



Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Геологический факультет

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Исследование фазовых отношений
и изоморфизма в минеральном ряду
инсизваит – фрудит**

Выполнила: студентка 314 группы

Шевчукова Мария

Руководитель: д.х.н. Еремин Н.Н.

с.н.с., к.г.-м.н. Каримова О.В.

Заведующий кафедрой:

д.х.н., член-корр. РАН Еремин Н.Н.

МОСКВА

2024 г.

Оглавление	
Введение	3
Литературный обзор	4
Экспериментальная часть	9
Методы исследования	9
Синтез.....	9
Рентгенофазовый анализ	9
Сканирующая электронная микроскопия	10
Результаты.....	11
РФА	11
СЭМ.....	16
Выводы.....	25
Заключение	26
Литература и источники.....	27

ВВЕДЕНИЕ

Элементы платиновой группы обладают различными интересными физическими, химическими и структурными свойствами, их изучение происходит на стыке химии, минералогии, физики твердого тела и материаловедения. Применяются в важных отраслях промышленности, таких как электроника, энергетика, разработка вооружений. Таким образом, по-прежнему существует спрос на разведку и добычу соединений данной группы, а также на изучение природных процессов и экспериментальных методов синтеза.

Необходимо проведение научных исследований процессов генезиса минералов, экспериментальных исследований, изучающих особенности структур, состава минералов платиновой группы.

В данной курсовой работе был проведен синтез и изучение образцов минерального ряда инсизваит – фрудит, для исследования фазовых соотношений и изоморфизма элементов.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Платиноиды – обширная группа минералов, включающая в себя соединения на основе металлов платиновой группы (Pt, Ir, Os, Ru, Pd, Rh). Шесть элементов таблицы Менделеева образуют геохимически тесно связанную группу с общими закономерностями распределения и поведения.

Отличительной геохимической характеристикой благородных металлов является их низкая химическая активность.

Элементы платиновой группы образуют соединения в основном с халькогенными и пниктогенными элементами.

Из 167 минералов платиновой группы 41 содержат в анионах элементы 15 группы таблицы Менделеева, такие как As, Sb, Bi. Другие 57 содержат халькогенные элементы, а именно 16 группы таблицы Менделеева S, Se, Te. И 21 минерал включает в свою анионную группировку и те, и другие атомы.

По состоянию на март 2024 года известно 167 минералов, в состав которых в значительном количестве входят элементы платиновой группы. Открытия и исследования в настоящее время проходят интенсивно, за последние 20 лет было открыто 48 минералов с платиноидами. В структурном плане группа является малоизученной. Большинство минералов было исследовано на выращенных химиками синтетических аналогах, и их структуры требуют дополнительного уточнения, в том числе инсизвайта и фрудита [2].

В данной работе рассматриваются 2 минерала – инсизвайт и фрудит.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек различных фаз соединений PtBi₂ и PdBi₂

Соединение	Сингония	Пространственная группа	Параметры					
			a, Å	b, Å	c, Å	β	V, Å ³	Z
Инсизвайт β-PtBi ₂	Кубическая	<i>Pa-3</i>	6.7022	-	-		301.06	4
α-PtBi ₂	Ромбическая	<i>Pbca</i>	6.732	6.794	13.346		610.41	8
γ-PtBi ₂	Тригональная	<i>P31m</i>	6.553	6.553	6.165		264.74	3
δ-PtBi ₂	Гексагональная	<i>P6₃/mmc</i>	4.391	4.391	5.552			1
Фрудит α-PdBi ₂	Моноклинная	<i>C2/m</i>	12.74	4.25	5.665	102.87	299.36	4
β-PdBi ₂	Тетрагональная	<i>I4/mmm</i>	3.362	3.362	12.983		146.75	2

PdBi₂ – Фрудит

Фрудит – α модификация соединения PdBi₂

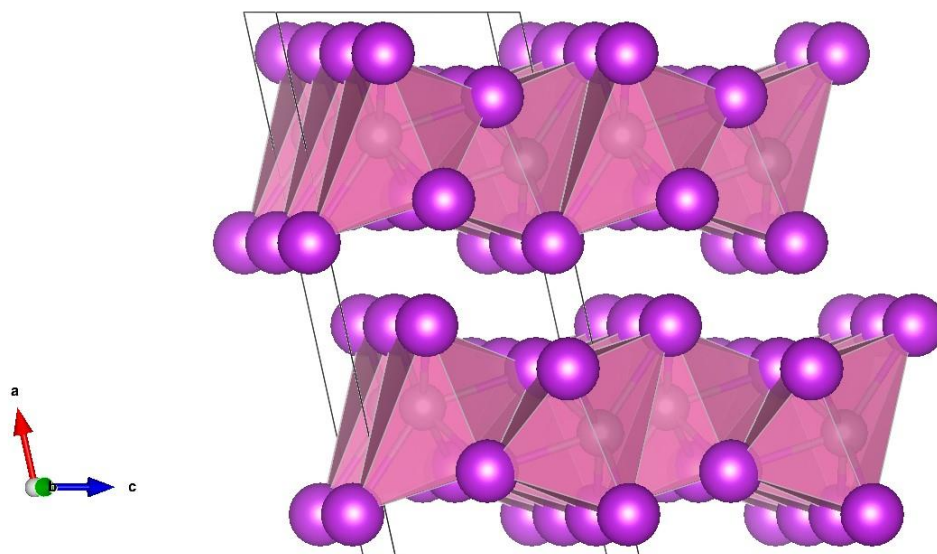


Рисунок 1. Кристаллическая структура фрудита

КЧ Pd=6.

Искривленные октаэдры Pd слагаются в слои.

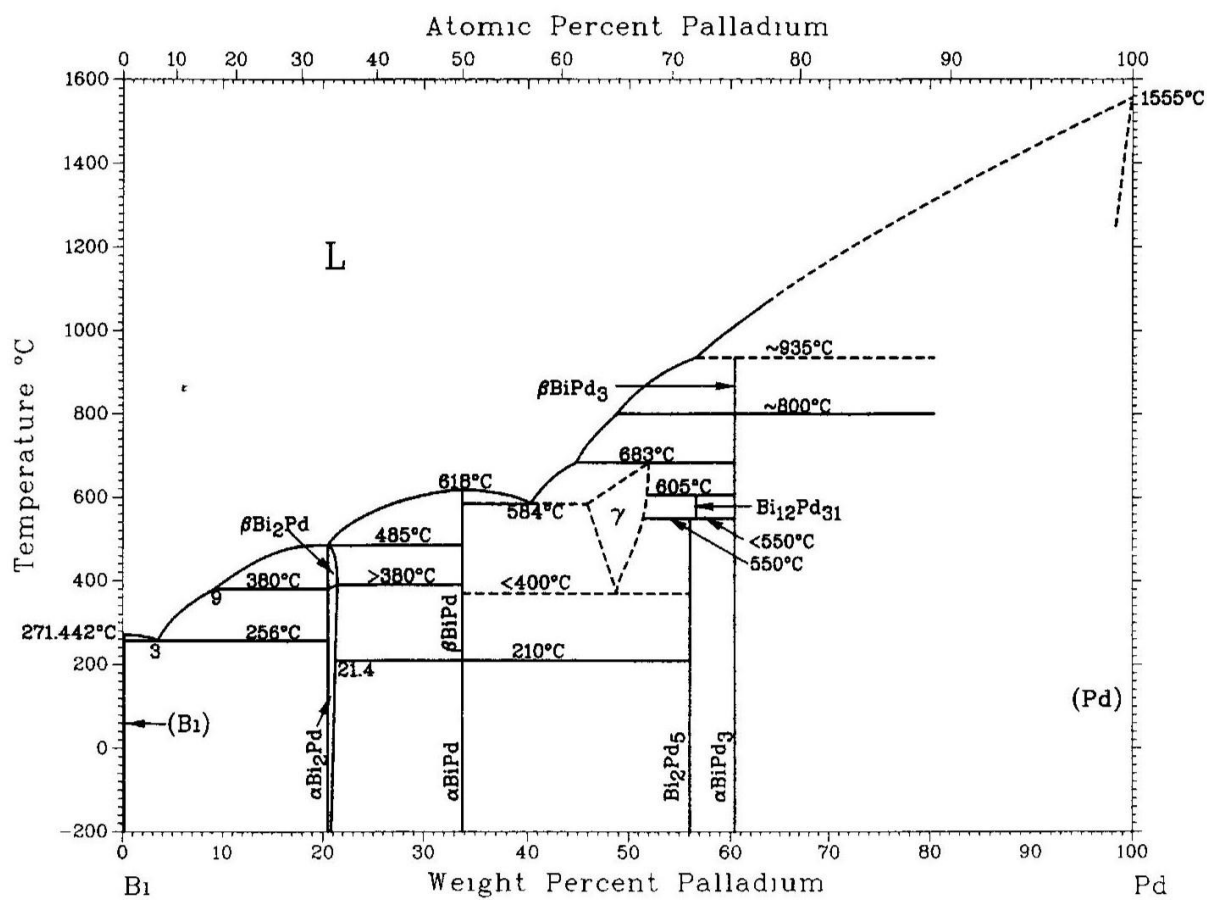


Рисунок 2. Фазовая диаграмма системы Pd-Bi [3]

Согласно диаграмме на рисунке 2, температура фазового перехода α -PdBi₂ в более высокотемпературную модификацию β -PdBi₂ составляет $\sim 380^\circ\text{C}$.

Соединение α -PdBi₂ кристаллизуется в моноклинной сингонии, β -PdBi₂ – в тетрагональной, пространственная группа I4/mmm.

Кристаллическая структура β -PdBi₂, как уже было выше сказано, является тетрагональной, а объем элементарной ячейки монотонно уменьшается с ростом давления, в отличие от поведения α -PdBi₂. Кроме того, исследования кристаллической структуры и сверхпроводимости показали необратимую эволюцию α -PdBi₂ в β -PdBi₂, и устойчивость β -PdBi₂ к воздействию давления.

