

УДК 548.33

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ $PtVi_2$ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛА ИНСИЗВАИТА В КАЧЕСТВЕ ГЕОТЕРМОМЕТРА

© 2022 г. А. А. Межуева^{a, *}, О. В. Каримова^{a, **}, Н. С. Упорова^b,
А. А. Ширяев^c, Д. А. Чареев^{d, e, f}

^aИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

^bИнститут геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН,
ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110 Россия

^cИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31к.4, Москва, 119071 Россия

^dИнститут экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН,
ул. Акад. Осипяна, 4, Черноголовка, Московской обл., 142432 Россия

^eУральский Федеральный Университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^fГосударственный университет “Дубна”, ул. Университетская, 19, Дубна, Московская обл, 141982, Россия

*e-mail: ann_mezhueva@mail.ru,

**e-mail: oxana.karimova@gmail.com

Поступила в редакцию 15.07.2021 г.

После доработки 09.03.2022 г.

Принята к публикации 21.03.2022 г.

В работе представлены результаты изучения пределов устойчивости и фазовых переходов для фаз состава $PtVi_2$, происходящих под воздействием нагрева в инертной атмосфере. Синтетическая среднетемпературная β - $PtVi_2$ модификация, соответствующая минералу инсизвайту, была исследована методами терморентгенографии и дифференциального термического анализа в диапазоне температур 20–640°C. Установлено два фазовых перехода: из β -модификации в γ - $PtVi_2$, затем в δ - $PtVi_2$. На кривой ДТА зафиксированы два эндотермических пика, которые соответствуют фазовым переходам. Образование γ - и δ -модификаций $PtVi_2$ выявлено с помощью дифракции при нагревании. На дифрактограммах при охлаждении $PtVi_2$ обратных полиморфных переходов не наблюдается. Выдвинута гипотеза о том, что инсизвайт является минералом-геотермометром, который фиксирует определенные температурные диапазоны обстановок минералообразования.

Ключевые слова: инсизвайт, висмутид платины, полиморфные переходы, термический анализ, терморентгенография, геотермометр

DOI: 10.31857/S0016777022050082

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые отношения в системе Pt–Vi 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–Vi, к которой принадлежит минерал инсизвайт, является наличие у фаз состава $PtVi_2$ нескольких полиморфных модификаций (α , β , γ и δ), стабильных в разных температурных интервалах (Okamoto, 1991; Журавлев и др., 1962б; Журавлев, Степанов, 1962).

Самая низкотемпературная α -модификация описана в (Biswas, 1969), ее структура определена

(Bhatt, Schubert, 1980b). Данная модификация характеризуется структурным типом $AuSn_2$, ромбической пространственной группой $Pbca$.

Минерал инсизвайт, $PtVi_2$, был описан Л. Кабри и Д. Харрисом в 1972 году. Инсизвайт кристаллизуется в кубической сингонии, пространственной группе $Pa\bar{3}$, параметры элементарной ячейки: $a = 6.625(\text{Å})$, $V = 290.775(\text{Å}^3)$, $Z = 4$; имеет структурный тип пирита (Cabri, Harris, 1972). Инсизвайт является природным аналогом среднетемпературной β -модификации $PtVi_2$. Структура синтетической фазы β - $PtVi_2$ расшифрована на основе порошковых экспериментальных данных, зарегистрированных фотометодом (Furuseth et

