканчивается при температуре 717.3 °С – температуре ликвидуса (T_L), при которой отмечается неглубокий эндотермический пик. Зафиксированное значение изменения массы в температурном интервале 30–750 °С не превышает предела погрешности изменения массы (0.05%) встроенных весов прибора. Наличие отчетливого эндотермического пика (639.6 °С) перед плавлением у исследуемого соединения PtBi₂ свидетельствует об образовании фазы δ -PtBi₂, которая существует в узком интервале температур до начала плавления образца. Что касается ДТА-кривой охлаждения, то на ней чётко регистрируется только одна реакция, проявляющаяся в виде экзотермического пика

при температуре 642.8 °С, связанного с кристаллизацией вещества с некоторым переохлаждением. По ДТА-кривым нагрева и последующего охлаждения можно заключить факт о том, что реакции, связанные с полиморфными превращениями соединения PtBi_2 в условиях проведенного эксперимента являются необратимыми и, скорей всего, из расплава кристаллизуется фаза $\delta\text{-PtBi}_2$, которая впоследствии «живет» до комнатной температуры, не претерпевая изменения кристаллической структуры, что обсуждалось выше по результатам терморентгенографических исследований. Определение энтальпий реакций по площади эндотермических пиков показывает, что необходимая энергия для полиморфного превращения $\beta \rightarrow \gamma$ равна -15.5 Дж/г, а для превращения $\gamma \rightarrow \delta$: -2.0 Дж/г (табл. 24).

По данным исследований температурной зависимости ДТА образца $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ на кривой нагрева в атмосфере аргона зафиксированы несколько эндотермических реакций (рис. 50). Эндотермические пики, зарегистрированные в твердом состоянии при температурах 523.3 °С и 626.1 °С, связаны с твердофазными превращениями, а именно с полиморфными превращениями $\beta \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \delta$ фазы, подобно соединению PtBi_2 . Температуры фазовых превращений смещены по сравнению с температурами преобразований в инсизваите PtBi_2 . Этот факт связан с присутствием в образце теллура, который изоморфно входит в кристаллическую решетку, заменяя Bi в фазе PtBi_2 . При увеличении температуры, на кривой ДТА зафиксирован пик при температуре 698.4 °С, вероятно, связанный с началом инконгруэнтного плавления, а точнее с температурой солидуса (T_s) образца. При охлаждении зафиксирована экзотермическая реакция при температуре 638.0 °С. Вероятнее всего, эта реакция связана с кристаллизацией из двухфазной области с некоторым переохлаждением. При дальнейшем охлаждении на ДТА-кривой не зафиксировано реакций. Образовавшаяся при кристаллизации фаза (вероятно, δ -полиморф) в этом состоянии охлаждается до комнатной температуры. Энтальпии, вычисленные по площади эндотермического пика, для фазовых превращений $\beta \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \delta$ для $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ равны -16.2 Дж/г и -1.7 Дж/г, соответственно (табл. 24).

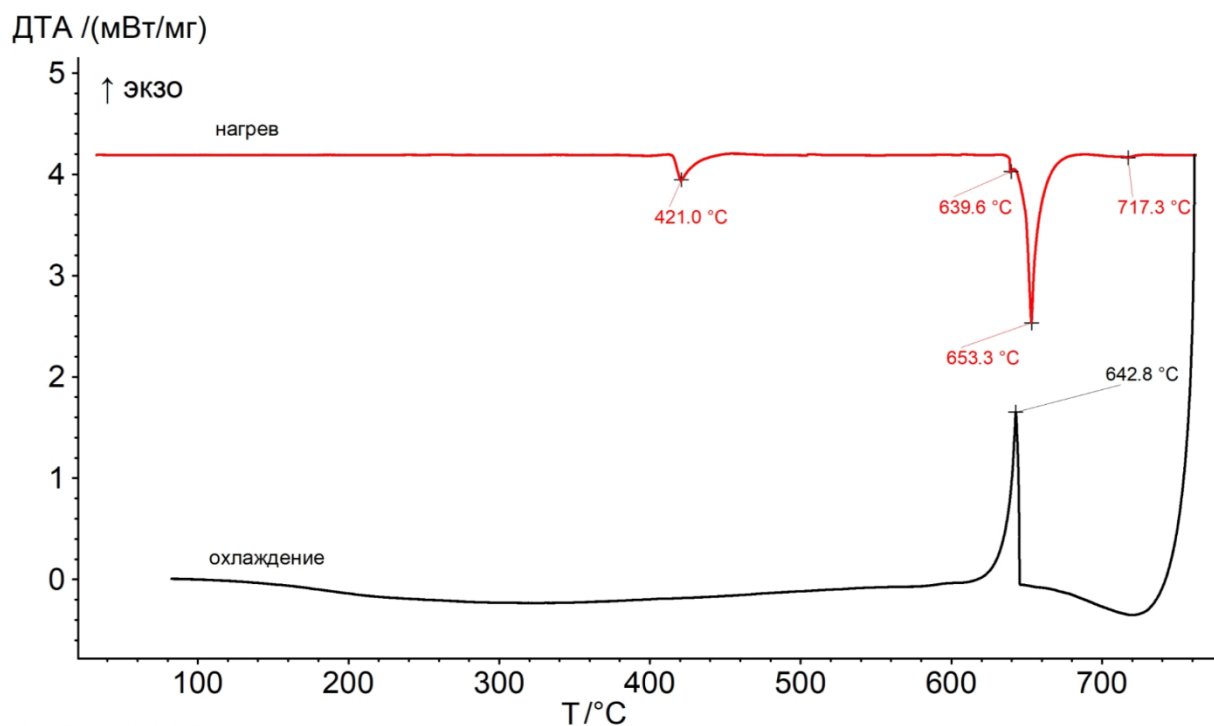


Рисунок 49. Кривые ДТА анализа образца PtBi₂ в режиме нагрева и последующего охлаждения в атмосфере аргона, скорость сканирования 10 °С/мин.

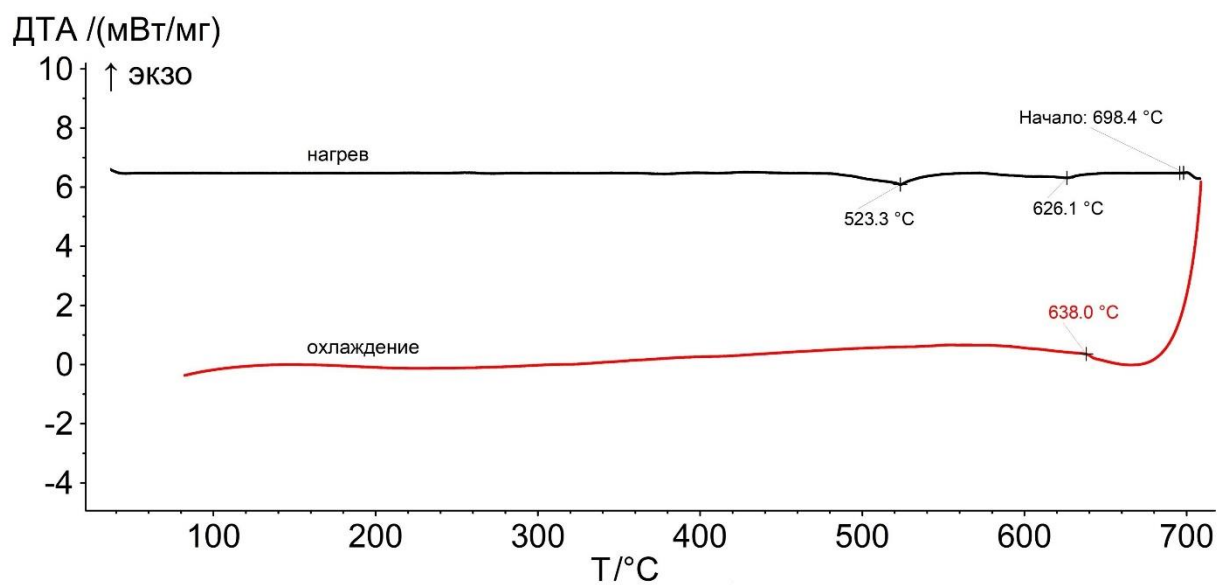


Рисунок 50. Кривые ДТА анализа образца Pt(Bi,Te)₂ в режиме нагрева и последующего охлаждения в атмосфере аргона, скорость сканирования 10 °С/мин

Таблица 24. Температуры полиморфных превращений, солидуса (T_s), ликвидуса (T_L) и энтальпия фазовых переходов для соединений $PtBi_2$ и $Pt(Bi,Te)_2$.

