

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СОЕДИНЕНИЯХ В СИСТЕМЕ Pd₂As-Ni₂As**Евстигнеева Т.Л., Трубкин Н.В. (ИГЕМ РАН)**

evst@igem.ru; Факс: (495) 230-21-76; Тел.: (495) 230-82-69

Ключевые слова: маякит, система Pd₂As-Ni₂As, изоморфизм, кристаллическая структура

Минерал МАЖАКИТЕ, PdNiAs, и природная фаза, Ni₄Pd₂As₃, были найдены впервые в богатых медью сплошных и вкрапленных сульфидных рудах в ассоциации с другими минералами платиновых металлов (Талнахское месторождение, Норильский район, Россия) [1]. Близкие по составу минеральные фазы были также установлены в расслоенных интрузиях (Сопча, Мончегорский Плутон; массив Луккулайсваара, Карелия); Ту Дак Лэйк и Джорди Лэйк (Канада).

Состав минерала маякита [1] отвечает (Pd_{1+x}Ni_{1-x})₂As. Несмотря на незначительное отклонение отношения Pd:Ni от 1:1, формула минерала обычно представляется, как PdNiAs. Известны и другие минеральные фазы, содержащие Pd, Ni, и As с отношением Me:As близким 2:1: Pd₂As (палладоарсенит), Ni₃Pd₁As₂, ~Ni₄Pd₃As₃ и т.д. До настоящего времени ни структура маякита, ни пределы изоморфных замещений Pd-Ni не известны.

Несмотря на ранее проведенное экспериментальное изучение системы Pd-Ni-As [2], составы тройных фаз и их взаимоотношения с остальными соединениями системы остались неясными. Поэтому с целью уточнения пределов изоморфизма и определения фазовых соотношений нами было предпринято исследование соединений ряда Pd₂As-Ni₂As. Режим эксперимента: 100мг навески были постепенно нагреты до 1000°C, затем подверглись 24 часовому отжигу при этой температуре, ступенчатому охлаждению и отжигу при 800 и 400°C (24 и 72 часа соответственно), и охлаждению вместе с печью. Продукты синтеза в системе Pd₂As-Ni₂As были изучены оптически, методом сканирующей электронной микроскопии с контролем состава (JEOL-100 + LINK) и рентгеновскими методами.

В целом состав продуктов эксперимента хорошо соответствует исходным навескам Pd₂As – “Ni₂As”. Были синтезированы соединения (Pd,Ni)₂As с различными соотношениями Pd:Ni: (Pd,Ni)₂As [Pd:As>5:1]; Pd₅Ni₃As₄; Pd₃Ni₁As₂; PdNiAs; Ni₃Pd₁As₂. Помимо монофазных образцов получены и сростания «соседних» в ряду Pd₂As – “Ni₂As” фаз со стехиометрическими соотношениями, например, Pd₃NiAs₂ и Pd₃NiAs₂ (рис.1).

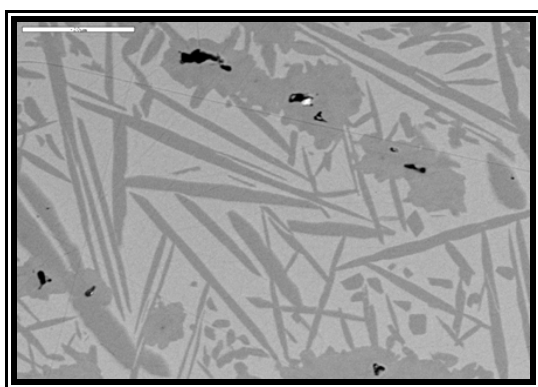


Рис.1. Матрица, (Pd,Ni)₂As, (светлое), включения PdNiAs (тесно-серое). Фото в обр.-рассеянных электронах. Шкала - 10 мкм.

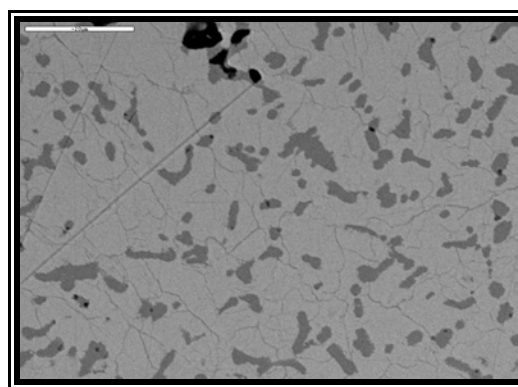


Рис.2. Сростание Pd- маухерита (светлое) и никелина (темное). Изображение в обратно-рассеянных электронах. Шкала 20 мкм.

Такие фазы, скорее всего, являются упорядоченными продуктами распада твердого раствора (Pd,Ni)₂As в субсолидусной области системы.

В ассоциации с соединениями $(\text{Pd,Ni})_2\text{As}$ синтезированы Pd_8As_3 , NiAs и $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$. Чем больше Ni содержит $(\text{Pd,Ni})_2\text{As}$, тем меньше Pd в ассоциирующих $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ и NiAs . В богатой Ni части ряда не были получены $(\text{Ni,Pd})_2\text{As}$ фазы – только тонкие сростания “ $(\text{Ni,Pd})_{11}\text{As}_8 + (\text{Ni,Pd})\text{As}$ ” (палладистые маухерит и никелин). NiAs содержит до 7.08 мас.% Pd. Это не согласуется с заключением Ф.Гервиллы с соавторами о резком снижении концентрации палладия в твердом растворе $(\text{Ni,Pd})\text{As}$ при понижении температуры. В маухерите, $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$, содержится до 7.96 мас.% Pd.