Таблица 1. Кристаллографические данные фаз системы Pt–Bi

| Фаза | Сингония | Пр. группа | Параметры элем. ячеек, объемы, число формульных единиц | | | | | Ссылка |
|---------------------------------|----------------|-------------------------------|--|--------------|--------------|---------------------------|----------|---|
| | | | <i>a</i> , Å | <i>b</i> , Å | <i>c</i> , Å | <i>V</i> , Å ³ | <i>Z</i> | |
| PtBi | Гексагональная | <i>P6₃/mmc</i> | 4.315 | 4.315 | 5.49 | 88.52 | 2 | (Журавлев и др., 1962) |
| α-PtBi ₂ | Ромбическая | <i>Pbca</i> | 6.732 | 6.794 | 13.346 | 610.41 | 8 | (Bhatt, Schubert, 1980b) |
| β-PtBi ₂ | Кубическая | <i>Pa$\bar{3}$</i> | 6.7014 | 6.7014 | 6.7014 | 300.95 | 4 | (Brese, Schnering, 1994) |
| γ-PtBi ₂ | Тригональная | <i>P31m</i> | 6.5730 | 6.5730 | 6.1665 | 266.42 | 3 | (Kaiser et al., 2014), (Shipunov et. al., 2020) |
| | | <i>P$\bar{3}$</i> | 6.553 | 6.553 | 6.165 | 264.74 | 3 | (Xu et al., 2016) (Schubert et al., 1968), (Biswas, Schubert, 1969) |
| δ-PtBi ₂ | Ромбическая | <i>Pnmm</i> | ? | ? | ? | | | (Bhatt, Schubert, 1980a) |
| | Гексагональная | <i>P6₃/mmc</i> | 4.391 | 4.391 | 5.552 | | 1 | Данная работа |
| Pt ₂ Bi ₃ | Гексагональная | <i>P6₃/mmc</i> | 4.13 | 4.13 | 5.58 | 82.43 | 1 | (Schubert et. al., 1968) |

al., 1965). В 1994 году Н. Бриз и Г. Шнеринг уточнили структуру β-PtBi₂ по данным монокристалльной рентгеновской дифракции (Brese, Schnering, 1994).

Недавно двумя группами авторов были проведены эксперименты по синтезу γ-PtBi₂ 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 PtBi₂ в процессе восстановления слоистого соединения Bi₁₃Pt₃I₇ избытком H-бутил-лития C₄H₉Li при 70°C (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) γ-PtBi₂ модификация получена при медленном охлаждении расплава до температуры 450°C, и последующей закалке. Кристаллическая структура γ-PtBi₂ 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 PtBi₂ (Shipunov et al., 2020). В ней проведен сравнительный анализ уточнения структуры γ-модификации PtBi₂ 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 пр. группу *P31m* (Shipunov et al., 2020).

Четвертая, самая высокотемпературная δ-модификация наименее изучена. Авторы (Bhatt, Schubert, 1980a) сообщают, что δ-PtBi₂ образует

твердый раствор с фазой Pt₄Bi₇Pb. Но это единственная информация на сегодняшний день.

В работах (Журавлев, Степанов, 1962, Журавлев и др., 1962) проведено терморентгенографическое исследование фаз состава PtBi₂ 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 Журавлева названия полиморфных модификаций не соответствуют современным.

Так как соединения состава PtBi₂ в системе Pt–Bi имеют определенные пределы устойчивости, нами было выдвинута гипотеза, что наличие минерала инсизваита в геологических системах может свидетельствовать об определенных температурных диапазонах обстановок минералообразования. В данной работе представлены результаты комплексного исследования поведения соединения β-PtBi₂ при нагревании и охлаждении; определены условия образования и пределы устойчивости разных модификаций, исследована обратимость полиморфных превращений.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для решения поставленной задачи были синтезированы образцы PtBi₂, которые были исследованы методами рентгенофазового анализа, электронно-зондового микроанализа, термического анализа и терморентгенографии.

Синтез

Эксперименты по синтезу исследуемых фаз проведены с помощью метода “сухого” синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах. 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.

Рентгенофазовый анализ

Съемка порошковых образцов проводилась в лаборатории кристаллохимии минералов ИГЕМ РАН на дифрактометре Rigaku DMAX 2200/PC, после калибровки с эталонным образцом кремния. Дифрактограммы при комнатной температуре получены на медном излучении при пошаговом режиме съемки (постоянный шаг 0.05°), с экспозицией в точке 1.5 с, в диапазоне углов 2 θ от 3° до 80°. Дифрактограммы обрабатывались в программе Jade 6.5 (Materials Data Incorporation LTD).

Электронно-зондовый микроанализ

Текстура исследуемых образцов и их количественный химический состав исследованы методом рентгеноспектрального микроанализа 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).

Термический анализ

Тепловые эффекты исследованы методом дифференциально-термического анализа (ДТА) на установке STA 449 F5 Jupiter, NETZSCH (Германия) в лаборатории физико-химических методов исследования института геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН (ИГГ УрО РАН, ЦКП “Геоаналитик” г. Екатеринбург). Измерения ДТА проведены в тиглях из оксида алюминия α -Al₂O₃ в токе аргона 50 мл/мин со скоростью нагрева 10°C/мин в температурном интервале 30–800°C. Подготовка эксперимента включала в себя предварительный отжиг двух одинаковых по массе корундовых тиглей на воздухе до температуры

1100°C. Эти же тигли были взяты для получения фоновой линии (бланка), которая в дальнейшем вычиталась для получения ДТА-сигнала образца. В качестве эталона использован инертный α -Al₂O₃. При проведении исследований рабочая камера прибора предварительно вакуумировалась, затем заполнялась аргоном.

Терморентгенография

Фазовые переходы для синтетической фазы PtBi₂ были изучены методом терморентгенографии. 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 2 θ от 10° до 80° при использовании медного излучения. Терморентгенофазовое исследование серии экспериментов проводилось в вакууме, в диапазоне температур от 30 до 640°C. Скорость нагрева составляла 5°C/мин, через каждые 20/50°C образец стабилизировался и снималась дифрактограмма. Общее время эксперимента (включая нагрев, охлаждение и набор дифрактограмм) составило около 17.5 часов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Дифрактограммы образцов, синтезированных в результате отжига при температурах 250 и 350°C, соответствуют эталонным дифрактограммам среднетемпературной кубической модификации β -PtBi₂ (карточка PDF № 26-0221) и минерала инсизвайта (Cabri, Harris, 1972) (табл. 2). Несмотря на длительное время отжига, низкотемпературную ромбическую модификацию α -PtBi₂ получить не удалось.

Электронно-зондовый микроанализ показал однородность полученных образцов. Химический состав определен по 16 точкам на трех зернах (табл. 3). Эмпирическая формула рассчитана на 3 атома на формульную единицу – Pt_{1.03}Bi_{1.97}.

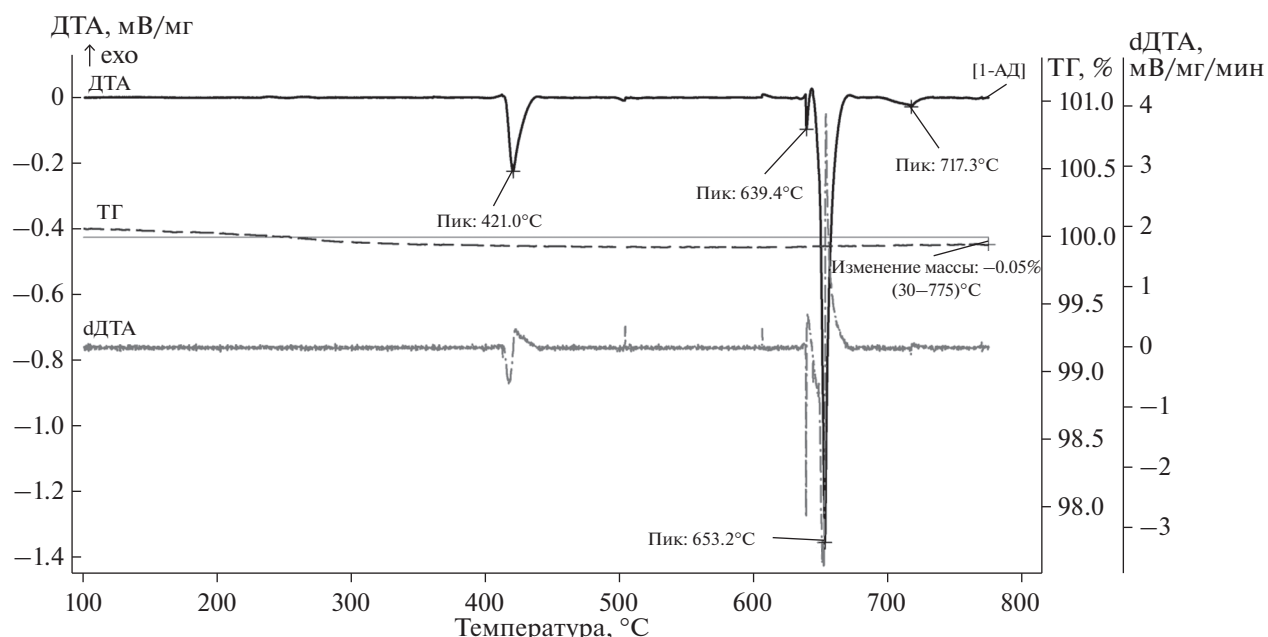
На кривой ДТА образца PtBi₂ (фиг. 1) зафиксированы два эндотермических пика при температурах 421.0 и 639.4°C соответственно. Эти температуры (табл. 4) коррелируют с температурами полиморфных переходов на фазовой диаграмме Pt–Bi (Okamoto, 1991) для данного состава. Термический эффект при температуре 653.2°C 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°C – температуре ликвидуса (t_l), при которой отмечается неглубокий, но четкий эндопик. Зафиксированное значение изменения массы – 0.05% в температурном интервале 30–775°C нахо-