Фазовый переход	T, °C; $PtBi_2$ [Okamoto, 1991]	T, °C; $PtBi_2$ данные ДТА	T, °C; $Pt(Bi,Te)_2$ данные ДТА	Энтальпия $PtBi_2$, Дж/г	Энтальпия $Pt(Bi,Te)_2$, Дж/г
$\alpha \rightarrow \beta$	270	-	-		
$\beta \rightarrow \gamma$	420	421.0	523,3	-15.5	-16.2
$\gamma \rightarrow \delta$	640	639.6	626,1	-2	-1.7
T_s	660	653,3	начало 698,4		
T_L	~710	717.3			
ТГ		0.05%			

Полученные данные терморентгенографических экспериментов для состава β - $Pt(Bi,Te)_2$ показали наличие кубической β -фазы в температурном интервале от 30 до 460 °C. Начиная с температуры 480 °C в системе появляется высокотемпературная γ -модификация. Две фазы сосуществуют вплоть до температуры 540 °C, при которой на рентгенограмме главные пики среднетемпературной β -фазы регистрируются последний раз. Тригональная γ -модификация устанавливается в диапазоне температур 560-580 °C. При 600 °C начинают появляться пики высокотемпературной δ -фазы и уменьшается интенсивность пиков γ -модификации. При дальнейшем нагреве в диапазоне температур 620-660 °C устанавливается присутствие только δ -модификации, при 680 °C начинается разложение исследуемого образца, о чем свидетельствует появление пиков металлической платины (рис. 51).

При охлаждении образца в диапазоне температур от 680 до 30 °C не устанавливается изменений дифракционной картины (рис. 52), что говорит о необратимости всех произошедших преобразований в условиях проведенного эксперимента. Однако, стоит отметить, увеличение интенсивности пиков платины одновременно с уменьшением интенсивности пиков исследуемой фазы, что говорит о продолжающемся разложении вещества при охлаждении.

Стоит отметить, что полученные данные высокотемпературных *in-situ* экспериментов (ДТА и терморентгенографии) хорошо согласуются между собой. Полиморфные переходы, описанные в литературе [Okamoto, 1991] для среднетемпературной кубической β - $PtBi_2$ сохраняются и в присутствии изоморфной примеси теллура, входящей в кристаллическую структуру фазы β - $Pt(Bi,Te)_2$.

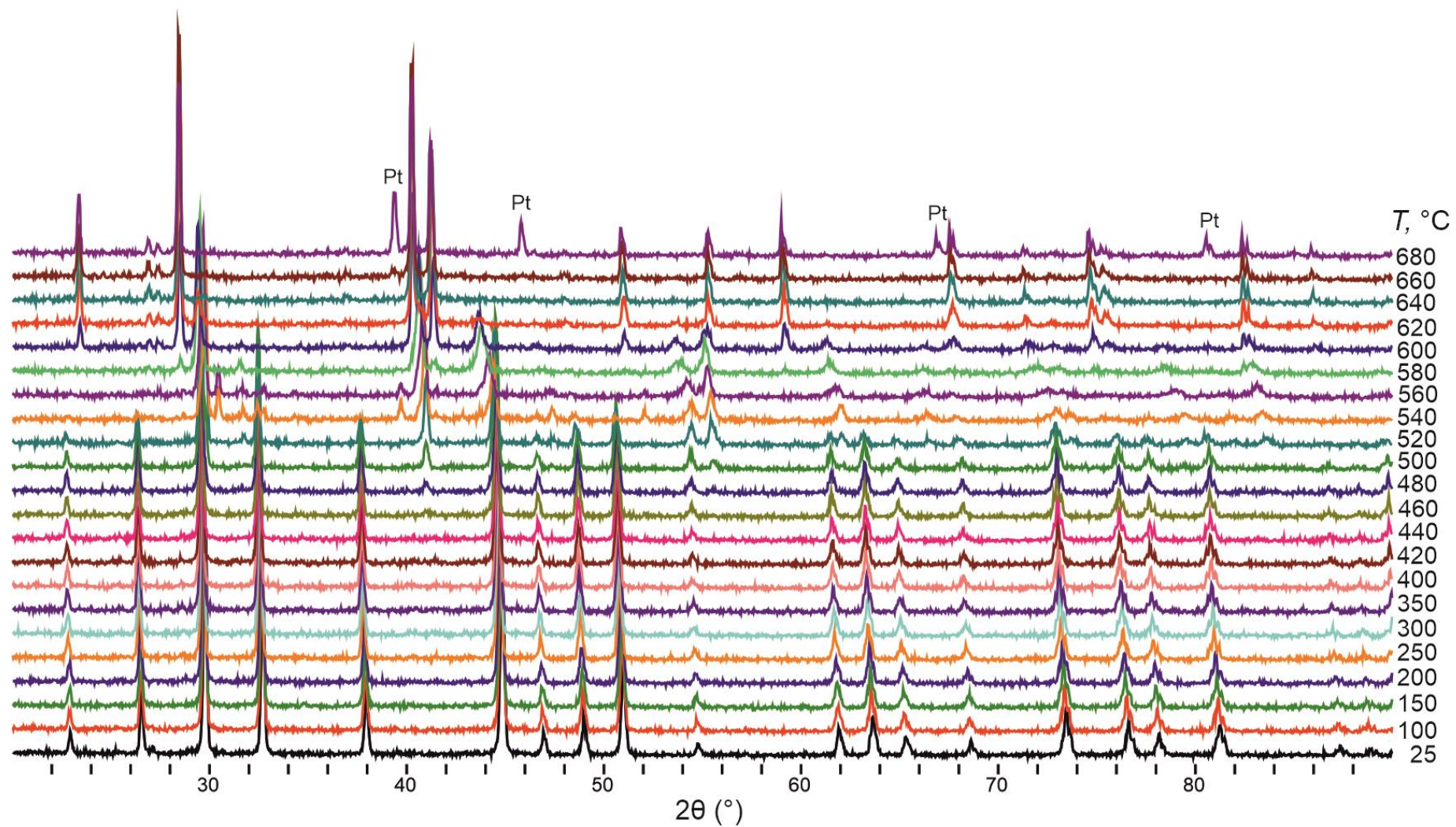


Рисунок 51. Терморентгенография образца $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ при нагреве в диапазоне температур от 25°C до 680°C.

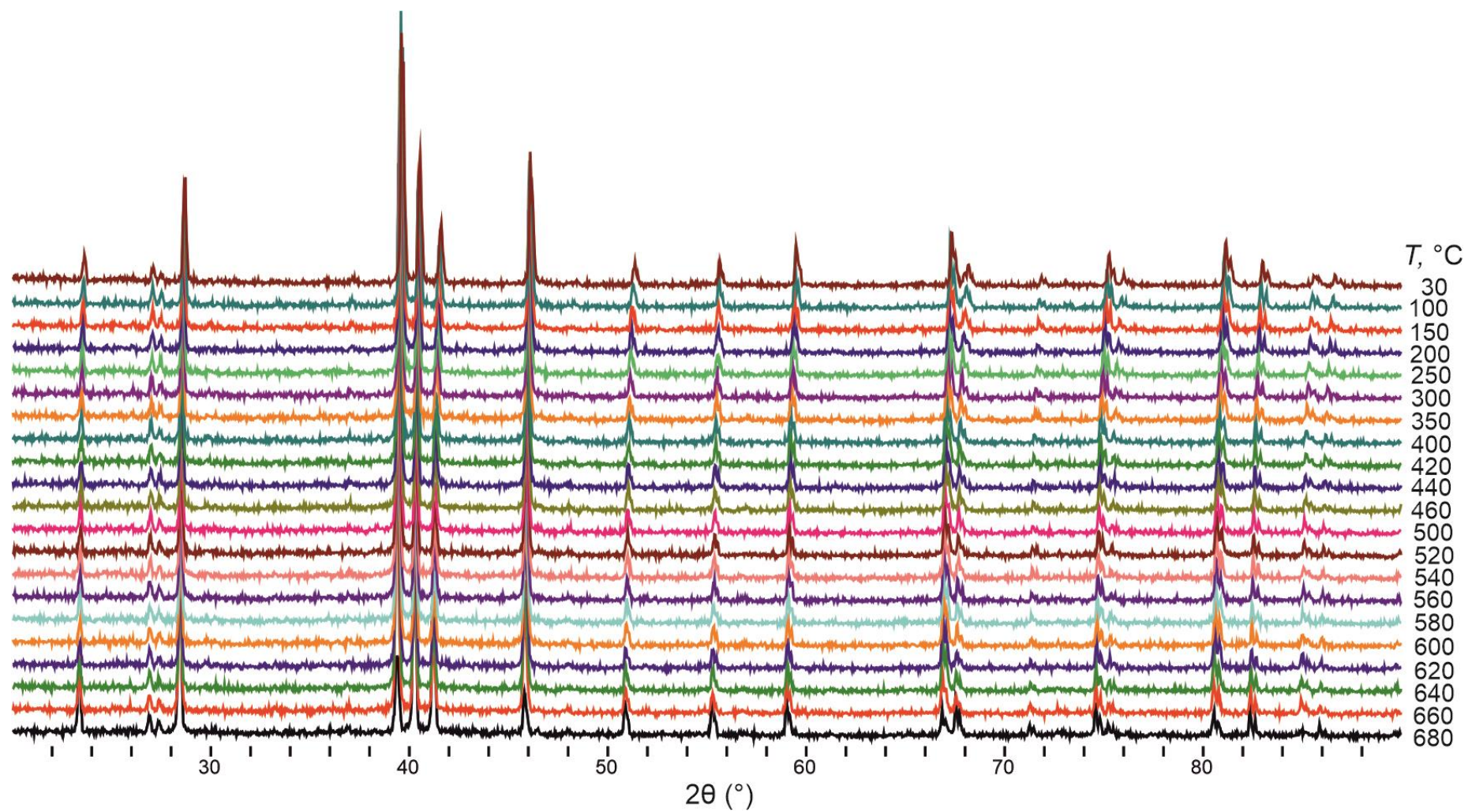


Рисунок 52. Терморентгенография образца $\text{Pt}(\text{Bi,Te})_2$ при охлаждении в диапазоне температур от 680°C до 30°C.

Согласно проведенным исследованиям термического анализа, для соединения $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ обнаружено два полиморфных превращения, температурные значения которых несколько смещены, но тем не менее коррелируют со значениями для соединения PtBi_2 . В исходном состоянии фаза с теллуром (β -модификация $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$) существует до температуры 523.3 °С, затем наблюдается полиморфное превращение $\beta \rightarrow \gamma$, аналогично фазе PtBi_2 . В этой модификации образец $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ существует в диапазоне температур от 523.3 °С до 626.1 °С. При температуре 626.1 °С наблюдается еще одно полиморфное превращение ($\gamma \rightarrow \delta$). В δ -модификации образец может существовать до начала плавления 698.4 °С. При охлаждении же наблюдается только одно превращение, вероятно связанное с кристаллизацией, следовательно соединение $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ «доживает» в форме высокотемпературной δ -фазы до комнатной температуры, не претерпевая модификационных изменений. Отмечается близость энтальпий реакций фазовых превращений $\beta \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \delta$ (в пределах погрешности) двух исследуемых соединений. Следовательно, можно заключить, что природа этих превращений близка.

По результатам серии терморентгенографических экспериментов для β - PtBi_2 и β - $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ с использованием метода Ритвельда [Rietveld, 2010] в программном обеспечении Jana2006 [Petříček et al., 2014] были рассчитаны параметры элементарной ячейки во всем диапазоне стабильности β -модификаций исследуемых фаз (табл. 25). По полученным значениям построены кривые термического расширения, аппроксимированные полиномом второго порядка (красная пунктирная линия – β - PtBi_2 и сплошная – β - $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$) (рис. 53). Эти данные показывают, что при температуре до 150 °С параметры a элементарных ячеек двух разновидностей хорошо соотносятся между собой. Однако, при дальнейшем нагреве наблюдается не только увеличение стабильности теллуристой фазы до более высоких температур, но и более сильное расширение элементарной ячейки.

Таким образом, температурные диапазоны существования полиморфов состава $\text{Pt}_{1.04}(\text{Bi}_{1.74}\text{Te}_{0.22})_{1.96}$ в инертной атмосфере устанавливаются в следующих диапазонах: для β -модификации – до 520 °С, для γ -модификации – от 480 до 620 °С, для δ -модификации – от 600 до 680 °С. В то время как чистый полиморф β - PtBi_2 кристаллизуется в диапазоне температур до 450 °С, γ - PtBi_2 – от 450 до 620 °С, а δ - PtBi_2 – от 620 до 660 °С. Следовательно, наличие изоморфной примеси теллура в синтетическом аналоге минерала инсизвайта $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ увеличивает температуру полиморфного превращения кубической β -модификации в гексагональную γ -модификацию на 80 °С, что расширяет поле стабильности кубической модификации с 450 до 520 °С, однако температура второго

полиморфного превращения (из γ -фазы в δ -фазу) практически не смещается и характеризуется более близким диапазоном температур.

Таблица 25. Изменение параметров элементарных ячеек β -модификаций PtBi_2 и $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ в результате термического расширения (по данным терморентгенографии)

Температура, °C	a , Å	
	$\beta\text{-PtBi}_2$	$\beta\text{-Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$
20	6.700	
25		6.698
100	6.706	6.707
150	6.711	6.710
200	6.714	6.718
250	6.717	6.726
300	6.722	6.729
350	6.725	6.734
380	6.728	
400	6.730	6.736
420	6.731	6.739
440		6.740
450	6.733	
460		6.743
480		6.743
500		6.746
520		6.750

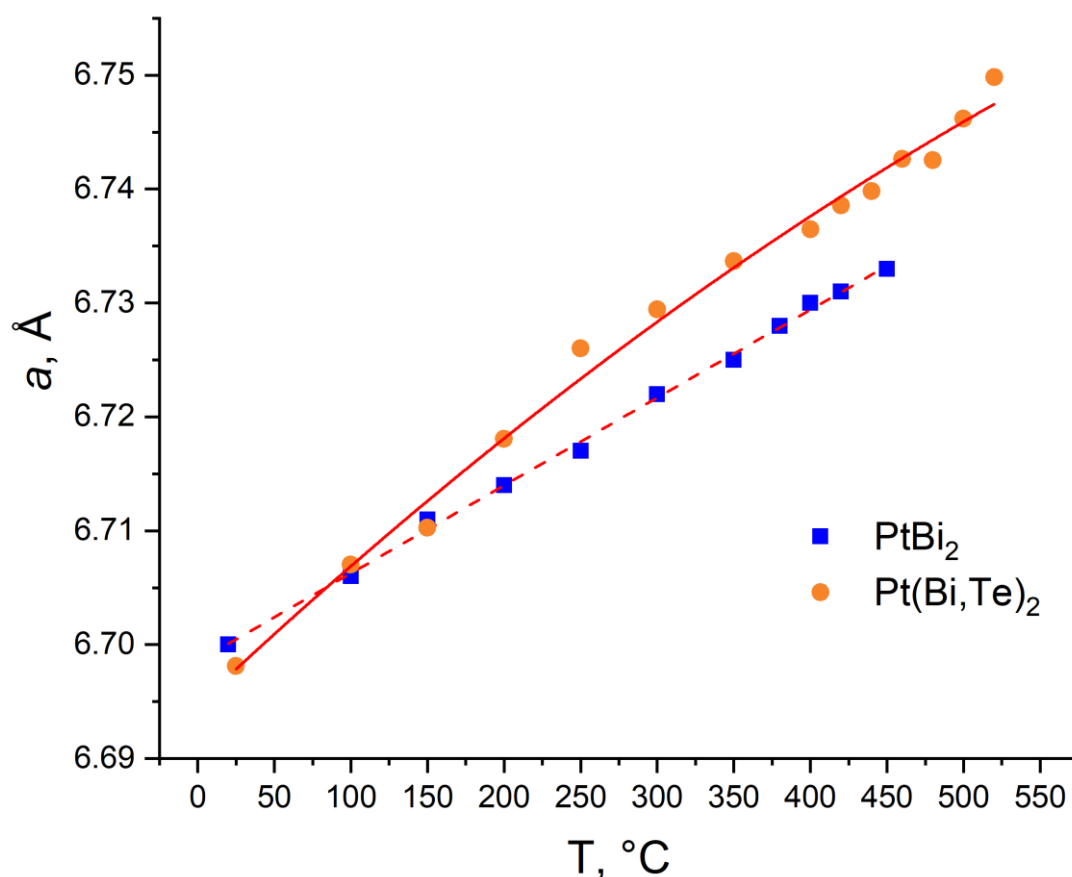


Рисунок 53. Кривые термического расширения элементарной ячейки β -модификаций PtBi_2 и $\text{Pt}(\text{Bi,Te})_2$

Полученные кривые термического расширения наглядно иллюстрируют, во-первых, расширение поля стабильности кубической β -фазы для теллуристой разновидности, во-вторых, свидетельствуют о ее более сильном термическом расширении.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что наличие примеси теллура (до 5 вес. %) в минерале инсизваите PtBi_2 увеличивает поле его стабильности в геологических системах до 520°C.

6.3. Основные выводы главы 6

Проведенные исследования позволяют заключить, что температурные диапазоны существования теллур-содержащих полиморфов $\text{Pt}(\text{Bi,Te})_2$ в инертной атмосфере устанавливаются в следующих диапазонах: для β -модификации – до 520 °C, для γ -модификации – от 480 до 620 °C, для δ -модификации – от 620 до 680 °C. Следовательно, наличие изоморфной примеси теллура в синтетическом аналоге минерала инсизваита $\text{Pt}(\text{Bi,Te})_2$ увеличивает температуру полиморфного превращения кубической β -модификации в гексагональную γ -модификацию на 80 °C, что расширяет поле стабильности кубической модификации с 450 до 520 °C, однако температура второго полиморфного превращения (из γ -фазы в δ -фазу) практически не смещается и

характеризуется более близким диапазоном температур. Таким образом, наличие примеси теллура (до 5 вес. %) в минерале инсизваите PtBi_2 увеличивает поле его стабильности в геологических системах до 520°C .

На основе данных термического анализа определена необходимая энергия для полиморфного превращения $\text{PtBi}_2 \beta \rightarrow \gamma$ равна -15.5 Дж/г, а для превращения $\gamma \rightarrow \delta$: -2.0 Дж/г, в то время как для $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ эти значения равны -16.2 Дж/г и -1.7 Дж/г, соответственно.

Вышесказанное позволяет сформулировать **четвертое защищаемое положение:**
Наличие примеси теллура расширяет поле стабильности и увеличивает значение термического расширения синтетической фазы $\beta\text{-PtBi}_2$ в условиях инертной атмосферы при высоких температурах. Содержание теллура 5 вес. % увеличивает поле стабильности этой модификации от 450 до 520°C .

Заключение

В работе было проведено исследование условий фазообразования и границ существования фазы PtBi_2 , а также определение кристаллических структур фаз в системах Pt-Bi и Pd-Bi , и выявление закономерностей в их строении с помощью комплекса методов: рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии, термического анализа и терморентгенографии, рентгеноструктурного анализа. В ходе проведённых экспериментов установлены следующие результаты:

- 1) Решена кристаллическая структура минерала $\text{Pd}(\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4})$, характеризующаяся ромбической пространственной группой $Cmcm$, с параметрами элементарной ячейки $a = 4.1465(4) \text{ \AA}$, $b = 7.1783(6) \text{ \AA}$ и $c = 5.6843(4) \text{ \AA}$. Выявлен новый гомологический ряд кристаллических структур, в котором решенная структура занимает промежуточное положение: $\beta\text{-PdBi} - \text{Pd}(\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}) - \text{PdSb}$. Проведен детальный анализ кристаллохимических особенностей в данном гомологическом ряду. Он показал, что природное соединение $\text{Pd}(\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4})$ является самостоятельным минеральным видом, обладающим как уникальным составом, так и уникальной структурой.
- 2) Однозначно показано, что между соболевским и садбериитом отсутствует непрерывный изоморфный ряд, поэтому правило 50 % используемое в минералогической номенклатуре, не применимо для этих двух фаз.
- 3) Кристаллическая структура низкотемпературной ромбической $\alpha\text{-PtBi}_2$ модификации при температуре 100 К характеризуется пространственной группой $Pca2_1$, с параметрами элементарной ячейки $a = 6.684(2) \text{ \AA}$, $b = 13.394(3) \text{ \AA}$ и $c = 6.689(1) \text{ \AA}$.
- 4) Полиморфное превращение низкотемпературной ромбической $\alpha\text{-PtBi}_2$ модификации в среднетемпературную кубическую $\beta\text{-PtBi}_2$ квалифицировано как полиморфное превращение II рода, которое происходит без разрыва химической связи по деформационному сдвиговому механизму, в то время как полиморфное превращение среднетемпературной кубической $\beta\text{-PtBi}_2$ модификации в высокотемпературную тригональную $\gamma\text{-PtBi}_2$ квалифицировано как полиморфное превращение I рода, при котором наблюдается основательная перестройка кристаллической структуры (реконструктивные превращения II координационной сферы), требующая значительных энергетических затрат, что подтверждается изменением дифракционной картины в терморентгеновском эксперименте и соответствующим эндотермическим пиком на кривой термического анализа. Это превращение происходит с разрывом некоторых химических связей достаточно резким скачком

- 5) Описано термическое поведение фаз, соответствующих составу PtBi_2 . Установлено, что фазовые переходы между модификациями PtBi_2 имеют необратимый характер в условиях проведенных экспериментов. Построена кривая термического расширения для $\beta\text{-PtBi}_2$ модификации. В инертной атмосфере полиморф $\beta\text{-PtBi}_2$ кристаллизуется в диапазоне температур до 450°C , $\gamma\text{-PtBi}_2$ – от 450 до 620°C , а $\delta\text{-PtBi}_2$ – от 620 до 660°C . Подтверждено существование высокотемпературной модификации $\delta\text{-PtBi}_2$. Она индицируется в гексагональной сингонии с возможными пространственными группами $P6_3/mmc$, $P6_3/m$, $P6_122$ и параметрами элементарной ячейки $a = 4.391 \text{ \AA}$ и $c = 5.552 \text{ \AA}$.
- 6) Полиморфные превращения из $\beta\text{-PtBi}_2$ модификации в более высокотемпературные происходят только в инертной атмосфере, тогда как в окислительной обстановке наблюдаются другие преобразования, происходящие в три этапа. На первом этапе наблюдается разложение исходного PtBi_2 на платину и висмут. На втором этапе наблюдается окисление висмута вплоть до его оксида Bi_2O_3 со структурой минерала бисмита. На третьем этапе наблюдается твердофазная реакция платины с оксидом висмута с образованием двойного оксида платины и висмута $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$, характеризующегося структурным типом пирохлора. Для соединения $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ – соединения с технологически важными свойствами – построена кривая термического расширения.
- 7) Температурные диапазоны существования теллур-содержащих полиморфов $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ в инертной атмосфере устанавливаются в следующих диапазонах: для β -модификации – до 520°C , для γ -модификации – от 480 до 620°C , для δ -модификации – от 620 до 680°C . Следовательно, наличие изоморфной примеси теллура в синтетическом аналоге минерала инсизвайта $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ увеличивает температуру полиморфного превращения кубической β -модификации в гексагональную γ -модификацию на 80°C , что расширяет поле стабильности кубической модификации с 450 до 520°C . Однако при этом температура второго полиморфного превращения (из γ -фазы в δ -фазу) практически не смещается и характеризуется более близким диапазоном температур. Построена кривая термического расширения $\beta\text{-Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$, которая иллюстрирует большее расширение, по сравнению с $\beta\text{-PtBi}_2$. На основе данных термического анализа определена необходимая энергия для полиморфного превращения $\text{PtBi}_2 \beta \rightarrow \gamma$ равна -15.5 Дж/г , а для превращения $\gamma \rightarrow \delta$: -2.0 Дж/г , тогда как для $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ эти значения равны -16.2 Дж/г и -1.7 Дж/г , соответственно.

Список литературы

1. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии – М.: «Недра». 1976. 344 С.
2. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз – М.: АН СССР. 1947. 238 С.
3. Бетехтин А.Г. "Курс минералогии" учебное пособие – М.: КДУ. 2007. 721 с.
4. Блатов В.А., Шевченко А.П., Сережкин В.Н. ТОPOS–комплекс программ для анализа топологии кристаллических структур // Журн. структ. химии. 1993. Т. 34. № 5. С. 183-185.
5. Бокий Г. Б. Кристаллохимия – М.: Наука. 1971. 400 С.
6. Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К. Практическое руководство по терморентгенографии поликристаллов. Часть I: Осуществление эксперимента и интерпретация полученных данных: учебное пособие – СПб: Изд-во СПбГУ. 2011. 70 С.
7. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Терморентгенография поликристаллов. Часть II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения: учебное пособие – СПб.: Изд-во СПбГУ. 2013. 143 С.
8. Бюргер М.Дж. Фазовые переходы // Кристаллография. 1971. Т. 16. С. 1084-1096.
9. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов/ под ред. И.Я. Некрасова – М.: «МИР». 1981. 565 С.
10. Габов Д.А. Минералы ЭПГ и Au из малосульфидных руд массива Панских тундр (Кольский полуостров) // Записки Российского минералогического общества. 2009. Т. 138. № 3. С. 112-118.
11. Генкин А.Д., Евстигнеева Т.Л., Тронева Н.В., Вяльсов Л.Н. Полярит, Pd (Pb, Bi) – новый минерал из медно-никелевых сульфидных руд // Записки Всесоюзного минералогического общества. 1969. № 6. С. 708-715.
12. Добровольская М.Г. Геохимия земной коры //М.: Изд-во РУДН. 2007. 78 с.
13. Доливо-Добровольский В.В. К Кристаллографии земных оболочек // Записки ВМО. 1984. Т. 113. Вып. 5. С. 586-590.
14. Доливо-Добровольский В.В. О так называемых «законах статистической минералогии» // Записки ВМО. 1988. Вып. 3. С. 387-393.
15. Доливо-Добровольский В.В. Кристаллохимия. СПб.: Изд-во СПб горного ин-та. 1999. 119 С.
16. Евстигнеева Т.Л., Генкин А.Д. Некоторые вопросы номенклатуры минералов платиновых металлов // Проблемы генетической и прикладной минералогии: Сборник статей. М.: Наука. 1990. С. 196-209.

17. Евстигнеева Т.Л., Генкин А.Д., Коваленкер В.А. Новый висмутид палладия –соболевскит и номенклатура минералов системы $\text{PdBi}—\text{PdTe}—\text{PdSb}$ // Зап. ВМО. 1975. Т. 104. №. 5. С. 568.
18. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия: учебник – М.: КДУ, 2005. 592 С.
19. Еременко Е.Г., Петров С.В. Особенности благороднометальной минерализации в окисленных жильных сульфидных рудах г. Ниттис (Мончегорский район) // Материалы Всероссийской конференции с международным участием "Проблемы геологии и эксплуатации месторождений платиновых металлов": I научные чтения памяти проф. В.Г. Лазаренкова. Сборник научных трудов, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный». 2016. С. 66-70.
20. Еремин Н.Н., Артамонова А.А., Гостищева Н.Д., Кочеткова Е.М., Межуева А.А. О кристаллохимической "гибкости" структурного типа NiAs // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 190-196.
21. Еремин Н.Н., Еремина Т. А. Неорганическая кристаллохимия. Книга 1. Фундаментальные основы и понятия. – М.: КДУ. 2018. 394 С.
22. Еремин Н.Н., Еремина Т.А., Марченко Е.И. Структурная химия и кристаллохимия: учебное пособие. – М.: «КДУ», «Университетская книга», 2020. 492 с.
23. Журавлев Н.Н. Термическое, микроскопическое и рентгенографическое исследование системы висмут-палладий // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1957. Т. 32. Вып. 6. С. 1305-1312.
24. Журавлев Н.Н., Жданов Г.С. Рентгеновское изучение соединений систем $\text{Bi}—\text{Rh}$ и $\text{Bi}—\text{Pd}$ применительно к изучению сверхпроводимости // Изв. АН СССР, сер. Физическая. 1956. Т. 20. С. 708-713.
25. Журавлев Н.Н., Жданов Г.С. Рентгенографическое и металлографическое исследование системы висмут-палладий // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1953. Т. 25. Вып. 4 (10). С. 485-490.
26. Журавлев Н.Н., Жданов Г.С., Смирнова Е.М. Исследование сплавов висмута с платиной в области от 10 до 50 ат.% платины // Физика металлов и металловедение. 1962. Т. 13. № 4. С. 536-545.
27. Журавлев Н.Н., Степанов А.А. Рентгенографическое исследование сверхпроводящих сплавов висмута с платиной в интервале температур 20-640° // Кристаллография. 1962. Т. 7. С. 310-311.

28. Ионов В.М., Томилин Н.А., Прозоровский А.Е., Клименко А.Н., Титов Ю.В., Жуков С.Г., Фетисов Г.В. Анизотропия физических свойств и кристаллическая структура $PdBi$ в интервале 293-570 К // Кристаллография. 1989. Т. 34. Вып. 4. С. 829-834.
29. Каримова О.В., Межуева А.А., Еремин Н.Н. Новое семейство политипных соединений Pd_8T_3 ($T = As, Sb$) // Доклады РАН. Науки о Земле. 2023. Т. 513. № 2. С. 212-217.
30. Малич К.Н., Баданина И.Ю. Особенности классификации и распространенности минералов платиновой группы // Уральская минералогическая школа. 2012. № 18. С. 95-99.
31. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов/ в переводе С.Н. Горина – М.: Изд-во «Мир». 1977. 417 С.
32. Спиридонов Э.М., Кулагов Э.А., Серова А.А., Куликова И.М., Коротаева Н.Н., Середа Е.В., Тушенцова И.Н., Беляков С.Н., Жуков Н.Н. Генетическая минералогия Pd, Pt, Au, Ag, Rh в норильских сульфидных рудах // Геология рудных месторождений. 2015. Т. 57. № 5. С. 445-445.
33. Ставский А. П. Минеральное сырье: от недр до рынка. В 3-х томах. Том 1: Благородные металлы и алмазы. Золото, серебро, платиноиды, алмазы / М.: Научный мир. 2011. 400 с.
34. Субботин В.В., Корчагин А.У., Савченко Е.Э. Платинометалльная минерализация Федорово-Панского рудного узла: типы оруденения, минеральный состав, особенности генезиса // Вестник Кольского научного центра РАН. 2012. № 1. С. 54-65.
35. Толстых Н.Д., Кривенко А.П., Криволицкая Н.А., Гонгальский Б.И., Житова Л.М., Котельникова М.В. Благороднометалльная минерализация сульфидных руд Чинейского плутона // Платина России., Т. 5., Геоинформмарк Москва: 2004. С. 225-249.
36. Толстых Н.Д., Кривенко А.П., Пальчик Н.А., Изох А.Э. Новые разновидности соболевскита $PdBi$, содержащие Sb и Te // Докл. РАН. 1997. Т. 356. № 5. С. 669-672.
37. Урусов В.С. Минералогические термометры, основанные на межфазовом распределении химических элементов // Генетическая информация в минералах: Минералогический сборник № 7. АН СССР. Коми фил., 1980. С. 80-81.
38. Урусов В.С. Симметричная статистика минеральных видов и эволюционная диссимметризация минерального вещества // Записки РМО. 2006. Т. 135. № 6. С. 1-12.
39. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия / М.: Изд-во МГУ. 1987. 275 С.
40. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия. Краткий курс. Часть 2. Учебное пособие. / М.: Изд-во Московского университета. 2005. 125 С.
41. Урусов В.С., Надежина Т.Н. Частотное распределение и «селекция» пространственных групп в неорганической кристаллохимии // Журнал структурной химии. 2009. Т. 50. Приложение. С. 826-943.

42. Урусов В.С., Пущаровский Д.Ю. Принципы кристаллохимии высоких давлений // Минералогический журнал. 1984. Т. 6. № 3. С. 23-36.
43. Урусов В.С., Пущаровский Д.Ю. Проблемы кристаллохимии высоких давлений и температур // Кристаллография и кристаллохимия. М.: Наука. 1986. С. 179-194.
44. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.:Недра. 1990. 228 С.
45. Филатов С.К. Обобщенная концепция повышения симметрии кристаллов с ростом температуры // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1019-1028.
46. Филатов С.К. Симметричная статистика минеральных видов в различных термодинамических обстановках // Записки РМО. 2019. Т. 148. № 3. С. 1-13.
47. Филатов С.К., Кривовичев С.В., Бубнова Р.С. Общая кристаллохимия. СПб.: Изд-во СПб. гос. ун-та. 2018. 276 С.
48. Филатов С.К., Пауфлер П. Систематика полиморфных превращений кристаллов, обобщенная на основе критериев Бюргера // Записки РМО. 2019. Т. 148. № 5. С. 1-23.
49. Шафрановский И.И. Симметрия в природе – Л.:Недра. 1985. 168 С.
50. Шафрановский И.И. Статистические закономерности и обобщенный закон в распределении минералов по их симметрии // Записки ВМО. 1983. Т. 112. №2. С.177-184.
51. Шафрановский И.И., Фекличев В.Г. Симметричная статистика минералов // Минер. Журн. 1983. Т. 4. № 6. С. 31-36.
52. Юричев А.Н., Чернышов А.И., Кульков А.С. Новые данные о благороднометалльной минерализации Кингашского ультрамафитового массива (северо-запад Восточного Саяна) // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327. № 2. С. 44-51.
53. Agilent C.P. CrysAlis P. R. O. Agilent Technologies UK Ltd // Yarnton, Oxfordshire, England. 2012.
54. Ames D.E., Kjarsgaard I.M., Douma S.L. Sudbury Ni-Cu-PGE Ore Mineralogy Compilation: Sudbury Targeted Geoscience Initiative (TGI) // Geological Survey of Canada. 2003. Open File 1787
55. Augé T., Gloaguen É., Chevillard M., Bailly L. Mineralogy, geochemistry and emplacement of the Conakry Igneous Complex, Guinea: implications for the Ni–Cu–PGE mineralization // Mineralogical Magazine. 2018. V. 82, № 3, P. 593-624.
56. Barkov A., Alapieti T., Laajoki K., Peura R. Osmian hollingworthite and rhodian cobaltite-gersdorffite from the Lukkulaivaara layered intrusion, Russian Karelia // Mineralogical Magazine. 1996. V. 60. № 403. P. 973-978.
57. Bayliss P. Revised unit-cell dimensions, space group, and chemical formula of some metallic minerals // The Canadian Mineralogist. 1990. V. 28. № 4. P. 751-755.

58. Beck N.K., Steiger B., Scherer G.G., Wokaun A. Methanol Tolerant Oxygen Reduction Catalysts Derived from Electrochemically Pre-treated $\text{Bi}_2\text{Pt}_{2-y}\text{Ir}_y\text{O}_7$ Pyrochlores // Fuel cells. 2006. V. 6. № 1. P. 26-30.
59. Bhatt Y.C., Schubert K. Crystal structure of Pt_4PbBi_7 and $\text{PtBi}_2\cdot\text{H}_3^*$ // Zeitschrift fuer Metallkunde. 1980₁. V. 71., P. 550-553.
60. Bhatt Y.C., Schubert K. Kristallstruktur von PtBi_2 // Journal of the Less Common Metals. 1979. V. 64. №. 2. P. P17-P24.
61. Bhatt Y.C., Schubert K. Kristallstruktur von PtBi_2 // Zeitschrift fuer Metallkunde. 1980₂. V. 71. P. 581-583.
62. Biswas T., Schubert K. Structural Investigation of Alloys Pt-Ti-Pb and Pt-Pb-Bi // J. Less-Common Met. 1969. V. 19. P. 223-243.
63. Brese N.E., von Schnering H.G Bonding trends in pyrites and a reinvestigation of the structures of PdAs_2 , PdSb_2 , PtSb_2 and PtBi_2 // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 1994. V. 620. P. 393-404.
64. Cabri L.J. The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements – Published for the Geological Society of CIM as CIM SPECIAL VOLUME 54 by Canadian Institute of mining, metallurgy and petroleum, 2002.
65. Cabri L.J., Harris D.C. The new mineral insizwaite (PtBi_2) and new data on niggliite (PtSn) // Mineralogical Magazine. 1972. V. 38. P. 794-800.
66. Cabri L.J., Laflamme J.H.G. Sudburyite, a new palladium-antimony mineral from Sudbury, Ontario // The Canadian Mineralogist. 1974. V. 12. № 4. P. 275-279.
67. Cabri L.J., Laflamme J.H.G. The mineralogy of the platinum-group elements from some copper-nickel deposits of the Sudbury area, Ontario // Economic Geology. 1976. V. 71. № 7, P. 1159-1195
68. Cabri L.J., McDonald A.M., Evstigneeva T.L. Discreditation of Borishanskiite as a Mineral Species (= Polarite, PdPb) // The Canadian Journal of Mineralogy and Petrology. 2023. V. 61. № 5. P. 1031-1038.
69. Cabri, L.J., Traill R.J. New palladium minerals from Noril'sk, western Siberia // Canadian Mineralogist. 1966. V. 8. P. 541-550.
70. Criddle A.J., Stanley C.J. (Editors). Quantitative data file for ore minerals. 1993. 3rd Edition. Chapman & Hall. London. 635 P.
71. Dawood F., Leonard B.M., Schaak R.E. Oxidative transformation of intermetallic nanoparticles: An alternative pathway to metal/oxide nanocomposites, textured ceramics, and nanocrystalline multimetal oxides // Chemistry of Materials. 2007. V. 19. № 18, P. 4545-4550.
72. Farrugia L.J. WinGX Program System // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837.

73. Frondel C. Mineralogy of the oxides and carbonates of bismuth // *American Mineralogist*. 1943. V. 28. № 9-10. P. 521-535.
74. Fu X., Li H., Xu A., Xia F., Zhang L., Zhang J., Ma D., Wu J., Yue Q., Yang X., Kang Y. Phase engineering of intermetallic PtBi₂ nanoplates for formic acid electrochemical oxidation // *Nano Letters*. 2023. V. 23. № 12. P. 5467-5474.
75. Furuseth S., Selte K., Kjekshus A. Redetermined Crystal Structures of PdAs₂, PdSb₂, PtP₂, PtAs₂, PtSb₂, α-PtBi₂, AuSb₂ // *Acta Chem. Scand*. 1965. V. 19. P. 735-741.
76. Hawthorne F.C. Graphical enumeration of polyhedral clusters // *Acta Crystallographica*. 1983. V. A39. P. 724-736.
77. Holwell D.A., McDonald I. Distribution of platinum-group elements in the Platreef at verysel, northern Bushveld Complex: a combined PGM and LA-ICP-MS study // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2007. V. 154. № 2. P. 171-190.
78. Hulliger F. Crystal Chemistry of the Chalcogenides and Pnictides: of the Transition Elements Springer-Verlag // *Structure and Bonding*. 1968. V. 4. P. 83-229.
79. Kaiser M., Baranov A.I., Ruck M. Bi₂Pt (hP9) by Low-Temperature Reduction of Bi₁₃Pt₃I₇: Reinvestigation of the Crystal Structure and Chemical Bonding Analysis // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2014. V. 640. № 14. P. 2742-2746.
80. Karimova O.V., Zolotarev A.A., Evstigneeva T.L., Johanson B.S. Mertieite-II, Pd₈Sb_{2.5}As_{0.5}, crystal-structure refinement and formula revision // *Mineralogical Magazine*. 2018. V. 82(S1). P. S247-S257.
81. Karimova O.V., Mezhueva A.A., Zgurskiy N.A., Zolotarev A.A., Chareev D.A. The crystal structure of Pd₈As₃, a synthetic analogue of stillwaterite // *Mineralogical Magazine*. 2022. V. 86. № 3. P. 492-499.
82. Kim W.S., Chao G.Y. Phase relations in the system Pd-Sb-Te // *The Canadian Mineralogist*. 1991. V. 29. № 3. P. 401-409.
83. Li C., Naldrett A.J. Platinum-group minerals from the Deep Copper Zone of the Strathcona deposit, Sudbury, Ontario // *The Canadian Mineralogist*, 1993, T. 31, № 1, p. 31-44.
84. Malmros G. The Crystal Structure of α-Bi₂O₃ // *Acta Chemica Scandinavica*. 1970. V. 24. № 2. P. 384-396.
85. Mayer H.W., Bhatt Y.C., Schubert K. Kristallstrukturen von Pd₂PbBi UND Pd₄PbBi₃ // *Journal of the Less Common Metals*. 1979. V. 66, № 1, P. P1-P9.
86. McDonald A.M., Cabri L.J., Tamura N., Melcher F., Vymazalová A.V. Driekopite, ideally PtBi, a new mineral species from the Driekop platinum pipe, Republic of South Africa // *The Canadian Journal of Mineralogy and Petrology*. 2023. V. 61. № 3. P. 537-547.