Отмечается большое сходство рентгенограмм продуктов синтеза и минерала маякита. При понижении содержания палладия [или отношения Pd:Ni (% at.)] наблюдается слабое уменьшение d_α , что м.б. связано с замещением Pd на Ni в структуре Pd_2As . На основании состава и рентгенограмм можно сделать вывод о существовании твердого раствора $\text{Pd}_2\text{As-Ni}_2\text{As}$. Однако после детального анализа рентгеновских данных обнаружено, что наиболее интенсивные рефлексы [(002), (022), (120) и (112)] демонстрируют «скачки» d_α . В дополнение к оптическим свойствам этот факт позволяет предположить, что взаимоотношения между «стехиометрическими» соединениями ряда являются более сложными и требуют дополнительного исследования.

Кристаллическая структура синтетического PdNiAs (Pd - 44.03, Ni - 31.34, As - 24.73, Σ - 100.10 Мас. %) была определена совместно с Др. Ю. Кабаловым (Геол.факультет МГУ) методом Ритвельда (WYRIET 3.3). Аппроксимация профиля пика проводилась по функции Пирсона VII при 6FWHM. Асимметрия осуществлялась при $2\theta < 55^\circ$. Экспериментальный набор получен Др.Ю.Шнайдером (Университет г.Мюнхена, Германия) с образца-капилляра с помощью дифрактометра STOE STADIP ($\text{MoK}_{\alpha 1}$, шаг сканирования 0.02° 2 Θ /мин.), внутренний стандарт - Si. Уточнение проводилось в изотропном приближении с добавлением уточняемых параметров при постоянном графическом моделировании фона. Общее число уточняемых структурных и профильных параметров – 52; R-P=2.23; R-WP=2.76; S=0.66; D-WD=1.30.

Определение кристаллической структуры проводилось на базе структуры $\beta\text{-Pd}_2\text{As}$ (Fe_2P -тип, пр.гр. $\text{P } \bar{6}2\text{m}$). Параметры гексагональной ячейки: $a=6.3165$ (2), $c=7.4278$ (1) Å. Результаты определения структуры PdNiAs приведены в табл. 1. Структура характеризуется упорядоченным распределением атомов палладия и никеля по двум частным позициям, 6g and 6h (рис.3). Каждый атом металла, Pd и Ni, занимает тетраэдр из мышьяка с небольшим отклонением угла от идеального, 109.5° . Тетраэдры вокруг Pd более искажены, чем вокруг Ni.

Таблица 1. Структурные характеристики PdNiAs

Атом	X	y	z	$\bar{B}$	Расстояния Me-As (Å)	$\bar{B}$
Pd	0.5941(5)	0.0044(3)	0.25	1.40 (4)	2.578(2), 2.650(2), 2.683(1)	1.40 (4)
Ni	0.2501(6)	0	0	0.57 (6)	2.412 - 2.438 (3)	0.57 (6)
Pd	0.2501(6)	0	0	0.57 (6)	2.412 - 2.438 (3)	0.57 (6)
As	0.3333	0.6667	0	1.20 (8)		1.20 (8)
As	0	0	0.25	1.41(12)		1.41 (12)

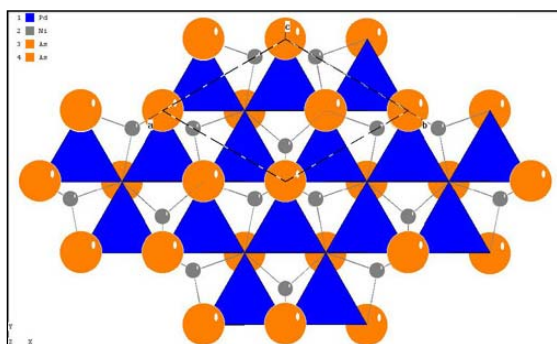


Рис.3. Структура PdNiAs : Pd- голубые шары; Ni- серые треугольники; As – оранжевые шары

Тригональные призмы вокруг As также искажены. Это приводит к снижению симметрии PdNiAs по сравнению с Pd_2As : исчезает зеркальная плоскость симметрии, пр.гр. $\text{P } \bar{6}2\text{c}$. Все Me-As расстояния соответствуют нормальной ковалентной связи.

Исследования выполнены в рамках Программы ОНЗ «Наночастицы в природе»

Литература

1. Genkin A.D., Evstigneeva T.L., Vyalsov L.N., Laputina I.P., Troneva N.V. Majakite, PdNiAs, a new mineral from copper-nickel sulfide ores // Zapiski Vses.Mineral.Obsych. 1976. 105. PP. 698-703.
2. Gervilla F., Makovicky E., Mackovicky M., Rose-Hansen J. The system Pd-Ni-As at 790° and 450° // Econ.Geol. 89. PP. 1630-1639.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/mineral-13.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна