

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ТЕЛЛУРА НА ТЕМПЕРАТУРУ ПОЛИМОРФНЫХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА МИНЕРАЛА
ИНСИЗВАИТА $Pt(Vi,Te)_2$

© 2024 г. А. А. Межуева^{1,*}, д. чл. О. В. Каримова^{1,**}, Н. С. Упорова²,
А. А. Ширяев³, Л. А. Иванова¹, П. В. Чареева¹, Д. А. Чареев^{4,5,6}

¹ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017, Россия

² Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН,
ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110, Россия

³ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071, Россия

⁴ Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН,
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, 142432, Россия

⁵ Уральский Федеральный Университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия

⁶ Государственный 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 06.09.2024

После доработки 15.10.2024

Принята к публикации 17.10.2024

Высокотемпературными *in-situ* методами изучено влияние примеси теллура на высокотемпературные преобразования синтетического соединения $Pt(Vi,Te)_2$, являющегося аналогом минерала инсизвайта. Эмпирическая формула исследуемого соединения $Pt_{1,04}(Vi_{1,74}Te_{0,22})_{1,96}$. По данным дифференциально-термического и термogrавиметрического (ДТА + ТГ) анализа и терморентгенографии для фазы $Pt(Vi,Te)_2$ обнаружено два полиморфных превращения, температуры которых несколько смещены по сравнению со значениями для фазы $PtVi_2$. Фазовый переход из кубической β -модификации в гексагональную γ -модификацию $Pt(Vi,Te)_2$ происходит при температуре 523 °С, на 100 °С выше чем в фазе $PtVi_2$ без примеси теллура. Среднетемпературная фаза γ - $Pt(Vi,Te)_2$ преобразуется в высокотемпературную δ -модификацию при температуре 626 °С, близкой к температуре аналогичного перехода в $PtVi_2$. Примесь теллура, изоморфно входящего в структуру $PtVi_2$, повышает устойчивость кубической β -модификации, соответствующей минералу инсизвайту, и расширяет поле его стабильности под воздействием высоких температур. Поле стабильности в присутствии примеси теллура γ -модификации, наоборот, сокращается.

Ключевые слова: инсизвайт, теллур-содержащий инсизвайт, теллуру-висмутид платины, полиморфные переходы, термический анализ, терморентгенография

DOI:10.31857/S0869605524060071, EDN: NVWEJM

ВВЕДЕНИЕ

Особенностью бинарной системы Pt–Vi является наличие четырех полиморфных модификаций у соединения состава $PtVi_2$ (Okamoto, 1991). Из четырех полиморфных

модификаций данного химического состава – только одна, среднетемпературная кубическая β -фаза, имеет природный аналог. Это минерал инсизваит, открытый в 1972 году в месторождении Инсизва, Транскей, Южная Африка (Cabri, Harris, 1972; Criddle, Stanley, 1993). Инсизваит также описан в месторождениях Садберри, Канада (Cabri, Laflamme, 1976), и Октябрьское, Норильское рудное поле, Россия (Спиридонов и др., 2015).

Полиморфные превращения и термическое поведение синтетического аналога минерала инсизваита $PtBi_2$ в различных условиях были подробно изучены авторами ранее (Межуева и др., 2022а, б). На основании полученных данных была выдвинута гипотеза о возможности использования минерала инсизваита $PtBi_2$ в качестве минерала-индикатора, характеризующего определенные условия минералообразования (температура, окислительно-восстановительные условия).

Характерная черта инсизваита – наличие примесей сурьмы и теллура. По данным ряда авторов (Cabri, Harris, 1972; Cabri, Laflamme, 1976; Criddle, Stanley, 1993; Спиридонов и др., 2015) суммарное содержание этих элементов в составе минерала может достигать 20 мас. %.

В обзорной монографии Кабри примесь теллура описана в 5 из 6 представительных анализов минерала, причем ее содержание варьируется в широком диапазоне: от 0.6 до 16.1 мас. % (Cabri, 2002).

В месторождении Октябрьское, Норильск, Россия (Спиридонов и др., 2015), описан инсизваит с содержанием Te до 19 мас.%. Авторы выделяют три стадии пневматолитового процесса формирования минералов платиновой группы (МПП) в этом месторождении: раннюю, среднюю и позднюю. Инсизваит относится к МПП средней и поздней стадий. При этом для ассоциации МПП средней стадии характерен инсизваит с высоким содержанием сурьмы, отдельно выделяется Sb-содержащий инсизваит. В ассоциации МПП поздней стадии минерал почти не содержит сурьмы, встречается теллур-содержащий (19 мас. % Te) безсвинцовый инсизваит.

Исследование влияния примесных компонентов на характер и температуру полиморфных превращений минералов-индикаторов температурных обстановок является важной частью изучения многокомпонентных и многостадийных процессов генезиса МПП в разных месторождениях. Авторами исследуется влияние примесей сурьмы и теллура на преобразование инсизваита под воздействием высоких температур. В настоящей работе представлены результаты высокотемпературных *in situ* экспериментов преобразования теллур-содержащего синтетического аналога инсизваита.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Синтез порошкообразного $Pt(Bi, Te)_2$ проводился «сухим» методом в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла из элементов, взятых в стехиометрическом соотношении с незначительным (~ 5 мг) недостатком платины. Сначала ампулы отжигались несколько суток при температуре 650 °С, затем несколько суток при 450 °С. Далее ампулы вскрывались, вещество перетиралось и делилось на две части. Одна часть отжигалась месяц при 450 °С, вторая – два месяца при 350 °С. Далее ампулы закаливались в холодной воде.

Полученные фазы были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа в лаборатории кристаллохимии минералов ИГЕМ РАН, а затем термическими методами с помощью ДТА и терморентгенографии.

Шашка с зёрнами β - $Pt(Bi, Te)_2$, запечатанными в эпоксидную смолу, была отполирована и исследована с использованием электронного сканирующего микроскопа JSM-5610LV при ускоряющем напряжении в 25 кВ. 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 состава, 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 плавной кривой. Далее строились карты распределения элементов по площади зерна в течение минимум одного часа для получения четкого изображения.

Дифрактограммы исследуемых образцов получены на настольном рентгеновском дифрактометре AXRD фирмы Proto Manufacturing (Канада) при использовании кобальтового излучения ($\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$) при напряжении 30 кВ и силе тока 20 мА. Съемка проводилась в непрерывном режиме со скоростью вращения образца порядка 58 оборотов в минуту, в диапазоне углов 2θ от 8 до 90° при пошаговом режиме съемки (шаг 0.02°) с экспозицией в точке, равной 1 с.

Обработка полученных дифрактограмм выполнялась при помощи программы Jade 6.5 (Materials Data Incorporation LTD). Диагностика исследуемых фаз производилась по международной порошковой базе данных PDF-2.

Исследование физико-химических процессов и термических характеристик образцов инсизвайта выполнено с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F5 Jupiter (NETZSCH) методами дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) в температурном интервале 30–950 °С в режиме нагрева и последующего охлаждения. Измерения выполнены в тиглях из корунда (масса навесок ~50 мг) при скорости сканирования 10 °С/мин. Все исследования проведены в токе (50 мл/мин) аргона, камера предварительно вакуумировалась и промывалась аргоном. 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 мас. %. 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 определялись изменения массы образцов при нагревании и охлаждении; кривая ДТА служила для характеристики наблюдаемых термических эффектов физико-химических процессов и термических характеристик образцов.

Серия терморентгенографических экспериментов проводилась 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 20 до 80° при использовании медного излучения. Эксперименты проводились в вакууме, в диапазоне температур от 25 до 680 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Синтез

Эксперименты по синтезу были показали, что β -модификация фазы $\text{Pt}(\text{Bi}, \text{Te})_2$ была получена как при температуре 350 °С, так и при 450 °С. Этот факт, указывал на более высокую температуру полиморфного перехода теллур-содержащей разновидности по сравнению с фазой PtBi_2 . Для определения температуры полиморфного

Таблица 1. Содержания элементов в составе синтетической фазы Pt(Bi,Te)₂ (мас. %)**Table 1.** Contents of elements in the synthetic phase Pt(Bi,Te)₂ (wt %)

№ анализа	Te	Pt	Bi	Сумма
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	
Среднее	4.68	33.66	60.69	

перехода и пределов устойчивости фазы β -Pt(Bi,Te)₂ были проведены эксперименты методами дифференциально-термического анализа и терморентгенографии. Высокотемпературные исследования выполнялись на образце, отожженном при 450 °С.

Сканирующая электронная микроскопия

Методом сканирующей электронной микроскопии выполнен количественный анализ химического состава синтезированной фазы. В общей сложности накоплено около 35 ЭДС-спектров (накопление в каждом анализе составляло 60 с). По полученным анализам среднее содержание элементов в синтезированной фазе составило: Pt – 33.66 мас. %, Bi – 60.69 мас. %, Te – 4.68 мас. % (табл. 1). Рассчитанная эмпирическая формула имеет вид Pt_{1.04}(Bi_{1.74}Te_{0.22})_{1.96}.

Изучение однородности химического состава зерен синтезированного вещества выполнено с помощью построения продольного и поперечного ЭДС-профилей

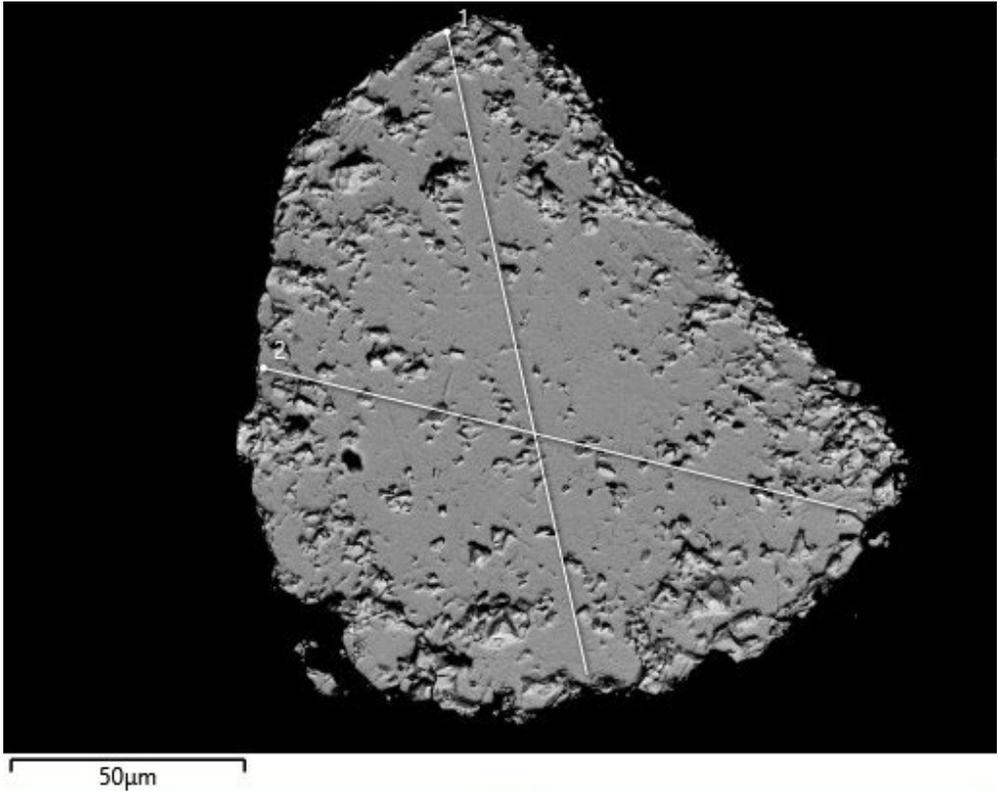


Рис. 1. Изображение зерна синтетической фазы $\text{Pt}(\text{Bi,Te})_2$ с обозначением профилей, вдоль которых измерялись ЭДС-анализы.