87. Mills S.J., Hatert F., Nickel E.H., Ferraris G. The standardisation of mineral group hierarchies: application to recent nomenclature proposals // *European Journal of Mineralogy*. 2009. V. 21. № 5. P. 1073-1080.
88. Moore P.B. Structural hierarchies among minerals containing octahedrally coordinating oxygen. II. Systematic retrieval and classification of edge-sharing clusters an epistemological approach // *Neues Jahrbuch für Mineral Abh.* 1974. V. 120. P. 205-227.
89. Nickel E.H. Solid solutions in mineral nomenclature // *Eur. J. Mineral.* 1992. V. 4. P. 385-387
90. Okamoto H. The Bi–Pd (Bismuth–Palladium) System // *Journal of Phase Equilibria*. 1994. V. 15. № 2. P. 191-194.
91. Okamoto H. The Bi–Pt (bismuth-platinum) system // *Journal of phase equilibria*. 1991. V. 12. № 2. P. 207-210.
92. Péntek A., Molnár F., Tuba G., Watkinson D.H., Jones P.C. The significance of partial melting processes in hydrothermal low sulfide Cu-Ni-PGE mineralization within the footwall of the Sudbury Igneous Complex, Ontario, Canada // *Economic Geology*. 2013. V. 108. № 1. P. 59-78.
93. Petricek V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: general features // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. 2014. V. 229. № 5. P. 345-352.
94. Rietveld H.M. The Rietveld Method: A Retrospection // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 2010. V. 225. № 12. P. 545-547.
95. Rudashevsky N.S., Avdontsev S.N., Dneprovskaya M.B. Evolution of PGE mineralization in hortonolitic dunites of the Mooihoek and Onverwacht pipes, Bushveld Complex // *Mineralogy and Petrology*. 1992. V. 47. № 1. P. 37-54.
96. Schubert K., Bhan S., Biswas T.K., Frank K., Panday P.K. Some Structural Data of Metallic Phases // *Naturwissenschaften*. 1968. V. 55. № 11 P. 542-543.
97. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. 2008. V. 64. № 1. P. 112-122.
98. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. 2015a. V. 71. № 1. P. 3-8.
99. Sheldrick G.M. SHELXT–Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*. 2015b. V. 71. № 1. P. 3-8.
100. Shipunov G., Kovalchuk I., Piening B.R., Labracherie V., Veyrat A., Wolf D., Lubk A., Subakti S., Giraud R., Dufouleur J., Shokri S., Cagliaris F., Hess C., Efremov D.V., Buchner B., and Aswartham S. Polymorphic PtBi₂: Growth, structure and superconducting properties // *Phys. Rev. Materials*. 2020. V. 4. № 12. P. 124202-124210.

101. Sleight A. W. New ternary oxides of Re, Os, Ir and Pt with cubic crystal structures // *Materials Research Bulletin*. 1974. V. 9. № 9. P. 1177-1184.
102. Smith J.V. Further discussion of framework structures built from four- and eight-membered rings // *Mineralogical Magazine*. 1968. V. 36. P. 640-642.
103. Smith J.V., Rinaldi F. Framework structures formed from parallel four- and eight-membered rings // *Mineralogical Magazine*. 1962. V. 33. P. 202-212.
104. Suzuki A., Taguchi T., Li H., Wang Y., Ishii H., Liao Y. F., Goto H., Eguchi R., Kubozono Y. Superconductivity in topological insulator β -PdBi₂ under pressure // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2021. V. 33. № 13. 135702.
105. Suzuki A., Ikeda M., Ishii H., Liao Y.F., Takabayashi Y., Hayashi K., Goto H., Eguchi R., Kubozono Y. Superconducting Properties of Pd_{1-x}Pt_xBi₂ over a Wide Pressure Range // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2022a. V. 126. № 23. P. 9948-9955.
106. Suzuki A., Zhang Y., Ikeda M., Yamamoto Y., Eguchi R., Goto H., Yamamoto K., Happon N., Kimura K., Hayashi K., Ishii H., Kubozono Y. Elucidation of the Local Structure of the Topological Insulator β -PdBi₂ by X-ray Fluorescence Holography // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2022b. V. 126. № 50. P. 21405-21413.
107. Tarkian M., Stumpfl E.F. Platinum mineralogy of the Driekop Mine, South Africa // *Mineralium Deposita*. 1975. V. 10. P. 71-85.
108. Tolstykh N. PGE mineralization in marginal sulfide ores of the Chenevsky layered intrusion, Russia // *Mineralogy and Petrology*. 2008. V. 92. P. 283-306.
109. Vřešťál J., Pinkas J., Watson A., Scott A., Houserová J., Kroupa A. Assessment of the thermodynamic properties and phase diagram of the Bi–Pd system. // *Calphad*. 2006. V. 30. № 1. P. 14-17.
110. Vymazalova A., Chareev D.A. Experimental aspects of Platinum-group minerals. – Chapter 10 in book: «Processes and Ore Deposits of Ultramafic-Mafic Magmas through Space and Time»; S.K. Mondal and W.L. Griffin (eds.). Elsevier, 2018.
111. Wells A.F. The geometrical basis of crystal chemistry. Part I // *Acta Crystallographica*. 1954a. V. 7. P. 535–544.
112. Wells A.F. The geometrical basis of crystal chemistry. Part II // *Acta Crystallographica*. 1954b. V. 7. P. 545–554.
113. Wu B., Barrena V., Suderow H., Guillamón I. Huge linear magnetoresistance due to open orbits in γ -PtBi₂ // *Physical Review Research*. 2020. V. 2. № 2. P. 022042.
114. Xing L., Chapai R., Nepal R., Jin R. Topological behavior and Zeeman splitting in trigonal PtBi_{2-x} single crystals // *npj Quantum Materials*. 2020. V. 5. № 1. P. 10.

115. Xu C.Q., Xing X.Z., Xu X., Li B., Chen B., Che L.Q., Lu X., Dai J and Shi Z. X. Synthesis, physical properties, and band structure of the layered bismuthide PtBi_2 // *Physical Review B*. 2016. V. 94. № 16., P. 165119.
116. Yamamoto A., Nakazawa H. Modulated structure of the NC-type ($N= 5.5$) pyrrhotite, Fe_{1-x}S // *Acta Crystallographica Section A*. 1982. V. 38. № 1. P. 79-86.
117. Еремин Н.И. Лекция 9. Благородные металлы из курса «Стратегическое, дефицитное и критическое минеральное сырье» | Открытые видеолекции учебных курсов МГУ (teach-in.ru). 2020. [Электронный ресурс] URL: <https://teach-in.ru/lecture/2020-09-11-Eremin>

ПРИЛОЖЕНИЕ. Распределение утвержденных минералов платиновой группы по химическим классам

Приложение а. Интерметаллиды и халькогениды.

	Интерметаллиды	Сульфиды	Селениды	Теллуриды	Халькогениды
Рутений Ru		Лаурит RuS ₂	Селенолаурит RuSe ₂		
Родий Rh	Мичитошиит-(Cu) Rh(Cu _{1-x} Ge _x) (0 < x ≤ 0.5)	Баунит Rh ₂ S ₃ Купрородсит (Cu ¹⁺ _{0.5} Fe ³⁺ _{0.5})Rh ³⁺ ₂ S ₄ Кингстонит Rh ₃ S ₄ Кондерит PbCu ₃ Rh ₈ S ₁₆ Миассит Rh ₁₇ S ₁₅ Обертьюрит Rh ₃ Ni ₃₂ S ₃₂ Родплумсайт Rh ₃ Pb ₂ S ₂ Торривейзерит Rh ₅ Ni ₁₀ S ₁₆ Ферроторривейзерит Rh ₅ Fe ₁₀ S ₁₆	Зайковит Rh ₃ Se ₄ Шерануит Cu ⁺ (Rh ³⁺ Rh ⁴⁺)S ₄		
Палладий Pd	Атоцит Pd ₃ Sn Бортниковит Pd ₄ Cu ₃ Zn Кабриит Pd ₂ CuSn Нильсенит PdCu ₃	Колдвеллит Pd ₃ Ag ₂ S Кравцовит PdAg ₂ S Лафламмеит Pd ₃ Pb ₂ S ₂ Панскиит Pd ₉ Ag ₂ Pb ₂ S ₄	Крисстанлейит Ag ₂ Pd ₃ Se ₄ Ягуэйт Cu ₂ Pd ₃ Se ₄ Остербошит (Pd,Cu) ₇ Se ₅ Палладсеит Pd ₁₇ Se ₁₅	Кейтконнит Pd ₂₀ Te ₇ Койоненит Pd _{7-x} SnTe ₂ (0.3 ≤ x ≤ 0.8) Луккулайсваараит Pd ₁₄ Ag ₂ Te ₉	Олангаит Pd ₅ Cu ₄ SnTe ₂ S ₂ Василит (Pd,Cu) ₁₆ (S,Te) ₇

	Интерметаллиды	Сульфиды	Селениды	Теллуриды	Халькогениды
	Норильскит $(\text{Pd}, \text{Ag})_7\text{Pb}_4$ Паларстанит $\text{Pd}_5(\text{Sn}, \text{As})_2$ Палладогерманит Pd_2Ge Палладоселицит Pd_2Si Палладоталлит Pd_3Tl Паоловит Pd_2Sn Плюмбопалладинит Pd_3Pb_2 Потарит PdHg Скаергаардит PdCu Станнопалладинит $\text{Pd}_3\text{Sn}_2(\text{Cu}?)$ Звягинцевит Pd_3Pb Марафонит $\text{Pd}_{25}\text{Ge}_9$	Высоцкит PdS	Тилкеродеит Pd_2HgSe_3 Тишендорфит $\text{Pd}_8\text{Hg}_3\text{Se}_9$ Вербикит PdSe_2	Меренскиит PdTe_2 Мончетундраит Pd_2NiTe_2 Пашаваит $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Te}_2$ Сопчеит $\text{Ag}_4\text{Pd}_3\text{Te}_4$ Теларгпалит $(\text{Pd}, \text{Ag})_3\text{Te}$ Теллуropалладинит Pd_9Te_4 Темагамит Pd_3HgTe_3	
Осмий Os		Эрликманит OsS_2			
Иридий Ir	Чендеит Ir_3Fe Гарутиит $(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Ir})$	Купроиридсит $\text{Cu}(\text{Ir}^{3+} \text{Ir}^{4+})\text{S}_4$ Инаглиит $\text{PbCu}_3\text{Ir}_8\text{S}_{16}$		Гаотайит Ir_3Te_8 Шуанфенит IrTe_2	

	Интерметаллиды	Сульфиды	Селениды	Теллуриды	Халькогениды
		Кашинит Ir_2S_3 Куваевит $\text{Ir}_5\text{Ni}_{10}\text{S}_{16}$ Тамураит $\text{Ir}_5\text{Fe}_{10}\text{S}_{16}$			
Платина Pt	Дамянит PtIn_2 Ферроникельплатина Pt_2FeNi Хуншиит PtCu Изоферроплатина Pt_3Fe Китагохаит Pt_7Cu Куфарит PtPb Нигглиит PtSn Ортокупроплатина Pt_3Cu Рустенбургит Pt_3Sn Тетраферроплатина PtFe Томамаеит Cu_3Pt Туламинит Pt_2CuFe	Боулсит PtSnS Куперит PtS Хараелахит $(\text{Cu,Pt,Pb,Fe,Ni})_9\text{S}_8$	Жакутингайт Pt_2HgSe_3 Любероит Pt_5Se_4 Судовиковит PtSe_2	Митрофановит Pt_3Te_4	

	Интерметаллиды	Сульфиды	Селениды	Теллуриды	Халькогениды
	Ислюнит Pt_3In Сидоровит Fe_3Pt				
Платиноиды	Гексаферрум (Fe,Os,Ru,Ir) Гексамолибдениум (Mo,Ru,Fe,Ir,Os) Рутениридосмин (Ir,Os,Ru) Таймырит (Pd,Pt) $_9Cu_3Sn_4$ Татьяноит (Pt,Pd) $_9Cu_3Sn_4$	Феродсит (Fe,Rh,Ni,Ir,Cu,Co,Pt) $_{9-x}S_8$ Маланит $Cu^{1+}(Ir^{3+}Pt^{4+})S_4$ Брэггит $PdPt_3S_4$ Эзохиит $Cu^{1+}(Rh^{3+}Pt^{4+})S_4$			

Приложение 6. Пниктиды и смешанные группировки.

	Арсениды	Стибниды	Висмутиды	Пниктиды	Халькогениды и пниктиды
Рутений Ru	Андуоит $RuAs_2$ Рутенарсенит (Ru,Ni)As				Руарсит $RuAsS$
Родий Rh	Черепановит $RhAs$ Полкановит $Rh_{12}As_7$ Родарсенид Rh_2As Закаринит $RhNiAs$	Минакаваит $RhSb$			Холлингуортит $RhAsS$ Андриесломбаардит $RhSbS$

	Арсениды	Стибниды	Висмутиды	Пниктиды	Халькогениды и пниктиды
Палладий Pd	Арсенопалладинит $\text{Pd}_8\text{As}_{2.5}\text{Sb}_{0.5}$ Афинеит $\text{Pd}_2(\text{As}_{0.75}\text{Hg}_{0.25})$ Маякит PdNiAs Меньшиковит $\text{Pd}_3\text{Ni}_2\text{As}_3$ Нипаларсит $\text{Ni}_8\text{Pd}_3\text{As}_4$ Палладоарсенит Pd_2As Палладодимит Pd_2As Стиллиотерит Pd_8As_3 Винсентит Pd_3As Витеит Pd_5InAs	Налдреттит Pd_2Sb Служеникинит $\text{Pd}_{15}(\text{Sb}_{7-x}\text{Sn}_x)$ $(3 \leq x \leq 4)$ Стибиопалладинит Pd_5Sb_2 Садбериит PdSb Унгаваит Pd_4Sb_3	Фрудит PdBi_2 Поларит $\text{Pd}(\text{Bi}, \text{Pb})$ Соболевскит PdBi Урванцевит $\text{Pd}(\text{Bi}, \text{Pb})_2$	Изомертиит $\text{Pd}_{11}\text{Sb}_2\text{As}_2$ Мертиит $\text{Pd}_8\text{Sb}_{2.5}\text{As}_{0.5}$ Палладовисмутарсенит $\text{Pd}_2(\text{As}, \text{Bi})$ Псевдомертиит $\text{Pd}_{5+x}(\text{Sb}, \text{As})_{2-x}$ $(x = 0.1-0.2)$	Боровскит Pd_3SbTe_4 Калунгаит PdAsSe Котульскит $\text{Pd}(\text{Te}, \text{Bi})_{2-x}$ $(x \approx 0.4)$ Малышевит PdCuBiS_3 Майчнерит PdBiTe Миессиит $\text{Pd}_{11}\text{Te}_2\text{Se}_2$ Милотаит PdSbSe Падмаит PdBiSe Ротербарит PdCuBiSe_3 Талхаммерит $\text{Pd}_9\text{Ag}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$ Торнроозит $\text{Pd}_{11}\text{As}_2\text{Te}_2$ Вымазаловит $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ Тестибиопалладит PdSbTe Вадлазаренковит $\text{Pd}_8\text{Bi}_{1.5}\text{Te}_{1.25}\text{As}_{0.25}$

	Арсениды	Стибниды	Висмутиды	Пниктиды	Халькогениды и пниктиды
Осмий Os	Омейит OsAs_2				Осарсит OsAsS
Иридий Ir	Иридарсенит IrAs_2				Чанченгит IrBiS Ирарсит IrAsS Маинит IrBiTe Толовкит IrSbS
Платина Pt	Сперрилит PtAs_2	Генкинит Pt_4Sb_3 Геверсит PtSb_2 Штумпфлит PtSb	Инсизваит PtBi_2 Дрикопит PtBi		Крерарит $(\text{Pt,Pb})\text{Bi}_3(\text{S,Se})_{4-x}$ ($x = 0.4-0.8$) Даоманит CuPtAsS_2 Лисигуангит CuPtBiS_3 Масловит PtBiTe Мончеит $\text{Pt}(\text{Te,Bi})_2$
Платиноиды		Флитит $\text{Cu}_2\text{RhIrSb}_2$			