Обе кристаллические фазы топологического изолятора PdBi₂ обладают сверхпроводимостью при T_c 1,6-1,7К для α -PdBi₂ и 4.10-5.4К для β -PdBi₂ в условиях атмосферного давления [5].

PtBi₂ – Инсизваит

Инсизваит – β модификация соединения PtBi₂

Октаэдрические пустоты, сложенные висмутом, заполнены Pt наполовину в шахматном порядке.

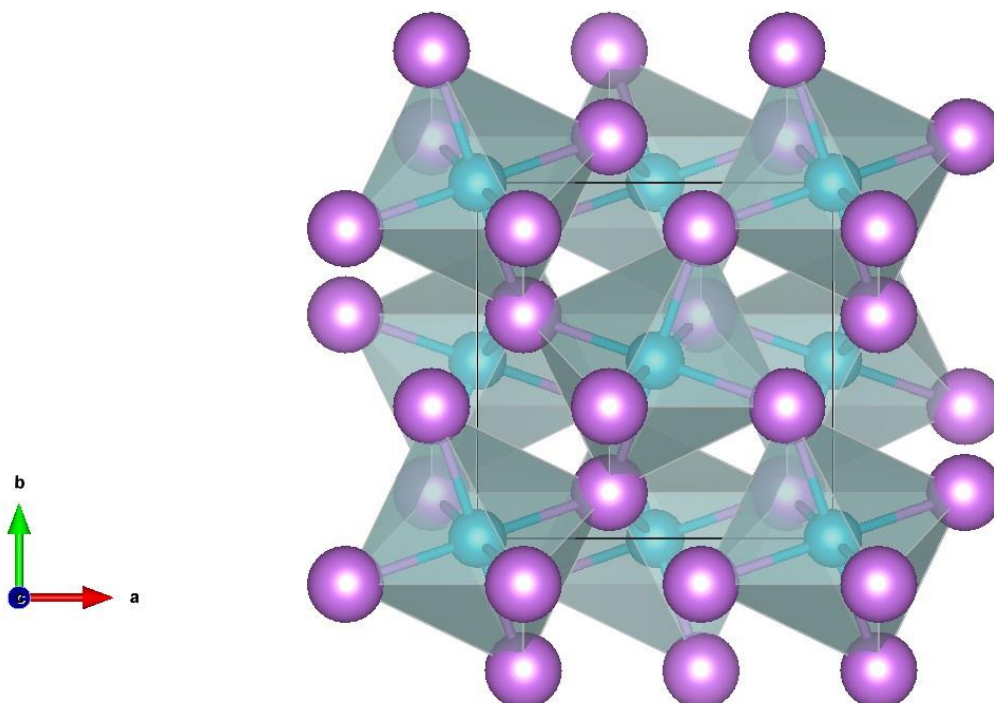


Рисунок 3. Кристаллическая структура инсизваита

Минерал инсизваит, PtBi₂, был описан Л. Кабри и Д. Харрисом в 1972 году. Кристаллизуется в кубической сингонии, пространственной группе Pa-3, параметры

элементарной ячейки: $a = 6.625(\text{\AA})$, $V = 290.775 (\text{\AA})$, $Z = 4$; минерал имеет структурный тип пирита [6].

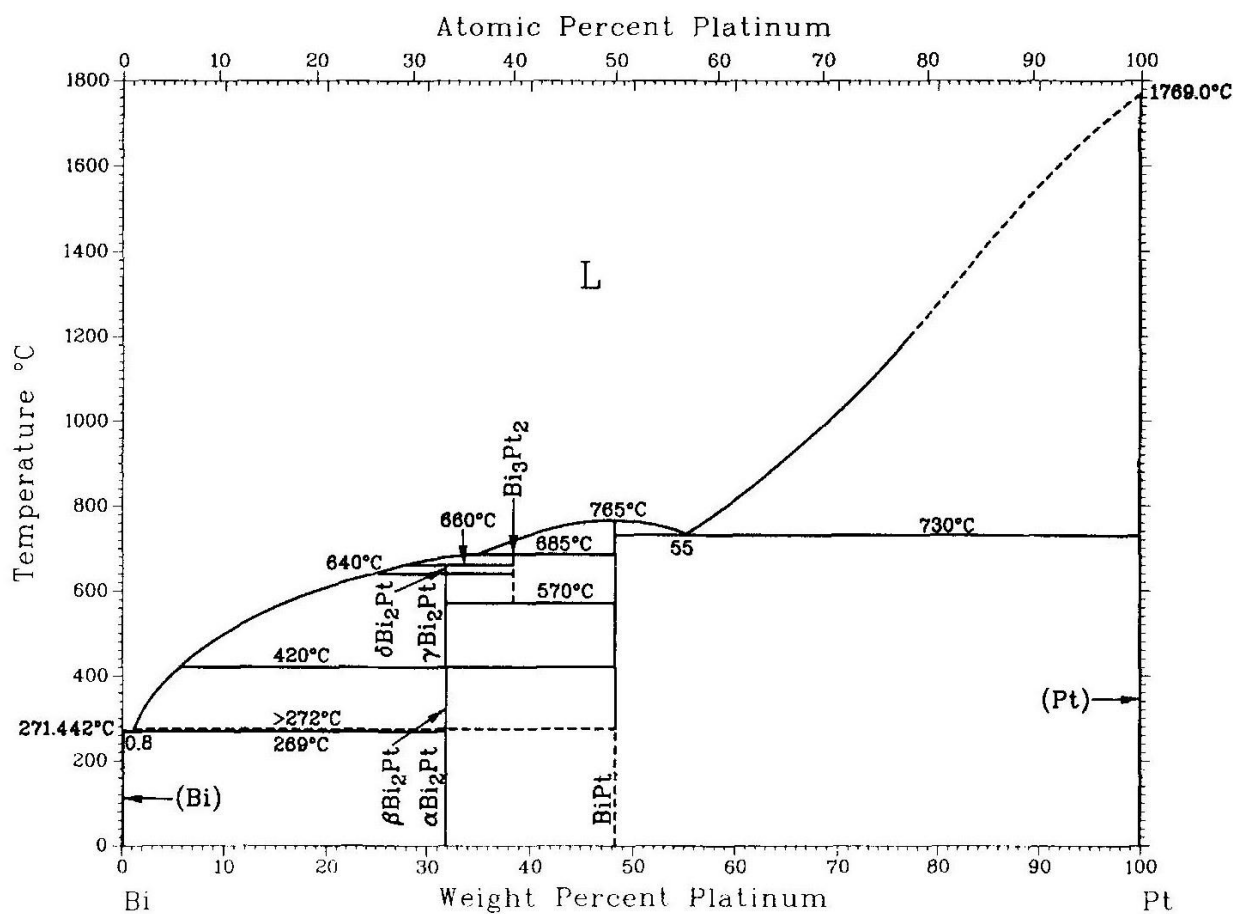


Рисунок 4. Фазовая диаграмма системы Pd-Bi [7]

У соединения PtBi_2 существуют также α и γ модификации. $\alpha\text{-PtBi}_2$ кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа $Pbca$, $a=6.732\text{\AA}$, $b=6.794\text{\AA}$, $c=13.346\text{\AA}$, структурный тип AuSn_2 [8]. Температура перехода $\alpha\text{-PtBi}_2$ в $\beta\text{-PtBi}_2$ составляет $>272^\circ\text{C}$, немного выше эвтектической температуры $L \leftrightarrow (\text{Bi}) + \alpha\text{-PtBi}_2$.

Высокотемпературная модификация $\gamma\text{-PtBi}_2$ имеет температуру перехода 640°C . Кристаллическая структура данного не уточнена до сих пор. В одной статье структура была решена в тригональной пространственной группе $P31m$ [9]. В другой статье [11] $\gamma\text{-PtBi}_2$ модификация уточнена в тригональной пространственной группе $P-3$. В отличие от каркасной структуры инсизвайта, γ модификация образует слои.

Однако в статье [10] по полученным экспериментальным данным и структурным исследованиям приходят к выводу, что пространственная группа, в которой кристаллизуется $\gamma\text{-PtBi}_2$ это $P31m$.

Данные соединения представляют интерес для исследователей и в настоящее время. В основном изучаются сверхпроводящие свойства соединений Pt, Pd, проводится легирование различных элементов.

Актуальность темы подтверждают исследования 2022 года, посвященные изучению соединений Pt, Pd, Bi. Были изготовлены новые материалы состава $Pd_{1-x}Pt_xBi_2$ путем легирования Pt в $PdBi_2$ и изучены их сверхпроводящие свойства [12].

Полная замена Pd на Pt ($PtBi_2$) приводит к образованию различных кристаллических структур: кубической решетки $Ra\bar{3}$ и тригональной решетки с $R\bar{3}$ или $R\bar{3}1m$. Тригональный $PtBi_2$ является сверхпроводником со значением T_c 600 мК. Поэтому, соединения, состоящие из Pd или Pt и Bi, являются очень интересны для изучения, благодаря топологически нетривиальному характеру их структур [12].

В других исследованиях физических свойств соединений $PtBi_2$, с последующим замещением Pt на Rh, была получена серия образцов $Pt_{1-x}Rh_xBi_2$. Эти соединения становятся сверхпроводящими, где критическая температура возрастает от $T_c = 600$ мК для $x = 0$ до $T_c = 2,7$ К для $x = 0,35$ [12].

В данной работе рассматриваются фазовые соотношения и изоморфизм в минеральном ряду инсизваит-фрудит. Как уже было сказано выше, несмотря на сходство формул соединений, их структуры различны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования

Синтез

Образцы были получены из простых элементов методом «сухого» синтеза или «методом кварцевых ампул».

Основным материалом контейнера, необходимого для этого метода, является высокочистое кварцевое стекло, называемое обычно плавленным кварцем. С одного конца кварцевая ампула герметически запаивается и в нее помещаются реагенты. Затем ампула вакуумируется и с помощью кислородной горелки герметически запаивается с другой стороны. Сосуды помещаются в печь, которую программируют на требуемую температуру.

