

УДК 548.3, 553.21

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА МИНЕРАЛА ИНСИЗВАИТА $PtBi_2$ НА ВОЗДУХЕ

© 2022 г. А. А. Межуева^{1,*}, О. В. Каримова^{1,**}, Н. Г. Зиновьева², Н. С. Упорова³,
А. А. Ширяев⁴, Д. А. Чареев^{5,6,7}

Представлено академиком РАН Н.С. Бортниковым 03.06.2022 г.

Поступило 03.06.2022 г.

После доработки 29.06.2022 г.

Принято к публикации 06.07.2022 г.

В работе рассматривается преобразование синтетического аналога минерала инсизвайта β - $PtBi_2$ под воздействием высоких температур в окислительных условиях (на воздухе). Поведение образца при нагреве до 660°C и охлаждении исследовано дифференциально-термическим анализом (ДТА) и высокотемпературной рентгеновской порошковой дифракцией. Показано, что при термическом воздействии в окислительных условиях полиморфные превращения β - $PtBi_2$ в высокотемпературные γ - и δ -модификации не происходят. На кривой ДТА отмечается два экзотермических пика при 318 и 620°C . Общее изменение массы в изученном интервале температур составляет $+10.5\%$. В процессе охлаждения образца не зафиксировано термических реакций и изменения массы. По данным *in situ* высокотемпературного дифракционного эксперимента зафиксировано разложение синтезированной фазы на Pt и Bi, и последующее их окисление до оксида висмута со структурой минерала висмита Bi_2O_3 , и двойного оксида платины и висмута со структурой пирохлора $Bi_2Pt_2O_7$. Исследование методом электронно-зондового микроанализа показало, что зерна преобразованного инсизвайта представляют собой тонкодисперсную смесь двух оксидов.

Ключевые слова: инсизвайт, висмутиды платины, термический анализ, терморентгенография, электронно-зондовый микроанализ, разложение и окисление, висмит, двойной оксид платины и висмута

DOI: 10.31857/S2686739722600977

ВВЕДЕНИЕ

Особенностью бинарной системы Pt–Bi является наличие четырех полиморфных модифика-

ций (α , β , γ и δ) фаз состава $PtBi_2$, стабильных в разных температурных интервалах [1].

Самая низкотемпературная α -модификация существует до температур, порядка 270°C , ее структура определена в работе [2]. Данная модификация характеризуется структурным типом $AuSn_2$, ромбической пространственной группой $Pbca$.

Среднетемпературная β -модификация $PtBi_2$ кристаллизуется до температур порядка 450°C . Кристаллическая структура расшифрована на основе порошковых экспериментальных данных, зарегистрированных фотометодом [3]. В 1994 г. Н. Бриз и Г. Шнеринг уточнили структуру β - $PtBi_2$ по данным монокристалльной рентгеновской дифракции [4]. Она относится к структурному типу пирита: кубической сингонии, пространственной группе $Pa-3$.

В 2020 г. вышла работа по структурному исследованию различных модификаций $PtBi_2$ [5]. В ней было подтверждено, что кристаллическая структура высокотемпературной γ -модификации $PtBi_2$ относится к тригональной пространственной группе $P31m$. Данная структура устойчива в диапазоне температур от 450 до 620°C .

¹ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

⁴ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

⁵ Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского Российской академии наук, Черногловка, Россия

⁶ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

⁷ Государственный университет “Дубна”, Дубна, Россия

*E-mail: ann_mezhueva@mail.ru,

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

Четвертая, самая высокотемпературная δ -модификация наименее изучена. Она существует в диапазоне температур от 620 до 660°C. Авторы [6] сообщают, что δ -PtBi₂ образует твердый раствор с фазой Pt₄Bi₇Pb. Но это единственная информация на сегодняшний день.

Природный аналог имеет только одна модификация – кубическая среднетемпературная β -PtBi₂ – минерал инсизваит [7]. Инсизваит PtBi₂ встречается в виде мелких округлых зерен, размером до 70 × 120 мкм [7]. Он найден и впервые описан в жилах, секущих массивные пирротиновые руды на месторождении Инсизва в Южной Африке. Помимо этого, его находки зафиксированы в Cu–Ni-сульфидных рудах на месторождении Садбери [8, 9] в Канаде, в Ni–Fe–Cu-сульфидах магматического комплекса Конакри в Гвинее [10], магматическом комплексе Бушвелд Южной Африки [11] и некоторых других магматических сульфидных месторождениях, в которых проявляется платиновая минерализация. Значительные находки минерала фиксируются в рудоносных интрузивах Норильского рудного поля. Спиридонов и соавт. [12] называют инсизваит в ряду главных минералов Pt и Pd в рудах сульфидных ЭПГ–Cu–Ni-месторождений Норильска. Авторы [12] относят инсизваит к позднему пневматолитовому минералам, которые возникли в резко восстановительной обстановке, при крайне низкой fS_2 и снижающейся температуре в диапазоне от ≈ 450 до $\approx 350^\circ\text{C}$ в результате флюидной переработки сульфидных твердых растворов.

Термическая стабильность фаз в системе Pt–Bi исследовалась Журавлевым и Степановым [13]. Авторы выполнили термический анализ PtBi₂ в вакууме и установили существование полиморфного перехода из β - в γ - и δ -модификации. Однако остаются невыясненными еще несколько вопросов. Так, α -модификация была открыта позднее [2], и ее термическое поведение не изучено. Не решена кристаллическая структура δ -полиморфа.

Для изучения полиморфных преобразований PtBi₂ в разных окислительно-восстановительных условиях нами была синтезирована β -модификация. Проведено исследование преобразований инсизваита при нагревании в инертной атмосфере (Ar) и в вакууме. Настоящая работа посвящена изучению особенностей термического поведения и пределов устойчивости минерала инсизваита при нагревании в окислительных условиях (на воздухе).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез среднетемпературной модификации β -PtBi₂ – аналога минерала инсизваита – осуществлялся с помощью метода “сухого” синтеза

из простых элементов в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла. Шихта из смеси высокочистых Pt и Bi в соотношении Pt:Bi = 1:2 отжигалась в течение недели при $T = 850^\circ\text{C}$, затем закалена в холодной воде. Полученный агрегат перетирался и отжигался при температуре 350°C в течение недели.

Съемка порошкового образца проводилась в лаборатории кристаллохимии минералов ИГЕМ РАН на дифрактометре “Rigaku” DMAX 2200/PC, после калибровки на эталонном образце кремния. Дифрактограмма получена при пошаговом режиме съемки (постоянный шаг 0.05°), с экспозицией в точке 1.5 с, в диапазоне углов 2θ от 3 до 72° при использовании медного излучения. Обработка данных проводилась в программе Jade 6.5 (Materials Data Incorporation LTD), для рентгенофазового анализа использована международная порошковая база данных (PowderDiffraction File, PDF-2).

Дифференциальный термический анализ проводился на воздухе в интервале температур от 35 до 663°C. Скорость нагрева и охлаждения составляла 10°/мин (РХТУ им. Д.И. Менделеева).

Для определения вторичных фаз – продуктов преобразования инсизваита, проведена серия терморентгенографических экспериментов на дифрактометре Empyrean Panalytical BV с использованием печи AntonPaar НТК-1200N в Институте физической химии и электрохимии ИФХЭ РАН. Дифрактограммы получены в диапазоне углов 2θ от 10° до 80° при использовании медного излучения. Эксперименты проводились на воздухе, в диапазоне температур от 25 до 650°C.

Изучение структурных взаимоотношений и определение химического состава фаз после терморентгенографического эксперимента выполнялось 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, оборудованного пятью кристалл-дифракционными спектрометрами. Электронное изображение было получено в режиме обратно-рассеянных электронов.

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 ускоренном напряжении 15 кВ и силе тока 20 нА. Стандарты и изучаемые образцы снимались в одинаковых условиях. В качестве стандартов использовались Pt и Bi₂S₃. Положение максимумов пиков характеристического рентгеновского излу-

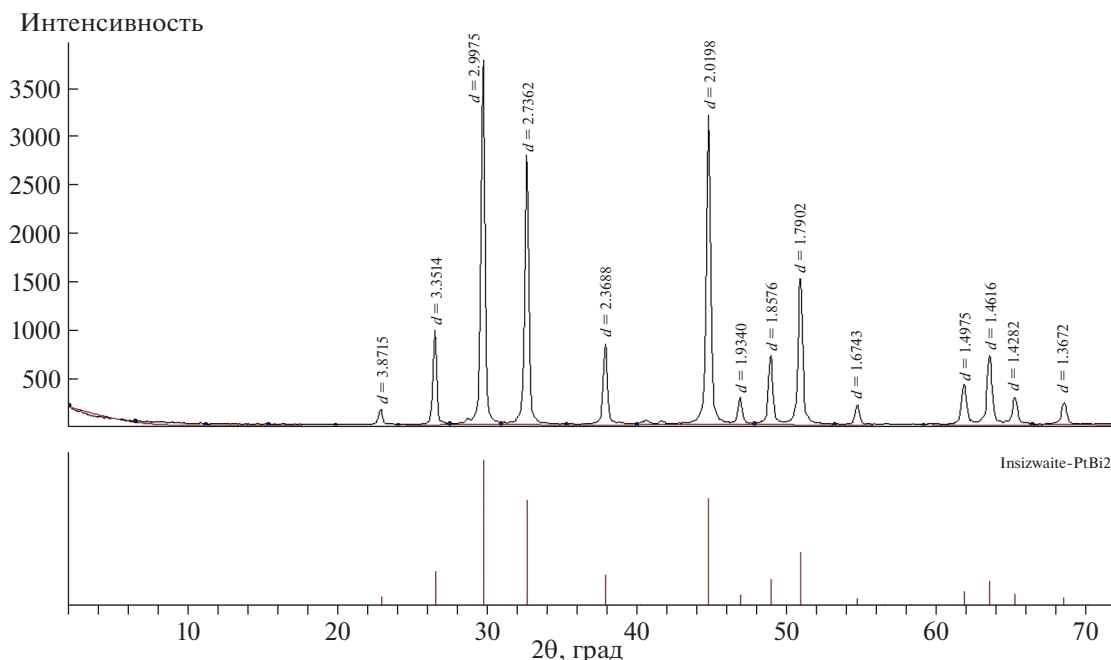


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ полученной в результате синтеза фазы PtBi_2 .