Таблица 2. Дифракционные данные для β-модификации PtBi₂

| Дифрактограмма β-PtBi ₂ , синтезированного при 250°C | | Дифрактограмма β-PtBi ₂ , синтезированного при 350°C | | Инсизваит (Cabrì, Harris, 1972) | | Синтетический β-PtBi ₂ , (PDF № 26-0221) | | |
|---|-----------------------------|---|-----------------------------|---------------------------------|-----------|---|--------------|------------|
| <i>d</i> _{exp} , Å | <i>I</i> _{exp} , % | <i>d</i> _{exp} , Å | <i>I</i> _{exp} , % | <i>d</i> , Å | <i>I</i> | <i>d</i> , Å | <i>I</i> , % | <i>hkl</i> |
| 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 3. Данные электронно-зондового микроанализа синтетического образца PtBi₂

| Зерно | Точка | Содержание (вес.%) | | |
|---------------------------------------|----------|---------------------|---------------------------------------|--------|
| | | Pt | Bi | сумма |
| 9308-1 | 9308-1-1 | 32.9 | 67.74 | 100.64 |
| | 9308-1-2 | 32.7 | 67.53 | 100.22 |
| | 9308-1-3 | 33.44 | 67.65 | 101.09 |
| | 9308-1-4 | 32.9 | 67.61 | 100.51 |
| | 9308-1-5 | 32.71 | 67.85 | 100.55 |
| | 9308-1-6 | 32.77 | 67.5 | 100.27 |
| 9308-2 | 9308-2-1 | 32.56 | 67.67 | 100.23 |
| | 9308-2-2 | 32.87 | 67.4 | 100.27 |
| | 9308-2-3 | 32.76 | 67.53 | 100.29 |
| | 9308-2-4 | 32.99 | 67.39 | 100.38 |
| | 9308-2-5 | 33.07 | 67.8 | 100.87 |
| 9308-3 | 9308-3-1 | 32.5 | 67.73 | 100.23 |
| | 9308-3-2 | 32.93 | 67.66 | 100.59 |
| | 9308-3-3 | 32.87 | 67.37 | 100.23 |
| | 9308-3-4 | 32.74 | 67.59 | 100.33 |
| | 9308-3-5 | 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} | |



Фиг. 1. Температурная зависимость ДТА образца PtBi_2 в атмосфере аргона со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

дится 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 $\delta\text{-PtBi}_2$, которая существует в узком интервале температур до температуры плавления.

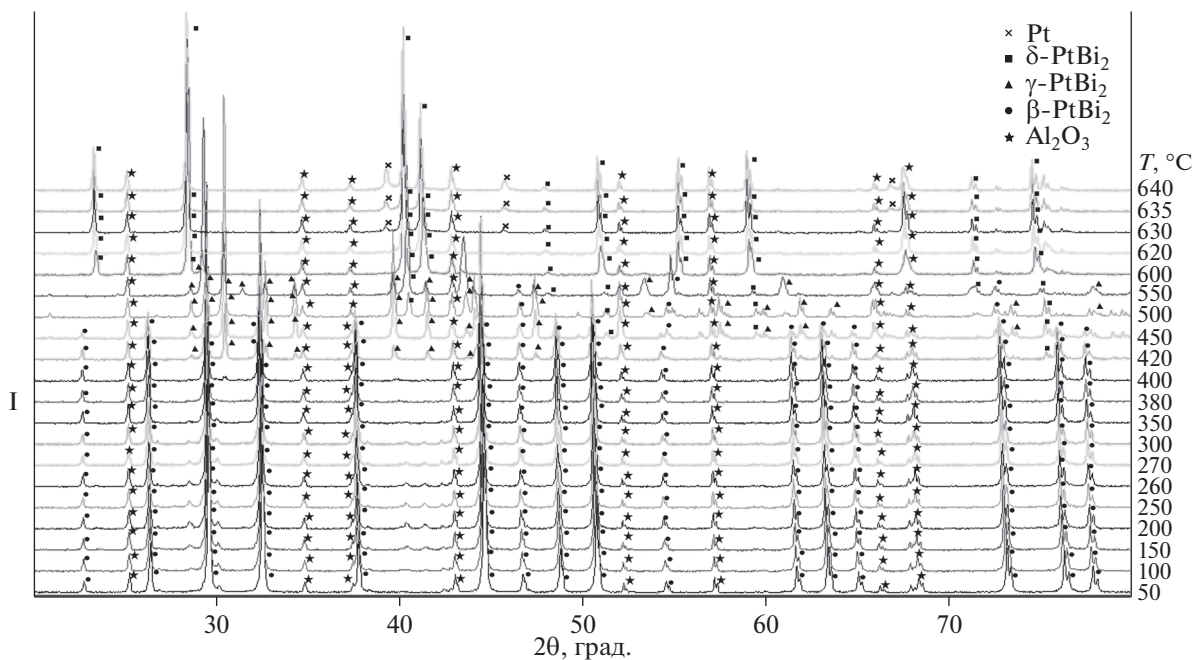
Полученные методом терморентгенографии данные показали наличие кубической $\beta\text{-PtBi}_2$ фазы в температурном интервале от 30 до 420°C . Начиная с температуры 420°C , на дифрактограмме появляются дополнительные пики, а интенсивность пиков модификации $\beta\text{-PtBi}_2$ уменьшается (фиг. 2). Происходит процесс превращения из кубической β -модификации в тригональную γ -модификацию PtBi_2 . При 500°C пики, соответствующие кубической модификации изучаемого соеди-

нения, 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 PtBi_2 , 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°C . Выше 640°C нагрев не проводился, так как далее начинается плавление вещества.

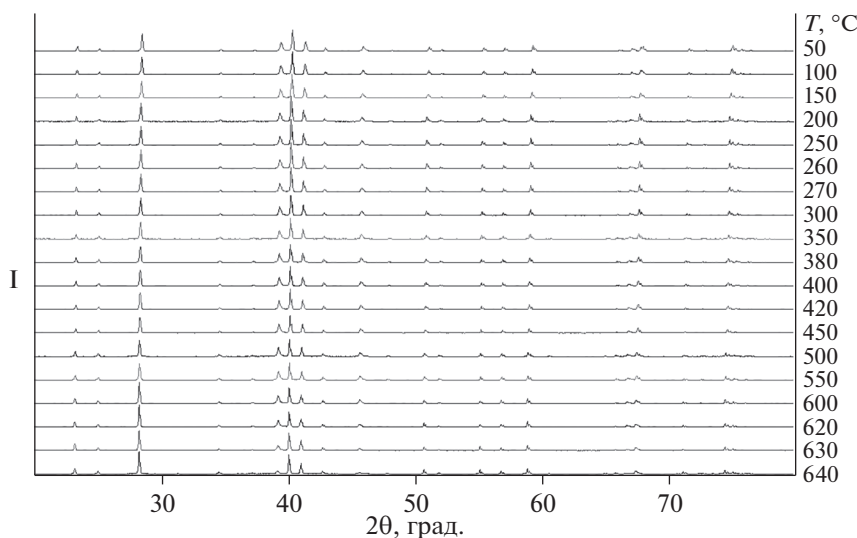
В диапазоне температур: от 20 до 420°C – поле устойчивости $\beta\text{-PtBi}_2$ (кубическая модификация,

Таблица 4. Значения температур полиморфных превращений, температура солидуса (t_s) и температура ликвидуса (t_l) в соединении PtBi_2

| Фазовый переход | Температуры фазовых переходов по фазовой диаграмме (Okamoto, 1991); t , $^\circ\text{C}$ | Температуры фазовых переходов, полученные методом ДТА в атмосфере аргона; t , $^\circ\text{C}$ |
|-----------------------------|--|--|
| $\alpha \rightarrow \beta$ | 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% |



Фиг. 2. Дифрактограммы образца PtBi₂ в диапазоне температур от 30 до 640°C при нагревании в вакууме.



Фиг. 3. Дифрактограммы образца PtBi₂ в диапазоне температур от 640 до 50°C при охлаждении в вакууме.

инсизваит); от 450 до 600°C образуется и существует γ-модификация PtBi₂ (гексагональная модификация, структурный тип из работы Kaizer et al., 2014), выше 600°C образуется и существует до 640°C δ-модификация PtBi₂. Следует отметить, что при терморентгенографическом исследовании наблюдается процесс фазовых переходов в динамике. Поэтому на некоторых рентгенограммах сосуществуют отражения двух модификаций, которые последовательно меняют интенсивность и соотношения. Так, на дифрактограммах, сня-

тых при температурах 450–550°C еще фиксируются пики β-модификации наряду с возрастающими пиками γ-модификации. А при 600°C кроме отражений δ-фазы еще виден пик среднетемпературной γ-фазы. Во всех дифрактограммах присутствуют пики фазы Al₂O₃, которая является подложкой и используется в качестве стандарта.

При последовательном охлаждении образца с 640 до 50°C дифракционная картина не претерпела существенных изменений (фиг. 3).

Таблица 5. Дифракционные данные для γ -модификации $PtBi_2$

| Дифрактограмма γ -модификации $PtBi_2$, полученной преобразованием инсизваита (данные терморентгена при 500°C) | | | Дифрактограмма γ -модификации $PtBi_2$ теоретическая по данным (Kaiser et. al., 2014) | | | |
|--|---------------|------------------|---|----------------------|----------------|------------------|
| $d_{exp}, \text{Å}$ | $I_{exp}, \%$ | hkl | $2\theta_{calc}$ | $d_{calc}, \text{Å}$ | $I_{calc}, \%$ | hkl |
| | | | 14.35 | 6.167 | 19 | 001 |
| | | | 15.55 | 5.693 | 1 | 010 |
| 4.236 | 2 | 011 | 21.23 | 4.183 | 1 | 011 |
| | | | 27.11 | 3.287 | 1 | -120 |
| 3.113 | 6 | 002 | 28.94 | 3.083 | 4 | 002 |
| 2.933 | 100 | -121, 111 | 30.80 | 2.900 | 100 | -121, 111 |
| 2.737 | 22 | 012 | 33.01 | 2.711 | 18 | 012 |
| 2.612 | 15 | 021 | 34.69 | 2.584 | 16 | 021 |
| 2.270 | 34 | -122, 112 | 40.07 | 2.249 | 27 | -122, 112 |
| 2.174 | 13 | -130 | 41.96 | 2.152 | 15 | -130 |
| 2.072 | 12 | 003 | 43.23 | 2.091 | 6 | 022 |
| | | | 44.02 | 2.056 | 4 | 003 |
| 2.042 | 16 | -131, 121 | 44.57 | 2.031 | 14 | -131, 121 |
| 1.948 | 6 | 013 | 46.96 | 1.933 | 6 | 013 |
| 1.916 | 17 | 030 | 47.90 | 1.900 | 24 | 030 |
| | | | 50.27 | 1.814 | 2 | 031 |
| 1.780 | 3 | 122, -132 | 51.77 | 1.764 | 3 | -132, 122 |
| 1.759 | 10 | 113, -123 | 52.46 | 1.743 | 13 | -123, 113 |
| 1.682 | 2 | 023 | 55.07 | 1.666 | 5 | 023 |
| | | | 55.91 | 1.643 | 1 | -240 |
| 1.632 | 4 | 032 | 56.94 | 1.616 | 5 | 032 |
| 1.603 | 7 | -241, 221 | 58.04 | 1.588 | 8 | -241, 221 |
| | | | 58.41 | 1.579 | 3 | -140 |
| 1.552 | 3 | 004 | 59.96 | 1.542 | 4 | 004 |
| | | | 60.48 | 1.530 | 4 | -141, 131 |
| 1.500 | 7 | 014, 123, -133 | 62.35 | 1.488 | 2 | 014, -133 |
| 1.463 | 3 | -242, 222 | 64.17 | 1.450 | 4 | -242, 222 |
| | | | 65.54 | 1.423 | 1 | 040 |
| 1.420 | 2 | -142, -134 | 66.48 | 1.405 | 7 | -142, 132 |
| 1.408 | 2 | 114, -124 | 67.00 | 1.396 | 2 | -124, 114 |
| 1.408 | 1 | 033 | 67.08 | 1.394 | 2 | 033 |
| 1.390 | 1 | 041 | 67.49 | 1.387 | 2 | 041 |
| | | | 69.26 | 1.356 | 1 | 024 |
| 1.319 | 3 | -250 | 72.29 | 1.306 | 2 | -250 |
| | | | 73.19 | 1.292 | 7 | 042 |
| 1.289 | 4 | -243, 223 | 73.76 | 1.284 | 2 | -243 |
| | | | 74.16 | 1.278 | 6 | 223, -251 |
| 1.265 | 6 | 124, -134 | 75.86 | 1.253 | 6 | -134, 124 |
| 1.264 | 2 | -143, 133 | 75.94 | 1.252 | 5 | -143, 133 |
| 1.256 | 2 | -150 | 76.65 | 1.242 | 2 | -150 |
| 1.244 | 1 | -129, 005 | 77.30 | 1.233 | 1 | 005 |
| 1.231 | 3 | 141, -151 | 78.48 | 1.218 | 5 | -151, 141 |
| 1.216 | 1 | 015 | | | | |
| 1.215 | 2 | 232, -252 | 79.67 | 1.203 | 3 | -252, 232 |
| 1.208 | | 034 | 80.15 | 1.197 | 5 | 034 |