Для изучения изоморфизма и взаимоотношений фаз в данном минеральном ряду были синтезированы образцы ряда $PtBi_2 - Pt_{0.8}Pd_{0.2}Bi_2 - Pt_{0.6}Pd_{0.4}Bi_2 - Pt_{0.4}Pd_{0.6}Bi_2 - Pt_{0.2}Pd_{0.8}Bi_2 - PdBi_2$. Образцам были присвоены номера 11148, 11149, 11150, 11151, 11152 и 11153, соответственно.

Синтетические фазы были получены методом «сухого» синтеза из простых элементов, взятых в стехиометрическом соотношении, в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла. Сначала ампулы с шихтой находились в печи в течение двух дней при температуре $750^{\circ}C$, после чего образцы закалялись и отжигались в течение 39 дней при температуре $350^{\circ}C$ с одним промежуточным перетиранием. Синтез проводился с избытком висмута.

Рентгенофазовый анализ

Для идентификации полученных соединений был проведен рентгенофазовый анализ в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (далее – ИГЕМ РАН). Данные были изучены и расшифрованы с помощью программного обеспечения Jade.

В основе метода порошкового рентгенофазового анализа лежит изучение интенсивностей рентгеновских лучей, отражённых от плоскостей исследуемого порошка в зависимости от угла съёмки и проявленных на дифрактограмме. Межплоскостные расстояния рассчитываются по формуле Брэгга-Вульфа: $2d\sin\theta = n\lambda$. Перед началом

исследования образцы были растерты в порошок при помощи ступки и уложены в кювету ровным слоем.

Съемка проводилась на кобальтовом излучении, 2θ менялся от 8° до 90° , $\Delta 2\theta=0,05^\circ$. Анализ показал состав каждого из шести образцов.

Сканирующая электронная микроскопия

Электронная микроскопия была проведена на приборе SEM JSM- IT500 в ИГЕМ РАН.

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) – прибор, предназначенный для получения изображения поверхности объекта с высоким (до 0,4 нанометра) пространственным разрешением, также информации о составе, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоев. Основан на принципе взаимодействия электронного пучка с исследуемым объектом. Основа сканирующего электронного микроскопа — электронная пушка и электронная колонна, функция которой состоит в формировании остросфокусированного электронного зонда средних энергий (200 эВ – 50 кэВ) на поверхности образца. Прибор обязательно должен быть оснащен вакуумной системой. В каждом СЭМ есть предметный столик, позволяющий перемещать образец минимум в трёх направлениях.

Электронный пучок направляется на анализируемый образец. При взаимодействии электронов с объектом возникают несколько видов сигналов, каждый из которых улавливается детектором. Соответственно, изображения, продуцируемые микроскопом, могут быть построены с использованием различных сигналов, часто нескольких сигналов, до 12 одновременно (например, изображение во вторичных электронах, изображение в отраженных электронах, рентгеновское изображение). Обычно для получения информации о структуре поверхности используются вторичные и отражённые (обратно-рассеянные) электроны. Контраст во вторичных электронах сильнее всего зависит от рельефа поверхности, тогда как отраженные электроны несут информацию о распределении электронной плотности. Количество отраженных электронов, а следовательно, и интенсивность сигнала детектора, зависят от природы изучаемого объекта и содержат информацию о составе образца (области, обогащенные элементом с бóльшим атомным номером, выглядят ярче).

Облучение образца пучком электронов приводит не только к образованию вторичных и отражённых электронов, но также вызывает испускание характеристического

рентгеновского излучения. Анализ этого излучения позволяет определить элементный состав микрообъёма образца.

Результаты

РФА

PdBi₂

Были получены на настольном рентгеновском дифрактометре AXRD значения интенсивностей для каждого угла рассеяния.

Таблица 2. Значения интенсивностей для образца состава PdBi₂

2-Theta	d(A)	BG	Height	I%	Area	I%	FWHM
16.369	6.2834	46	93	27.0	692	25.2	0.316
31.485	3.2968	24	197	57.1	1356	49.3	0.293
33.144	3.1361	23	95	27.5	1212	44.1	0.542
34.765	2.9941	22	203	58.8	2054	74.7	0.430
37.576	2.7773	28	345	100.0	2749	100.0	0.339
42.118	2.4893	20	201	58.3	2583	94.0	0.546
44.525	2.3610	16	81	23.5	1320	48.0	0.693
46.212	2.2793	15	74	21.4	570	20.7	0.327
47.720	2.2113	18	129	37.4	1118	40.7	0.368
49.211	2.1483	26	133	38.6	1414	51.4	0.452
50.438	2.0994	13	175	50.7	1701	61.9	0.413
56.892	1.8779	12	42	12.2	540	19.6	0.546
63.842	1.6917	17	84	24.3	759	27.6	0.384
66.096	1.6402	15	133	38.6	1469	53.4	0.469
68.482	1.5897	27	102	29.6	889	32.3	0.370
70.029	1.5589	15	137	39.7	2081	75.7	0.646
73.469	1.4955	19	89	25.8	931	33.9	0.445
76.296	1.4481	17	29	8.4	392	14.3	0.574
78.131	1.4194	14	149	43.2	1719	62.5	0.490
84.440	1.3311	21	23	6.7	237	8.6	0.438
87.209	1.2970	25	30	8.7	279	10.1	0.395

Программа Jade с помощью базы данных PDF-2 позволила подобрать соединения, наиболее совпадающие с отражениями исследуемого образца. Такими соединениями оказались фрудит (α -PdBi₂) и висмут.

Таблица 3. Значения интенсивностей для фрудита и висмута.

2-Theta	d(A)	Height	Height%	Phase ID	d(A)	I%	(h k l)	2-Theta	Delta
16.369	6.2834	93	27.0	Froodite	6.3007	20.0	(2 0 0)	16.323	-0.045
31.485	3.2968	197	57.1	Bismuth	3.2989	100.0	(0 1 2)	31.465	-0.020
33.144	3.1361	95	27.5	Froodite	3.1548	30.0	(1 1 1)	32.942	-0.202
34.765	2.9941	203	58.8	Froodite	2.9832	70.0	(3 1 0)	34.896	0.132
37.576	2.7773	345	100.0	Froodite	2.7814	100.0	(-2 0 2)	37.519	-0.057
42.118	2.4893	201	58.3	Froodite	2.4890	70.0	(4 0 1)	42.124	0.006
44.525	2.3610	81	23.5	Froodite	2.3580	40.0	(-4 0 2)	44.586	0.061
46.212	2.2793	74	21.4	Bismuth	2.2805	35.5	(1 1 0)	46.187	-0.025
47.720	2.2113	129	37.4	Froodite	2.2170	70.0	(1 1 2)	47.590	-0.130
49.211	2.1483	133	38.6	Froodite	2.1465	50.0	(0 2 0)	49.255	0.043
50.438	2.0994	175	50.7	Froodite	2.0962	50.0	(-6 0 1)	50.519	0.082
56.892	1.8779	42	12.2	Bismuth	1.8718	17.6	(2 0 2)	57.093	0.202
63.842	1.6917	84	24.3	Froodite	1.6928	40.0	(-3 1 3)	63.796	-0.046
66.096	1.6402	133	38.6	Froodite	1.6405	60.0	(7 1 0)	66.083	-0.012
68.482	1.5897	102	29.6	Froodite	1.5933	20.0	(-8 0 1)	68.307	-0.175
70.029	1.5589	137	39.7	Froodite	1.5591	80.0	(-5 1 3)	70.020	-0.009
73.469	1.4955	89	25.8	Bismuth	1.4916	11.0	(1 1 6)	73.697	0.228
76.296	1.4481	29	8.4	Bismuth	1.4441	13.7	(1 2 2)	76.545	0.249
78.131	1.4194	149	43.2	Froodite	1.4214	60.0	(-2 0 4)	77.994	-0.137
84.440	1.3311	23	6.7	Bismuth	1.3299	8.9	(2 1 4)	84.536	0.096
87.209	1.2970	30	8.7	Froodite	1.2949	5.0	(3 3 1)	87.384	0.175