чения 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 ($\text{Pt } M\alpha_{1,2}$ и $\text{Bi } M\alpha_{1,2}$) 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 с, на фоне – 15 с и для Bi – 60 с, на фоне – 30 с. В этих условиях величина дисперсии при измерении Pt и Bi не превышала 0.5 относительных %.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Рентгенофазовый анализ образца, полученного в результате синтеза (рис. 1), показал соответствие эталонной дифрактограмме среднетемпературной кубической модификации $\beta\text{-PtBi}_2$ (карточка PDF № 26-0221), что соответствует минералу инсизваиту.

На кривой ДТА (рис. 2) можно отметить несколько термических реакций: интенсивный экзотермический эффект с началом при 274.7°C и пиком при 318.1°C с изменением массы +3.1%, экзотермический эффект с началом при 588.3°C и пиком при 620.5°C с прибавкой массы 2.5% в интервале температур (587.2–662.7)°C. Прирост массы между двумя экзопиками составляет ~3%. Общее изменение массы в интервале температур (35–663)°C составляет +10.5%. В процессе охла-

ждения 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.

Полученные данные терморентгенографического исследования (рис. 3) показали стабильность кубической $\beta\text{-PtBi}_2$ фазы (инсизваита) до температуры 200°C. При дальнейшем нагреве дифракционная картина меняется: при 260°C пики кубической модификации ослабевают и возникает ряд новых пиков, которые соответствуют фазам Pt, Bi и BiO . При 265°C пики инсизваита имеют очень слабую интенсивность. Кроме него при данной температуре присутствуют Pt, BiO и появляется Bi_2O_3 . При 270°C пики $\beta\text{-PtBi}_2$ фазы уже полностью отсутствуют. При дальнейшем нагреве до 580°C BiO постепенно замещается Bi_2O_3 (карточка PDF № 41–1449). На дифрактограмме при 590°C отражений BiO и Pt не наблюдается, но появляются пики двойного оксида висмута и платины $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ (карточка PDF № 84–1380) (рис. 4), которые сохраняются до 650°C и при последующем охлаждении до комнатной температуры (рис. 5).

Стоит отметить, что установленные температуры преобразований двумя методами хорошо коррелируют между собой. Термические эффек-

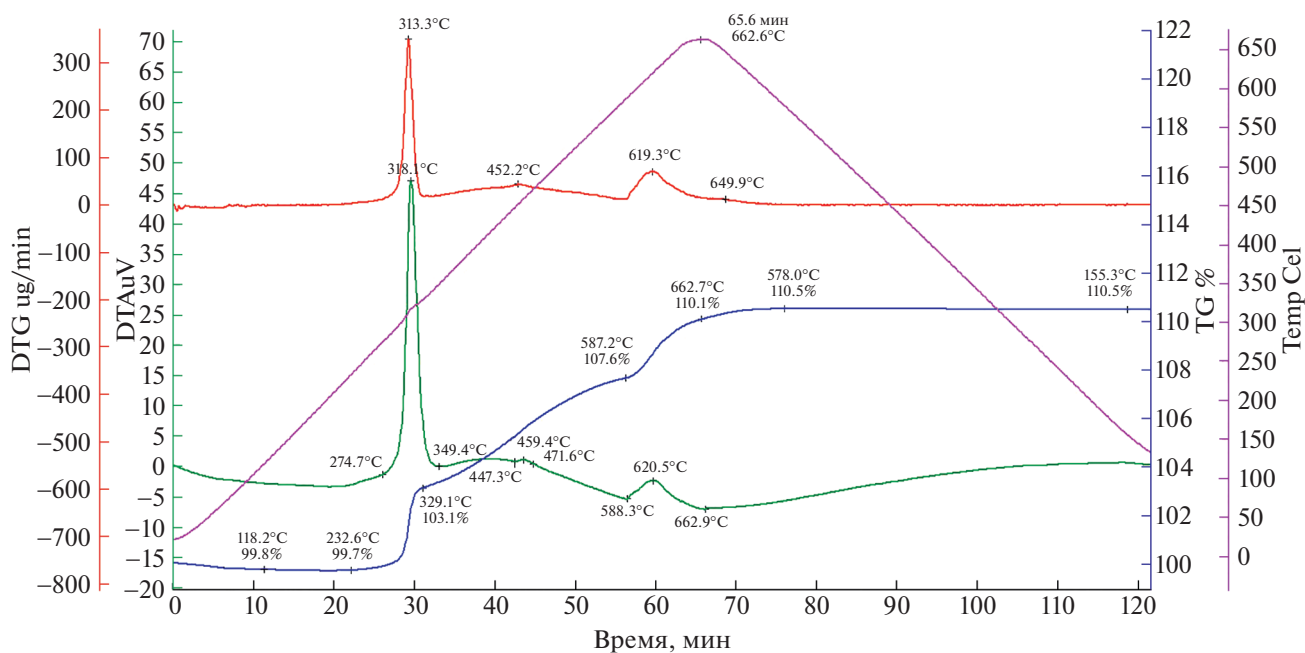


Рис. 2. Временная зависимость ДТА, ТГ, ДТГ образца PtBi₂ на воздухе.

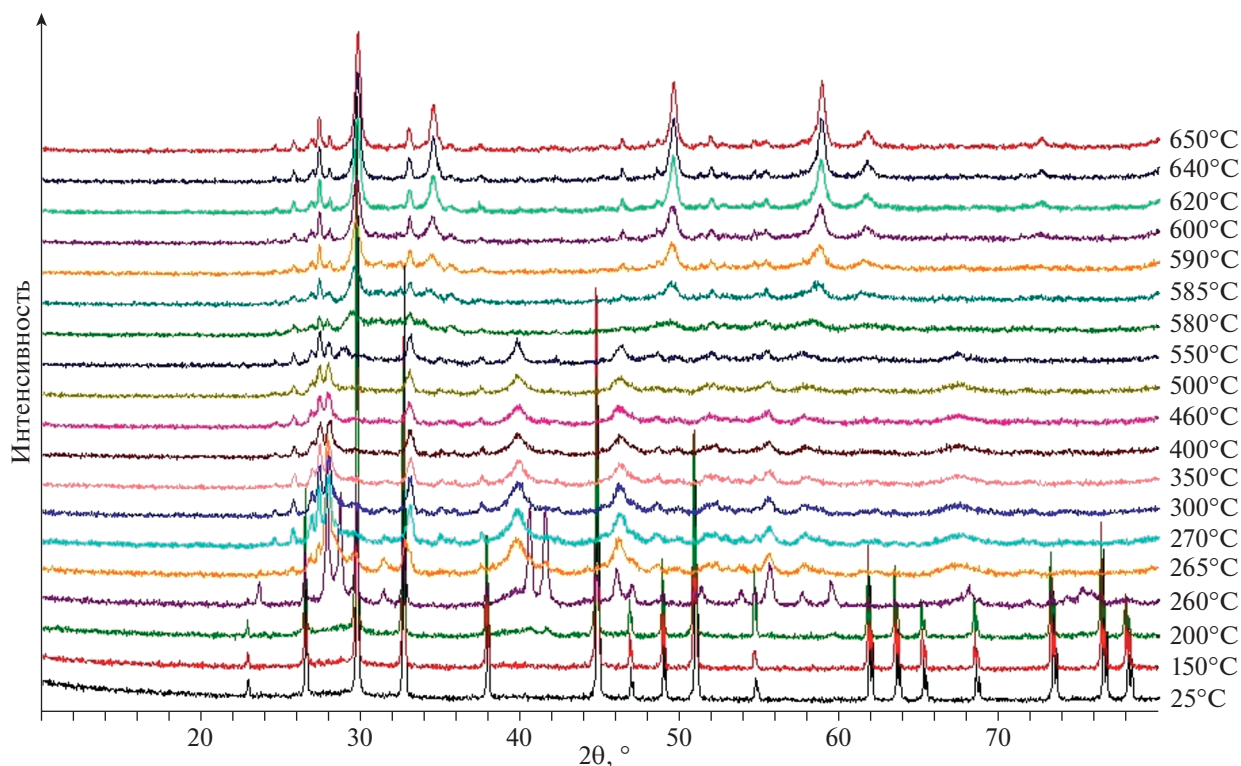


Рис. 3. Дифрактограммы образца системы Pt–Bi–O₂ в диапазоне температур от 25 до 650°C на воздухе, *in situ* измерения.

ты, наблюдаемые посредством дифференциально-термического анализа, подтверждаются изменениями дифракционных картин высокотемпературной рентгенографии.

Рентгенограммы фазы PtBi₂ в диапазоне температур до 200°C были проиндексированы в программе Jade 6.5. Расчет параметра *a* элементарной ячейки в кубической сингонии для данной фазы

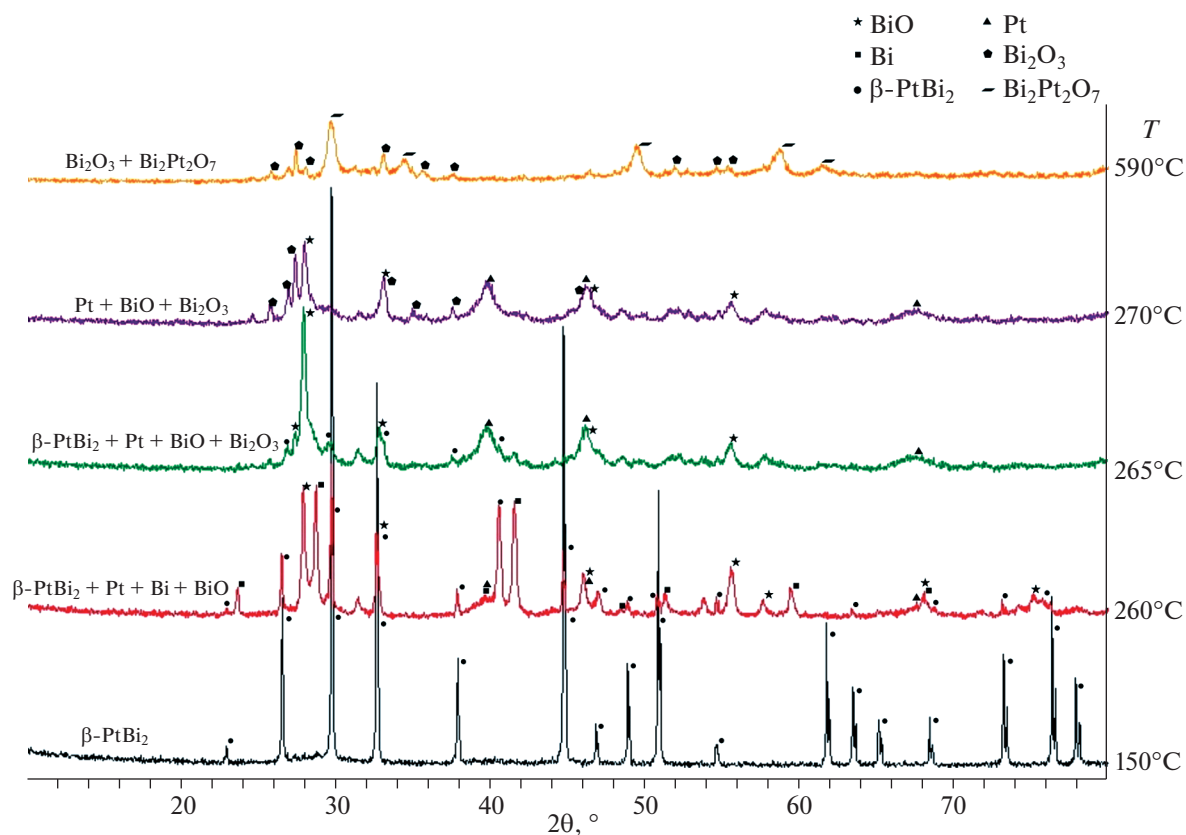


Рис. 4. Дифрактограммы образца при температурах 150, 260, 265, 270 и 590°C, показывающие разложение и окисление исходного β -PtBi₂.

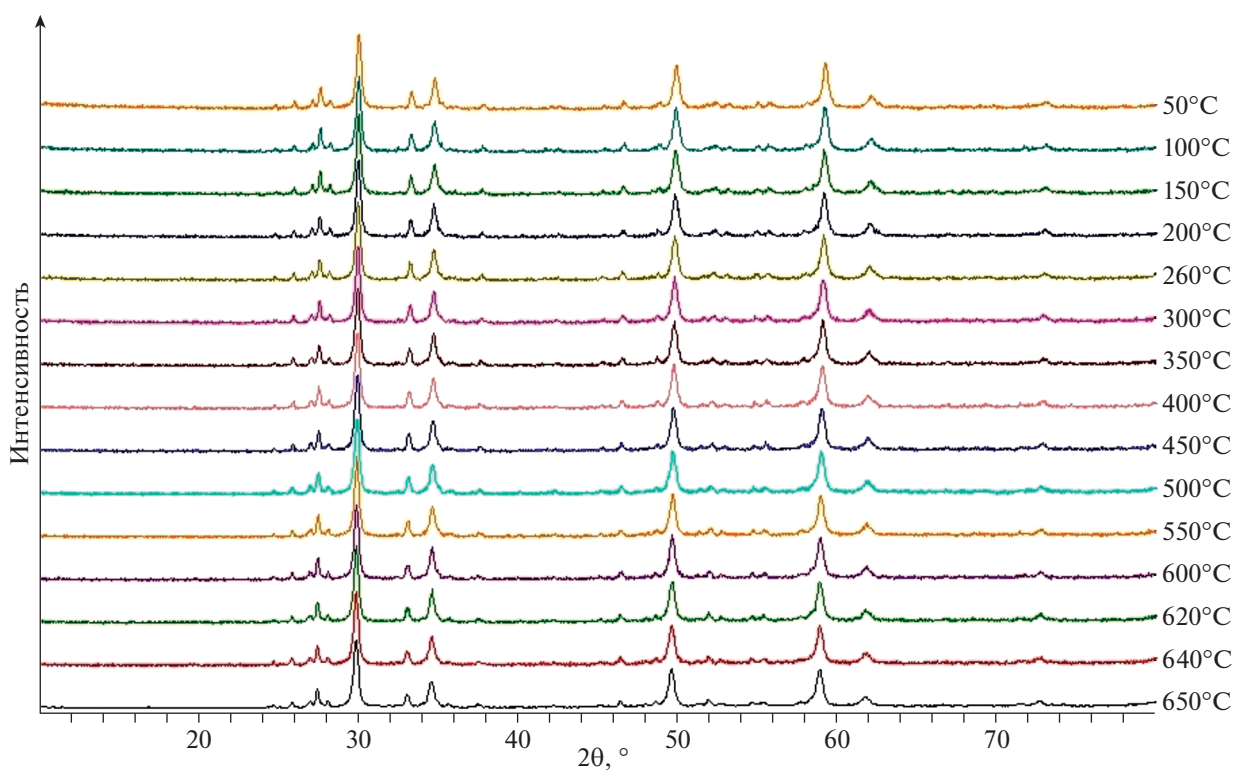


Рис. 5. Дифрактограммы образца в диапазоне температур от 650 до 50°C на воздухе.

Таблица 1. Результаты расчета параметра a элементарной ячейки фазы $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ в зависимости от температуры при охлаждении

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

показал следующее: при температуре 25°C параметр $a = 6.700$ Å; при 150°C – $a = 6.708$ Å; при 200°C – $a = 6.711$ Å. Все результаты хорошо согласуются со значением $a = 6.701$ Å, полученным в

работе [4]. Так же можно отметить увеличение параметра при нагреве, что говорит о термическом расширении фазы.

Рентгенограммы фазы $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ при охлаждении в диапазоне температур от 650 до 50°C были также проиндексированы. Результаты расчета параметра элементарной ячейки в кубической сингонии приведены в табл. 1 и на рис. 6. Авторы [16], впервые получившие фазу $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$, приводят значение $a = 10.360$ Å.

Электронно-зондовые микроанализы преобразованного синтетического инсизваита, представляющего собой тонкодисперсную смесь нескольких фаз (рис. 7), приведены в табл. 2. На рис. 7 видно, что размер зерен вторичных фаз меньше размера области генерации рентгеновского излучения анализируемых, таким образом, анализ проведен на многофазных участках. 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 табл. 2 приводятся представительные анализы обеих фаз и средние для обеих фаз составы. Представительный анализ Bi_2O_3 практически лишен Pt , что отчетливо проявлено и в отсутствии соответствующего пика Pt на ЭДС-спектре (рис. 8). 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

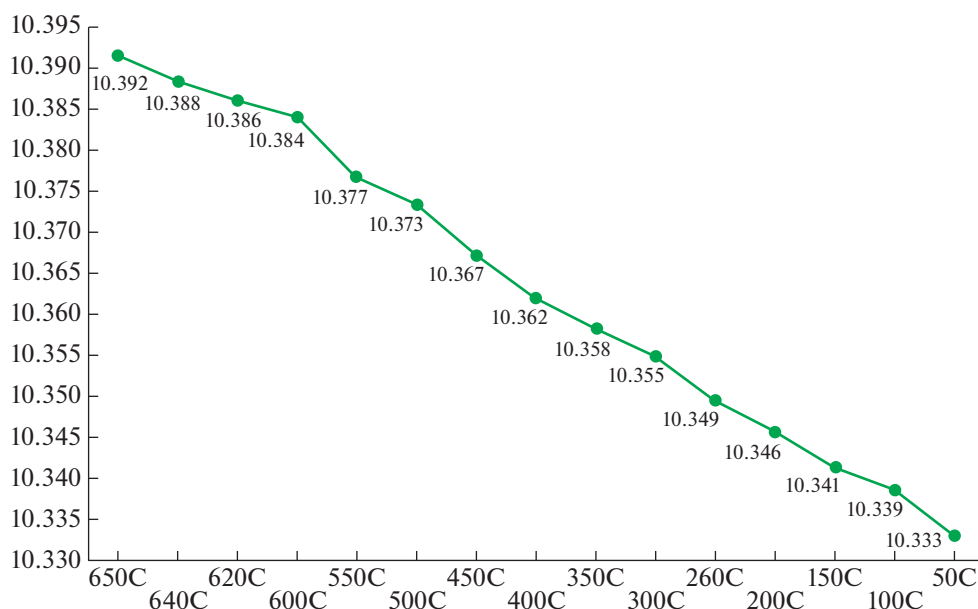


Рис. 6. График зависимости параметра a элементарной ячейки фазы $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ от температуры при охлаждении.

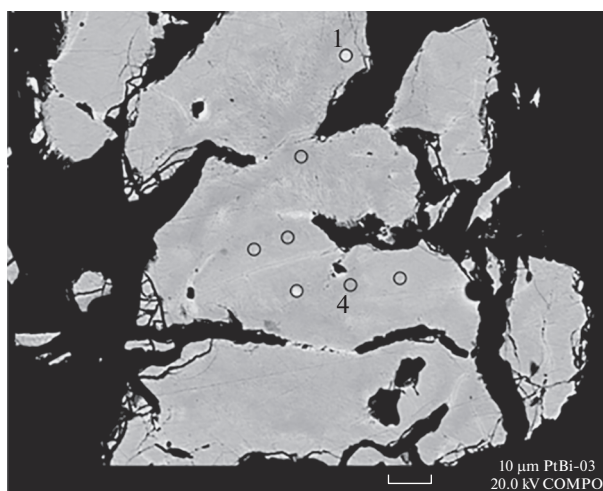


Рис. 7. Изображение образца (в режиме обратно-рассеянных электронов) после терморентгенографического исследования. Номера 1 и 4 соответствуют представительным анализам Bi_2O_3 и $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ в табл. 1. Кружками показаны размеры области генерации рентгеновского излучения.

$\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$, что может быть объяснено захватом фазы Bi_2O_3 в анализируемую область или возможной дефектностью структуры. Изоморфизм Pt и Bi между двумя позициями мы считаем мало реа-

лизуемым 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.

Таблица 2. Составы новообразованных фаз (в мас. % оксидов и в атомных %) и их пересчет на формульные количества

		Bi_2O_3			$\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$		
		1*	2	3	4	5	6
Мас. %	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
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

Примечание. * 1 – представительный анализ Bi_2O_3 , 2 – средний из 5 анализов и 3 – стандартное отклонение; 4 – представительный анализ $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$, 5 – средний из 5 анализов и 6 – стандартное отклонение.

ВЫВОДЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

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 мы наблюдаем 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. При дальнейшем повышении температуры продолжается окисление, конечными продуктами которого являются два соединения: оксид висмута Bi_2O_3 и двойной оксид $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$.

Оксид висмута Bi_2O_3 описан авторами [14] как вторичный минерал бисмит, являющийся продуктом окисления висмута. В природных системах он сосуществует с металлическим висмутом и другими минералами элемента. Структура минерала соответствует α - Bi_2O_3 полиморфу [15]. Двойной оксид висмута и платины $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ в природе не описан. Синтетическое соединение с таким составом получено и исследовано авторами [16]. Его кристаллическая структура относится к структурному типу пирохлора.

Формирование окисленных форм висмута и платины в продуктах преобразования инсизваита

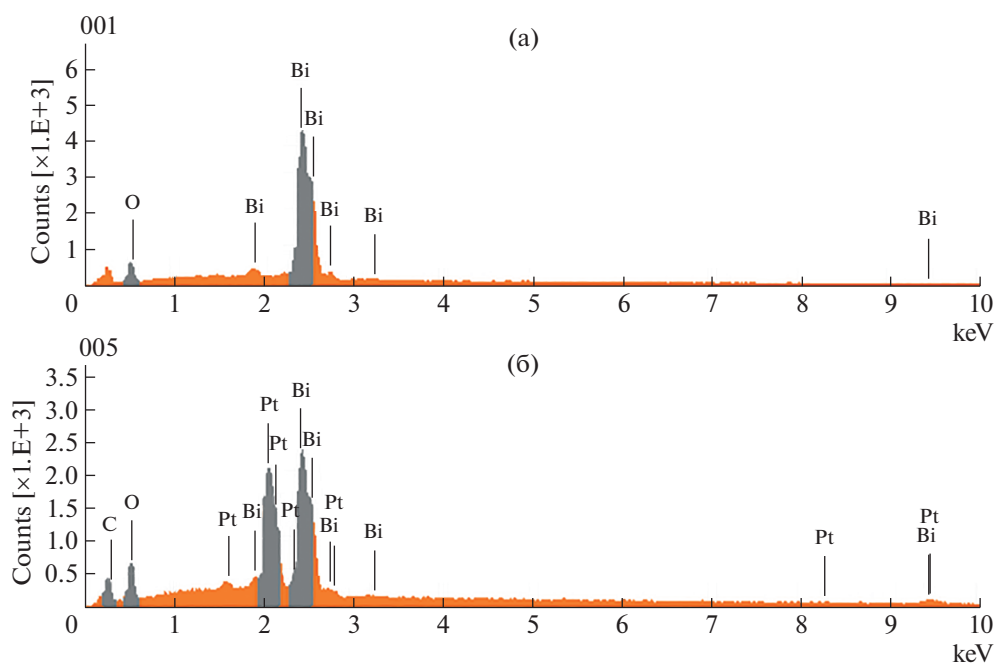


Рис. 8. Энерго-дисперсионные спектры новообразованных фаз: а – Bi_2O_3 , б – $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$.

при нагреве на воздухе подтверждено не только методом высокотемпературной рентгенографии, но и также методом электронно-зондового микроанализа. Кроме того, исследование методом электронно-зондового микроанализа показало характерную текстуру преобразованных зерен в виде тонкодисперсной смеси фаз.

Наличие таких текстур в природных образцах руд минералов платиновой группы, состоящих из металлической платины и оксидов висмута, и, возможно, двойного оксида висмута и платины, в совокупности с другими данными может свидетельствовать о произошедшем преобразовании минерала инсизвайта.

Подобные преобразованные зерна встречаются в описании руд в литературе. Например, в работе Еременко [17] по изучению окисленных жильных руд месторождения г. Ниттис отмечается существование минерального агрегата, представленного тонкодисперсными смесями (менее 1 мкм). В его состав входят в том числе фазы, содержащие Pt, и фазы, представленные оксидными формами висмута.

Для описанных преобразований можно выделить три этапа. На первом этапе мы наблюдаем разложение исходного PtBi_2 на платину и висмут. На втором этапе мы наблюдаем окисление висмута вплоть до оксида висмута Bi_2O_3 со структурой минерала бисмита. На третьем этапе мы наблюдаем твердофазную реакцию 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 Давудом и соавт. [18]. 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°C в трубчатой печи в токе чистого кислорода для получения промежуточных продуктов (Bi_2O_3 и Pt), а затем до 700°C в токе чистого кислорода для получения $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$. Самая низкая температура, зафиксированная для получения $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$, составляет 650°C . Однако в наших исследованиях описанные преобразования происходят при более низких температурах (270°C вместо 400°C для промежуточной реакции и 580°C вместо 650°C для конечного продукта). Остаток оксида висмута 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 преобразования инсизвайта PtBi_2 мы наблюдаем выделение платины. Данный механизм может рассматриваться как перспективный для экстракции платины из руды, содержащей инсизвайт.

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 [18, 19]. Следовательно, инсизвайт 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.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы № 121041500220-0 государственного задания ИГЕМ РАН. Синтез был выполнен при поддержке Гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-2394.2022.1.5. Терморентгенография выполнена на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН. Аналитические данные электронно-зондового микроанализа были получены в лаборатории локальных методов исследования вещества (кафедра петрологии и вулканологии, геологический факультет МГУ) при помощи электронно-зондового микроанализатора Superprobe “JEOL” JXA-8230, приобретенного за счет средств “Программы развития Московского университета”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Okamoto H.* The Bi-Pt (bismuth-platinum) system // *Journal of phase equilibria*. 1991. V. 12. № 2. P. 207–210.
2. *Bhatt Y.C., Schubert K.* Kristallstruktur von Pt Bi₂*r // *Zeitschrift fuer Metallkunde*. 1980. V. 71. P. 581–583.
3. *Furusetth S., Selte K., Kjekshus A.* Redetermined Crystal Structures of PdAs₂, PdSb₂, PtP₂, PtAs₂, PtSb₂, a-PtBi₂, AuSb₂ // *Acta Chem. Scand*. 1965. V. 19. P. 735–741.
4. *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. V. 620. P. 393–404.
5. *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.
6. *Bhatt Y.C., Schubert K.* Crystal structure of Pt₄PbBi₇ and PtBi₂ h₃ // *Zeitschrift fuer Metallkunde*. 1980. V. 71. P. 550–553.
7. *Cabri L.J., Harris D.C.* The new mineral insizwaite (PtBi₂) and new data on niggliite (PtSn) // *Mineralogical Magazine*. 1972. V. 38. P. 794–800.
8. *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.
9. *Li C., Naldrett A.J.* Platinum-group minerals from the Deep Copper Zone of the Strathcona deposit, Sudbury, Ontario // *The Canadian Mineralogist*. 1993. V. 31. № 1. P. 31–44.
10. *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 of the Conakry igneous complex // *Mineralogical Magazine*. 2018. V. 82. № 3. P. 593–624.
11. *Holwell D.A., McDonald I.* Distribution of platinum-group elements in the Platreef at Overysel, northern Bushveld Complex: a combined PGM and LA-ICP-MS study // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2007. V. 154. № 2. P. 171–190.
12. *Спирidonov Э.М., Кулагов Э.А., Серова А.А., Куликова И.М., Коротаева Н.Н., Серeda 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. 57 (5). С. 445–455.
13. *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.
14. *Fron del C.* Mineralogy of the oxides and carbonates of bismuth // *American Mineralogist*. 1943. 28 (9–10). P. 521–535.
15. *Malmros G.* The Crystal Structure of α-Bi₂O₃ // *Acta Chemica Scandinavica*. 1970. V. 24. № 2. P. 384–396.
16. *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.
17. *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. Сб. научных трудов, Национальный минерально-сырьевой университет “Горный”*. 2016. С. 66–70.
18. *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.
19. *Beck N.K., Steiger B., Scherer G.G., Wokaun A.* Methanol Tolerant Oxygen Reduction Catalysts Derived from Electrochemically Pre-treated Bi₂Pt₂–yIryO₇ Pyrochlores // *Fuel cells*, 2006. V. 6. № 1. P. 26–30.

THERMAL TRANSFORMATION OF THE SYNTHETIC ANALOGUE OF THE MINERAL INSIZWAITE $PtBi_2$ IN AIR

A. A. Mezhuyeva^{a,#}, O. V. Karimova^{a,##}, N. G. Zinovieva^b, N. S. Uporova^c,
A. A. Shiryayev^d, and D. A. Chareev^{e,f,g}

^a Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation

^b Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

^c Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of Russian Academy of Science, Yekaterinburg, Russian Federation

^d Institute of Physical chemistry and Electrochemistry Russian Academy of sciences, Moscow, Russian Federation

^e Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation

^f Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation

^g Dubna State University, Dubna, Russian Federation

[#] E-mail: ann_mezhueva@mail.ru,

^{##} E-mail: oxana.karimova@gmail.com

Presented by Academician of the RAS N.S. Bortnikov June 3, 2022

High temperature transformation of β - $PtBi_2$, a synthetic analogy of insizwaite, studied under oxidative conditions (in air). Complementary *in situ* high-temperature studies (up to 660 °C) by means of powder X-ray diffraction techniques and differential thermal analyses were performed. It was shown that polymorphic transformations of β - $PtBi_2$ into high-temperature γ - and δ -modifications do not occur during heating in air. The DTA curve shows two exothermic peaks at 318°C and 620°C. The total mass change in the studied temperature range is +10.5%. During the cooling process of the sample, no thermal reactions and mass changes were recorded. High-temperature X-ray powder diffraction data reveal decomposition of the β - $PtBi_2$ phase into Pt and Bi, and their subsequent oxidation to bismuth oxide with the structure mineral bismite, Bi_2O_3 , and double platinum and bismuth oxide with the structure of pyrochlore, $Bi_2Pt_2O_7$. The products of insizwaite β - $PtBi_2$ decomposition and transformation were studied by electron probe microanalysis. It confirmed the fined-grained texture of the gains, composed by Bi_2O_3 and $Bi_2Pt_2O_7$.

Keywords: insizwaite, platinum bismuthide, thermal analysis, high temperature powder X-ray diffraction, electron probe micro-analysis, decomposition and oxidation, bismite, platinum and bismuth double oxide