Таблица 6. Дифракционные данные для δ -модификации PtBi₂ при температуре 620°C

| 2θ | $d, \text{Å}$ | $I, \%$ | 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 | 2–10 |
| 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 | 3–10 |
| 67.482 | 1.387 | 25 | 004, 3–11 |
| 71.288 | 1.322 | 4.1 | 203 |
| 72.624 | 1.301 | 1.9 | 104 |
| 74.452 | 1.271 | 23.3 | 3–12 |
| 75.063 | 1.262 | 8.1 | 300 |
| 77.177 | 1.2489 | 1.9 | 301 |

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Литературные данные о кристаллохимических характеристиках и структуре γ -модификации PtBi₂ очень противоречивы. Опубликовано несколько статей, в которых изучались структурные характеристики этой фазы (Schubert et al., 1968; Biswas & Schubert, 1969; Kaiser et al., 2014; Xu et al., 2016; Shipunov et al., 2020). 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). Согласно последним исследованиям (Shipunov et al., 2020), для γ -модификации принята модель в пр. гр. $P31m$. В табл. 5 представлены дифракционные данные γ -модификации PtBi₂, полученные методом терморентгенографии при 500°C, в сравнении с теоретическими.

Карточка № 9-269 Международной базы порошковых дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF) считается стандартом γ -PtBi₂. Однако полученные нами экспериментальные данные и структурные исследования других авторов (Schubert et al., 1968; Biswas & Schubert, 1969; Xu et al., 2016) свидетельствуют о том, что эта карточка для γ -PtBi₂, видимо, является ошибочной. Во всяком случае, она не соответствует высокотемпературной γ -PtBi₂, связанной полиморфным переходом с β -фазой.

Высокотемпературная δ -модификация PtBi₂ существует в очень узком диапазоне температур, и пока не удается получить ее монокристаллы. Дифрактограмма, полученная при 620°C, инди-

цируется в гексагональной сингонии, возможные пространственные группы $P6_3/mmc$, $P6_3/m$, $P6_122$, параметры элементарной ячейки $a = 4.391 \text{ Å}$, $c = 5.552 \text{ Å}$. Результаты индирования представлены в табл. 6.