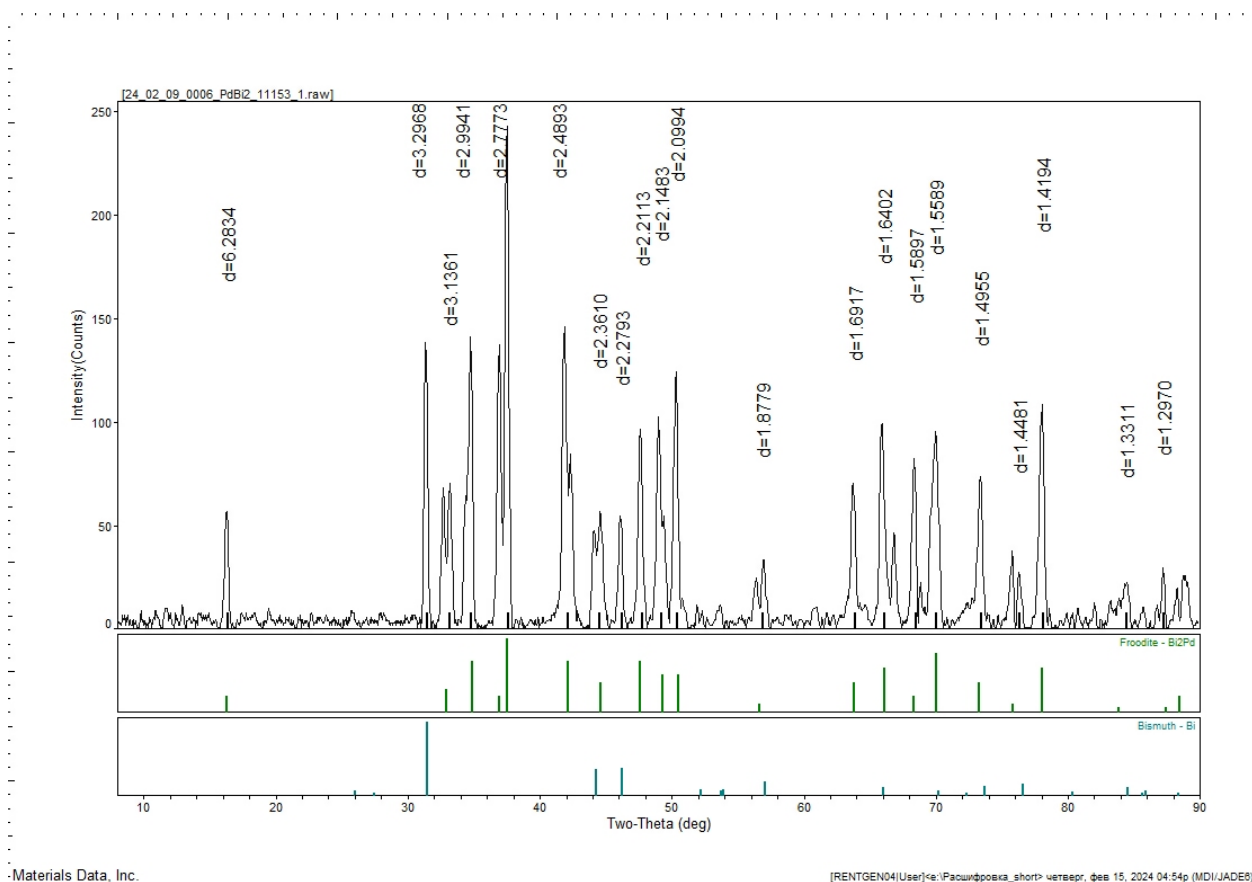


Рисунок 5. Рентгенограмма образца состава PdBi₂

Анализ следующего образца состава $Pd_{0.8}Pt_{0.2}Bi_2$ показал, что в ампуле синтезировались соединения α - $PdBi_2$ и Bi .

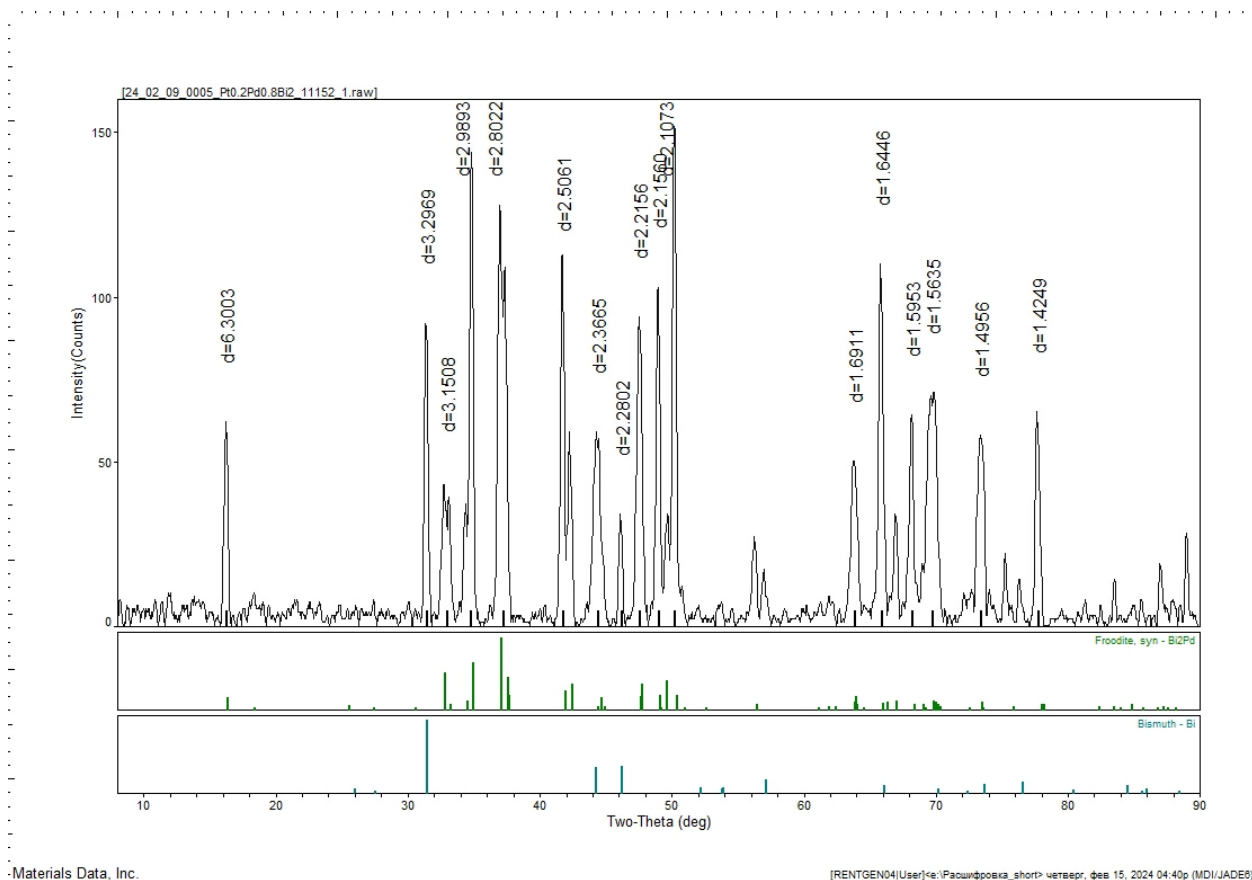


Рисунок 6. Рентгенограмма образца состава $Pd_{0.8}Pt_{0.2}Bi_2$

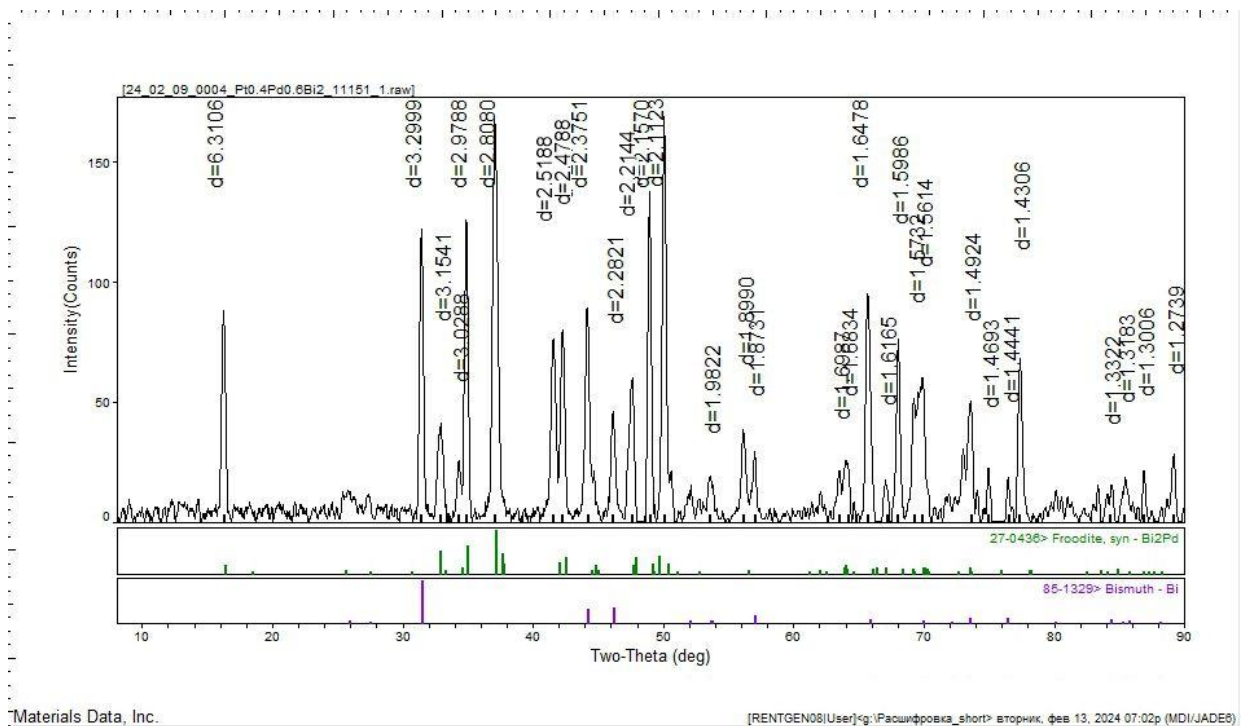


Рисунок 7. Рентгенограмма образца состава $Pd_{0.6}Pt_{0.4}Bi_2$

Увеличение содержания Pt и уменьшение Pd картину не поменяли. Образец состава $Pd_{0.6}Pt_{0.4}Bi_2$ также содержит в себе фрудит и Вi.

В образце состава $Pd_{0.4}Pt_{0.6}Bi_2$ все также синтезировался фрудит и висмут, а также новая фаза палладия β -PdBi₂. Но теперь появились и соединения Pt, а именно инсизваит β -PtBi₂ и синтетическая высокотемпературное соединение γ -PtBi₂.

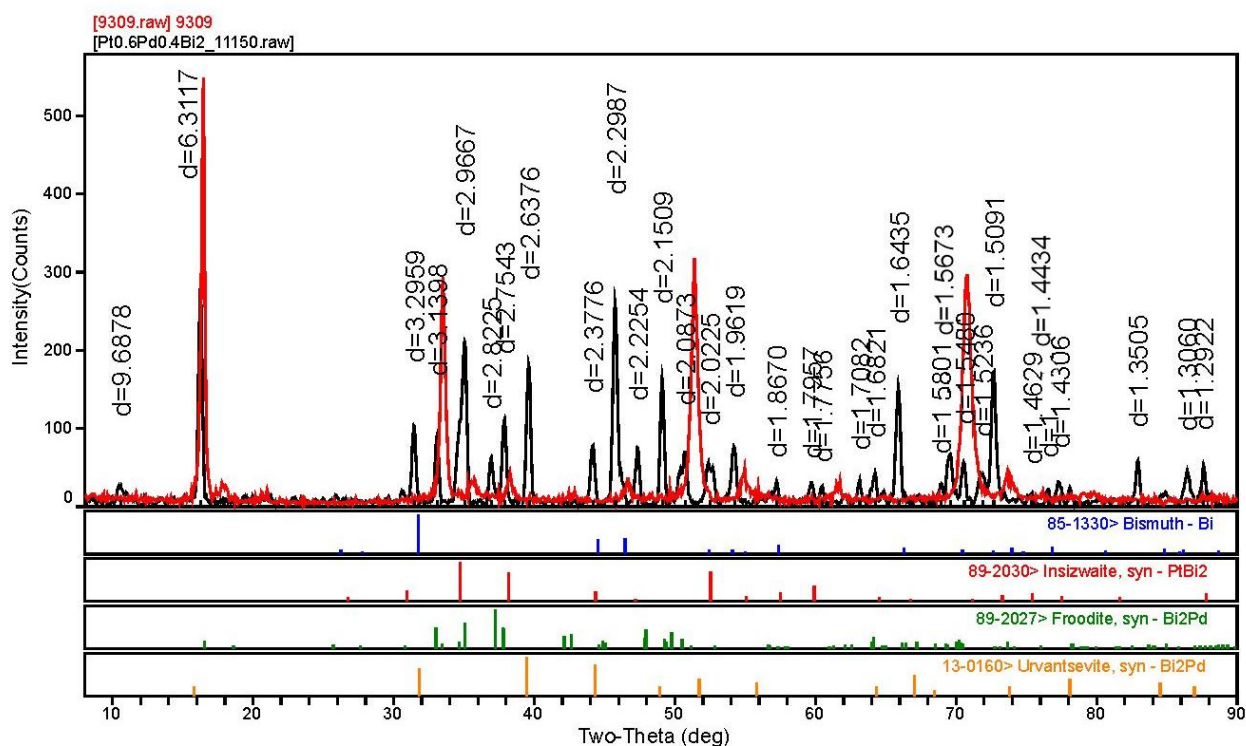


Рисунок 8. Рентгенограмма образца состава $Pd_{0.4}Pt_{0.6}Bi_2$

Образец состава $Pt_{0.8}Pd_{0.2}Bi_2$ по результатам РФА содержит α -PdBi₂ (фрудит), β -PdBi₂, β -PtBi₂ (инсизваит) и Вi.

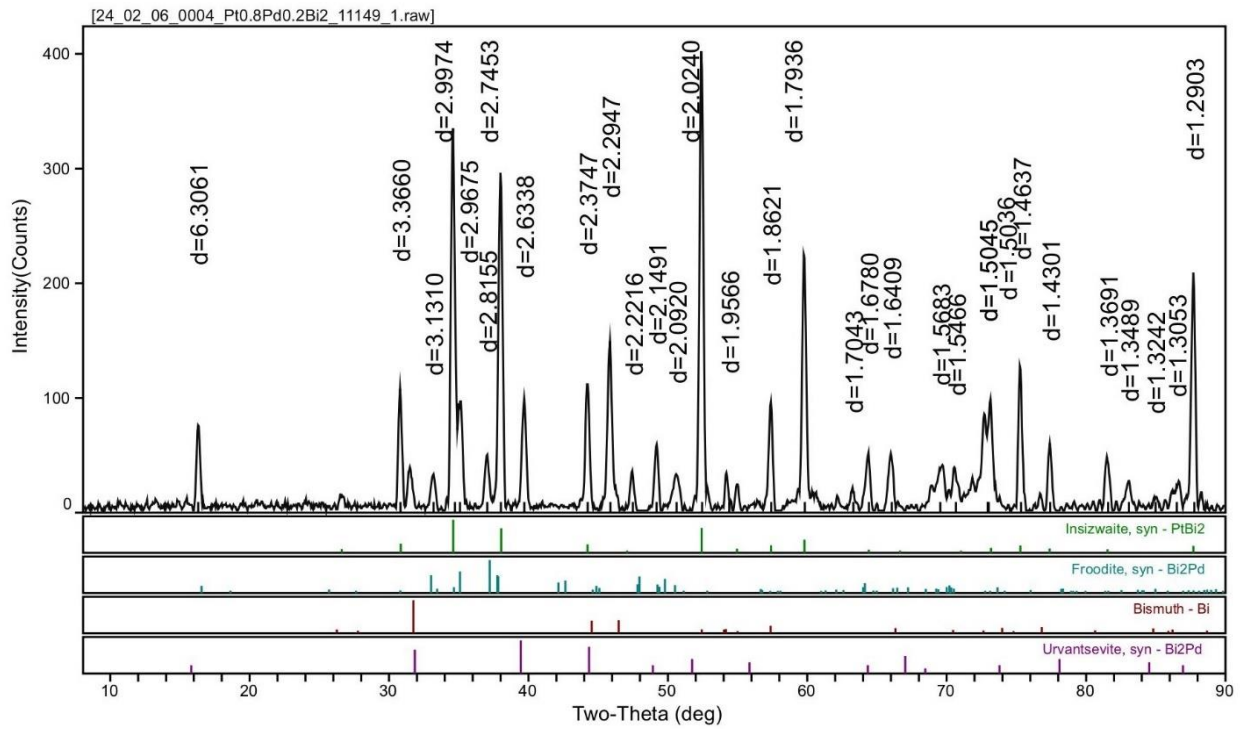


Рисунок 9. Рентгенограмма образца состава $Pt_{0.8}Pd_{0.2}Bi_2$

В последнем образце состава $PtBi_2$ ожидаемо в процессе синтеза образовался инсизваит и висмут.

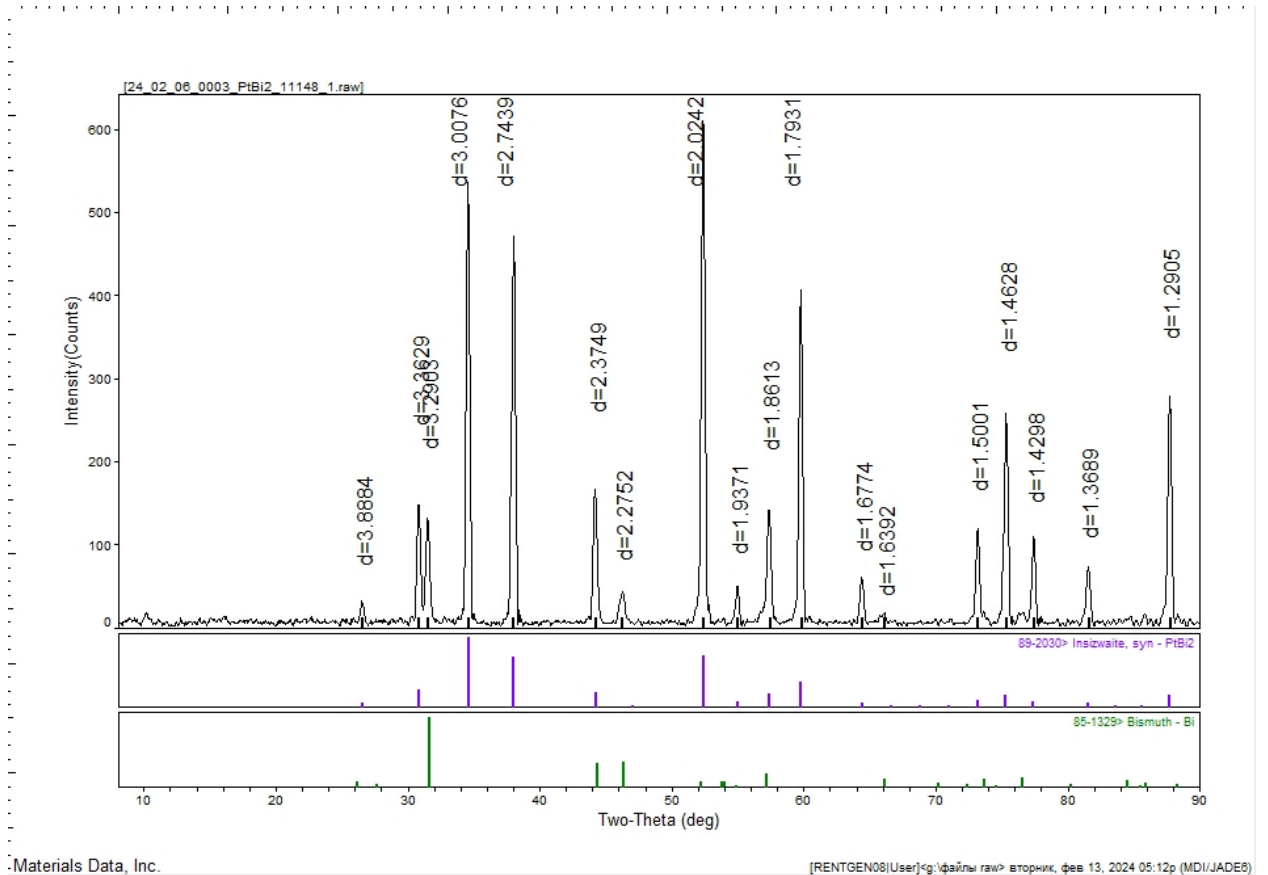


Рисунок 10. Рентгенограмма образца состава $PtBi_2$

Таблица 4. Сводная таблица содержаний синтезируемых образцов по результатам рентгенофазового анализа

Номер образца	Состав	Результаты анализа
11153	PdBi_2	$\alpha\text{-PdBi}_2+\text{Bi}$
11152	$\text{Pt}_{0.2}\text{Pd}_{0.8}\text{Bi}_2$	
11151	$\text{Pt}_{0.4}\text{Pd}_{0.6}\text{Bi}_2$	
11150	$\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}\text{Bi}_2$	$\beta\text{-PtBi}_2+\gamma\text{-PtBi}_2+\alpha\text{-PdBi}_2+\beta\text{-PdBi}_2+\text{Bi}$
11149	$\text{Pt}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}\text{Bi}_2$	$\beta\text{-PtBi}_2+\alpha\text{-PdBi}_2+\beta\text{-PdBi}_2+\text{Bi}$
11148	PtBi_2	$\beta\text{-PtBi}_2+\text{Bi}$

Из этих данных мы можем сделать предварительные выводы о том, что Pt изоморфно замещает Pd во фрудите (PdBi_2), а палладий, практически при минимальных концентрациях, образует собственную фазу. Помимо этого, анализ показывает, что при недостатке фрудита образовывается высокотемпературная фаза $\gamma\text{-PtBi}_2$.

СЭМ

При съемке образцов прибор высчитывал весовые и атомные проценты в заданных точках на зерне. Также при обработке данных были рассчитаны через атомные проценты количество каждого типа атома на формулу, или средний состав образца.

Анализ показал неоднородность зерен и присутствие нескольких фаз в образцах.

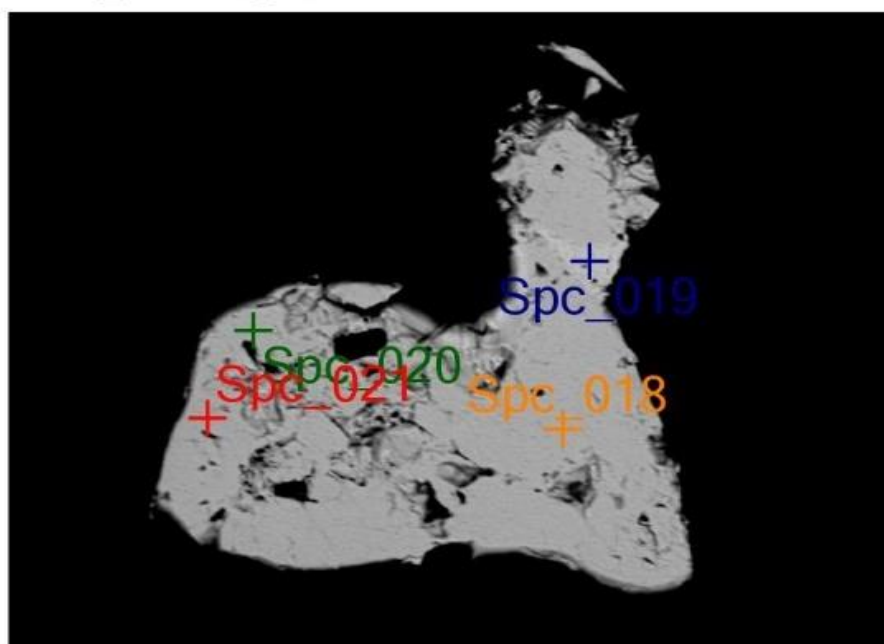
PdBi_2

Средний состав образца по расчетам составил $\text{Pd}_{1,01}\text{Bi}_{1,99}$. Также была обнаружена вторая фаза – Bi, в которую изоморфно входит Pd. Средний состав этой фазы $\text{Bi}_{0,89}(\text{Pd}_{0,11})$.

Таблица 5. Опыт 11153 PdBi₂

№ Опыта	Фаза	w%					
		Pd		Pt		Bi	
		min	max	min	max	min	max
11153	PdBi ₂	19.05	21.74	0	0	78.26	80.95
	Bi	3.21	8.86	0	0	91.14	96.79
		Число атомов в формуле					
	PdBi ₂	0.9483	1.141143	0	0	1.858857	2.0517
	Bi	0.1836	0.4812	0	0	2.5188	2.8164

Sem_BED-C_009



— 20 μm

Рисунок 11. Зерно состава PdBi₂

Таблица 6. Содержание элементов в образце 11153

Образец	Метка спектра	w%				at%				Коэф-нт			
		Pd	Pt	Bi	Всего	Pd	Pt	Bi	Всего		Pd	Pt	Bi
11153	18	21.74	0	78.26	100	35.3	0	64.7	100	0.03	1.059	0	1.941
11153	19	8.86	0	91.14	100	16.04	0	83.96	100	0.03	0.4812	0	2.5188
11153	20	21.48	0	78.52	100	34.95	0	65.05	100	0.03	1.0485	0	1.9515
11153	21	21.61	0	78.39	100	35.13	0	64.87	100	0.03	1.0539	0	1.9461

Вторая фаза в виде Bi отличается более светлым оттенком в отраженных электронах, чем основная масса. 19 спектр отмечает висмутовую фазу (Рисунок 11).

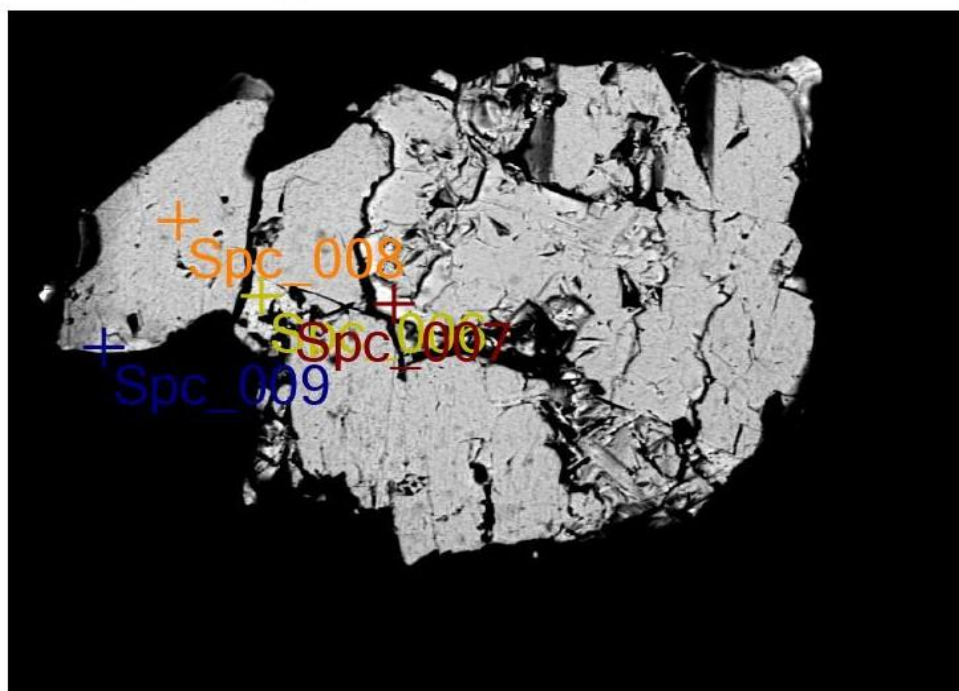


В данном образце также было обнаружено 2 фазы – PdBi₂ и Bi. Средний состав фаз Pd_{0,82}Pt_{0,17}Bi₂ и Bi_{0,96}(Pd_{0,04}). Помимо этого, сделана карта содержания элементов, а именно O, Pt, Pd, Bi (Рисунок 13).

Таблица 7. Опыт 11152 Pd_{0,8}Pt_{0,2}Bi₂

№ Опыта	Фаза	w%					
		Pd		Pt		Bi	
		min	max	min	max	min	max
11152	PdBi ₂	14.82	17.22	5.4	6.9	76.88	78.76
	Bi	2.22	2.26	0	0	97.74	97.78
		Число атомов в формуле					
	PdBi ₂	0.7611	0.867213	0.148485	0.1926	1.9797	2.0502
	Bi	0.1281	0.1302	0	0	2.8698	2.8719

Sem_BED-C_003



— 10 μm

Рисунок 12 Зерно образца состава Pd_{0,8}Pt_{0,2}Bi₂

Таблица 8. Содержание элементов в образце 11152

Образец	Метка спектра	w%				at%				Количество атомов на формулу		
		Pd	Pt	Bi	Всего	Pd	Pt	Bi	Всего	Pd	Pt	Bi
11152	6	2.26	0	97.74	100	4.34	0	95.66	100	0.1302	0	2.8698
11152	7	15.17	6.9	77.93	100	25.88	6.42	67.7	100	0.7764	0.1926	2.031
11152	8	15.02	6.8	78.18	100	25.66	6.33	68	99.99	0.769877	0.189919	2.040204
11152	9	14.82	6.74	78.43	99.99	25.37	6.29	68.34	100	0.7611	0.1887	2.0502

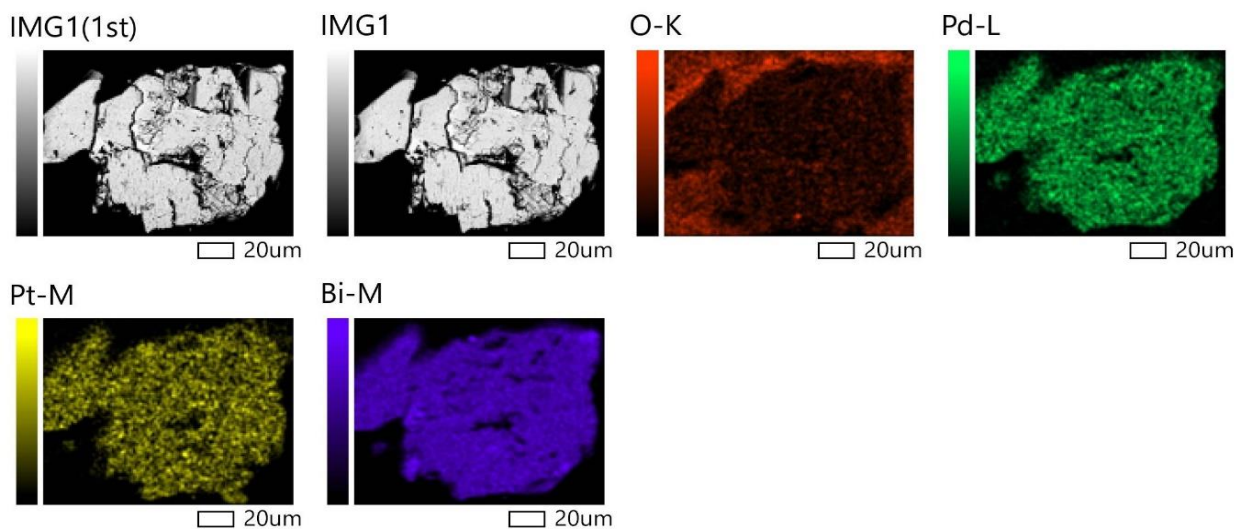


Рисунок 13 Карта элементов в зерне образца состава $Pd_{0,8}Pt_{0,2}Bi_2$

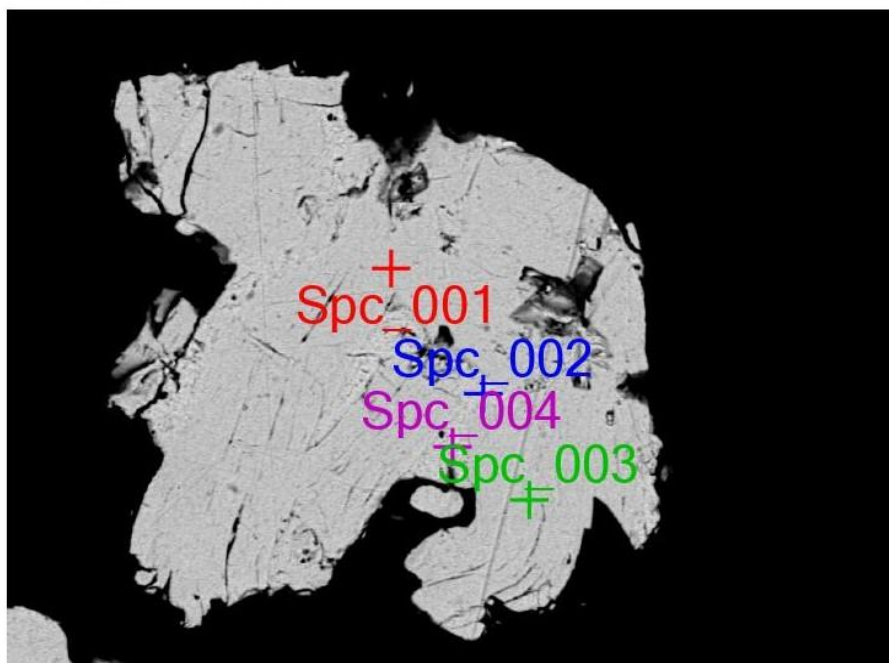


В большинстве присутствовали точки состава, приближенного к стехеометрически соотношенным в образце, а именно среднее число атомов на формулу составляло $Pd_{0,58}Pt_{0,39}Bi_{2,03}$. Но также присутствовали ярко выраженные фазы $PdBi_2$ и Bi . Средний состав соответственно был равен $Pd_{0,66}Pt_{0,03}Bi_{2,31}$ и $Bi_{0,957}$ ($Pd_{0,04}Pt_{0,003}$).

Таблица 9. Опыт 11151 $Pd_{0.6}Pt_{0.4}Bi_2$

№ Опыта	Фаза	w%					
		Pd		Pt		Bi	
		min	max	min	max	min	max
11151	$PdBi_2$	2.59	20.71	0	6.27	77.39	97.41
	Bi	1.73	3.85	0	0.98	95.17	98.27
		9.98	11.91	12.18	14.33	74.62	76.45
		Число атомов в формуле					
		Pd		Pt		Bi	
		min	max	min	max	min	max
	$PdBi_2$	0.1488	1.0173	0	0.1734	1.9827	2.8512
	Bi	0.1002	0.1488	0	0.029539	2.8512	2.8998
		0.5316	0.624	0.3501	0.4152	1.9929	2.07

Sem_BED-C_001



10 μm

Рисунок 14. Зерно образца состава $Pd_{0.6}Pt_{0.4}Bi_2$

Таблица 10. Содержание элементов в образце 11151

Образец	Метка спектра	w%				at%				Число атомов в формуле		
		Pd	Pt	Bi	Всего	Pd	Pt	Bi	Всего	Pd	Pt	Bi
11151	1	10.42	13.89	75.69	100	18.43	13.4	68.17	100	0.5529	0.402	2.0451
11151	2	1.73	0	98.27	100	3.34	0	96.66	100	0.1002	0	2.8998
11151	3	10.79	14.25	74.96	100	19.02	13.7	67.28	100	0.5706	0.411	2.0184

На снимке видны кристаллы PdBi₂ заключенные в висмутовую «матрицу» (Рисунок 14)



Были обнаружены — соединения PtBi₂, PdBi₂ и Bi. Их средние составы соответственно равны Pd_{0,08}Pt_{0,92}Bi_{2,00}; Pd_{0,77}Pt_{0,25}Bi_{1,99} и Bi_{0,91}(Pd_{0,08}Pt_{0,01}). Но также в образце присутствовала фаза состава Pd_{0,47}Pt_{0,49}Bi_{2,04}.

Таблица 11. Опыт 11150 Pt_{0.6}Pd_{0.4}Bi₂

№ Опыта	Фаза	w%						
		Pd		Pt		Bi		
		min	max	min	max	min	max	
11150	PtBi ₂	0.41	3.01	27.79	30.79	68.32	70.34	
	PdBi ₂	12.28	17.51	5.62	12.34	74.15	78.51	
	Bi	1.94	10.59	0	5.48	83.93	97.7	
		6.87	11.22	13.53	18.87	73.17	76	
		Число атомов в формуле						
		Pd		Pt		Bi		
		min	max	min	max	min	max	
		PtBi ₂	0.0237	0.1692	0.8514	0.9612	1.9779	2.0529
		PdBi ₂	0.6423	0.8796	0.1548	0.3507	1.9398	2.064
		Bi	0.1122	0.565017	0	0.154178	2.280805	2.8677
		0.375	0.591359	0.3894	0.5616	2.0097	2.0634	

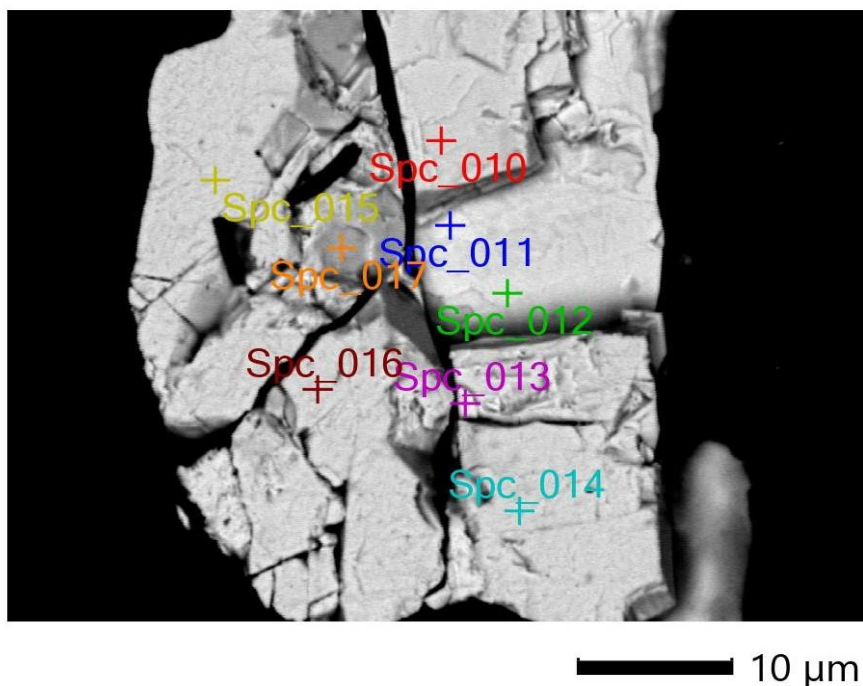


Рисунок 15. Зерно образца состава $Pd_{0,4}Pt_{0,6}Bi_2$

Таблица 12. Содержание элементов в образце 11150

Образец	Метка спектра	w%				at%				Кэф-нт	Число атомов в формуле		
		Pd	Pt	Bi	Всего	Pd	Pt	Bi	Всего		Pd	Pt	Bi
11150	10	17.51	5.65	76.84	100	29.32	5.16	65.52	100	0.03	0.8796	0.1548	1.9656
11150	11	10.59	5.48	83.93	100	18.8	5.13	75.89	99.82	0.030054	0.565017	0.154178	2.280805
11150	12	17.35	5.66	76.98	99.99	29.1	5.18	65.72	100	0.03	0.873	0.1554	1.9716
11150	13	16.97	5.79	77.24	100	28.54	5.31	66.15	100	0.03	0.8562	0.1593	1.9845
11150	14	17.08	5.88	77.05	100.01	28.7	5.39	65.92	100.01	0.029997	0.860914	0.161684	1.977402
11150	15	17.28	5.85	76.87	100	28.99	5.36	65.66	100.01	0.029997	0.869613	0.160784	1.969603
11150	16	16.98	5.67	77.35	100	28.56	5.21	66.24	100.01	0.029997	0.856714	0.156284	1.987001
11150	17	15.87	5.62	78.51	100	26.94	5.21	67.86	100.01	0.029997	0.808119	0.156284	2.035596

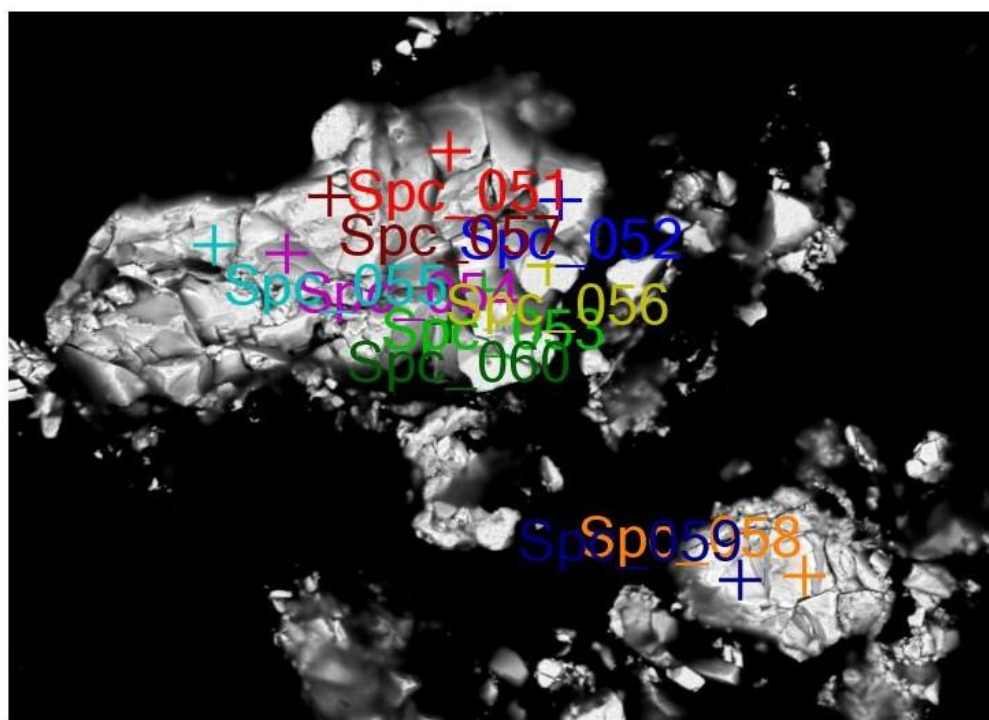
На рисунке 15 зерно представляет собой фазу $PdBi_2$. Меткой 11 спектра отмечена светлая область висмута.



В образце были найдены 2 фазы. $PdBi_2$ со средним составом $Pd_{0,05}Pt_{0,94}Bi_{2,01}$ и висмут составом $Bi_{0,94}(Pd_{0,05}Pt_{0,01})$.

Таблица 12. Опыт 11149 $Pd_{0.2}Pt_{0.8}Bi_2$

№Опыта	Фаза	w%					
		Pd		Pt		Bi	
		min	max	min	max	min	max
11149	PtBi ₂	0	2.08	28.22	33.36	65.27	70.24
	Bi	1.33	3.23	0	2.51	96.16	96.88
		Число атомов в формуле					
	PtBi ₂	0	0.117312	0.8763	1.0443	1.876988	2.0541
	Bi	0.0771	0.1845	0	0.0795	2.8155	2.8434



— 10 μm

Рисунок 16. Зерно образца состава $Pd_{0.2}Pt_{0.8}Bi_2$

Таблица 13. Содержание элементов в образце 11149

Образец	Метка спектра	w%				at%				Коэф-нт	Число атомов в формуле		
		Pd	Pt	Bi	Всего	Pd	Pt	Bi	Всего		Pd	Pt	Bi
11149	51	1.26	29.72	69.02	100	2.4	30.81	66.79	100	0.03	0.072	0.9243	2.0037
11149	52	0.88	30.62	68.5	100	1.67	31.84	66.49	100	0.03	0.0501	0.9552	1.9947
11149	53	1.22	30.12	68.66	100	2.32	31.23	66.45	100	0.03	0.0696	0.9369	1.9935
11149	54	0.32	30.68	68.99	99.99	0.62	32.07	67.31	100	0.03	0.0186	0.9621	2.0193
11149	55	0.43	30.54	69.02	99.99	0.83	31.89	67.28	100	0.03	0.0249	0.9567	2.0184
11149	56	1.15	29.73	69.12	100	2.19	30.85	66.96	100	0.03	0.0657	0.9255	2.0088
11149	57	0.51	29.7	69.8	100.01	0.97	31	68.03	100	0.03	0.0291	0.93	2.0409
11149	58	0.26	30.72	69.02	100	0.5	32.13	67.38	100.01	0.029997	0.014999	0.963804	2.021198
11149	59	0	30.06	69.94	100	0	31.53	68.47	100	0.03	0	0.9459	2.0541
11149	60	1.54	30.4	68.06	100	2.92	31.42	65.66	100	0.03	0.0876	0.9426	1.9698

СЭМ подтвердил присутствие фаз, обнаруженных при рентгено фазовом анализе. Однако, поскольку выборка зерен была немногочисленной, присутствие некоторых соединений не было подтверждено.

Таблица 14. Сводная таблица обнаруженных фаз по результатам СЭМ

Номер образца	Состав	Средний состав фаз
11149	$Pd_{0.2}Pt_{0.8}Bi_2$	$Pd_{0,05}Pt_{0,94}Bi_{2,01}$ $Bi_{0,94} (Pd_{0,05}Pt_{0,01})$
11150	$Pd_{0.4}Pt_{0.6}Bi_2$	$Pt_{0,92}(Pd_{0,08})Bi_{2,00}$ $Pd_{0,77}(Pt_{0,25})$ $Bi_{1,99}$ $Bi_{0,91} (Pd_{0,08}Pt_{0,01})$ $Pd_{0,47}Pt_{0,49}Bi_{2,04}$
11151	$Pd_{0.6}Pt_{0.4}Bi_2$	$Pd_{0,58}Pt_{0,39}Bi_{2,03}$ $Pd_{0,66} (Pt_{0,03}) Bi_{2,31}$ $Bi_{0,957} (Pd_{0,04}Pt_{0,003})$
11152	$Pd_{0.8}Pt_{0.2}Bi_2$	$Pd_{0,82}Pt_{0,17}Bi_2$ $Bi_{0,96} (Pd_{0,04})$

Выводы

По результатам проведенных анализов мы можем сделать несколько заключений.

- 1) Pt в больших количествах изоморфно замещать Pd в структуре фрудита. Pd же не так свободно входит в инсизваит и при минимальных концентрациях стремится образовать собственную фазу.
- 2) Присутствие Pd позволяет PtBi₂ кристаллизоваться в высокотемпературных модификациях, а именно в γ -PtBi₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной курсовой работы были выполнены следующие задачи.

Произведен синтез образцов минерального ряда инсизваит-фрудит методом сухого синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах.

Получившиеся соединения исследованы с помощью рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

На основе полученных данных были сделаны выводы:

Pt изоморфно входит во фрудит в больших количествах, однако Pd при минимальных концентрациях вместо вхождения в инсизваит стремится образовать собственную фазу.

Присутствие Pd позволяет соединению $PtBi_2$ кристаллизоваться в высокотемпературной модификации γ - $PtBi_2$.

Литература и источники

1. Российская геологическая энциклопедия. Том 2. М. – СПб.: ВСЕГЕИ, 2010
2. *Louis J. Cabri (ed): The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum group minerals // Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Calgary, Alberta Canada, 2002, 852 pp.*
3. *H. Okamoto The Bi-Pd (Bismuth-Palladium) System // Journal of Phase Equilibria Vol. 15 No. 2 1994, 191-194*
4. *Anna Vymazalova and Dmitriy A. Chareev Experimental aspects of platinum-group minerals // Processes and Ore Deposits of Ultramafic-Mafic Magmas through Space and Time, 2018, 303-354*
5. *Ai Suzuki, Yanting Zhang, Mitsuki Ikeda, Yuki Yamamoto, Ritsuko Eguchi, Hidenori Goto, Kaisei Yamamoto, Naohisa Happo, Koji Kimura, Kouichi Hayashi, Hirofumi Ishii, and Yoshihiro Kubozono. Elucidation of the Local Structure of the Topological Insulator β -PdBi₂ by X-ray Fluorescence Holography // J. Phys. Chem. C 2022, 126, 21405–21413*
6. *Cabri L.J., Harris D.C. The new mineral insizwaite (PtBi₂) and new data on niggliite (PtSn) // MINERALOGICAL MAGAZINE, SEPTEMBER 1972, VOL. 38, PP. 794-800*
7. *H. Okamoto The Bi-Pt (Bismuth-Platinum) System // Journal of Phase Equilibria Vol. 12 No. 2 1991, 207-210*
8. *Bhatt Y.C., Schubert K. Kristallstruktur von Pt Bi₂*r // Zeitschrift fuer Metallkunde. 1980b. 71. P. 581–583.*
9. *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.*
10. *А. А. Межуева,, О. В. Каримова, Н. С. Унорова, А. А. Ширяев, Д. А. Чареев ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ PtBi₂ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛА ИНСИЗВАИТА В КАЧЕСТВЕ ГЕОТЕРМОМЕТРА // ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, 2022, том 64, № 5, с. 462–470*
11. *G. Shipunov, I. Kovalchuk, I. R. Piening, I. V. Labracherie, I. A. Veyrat, I. D. Wolf, I. A. Lubk, I. S. Subakti, I. R. Giraud, I. J. Dufouleur, I. S. Shokri, I. F. Cagliaris, I. C. Hess, I. D. V. Efremov, I. B. Büchner, I. 4 and S. Aswartham, Polymorphic PtBi₂: Growth, structure and superconducting properties*

12. *Ai Suzuki, Mitsuki Ikeda, Hirofumi Ishii, Yen-Fa Liao, Yasuhiro Takabayashi, Kouichi Hayashi, Hidenori Goto, Ritsuko Eguchi, and Yoshihiro Kubozono. Superconducting Properties of Pd_{1-x}Pt_xBi₂ over a Wide Pressure Range // J. Phys. Chem. C 2022, 126, 9948–9955*