Fig. 1. Image of a grain of the synthetic phase $\text{Pt}(\text{Bi,Te})_2$ with the designation of the EDS analyses profiles.

химического состава, а также карт распределения элементов. На рис. 1 представлено одно из проанализированных зерен с расположением продольного и поперечного профилей ЭДС-анализов, в табл. 2 подробно охарактеризован его химический состав. Эмпирическая формула, рассчитанная по среднему содержанию элементов в данном зерне, имеет вид $\text{Pt}_{1,04}(\text{Bi}_{1,74}\text{Te}_{0,23})_{1,97}$. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии показали, что зерна имеют однородную структуру и состав.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ показал, что синтезированное вещество является кубической β -модификацией фазы PtBi_2 , а также синтетическим аналогом минерала инсизвайта PtBi_2 . Дифрактограммы синтезированного вещества состава $\text{Pt}(\text{Bi,Te})_2$ соответствуют эталонной дифрактограмме синтетической фазы β -модификаций Pt Bi_2 (PDF № 89-2029), а также дифрактограмме минерала инсизвайта, полученной от голотипного образца (Cabri, Harris, 1972) (рис. 2, табл. 3).

Дифференциальный термический анализ

На кривой ДТА нагрева образца PtBi_2 в твердом состоянии (рис. 3) зафиксированы два эндотермических пика при температурах 421.0°C и 639.6°C соответственно.

Таблица 2. Химический состав зерна синтетической фазы Pt(Bi,Te)₂**Table 2.** Chemical composition of the grain of the synthetic phase Pt(Bi,Te)₂

№ п/п	Профиль 1 (мас. %)				Профиль 2 (мас. %)			
	Pt	Te	Bi	Сумма	Pt	Te	Bi	Сумма
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	
Среднее	34.10	4.79	60.91	99.83	34.15	4.98	60.72	99.85

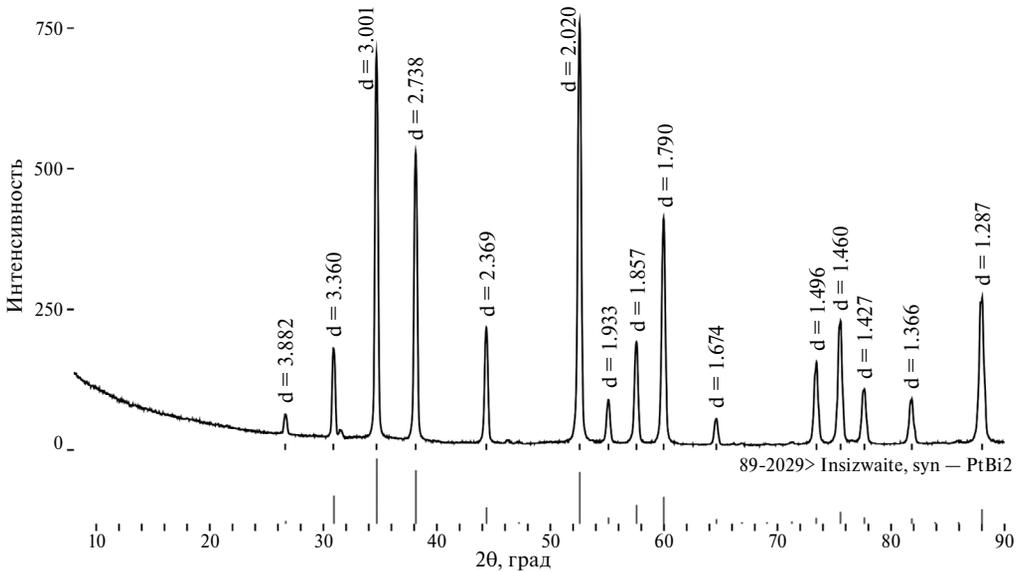
**Рис. 2.** Дифрактограмма образца Pt(Bi,Te)₂.**Fig. 2.** X-ray diffraction pattern of Pt(Bi,Te)₂.

Таблица 3. Дифракционные данные фаз PtBi_2 и $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ Table 3. Diffraction data of PtBi_2 and $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ phases

Дифрактограмма $\beta\text{-PtBi}_2$ (Межуева и др., 2022а)		Дифрактограмма $\beta\text{-Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$		Инсизвайт (Cabri, Harris, 1972)		Синтетический $\beta\text{-PtBi}_2$, PDF № 89-2029		
d (Å)	I (%)	d_{exp} (Å)	I_{exp} (%)	d (Å)	I	d (Å)	I (%)	hkl
3.873	5	3.882	4.8	3.790	0.5	3.875	1.9	111
3.348	21	3.360	21.2	3.310	2	3.354	41.6	200
2.994	82	3.001	91.5	2.960	8	2.999	100	210
2.733	70	2.738	68.6	2.700	8	2.737	81.4	211
2.368	24	2.369	27.5	2.340	5	2.369	22.8	220
2.021	100	2.020	100	1.998	10	2.019	79.1	311
1.935	11	1.933	10.1	1.915	2	1.933	7.5	222
1.858	28	1.857	24	1.836	4	1.857	26.8	023
1.791	64	1.790	53.7	1.774	7	1.789	39.8	321
1.675	10	1.674	6.3	1.655	1	1.674	4.3	400
1.498	22	1.496	19.4	1.484	4	1.496	6.2	024
1.462	39	1.460	28.8	1.443	5	1.460	16.4	421
1.429	20	1.427	12.8	1.414	3	1.427	7.7	332
1.368	19	1.366	10.5	1.354	3	1.366	5.5	422
1.290	44	1.287	34.2	1.277	6	1.288	19.9	511