Дифракционные данные для δ -модификации не индицируются в пространственной группе $Pnma$, и, следовательно, гипотеза (Bhatt, Schubert, 1980a) об изоструктурности фаз δ -PtBi₂ и Pt₄Bi₇Pb, не подтверждается.

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 состава 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. Подтверждено наличие высокотемпературной модификации δ -PtBi₂. Получен образец, который можно использовать для дальнейшего изучения кристаллической структуры данной фазы.

Низкотемпературную ромбическую α -PtBi₂ фазу синтезировать не удалось: в результате отжига при температуре 250°C образовался инсизваит (β -PtBi₂). Поэтому поведение α -PtBi₂ при нагревании и охлаждении остается неизвестным. Также пока не представляется возможным установить, существует ли полиморфное превращение из α - в β -фазу.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу нашей гипотезы о том, что инсизваит обладает свойствами минерала-геотермометра. В инертной атмосфере инсизваит кристаллизуется до 450°C, при более высоких температурах образуются высокотемпературные модификации PtBi₂. Это утверждение справедливо для обстановок с инертной атмосферой и в вакууме. Новые экспериментальные исследования показали, что в присутствии кислорода происходят другие реакции (Межуева и др., в печати). Но для использования минерала инсизваита в качестве геотермометра необходимо проведение дальнейших экспериментов. Необходимо оценить зависимость температур кристаллизации высокотемпературных модификаций PtBi₂ и пределов их устойчивости от времени отжига, давления, наличия дополнительных минеральных фаз в среде кристаллизации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИГЕМ РАН по теме “Структурно-химические неоднородности и парагенетические ассоциации минералов как отражение процессов петро- и рудогенеза”. Термический анализ и микрозондовое исследование выполнены в ЦКП УрО РАН “Геоаналитик”, при финансовой поддержке госзадания ИГГ УрО РАН, в рамках темы № АААА-А19-119071090011-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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.
- 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.
- Bhatt Y.C., Schubert K.* Crystal structure of Pt₄PbBi₇ and PtBi₂ h₃ // Zeitschrift fuer Metallkunde. 1980a. 71. P. 550–553.
- Bhatt Y.C., Schubert K.* Kristallstruktur von Pt Bi₂*r // Zeitschrift fuer Metallkunde. 1980b. 71. P. 581–583.
- Biswas T., Schubert K.* Structural Investigation of alloys Pt-Tl-Pb and Pt-Pb-Bi // J. Less-Common Met. 1969. 19. P. 223–243.
- Brese N.E., von Schnering H.G.* Bonding trends in pyrites and a reinvestigation of the structures of PdAs₂, PdSb₂, PtSb₂ and PtBi₂ // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. 1994. 620. P. 393–404.
- Cabri L.J., Harris D.C.* The new mineral insizwaite (PtBi₂) and new data on niggliite (PtSn) // Mineralogical Magazine. 1972. 38. P. 794–800.
- Furusest S., Selte K., Kjekshus A.* Redetermined Crystal Structures of PdAs₂, PdSb₂, PtP₂, PtAs₂, PtSb₂, α-PtBi₂, AuSb₂ // Acta Chem. Scand. 1965. 19. C. 735–741.
- Kaiser M., Baranov A. I., Ruck M.* Bi₂Pt (hP9) by Low-Temperature Reduction of Bi₁₃Pt₃₁₇: Reinvestigation of the Crystal Structure and Chemical Bonding Analysis // Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie. 2014. V. 640. №. 14. P. 2742–2746.
- Okamoto H.* The Bi–Pt (bismuth–platinum) system // Journal of phase equilibria, 1991. V. 12. № 2. P. 207–210.
- Schubert K., Bhan S., Biswas T.K., Frank K. and Panday P.K.* Some Structural Data of Metallic Phases // Naturwissenschaften. 1968. V. 55. №. 11. P. 542–543.
- 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.
- 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 PtBi₂ // Physical Review B. 2016. V. 94. № 16. 165119.