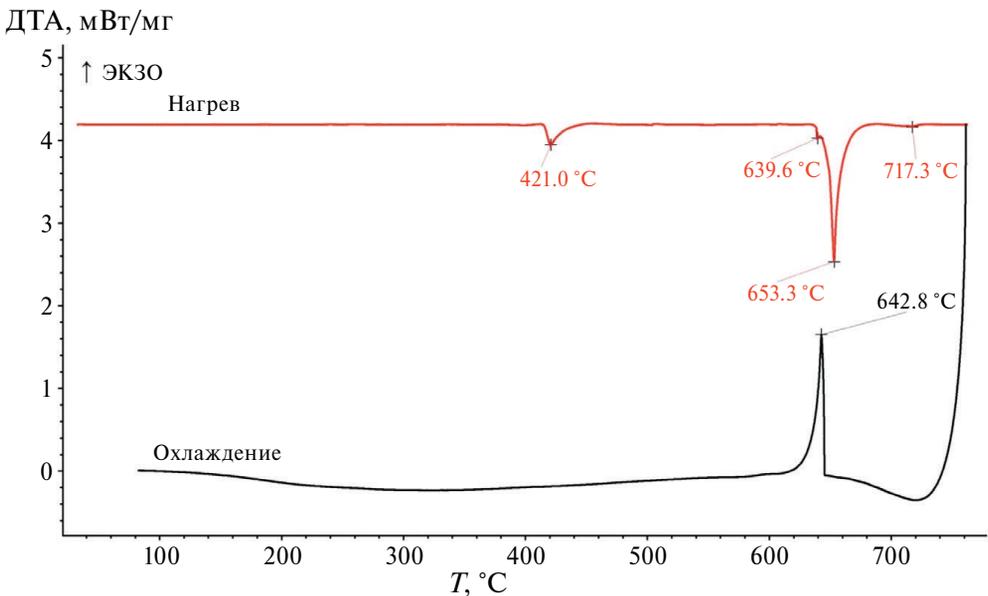
Рис. 3. Температурные зависимости ДТА образца PtBi_2 , полученные в режиме нагрева и последующего охлаждения в атмосфере аргона при скорости сканирования $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.Fig. 3. DTA temperature dependences of a PtBi_2 sample obtained in the mode of heating and subsequent cooling in an argon atmosphere at scanning rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Таблица 4. Значения температур полиморфных превращений, температур солидус (T_S) и температур ликвидус (T_L) в соединениях $PtBi_2$ и $Pt(Bi,Te)_2$

Table 4. Values of temperatures of polymorphic transformations, solidus temperatures (T_S) and liquidus temperatures (T_L) in $PtBi_2$ and $Pt(Bi,Te)_2$ phases

Фазовый переход	Температура фазовых переходов $PtBi_2$ по фазовой диаграмме (Okamoto, 1991); $T, ^\circ C$	Температура фазовых переходов $PtBi_2$ по ДТА, полученному в атмосфере аргона; $T, ^\circ C$	Температура фазовых переходов $Pt(Bi,Te)_2$ по ДТА, полученному в атмосфере аргона; $T, ^\circ C$	Энтальпия фазовых переходов $PtBi_2$, Дж/г	Энтальпия фазовых переходов $Pt(Bi,Te)_2$, Дж/г
a → b	270		–		
b → g	420	421.0	523,3	–15.5	–16.2
g → d	640	639.6	626,1	–2	–1.7
ts	660	653,3	начало 698,4		–
tl	~710	717.3			
ТГ	–	0.05%			

Эти температуры (табл. 4) коррелируют с температурами полиморфных переходов на фазовой диаграмме $Pt-Bi$ (Okamoto, 1991) для данного состава. Термический эффект при температуре $653.3 ^\circ C$ связан с инконгруэнтным плавлением соединения $PtBi_2$ или с температурой солидуса (T_S), выше которой образец находится в двухфазной области. Плавление заканчивается при температуре $717.3 ^\circ C$ – температуре ликвидуса (T_L), при которой отмечается неглубокий эндотермический пик. Зафиксированное значение изменения массы в температурном интервале $30-750 ^\circ C$ не превышает предела погрешности изменения массы (0.05%) встроенных весов прибора. Наличие отчетливого эндотермического пика ($639.6 ^\circ C$) перед плавлением у исследуемого соединения $PtBi_2$ свидетельствует об образовании фазы $\delta-PtBi_2$, которая существует в узком интервале температур до начала плавления образца. Что касается ДТА-кривой охлаждения, то на ней четко регистрируется только одна реакция, проявляющаяся в виде экзотермического пика при температуре $642.8 ^\circ C$, связанного с кристаллизацией вещества с некоторым переохлаждением. По ДТА-кривым нагрева и последующего охлаждения можно сделать вывод о том, что реакции, связанные с полиморфными превращениями соединения $PtBi_2$ являются необратимыми и, скорее всего, из расплава кристаллизуется фаза $\delta-PtBi_2$, которая впоследствии «живет» до комнатной температуры, не претерпевая изменения кристаллической структуры, что было показано в работе (Межуева и др., 2022) по результатам терморентгенографических исследований. Определение энтальпий реакций по площади пиков, показывает, что необходимая энергия для полиморфного превращения $b \rightarrow g$ равна -15.5 Дж/г, а для превращения $g \rightarrow d$: -2.0 Дж/г (табл. 4).

По данным исследований температурной зависимости ДТА образца $Pt(Bi,Te)_2$ (рис. 4) зафиксированы несколько эндотермических реакций на кривой нагрева. Зарегистрированные эндотермические пики в твердом состоянии при температурах $523.3 ^\circ C$ и $626.1 ^\circ C$, скорее всего, связаны с полиморфными превращениями $b \rightarrow g$ и $g \rightarrow d$, подобно соединению $PtBi_2$ (рис. 3). Температуры фазовых превращений смещены по сравнению с температурами преобразований в инсизваите $PtBi_2$. Это может быть связано с присутствием теллура в образце, который изоморфно входит в кристаллическую решетку, замещая Bi в кристаллической структуре $PtBi_2$.

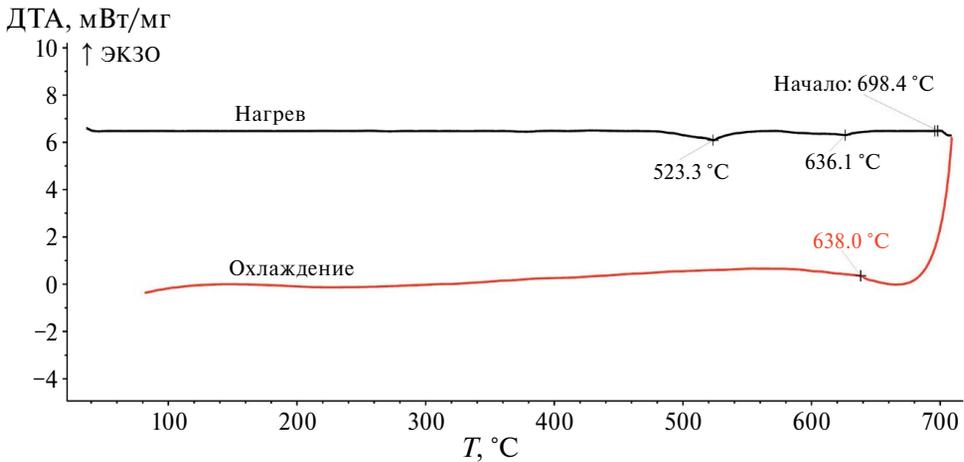


Рис. 4. Температурные зависимости ДТА образца $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$, полученные в режиме нагрева и последующего охлаждения в атмосфере аргона при скорости сканирования $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Fig. 4. DTA temperature dependences of a $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ sample obtained in the mode of heating and subsequent cooling in an argon atmosphere at a scanning rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

При увеличении температуры на кривой ДТА зафиксирован пик при температуре 698.4°C , вероятно, связанный с началом инконгруэнтного плавления, а точнее, с температурой солидуса (T_S) образца. При охлаждении зафиксирована экзотермическая реакция при температуре 638.0°C . 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, d -полиморф) в этом состоянии охлаждается до комнатной температуры. Энтальпии, вычисленные по площади пика, для фазовых превращений $b \rightarrow g$ и $g \rightarrow d$ для $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ равны -16.2 Дж/г и -1.7 Дж/г соответственно (табл. 4).

Терморентгенография

Серия терморентгенографических экспериментов чистого $\beta\text{-PtBi}_2$ в инертных условиях (в вакууме) описана ранее (Межуева и др., 2022а). В данной работе более подробно остановимся на описании терморентгенографического исследования $\beta\text{-Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$. Полученные данные 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 $560\text{--}580^\circ\text{C}$. При 600°C впервые появляются пики высокотемпературной d -фазы и уменьшается интенсивность пиков γ -модификации. При дальнейшем нагреве в диапазоне температур $620\text{--}660^\circ\text{C}$ устанавливается наличие только d -модификации, однако при 680°C начинается разложение исследуемой фазы, о чем свидетельствует появление пиков металлической платины (рис. 5).

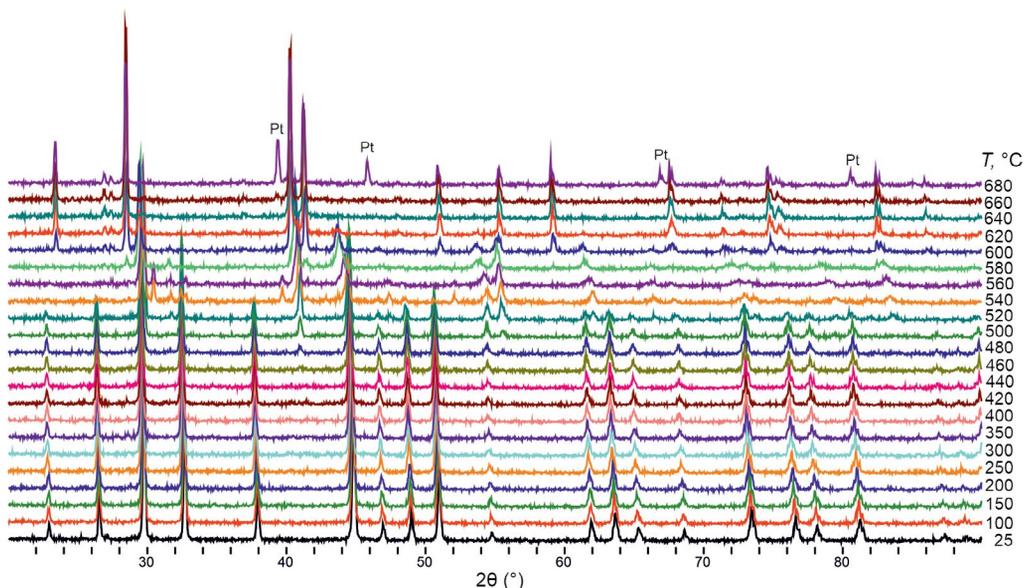


Рис. 5. Терморентгенография $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ в диапазоне температур от 25 °С до 680 °С.

Fig. 5. High-temperature X-ray diffraction patterns of $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ obtained in the temperature range from 25 °C to 680 °C in vacuum.

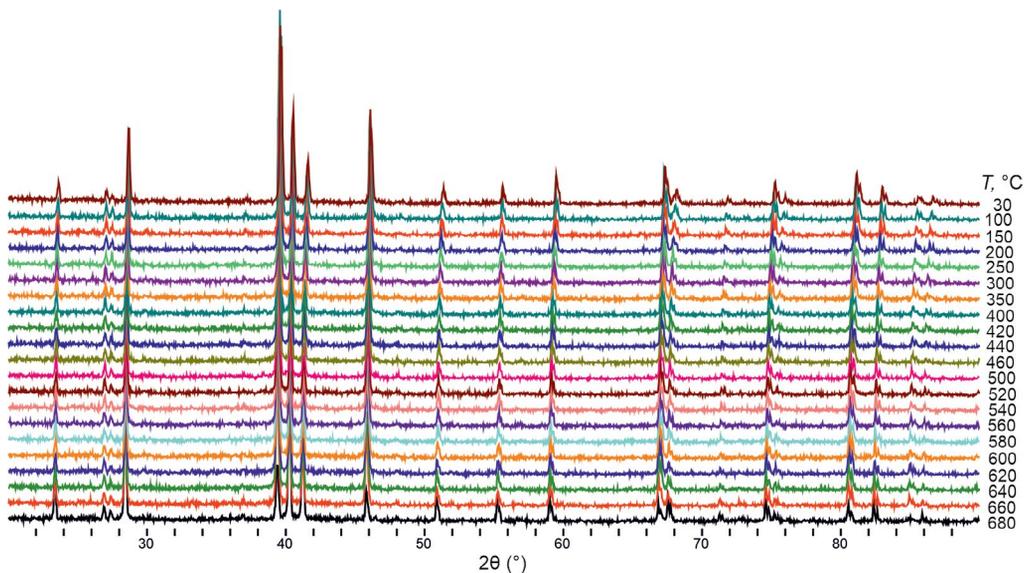


Рис. 6. Терморентгенография $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ в диапазоне температур от 680 °С до 30 °С.

Fig. 6. High-temperature X-ray diffraction patterns of $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ obtained in the temperature range from 680 °C to 30 °C in vacuum.

При охлаждении в диапазоне температур от 680 до 30 °С не устанавливается изменений дифракционной картины (рис. 6), что говорит о необратимости всех произошедших преобразований в условиях проведенного эксперимента. Однако стоит отметить, что увеличение интенсивности пиков платины одновременно с уменьшением интенсивности пиков исследуемой фазы говорит о продолжающемся разложении вещества при охлаждении.

Таблица 5. Изменение параметра a элементарной ячейки при нагревании**Table 5.** Change in the parameter a of the elementary cell upon heating

Температура, °C	Параметр a , Å	
	PtBi ₂ (Межуева и др., 2022a)	Pt(Bi,Te) ₂ (Данная работа)
20	6.69749(7)	–
25	–	6.6980(1)
100	6.70566(6)	6.7071(1)
150	6.71073(6)	6.7103(1)
200	6.71386(6)	6.7181(1)
250	6.71843(6)	6.7260(1)
300	6.72178(6)	6.7294(1)
350	6.72550(5)	6.7337(1)
380	6.72814(5)	–
400	6.73015(5)	6.7365(1)
420	6.73113(6)	6.7386(1)
440	–	6.7398(1)
450	6.7333(1)	–
460	–	6.7426(1)
480		6.7425(1)
500		6.7462(2)
520		6.7498(4)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные высокотемпературных *in situ* экспериментов (ДТА и терморентгенографии) хорошо согласуются между собой. Полиморфные переходы, описанные в литературе (Журавлев, Степанов, 1962; Okamoto, 1991; Межуева и др., 2022a) для среднетемпературной кубической фазы β -PtBi₂ сохраняются и в присутствии изоморфной примеси теллура, входящей в кристаллическую структуру β -Pt(Bi,Te)₂.

Согласно результатам термического анализа, для соединения Pt(Bi,Te)₂ обнаружено два полиморфных превращения, температурные значения которых несколько смещены, но, тем не менее, коррелируют со значениями для соединения PtBi₂. В исходном состоянии фаза с теллуром [β -модификация Pt(Bi,Te)₂] существует до температуры 523.3 °C, затем наблюдается переход к другому типу решетки: $b \rightarrow g$, аналогично PtBi₂. В следующей модификации образец Pt(Bi,Te)₂ существует от 523.3 °C до 626.1 °C. При температуре 626.1 °C наблюдается еще одно полиморфное превращение ($g \rightarrow d$), в этой модификации образец может существовать до начала плавления 698.4 °C. При охлаждении же наблюдается только одно превращение, вероятно связанное с кристаллизацией, следовательно, соединение Pt(Bi,Te)₂ «доживает» в высокотемпературной d -фазе до комнатной температуры, не претерпевая модификационных изменений. Хочется отметить равенство энтальпий реакций фазовых превращений $b \rightarrow g$ и $g \rightarrow d$, в пределах погрешности, для двух исследуемых соединений, из чего можно заключить, что природа этих превращений близка.

По результатам серии терморентгенографических экспериментов для β -PtBi₂ (Межуева и др., 2022a) и β -Pt(Bi,Te)₂ с помощью использования метода Ритвельда (Rietveld, 2010) в программном обеспечении Jana2006 (Petříček et al., 2014) были

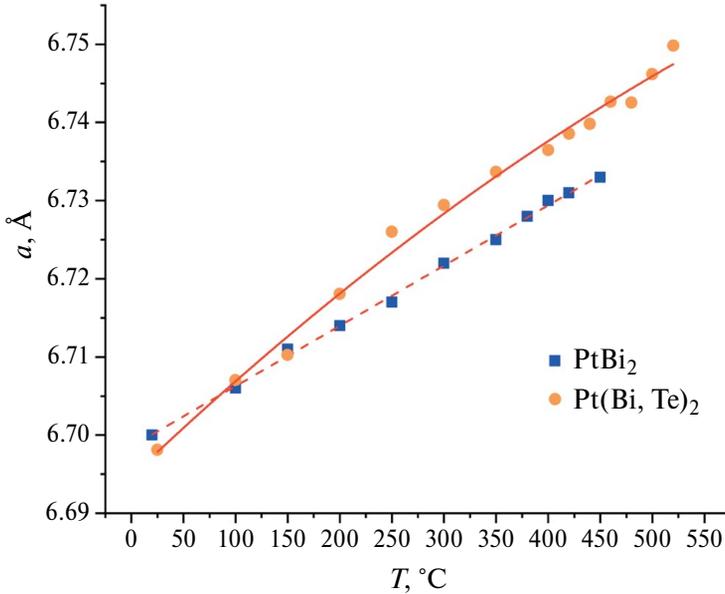


Рис. 7. Термическое расширение параметра a элементарной ячейки для PtBi_2 по данным (Межуева и др., 2022a) и $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ в диапазоне температур от 25 до 520 °С.

Fig. 7. Thermal expansion of the unit cell parameters for PtBi_2 according to data from (Mezhueva et al., 2022a) (orange square) and $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ (blue circle) in the temperature range from 25 to 520 °С.

рассчитаны параметры элементарной ячейки во всем диапазоне стабильности β -модификации исследуемых фаз (табл. 5). По полученным значениям построены кривые термического расширения (рис. 7), аппроксимированные полиномом второго порядка (красная пунктирная линия – $\beta\text{-PtBi}_2$ и сплошная – $\beta\text{-Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$). Эти данные показывают, что при температуре до 150 °С параметры a элементарных ячеек двух разновидностей хорошо соотносятся между собой. Однако при дальнейшем нагреве мы видим не только увеличение стабильности теллуристой фазы до более высоких температур, но и более сильное расширение элементарной ячейки. Небольшой перегиб данной кривой в районе температуры 460 °С связан с погрешностью расчетов из-за первых появлений высокотемпературной γ -фазы.

В таблице 6 представлены кристаллохимические характеристики β -, γ - и δ -модификаций для соединений PtBi_2 и $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$. В β - и δ -модификациях обоих соединений значения параметров и объемов элементарных ячеек близки друг к другу. В γ -модификации размеры элементарной ячейки и ее объем ниже в теллур-содержащей разновидности.

ВЫВОДЫ

Таким образом, определены температуры полиморфных переходов фазы состава $\text{Pt}_{1.04}(\text{Bi}_{1.74}\text{Te}_{0.22})_{\text{S}1.96}$ в инертной атмосфере: 523 °С для $\beta \rightarrow \gamma$ превращения и 626 °С для $\gamma \rightarrow \delta$ превращения. В то же время для фазы $\beta\text{-PtBi}_2$, не содержащей примеси теллура, температуры полиморфных превращений: 421 °С для $\beta \rightarrow \gamma$ перехода и 621 °С для $g \rightarrow d$ перехода (Межуева и др., 2022a). Следовательно, наличие изоморфной примеси теллура в синтетическом аналоге минерала инсизвайта $\text{Pt}(\text{Bi},\text{Te})_2$ увеличивает температуру полиморфного превращения кубической β -модификации

Таблица 6. Кристаллографические характеристики полиморфных модификаций PtBi₂ и Pt(Bi,Te)₂**Table 6.** Crystallographic characteristics of polymorphic modifications of PtBi₂ and Pt(Bi,Te)₂

Полиморфная модификация	Сингония, пр. группа	Параметры элем. ячеек, объемы, число формульных единиц				
		<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	<i>Z</i>
PtBi ₂						
β	Кубическая, <i>Pa</i> $\bar{3}$	6.69749(7)			300.43	4
γ	Тригональная <i>P31m</i>	6.6377(6)	6.2153(6)		237.15	3
δ	Гексагональная <i>P6₃/mmc</i>	4.4005(4)	5.5403(6)		92.50	1
Pt(Bi,Te) ₂						
β	Кубическая <i>Pa</i> $\bar{3}$	6.6980(1)			300.49	4
γ	Тригональная <i>P31m</i>	6.531(2)	6.0287(5)		222.69	3
δ	Гексагональная <i>P6₃/mmc</i>	4.3783(3)	5.5575(6)		92.29	1

в гексагональную γ-модификацию на 100 °С, что расширяет поле стабильности кубической модификации с 420 до 520 °С, однако температура второго полиморфного превращения (из γ-фазы в δ-фазу) практически не смещается.

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 мас. %) в инсизваите PtBi₂ увеличивает поле его стабильности в геологических системах до 520 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-27-00470.

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.

Межуева А.А., Каримова О.В., Зиновьева Н.Г., Упорова Н.С., Ширяев А.А., Чареев Д.А. Термическое преобразование синтетического аналога минерала инсизваита PtBi₂ на воздухе // Доклады РАН. Науки о Земле. **2022б**. Т. 506. № 2. С. 170–179.

Межуева А.А., Каримова О.В., Упорова Н.С., Ширяев А.А., Чареев Д.А. Термическое поведение PtBi₂ и возможность использования минерала инсизваита в качестве геотермометра. // Геология рудных месторождений. **2022а**. Т. 64. № 5. С. 462–470.

Спиридонов Э.М., 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 месторожд. **2015**. Т. 57. № 5. С. 445–476.

Influence of Tellurium Impurity on the Phase Transitions and Thermal Behavior of Synthetic Te-Bearing Insizwaite Pt(Bi,Te)₂

A. A. Mezhueva^{a, *}, O. V. Karimova^{a, **}, N. S. Uporova^b, A. A. Shiryayev^c,
L. A. Ivanova^a, P. V. Chareeva^a, D. A. Chareev^{d, e, f}

^a Institute of Geology of Ore Deposits, RAS, Moscow, Russia

^b Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch RAS, Ekaterinburg, Russia

^c Institute of Physical chemistry and Electrochemistry Russian academy of sciences, Moscow, Russia

^d Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

^e Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

^f Dubna State University, Dubna, Russia

* e-mail: ann_mezhueva@mail.ru

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

The effect of tellurium impurity on high-temperature transformations in the synthetic phase Pt(Bi,Te)₂, which is an analogue of the mineral insizwaite, was studied using high-temperature in-situ methods. The empirical formula of the studied compound is Pt_{1.04}(Bi_{1.74}Te_{0.22})_{1.96}. According to the differential thermal analysis (DTA + TG) and high temperature X-ray diffraction data, two polymorphic transformations were found for the Pt(Bi,Te)₂ phase. The temperatures of phase transitions were slightly shifted compared to the values for the PtBi₂ phase. The phase transition from the cubic β-modification to the hexagonal γ-modification of Pt(Bi,Te)₂ occurs at a temperature of 523 °C, which is 100 °C higher than in the PtBi₂ phase without tellurium impurity. The γ-Pt(Bi,Te)₂ is transformed into the high-temperature δ-modification at a temperature of 626 °C, close to the temperature of a similar transition in PtBi₂. The isomorphic tellurium impurity in the structure of PtBi₂ expands stability field under the influence of high temperatures for its cubic β-modification, which is corresponding to the mineral insizwaite. On the contrary, the stability field of the γ-modification is reduced in the presence of tellurium impurity.

Keywords: insizwaite, Te-insizwaite, phase transitions, thermal analysis, high temperature X-ray diffraction

REFERENCES

- Cabri L.J. The platinum-group minerals. In: *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements* (Ed by L.J. Cabri). *Canad. Inst. Mining, Metallurgy and Petroleum*. **2002**. Spec. Vol. 54. P. 13–131.
- Cabri L.J., Harris D. C. The new mineral insizwaite (PtBi₂) and new data on niggliite (PtSn). *Miner. Mag.* **1972**. Vol. 38. C. 794–800.
- Cabri L.J., Laflamme J.H.G. Mineralogy and distribution of platinum-group elements in mill products from Sudbury. In: *Applied Mineralogy*. Ed. by W. Park, D.M. Hausen and R. Hagni. Proc. 2nd Int. Congress on Applied Mineralogy in the Mineral Industries. The Metallurgical Society. AIME. **1984**. P. 911–922.
- Cabri L.J., Laflamme J.H.G. The mineralogy of the platinum-group elements from some Cu-Ni deposits in the Sudbury area, Ontario. *Econ. Geol.* **1976**. V. 71. P. 1159–1195.
- Criddle A.J., Stanley C.J. (Eds). *Quantitative Data File for Ore Minerals*. 3rd Edition. London: Chapman & Hall, **1993**. 635 p.
- Mezhueva A.A., Karimova O.V., Uporova N.S., Shiryayev A.A., Chareev D.A. High-temperature behavior of PtBi₂ and possibility of using the mineral insizwaite as a geothermometer. *Geol. Ore Deposits*. **2022a**. Vol. 64. N 5. P. 292–299.
- Mezhueva A.A., Karimova O.V., Zinovieva N.G., Uporova N.S., Shiryayev A.A., Chareev D.A. Thermal transformation of a synthetic analogue of insizwaite PtBi₂ on air. *Doklady Earth Sci.* **2022b**. Vol. 506. N 2. P. 740–748.
- Okamoto H. The Bi-Pt (bismuth-platinum) system. *J. Phase Equil.* **1991**. Vol. 12. N 2. P. 207–210.

Petríček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: general features. *Z. Krist. Crystalline Materials.* **2014**. Vol. 229. N 5. P. 345–352.

Rietveld H.M. The Rietveld Method: A Retrospection. *Z. Krist. Crystalline Materials.* **2010**. Vol. 225. N 12. P. 545–547.

Spiridonov E.M., Serova A.A., Kulikova I.M., Korotaeva N.N., Sereda E.V., Tushentsova I.N., Belyakov S.N., Zhukov N. N. Genetic Pd, Pt, Au, Ag, and Rh mineralogy in Noril'sk sulfide ores. *Geol. Ore Deposits.* **2015**. Vol. 57. N 5. P402–432.

Zhuravlev N.N., Stepanov A.A. X-ray study of superconducting bismuth-platinum alloys in the temperature range of 20–640°. *Crystallography.* **1962**. Vol. 7. P. 310–311 (*in Russian*).