

УДК 548.3, 553.21

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МИНЕРАЛА СОСТАВА Pd(Bi,Sb)

© 2024 г. А. А. Межуева^{1,*}, О. В. Каримова^{1,**}, Л. А. Иванова¹, Н. Д. Толстых²,
А. А. Золотарев³, член-корреспондент РАН Н. Н. Еремин^{1,4}

Поступило 15.04.2024 г.

После доработки 16.05.2024 г.

Принято к публикации 20.05.2024 г.

В настоящей работе представлены результаты минералого-кристаллохимических исследований минерала Pd(Bi_{0.53}Sb_{0.47}) из Чинейского месторождения (Забайкалье). Кристаллическая структура решена прямыми методами в рамках ромбической пространственной группы *Cmct*, с параметрами элементарной ячейки $a = 4.1465(4)$, $b = 7.1782(6)$, $c = 5.6843(4)$ Å, $V = 169.19(2)$ Å³, $Z = 2$, и уточнена в анизотропном приближении до значения *R*-фактора 3.02%. Проведён анализ расшифрованной кристаллической структуры и установлено её место в ряду неизоструктурных соединений β-PdBi–Pd(Bi_{0.53}Sb_{0.47})–PdSb.

Ключевые слова: соболевскит, садбериит, полярит, кристаллическая структура, изоморфный ряд, монокристалльная рентгеновская дифракция, кристаллохимический анализ, сканирующая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S2686739724090124

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня существует несколько моделей кристаллического строения соболевскита – минерала с идеализированной формулой конечного члена – PdBi. Они описываются в рамках различных пространственных групп симметрии. Авторы, впервые описавшие минерал, относят его к структурному типу никелина, и характеризуют его структуру в гексагональной пространственной группе *P6₃/mmc* [1]. Однако симметрия синтетических фаз состава PdBi отличается: низкотемпературная α-модификация описывается моноклинной пространственной группой *P2₁*, а высокотемпературная β-модификация (переход между ними происходит при температуре 210°C) характеризуется ромбической пространственной

группой *Cmct*₂ [2]. В работе [3] было выдвинуто предположение, что соболевскит стоит считать смесью двух полиморфов PdBi.

Помимо соболевскита известен минерал полярит, впервые описанный с формулой Pd(Bi,Pb) [4, 5], его кристаллическая структура пока не решена. Для полярита из Октябрьского месторождения (Норильский район, Красноярский край) сегодня известны низкосвинцовые и полностью бессвинцовые разновидности, характеризующиеся ромбической сингонией [6]; такой полярит можно считать диморфом конечного члена соболевскита PdBi. В ходе экспериментального изучения системы PdPb–PdBi была синтезирована фаза Pd₂PbBi и установлено, что в её кристаллической структуре – производной от структуры высокотемпературной β-модификации PdBi – происходит упорядочение атомов свинца и висмута по разным кристаллографическим позициям [7]. При этом параметры элементарной ячейки полярита и предполагаемая пространственная группа симметрии *Cmct*₂, определённые с помощью порошковой дифрактометрии, хорошо соотносятся со структурными характеристиками фазы Pd₂PbBi.

Авторами настоящей работы проведено исследование кристаллической структуры

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

²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук, Новосибирск, Россия

³Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

⁴Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: ann_mezhueva@mail.ru,

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

минерала состава Pd(Bi,Sb), который исходно рассматривался как высокосурьмянистая разновидность соболевскита. Структурное исследование показало, что этот минерал действительно родственен соболевскиту, но считаться его разновидностью не может

Исследованный нами минерал происходит из Чинейского месторождения V-содержащих титаномагнетитовых руд, связанного с Чинейским анортозит-габброноритовым массивом (Забайкалье, Россия).

В Чинейском массиве минералы платиновой группы широко распространены как в экзоконтактовых, так и в эндоконтактовых сульфидных рудах. Большое их число относится к системе Pd–Bi–Te–Sb [8]. Минералогическая характеристика соболевскита из руд данного массива подробно дана в работах [8–10]. Изученный нами минерал Pd(Bi,Sb) распространён в бедных вкрапленных халькопиритовых рудах экзоконтактовой зоны массива. Концентрация сурьмы в висмутидах палладия из этой зоны варьирует в диапазоне 13.5–20.75 мас. %.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Зёрна минерала Pd(Bi,Sb) были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и монокристалльной рентгеновской дифракции.

Сканирующая электронная микроскопия. Исследование химического состава производилось на сканирующем электронном микроскопе “JSM-5610LV” с энергодисперсионным спектрометром Oxford ULTIM MAX100 с аналитической программой Oxford AZtec 5.1 в лаборатории кристаллохимии минералов ИГЕМ РАН. Ускоряющее напряжение составило 25 кВ. Спектрометр был предварительно откалиброван на эталоне Co. Размер исследуемого зерна составил приблизительно 100×60 мкм.

Исследование однородности кристаллов проводилось с помощью построения продольного и поперечного профилей составов, а также карты распределения химических элементов. Для энергодисперсионных анализов элементов по карте и в профиле использовались L-серии всех элементов. В каждом профиле накапливалось по 500 точек. Накопление всего профиля проходило в течение минимум 40 минут для получения более плавной кривой профиля химического состава. Далее проводилось накопление карты распределения элементов по площади зерна в течение

как минимум одного часа для получения четкого изображения.

Рентгеновский эксперимент и уточнение кристаллической структуры. Для исследования кристаллической структуры из эпоксидной шашки было выделено зерно известного состава размерами 0.08×0.09×0.05 мм³. Набор экспериментальных интенсивностей был получен в полной сфере обратного пространства на монокристалльном рентгеновском дифрактометре “Rigaku” XtaLab Synergy-S, оснащённым высокостабильным острофокусным источником излучения PhotonJet-S (MoK α , 50 кВ, 1.0 мА) и высокоскоростным детектором HyPix-6000HE в РЦ “Рентгенодифракционные методы исследования” Научного парка СПбГУ. Обработка массива интенсивностей, включая поправки на фактор Лоренца и поляризацию, а также уточнение параметров элементарной ячейки, проведены с помощью программного пакета CrysAlis RED (Oxford Diffraction Ltd) [11]. Эмпирическая поправка на поглощение введена с помощью алгоритма SCALE3 ABSPACK. Все расчёты по расшифровке и уточнению структуры осуществлены в рамках программного пакета WinGX [12]. Анализ массива отражений зафиксировал наличие рефлексов, нарушающих гексагональную симметрию кристалла и увеличивающих вдвое один из параметров элементарной ячейки. Структура была решена прямыми методами в пространственной группе *Сттт* и уточнена в анизотропном приближении смещений всех атомов до значения R-фактора 3.02% с помощью комплекса программ SHELX [13, 14]. Основные кристаллографические характеристики, условия рентгеновского эксперимента и данные уточнения структуры приведены в таблице 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Сканирующая электронная микроскопия. Данные сканирующей электронной микроскопии представлены в табл. 2. Также были получены спектры распределения элементов вдоль линий профилей (рис. 2 а, б). При совмещении спектров элементов видно, что содержание палладия остаётся неизменным, а содержания сурьмы и висмута взаимосвязанно колеблются в пределах 4 мас. %. Рассчитанные эмпирические формулы для каждого профиля так же приведены в табл. 2 (расчёт проводился на 1 атом палладия). Усреднённая эмпирическая формула по всему зерну — Pd(Bi_{0.53}, Sb_{0.47}).

На карте распределения элементов (рис. 3) хорошо видно, что зерно имеет небольшой яркий

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры Pd(Bi,Sb)

<i>M</i>	437.13
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Ромбическая, <i>Cmcm</i> , 2
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	4.1465(4), 7.1782(6), 5.6843(4)
<i>V</i> , Å ³	169.19(2)
<i>D_x</i> , г/см ³	8.581
Излучение; λ, Å	MoK _α ; 0.71073
Размер кристалла, мм ³	0.08×0.09×0.05
μ, мм ⁻¹	64.76
<i>T</i> , К	293(2)
Дифрактометр	XtaLab Synergy-S
Тип сканирования	ω
Учет поглощения	Эмпирический
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.16131, 1.000
θ _{max} , град	37.01
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 6, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Число отражений: измеренных/ независимых (<i>N</i> ₁) / с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) (<i>N</i> ₂)	1461 / 248 / 186
Метод уточнения	по <i>F</i> ²
Число уточняемых параметров	10
Весовая схема	1/[<i>s</i> ² (<i>F_o</i> ²) + (0.0106 <i>P</i>) ²], <i>P</i> = (<i>F_o</i> ² + 2 <i>F_c</i> ²)/3
<i>R_{вн}</i> , <i>R_σ</i>	0.094, 0.062
<i>R</i> 1/ω <i>R</i> 2 по <i>N</i> 1	0.0413/0.0685
<i>R</i> 1/ω <i>R</i> 2 по <i>N</i> 2	0.0302/0.0644
<i>GoF</i> = <i>S</i>	1.012
Δρ _{min} /Δρ _{max} , э/Å ³	-3.07/2.21

на картине в режиме BSE участок с ярко выраженным преобладанием Bi (предположительно Pd₂Bi₃) и полным отсутствием Sb, который был отделён от зерна, и в дальнейшем исследовании не участвовал. Кроме того, в центре зерна проявляется зона с повышенным содержанием Sb относительно Bi, однако чёткой границы на картах распределения элементов не устанавливается, что позволяет считать зерно однородным.

Монокристалльная рентгеновская дифракция. Полученные в результате решения кристаллической структуры координаты атомов, анизотропные параметры смещений и межатомные расстояния приведены в таблицах 3, 4 и 5 соответственно.

Атомы палладия занимают в структуре одну кристаллографически независимую позицию Уайкоффа 4*b* с точечной симметрией 2/*m*. Атомы сурьмы и висмута, в свою очередь, статистически заселяют позицию Уайкоффа 4*c*, имеющую точечную симметрию *m*2*m*. В исследованной минеральной разновидности наблюдается изоморфное замещение сурьмы и висмута. Уточнение заселённости позиции 4*c* показало следующее соотношение атомов сурьмы и висмута: висмут — 0.60(7), сурьма — 0.40(4).

Таким образом, установленная кристаллохимическая формула минерала Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) хорошо согласуется с данными химического состава.

Таблица 2. Данные химического состава исследованной минеральной разновидности

Химический элемент	Продольный профиль (3)			Поперечный профиль (2)		
	мин.	макс.	ср. знач.	мин.	макс.	ср. знач.
Pd, мас. %	38.56	42.76	40.81	39.48	42.08	41.34
Bi, мас. %	40.03	44.61	43.11	39.13	43.25	41.28
Sb, мас. %	19.38	22.59	21.35	20.22	25.34	22.67
Эмпирическая формула			Pd(Bi _{0.54} Sb _{0.46})			Pd(Bi _{0.51} Sb _{0.48})

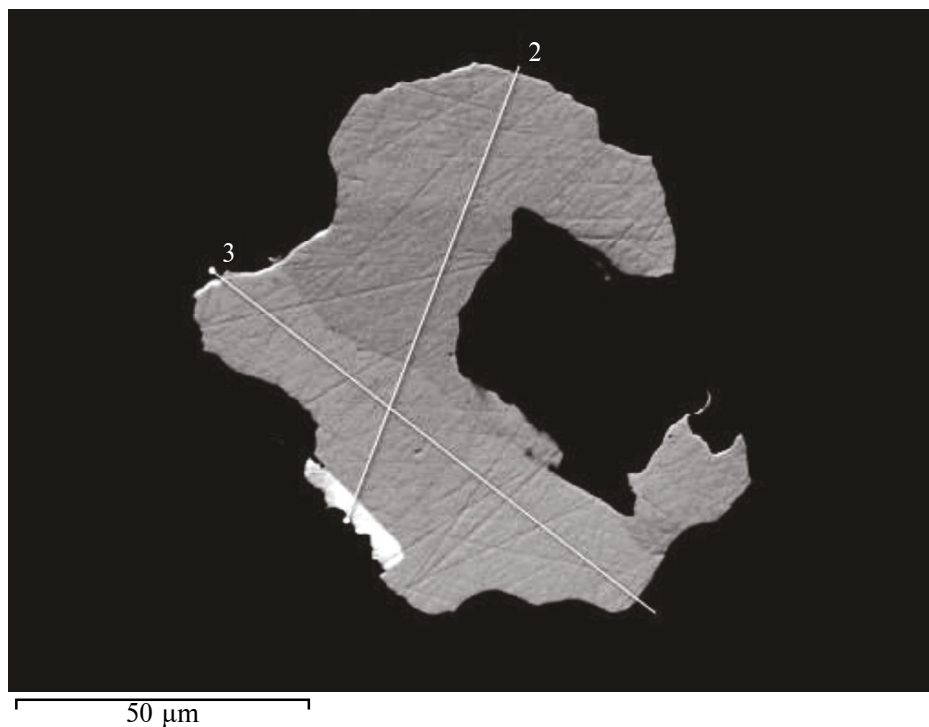


Рис. 1. Изображение исследуемого зерна, полученное в обратно-рассеянных электронах; профиль 3 — продольный, профиль 2 — поперечный.

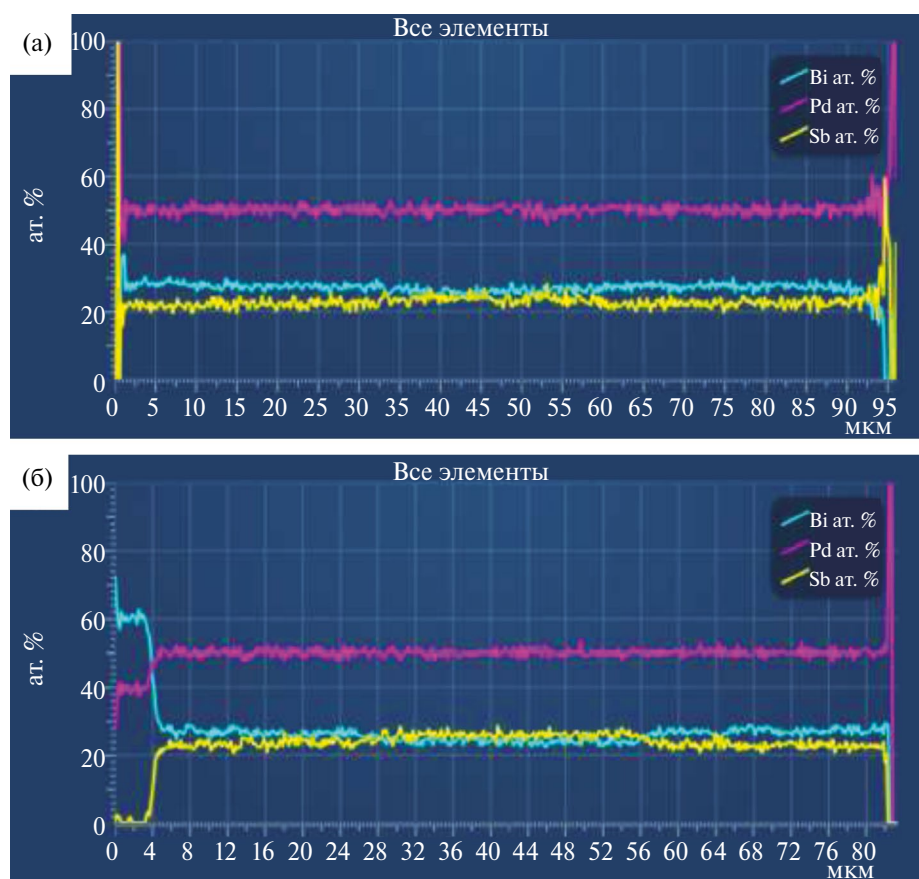


Рис. 2. Продольный (а, линия 3) и поперечный (б, линия 2) спектр распределения химических элементов.

Кристаллическая структура минерала представляет собой ромбически искажённую гексагональную двуслойную плотнейшую упаковку из атомов пниктогена (сурьмы и висмута), в которой атомы палладия занимают все октаэдрические пустоты. Таким образом, можно сказать, что это производная от структурного типа никелина NiAs с послынным упорядочением атомов упаковки.

Полиэдрическая модель структуры представляет собой каркас колонок октаэдров Pd(Bi,Sb)₆, вытянутых вдоль направления z. Соседние октаэдры в колонке объединяются общими гранями (рис. 4).

Данная кристаллическая структура очень близка к структуре пирротина NC-типа (N = 5.5) [15]. Однако, она отличается от различных модификаций пирротина тем, что Pd заселяет все октаэдрические пустоты, тогда как в кристаллических структурах пирротина для сохранения электронейтральности кристаллической постройки возникают вакансии в катионных позициях, занимаемых ионами железа различной валентности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сурьма и висмут находятся в группе Va Периодической таблицы химических элементов,

Таблица 3. Координаты базисных атомов и эквивалентные параметры тепловых смещений в структуре исследованной минеральной разновидности

Атом	Позиция Уайкофф	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ЭКВ}}, \text{Å}^2$
Bi/Sb*	4c	0	0.1666(5)	$\frac{3}{4}$	0.0171(9)
Pd	4b	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0224(6)

Примечание. * Заселённость позиции: Bi 0.60(7), Sb 0.40(4)

а их атомные радиусы весьма близки, что связано с эффектом лантаноидного сжатия, поэтому можно было бы ожидать хорошую смесимость между минералами ряда соболевскит PdBi–садбериит PdSb. Однако исследованная нами структура не эквивалентна структуре ни одного из этих крайних членов, то есть в указанном изоморфном ряду имеет место изодиморфизм, что, возможно, связано с ограниченным изоморфизмом Bi–Sb.

Проведём кристаллохимическое сравнение трёх кристаллических структур (табл. 6) в ряду PdBi–Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4})–PdSb, чтобы определить влияние изоморфизма пниктогенов в данных фазах на устойчивость структурного типа. Рассмотрим подробнее крайние члены ряда.

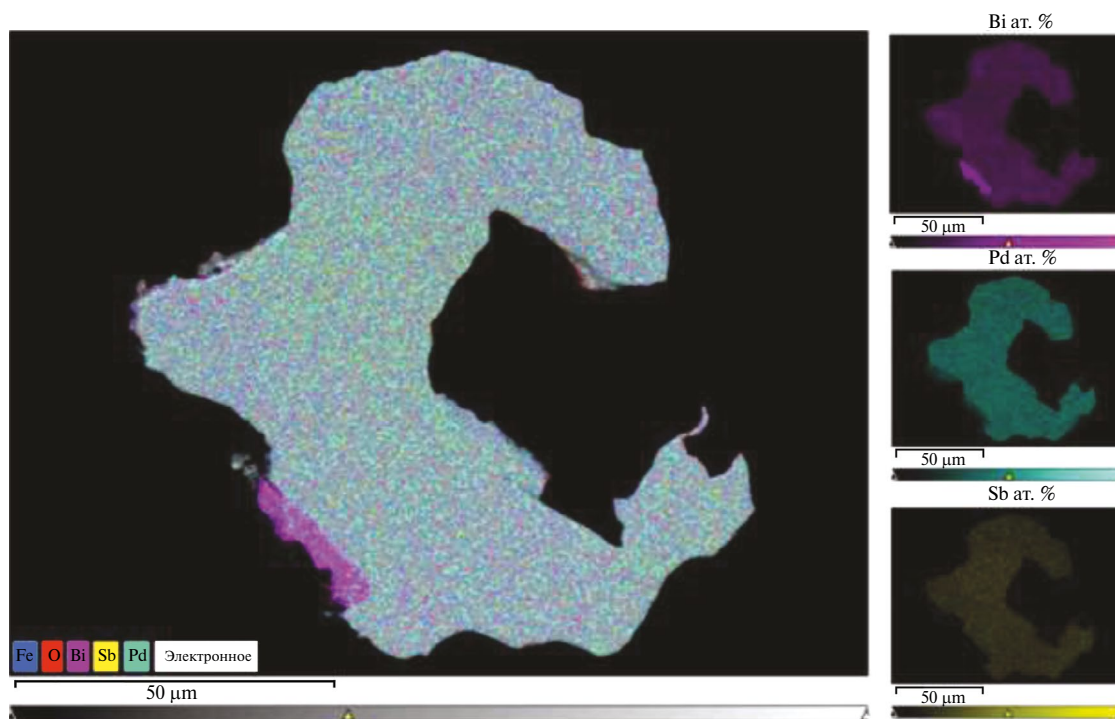


Рис. 3. Карты распределения химических элементов по площади зерна.

Таблица 4. Анизотропные тепловые коэффициенты атомов в кристаллической структуре исследованной минеральной разновидности

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi/Sb	0.0171(4)	0.0146(6)	0.0197(5)	0.000	0.000	0.000
Pd	0.0302(5)	0.0280(2)	0.0091(2)	0.0001(2)	0.000	0.000

По данным порошковой дифрактометрии, кристаллическая структура садберита PdSb [16], как и его синтетического аналога [17], относится к структурному типу никелина, где атомы палладия занимают позицию никеля, а атомы сурьмы — позиции мышьяка, и характеризуется гексагональной пространственной группой $P6_3/mmc$.

Как упоминалось выше, на данный момент существует разногласие в представлениях о структурах собольевскита PdBi и синтетических фаз данного состава. Прямая расшифровка структуры собольевскита не проводилась, поэтому сравнение нами проведено с высокотемпературной ромбической β -модификацией [18] как наиболее близкой к изученной в данной работе.

Как видно из табл. 6, в ряду соединений β -PdBi–Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4})–PdSb наблюдается закономерное изменение симметрии. По сравнению с гексагональной структурой садберита PdSb (пр. гр. $P6_3/mmc$), симметрия исследованной нами структуры Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) понижается до ромбической и характеризуется пространственной

Таблица 5. Межатомные расстояния исследованной минеральной разновидности

	Атом	Расстояние, Å
Bi/Sb	Pd×2	2.7830(8)
	Pd×4	2.7837(4)
Pd	Bi×2	2.7830(8)
	Bi×4	2.7837(4)
	Pd×2	2.8421(2)

группой $Cmcm$. При дальнейшем повышении содержания Bi (у β -PdBi) симметрия ещё понижается до ромбической пространственной группы $Cmc2_1$ с изменением размеров элементарной ячейки, т.е. образованием сверхструктуры. Вероятной причиной понижения симметрии в висмут-содержащих соединениях является увеличение ионных радиусов атомов пниктогенов, формирующих структуру.

В структуре PdSb имеется две атомные позиции: позиция $2a$ атомов палладия с точечной симметрией $\bar{3}m$ (табл. 7), и позиция $2c$ атомов сурьмы с точечной симметрией $\bar{6}m2$. Понижение симметрии происходит вследствие смещения атомов Pd и Bi/Sb из этих высоко-симметричных позиций. В результате в структуре Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) исчезают оси третьего и шестого порядка. Симметрия позиции Pd в исследованной структуре понижается до $2/m$, а симметрия позиции Bi/Sb понижается до $mm2$. В структуре высокотемпературной модификации фазы β -PdBi симметрия позиций атомов палладия и висмута ещё больше понижается по сравнению со структурами фаз Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) и PdSb (табл. 7). В этом случае наблюдается также расщепление одной позиции атомов палладия и одной позиции атомов сурьмы на три позиции атомов Pd и Bi соответственно (табл. 7).

В гексагональной кристаллической структуре чисто сурьмянистой фазы наблюдаются правильные октаэдры PdSb₆, в которых все шесть

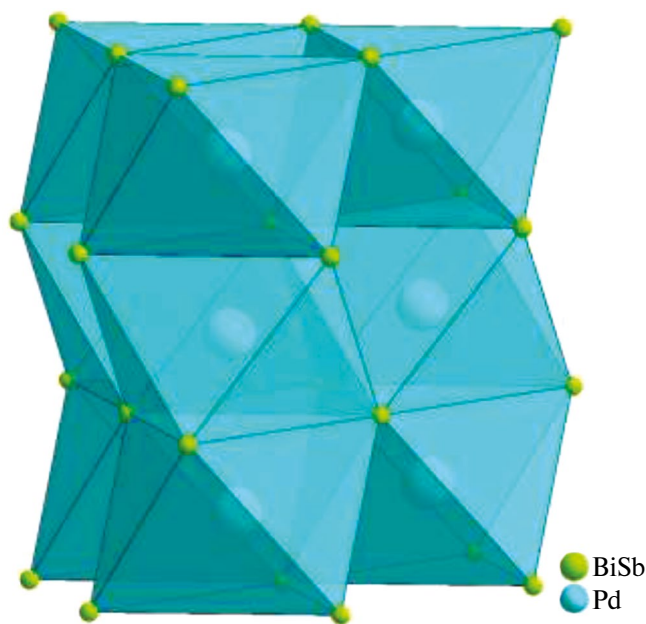
**Рис. 4.** Полиэдрическая модель фрагмента кристаллической структуры Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}).

Таблица 6. Кристаллографические параметры членов ряда PdBi–PdSb

	β -PdBi, [18]	Pd(Bi _{0,6} Sb _{0,4}) (настоящая работа)	PdSb, [17]
Сингония	Ромбическая	Ромбическая	Гексагональная
Пространственная группа	$Cmc2_1$	$Cmcm$	$P6_3/mmc$
Параметры элементарной ячейки, Å	$a = 7.203$ $b = 8.707$ $c = 10.662$	$a = 4.147$ $b = 7.178$ $c = 5.684$	$a = 4.075$ $c = 5.591$

расстояний Pd–Sb эквиваленты между собой и равны 2.737 Å. Расстояния Pd–Pd в данной структуре имеют следующие значения: два коротких между слоями — 2.796 Å, и шесть длинных в одном слое, равнозначных между собой — 4.075 Å.

В изученной нами структуре расстояния Pd–Bi/Sb не эквивалентны — наблюдаются два более коротких расстояния, равных 2.783 Å, и четыре более длинных, равных 2.784 Å (табл. 5). Аналогичная ситуация наблюдается и в расстояниях Pd–Pd, которые характеризуют расстояния между центрами октаэдров одного слоя в соседних колонках (в плоскости xu). Здесь наблюдаются четыре расстояния 4.145 и два 4.147 Å. В колонке, однако, расстояния между атомами палладия соседних октаэдров меньше — оно равно 2.842 Å (половина параметра с элементарной ячейки).

Отметим, что понижение симметрии от гексагональной до ромбической приводит к закономерному увеличению объёма элементарной ячейки по сравнению с элементарной ячейкой садбериита PdSb, структуру которого можно рассматривать в качестве прототипа данного гомологического ряда. Матрица перехода элементарных ячеек следующая: $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$. Как видно, параметры $a_{Sb} = a$ и $c_{Sb} = c$ элементарных ячеек остаются неизменными, а параметр b для ромбической ячейки будет определяться вектором $\mathbf{b} = (\mathbf{a}_{Sb} + 2\mathbf{b}_{Sb})$, где для гексагональной ячейки параметры обозначаются с индексом Sb, а ромбической — без индексов (рис. 5 а).

Дальнейшее понижение симметрии от ромбической пространственной группы $Cmcm$ до ромбической пространственной группы $Cmc2_1$ вызвано смещением атомов таким образом, что происходит исчезновение поворотной оси 2 в плоскости xu , зеркальной плоскости m , располагавшейся перпендикулярно направлению z элементарной ячейки и центра симметрии.

Таблица 7. Точечная симметрия позиций атомов палладия и пниктогена в ряду кристаллических структур β -PdBi–Pd(Bi_{0,6}Sb_{0,4})–PdSb

Атом	β -PdBi, [18]	Pd(Bi _{0,6} Sb _{0,4}) (настоящая работа)	PdSb, [17]
Палладий	Pd1 m Pd2 m Pd3 1	Pd $2/m$	Pd $\bar{3}m$
Пниктид	Bi1 m Bi2 m Bi3 1	Bi/Sb $mm2$	Sb $\bar{6}m2$

Исчезновение этих элементов симметрии приводит к удвоению параметров a и c элементарной ячейки, а также к смене направлений x и y (рис. 5 б, табл. 6). Таким образом, параметры элементарных ячеек в этом случае преобразуются следующим образом: $a_{Bi} = b$, $b_{Bi} = 2a$, $c_{Bi} = 2c$; параметры элементарной ячейки в группе $Cmc2_1$ обозначены с индексом Bi. Матрица перехода при этом понижении симметрии будет следующей: $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$.

Описанные преобразования приводят к тому, что одна позиция Pd в изученной структуре расщепляется на три в β -PdBi. Аналогично происходит понижение точечной симметрии и расщепление позиции атомов Bi при удалении из структуры атомов сурьмы (табл. 7).

Заметим, что при понижении симметрии меняется и полиэдрический мотив структур. В структуре PdBi у атомов палладия наблюдается уже семь ближайших соседей висмута, причём расстояния Pd–Bi увеличиваются и находятся в диапазоне от 2.809 до 3.229 Å. Расстояния Pd–Pd, в свою очередь, составляют более сложный организованный набор, так как три типа атомов

разделяются на два слоя и ближайшие расстояния сильно изменяются: для атома Pd1 мы наблюдаем четырех ближайших соседей – два атома Pd3 на расстоянии 3.012 Å и два атома Pd2 на расстояниях 3.299 и 3.904 Å; для атома Pd2, помимо описанных расстояний, существуют два более коротких – с атомом Pd3, равных 2.696 Å; для атома Pd3, который находится уже в другом слое, ближайшими расстояниями будут уже упомянутые 3.012 Å с Pd1 и 2.696 Å с Pd2. Кроме них в том же слое будут располагаться ещё два атома Pd3 – на расстояниях 3.626 и 3.936 Å соответственно.

ВЫВОДЫ

Полученные нами данные расширяют представления о кристаллических структурах минералов в ряду твёрдых растворов PdBi–PdSb. Кристаллическая структура природного соединения Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) оказалась уникальной, не эквивалентной структурам крайних членов этого ряда. Детальный анализ кристаллохимических особенностей в ряду β-PdBi–Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4})–PdSb позволяет сделать следующие заключения.

Во-первых, в ряду соболевскит PdBi–садбериит PdSb существует несколько родственных структурных типов. Полученные нами результаты ставят под сомнение вывод [1] о том, что соболевскит PdBi характеризуется структурным типом никелина и гексагональной пространственной группой *P6₃/mmc*.

Во-вторых, поскольку существует неоднозначность в представлениях о кристаллических

структурах минералов с составами крайнего члена PdBi – соболевскита и полярита, то с точки зрения структурной минералогии изученный нами образец можно было бы характеризовать не как соболевскит, а как полярит. Однако, изученный нами минерал состава Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) не характеризуется гексагональной пространственной группой *P6₃/mmc*, как принято сегодня для соболевскита, и не соответствует по составу (большое количество сурьмы, отсутствие свинца) и кристаллохимическим данным (ромбическая пространственная группа *Cmc2₁*) поляриту. Природное соединение Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) является самостоятельным минеральным видом, обладающим как уникальным составом, так и уникальной структурой.

Однозначно показано, что между соболевскитом и садбериитом отсутствует непрерывный изоморфный ряд, поэтому правило 50% используемое в минералогической номенклатуре [19], не применимо для этих двух фаз.

Таким образом кристаллические структуры минералов, отвечающих по химическому составу конечному члену PdBi, но содержащих различные примеси (Sb, Pb и др.), требуют дальнейших структурных исследований для нахождения границ устойчивости структурных типов в соответствующих системах твёрдых растворов.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы № 124022400142-2 государственного задания ИГЕМ РАН, и частично государственного

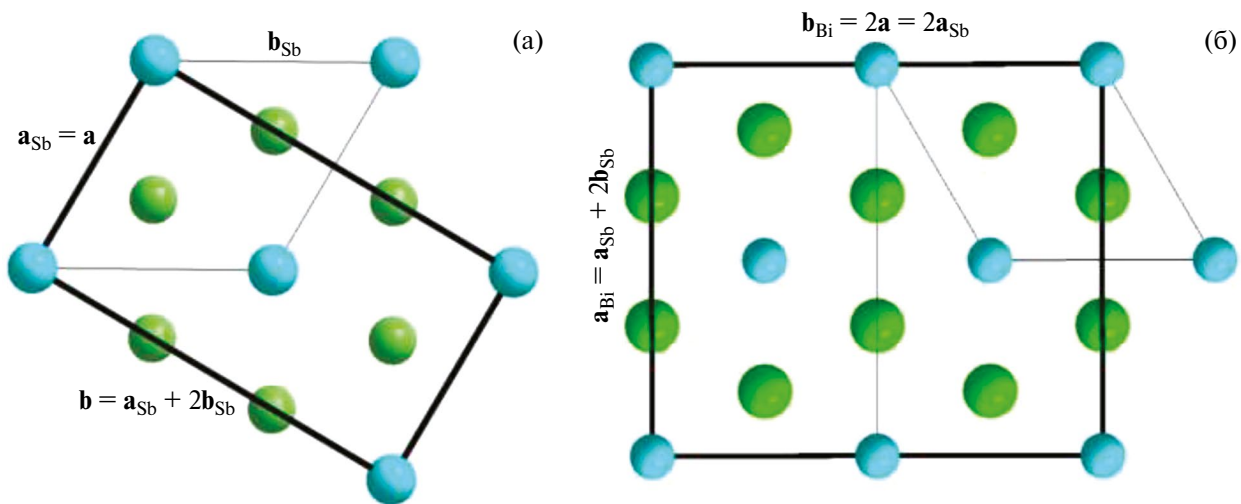


Рис. 5. Взаимосвязь между элементарными ячейками PdSb, Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) (а) и β-PdBi (б) в проекции, перпендикулярной направлению z. Голубые круги символизируют атомы Pd, зелёные – атомы пниктогена (Bi/Sb).

задания ИГМ СО РАН № 122041400044-2 (верификация минеральных особенностей), финансируемых Министерством науки и высшего образования РФ. Дифракционный эксперимент выполнен в центре рентгенодифракционных методов исследования Научного парка СПбГУ в рамках проекта АААА-А19-119091190094-6

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Евстигнеева Т. Л., Генкин А. Д., Коваленкер В. А.* Новый висмутид палладия – соболевскит и номенклатура минералов системы PdBi–PdTe–PdSb // Зап. ВМО. 1975. Т. 104. № 5. С. 568.
2. *Okamoto H.* The Bi–Pd (Bismuth–Palladium) System // Journal of Phase Equilibria. 1994. 15(2). P. 191–194.
3. *Bayliss P.* Revised unit-cell dimensions, space group, and chemical formula of some metallic minerals // The Canadian Mineralogist. 1990. Т. 28. № 4. P. 751–755.
4. *Cabri L. J., Traill R. J.* New palladium minerals from Noril'sk, Western Siberia // Canadian Mineralogist. 1966. 8. P. 541–550.
5. *Генкин А. Д., Евстигнеева Т. Л., Тронева Н. В., Вьяльсов Л. Н.* Полярит, Pd (Pb, Bi)–новый минерал из медно-никелевых сульфидных руд // Записки Всесоюзного минералогического общества. 1969. № 6. С. 708–715.
6. *Евстигнеева Т. Л., Генкин А. Д.* Некоторые вопросы номенклатуры минералов платиновых металлов // Проблемы генетической и прикладной минералогии: сборник статей. М.: Наука, 1990. С. 196–209.
7. *Mayer H. W., Bhatt Y. C., Schubert K.* Kristallstrukturen von Pd₂PbBi UND Pd₄PbBi₃ // Journal of the Less Common Metals. 1979. Т. 66. № 1. P. P1–P9.
8. *Толстых Н. Д., Кривенко А. П., Криволицкая Н. А., Гонгальский Б. И., Житова Л. М., Котельникова М. В.* Благороднометалльная минерализация сульфидных руд Чинейского плутона // Платина России. Т. 5. М.: Геоинформмарк: 2004. С. 225–249.
9. *Толстых Н. Д., Кривенко А. П., Пальчик Н. А., Изох А. Э.* Новые разновидности соболевскита PdBi, содержащие Sb и Te // ДАН. 1997. Т. 356. № 5. С. 669–672.
10. *Tolstykh N.* PGE mineralization in marginal sulfide ores of the Chineisky layered intrusion, Russia // Mineralogy and Petrology. 2008. V. 92. P. 283–306.
11. *Agilent CrysAlis P. R. O.* Agilent Technologies UK Ltd. Yarnton, Oxfordshire, England, 2012.
12. *Farrugia L. J.* WinGX Program System // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837.
13. *Sheldrick G. M.* A short history of SHELX // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. 2008. V. 64. № 1. P. 112–122.
14. *Sheldrick G. M.* Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallographica. 2015. С. 71. 3–8.
15. *Yamamoto A., Nakazawa H.* Modulated structure of the NC-type (N= 5.5) pyrrhotite, Fe_{1-x}S // Acta Crystallographica Section A. 1982. 38(1). P. 79–86.
16. *Cabri L. J., Laflamme J. H. G.* Sudburyite, a new palladium-antimony mineral from Sudbury, Ontario // The Canadian Mineralogist. 1974. V. 12. № 4. P. 275–279.
17. *Kim W. S., Chao G. Y.* Phase relations in the system Pd–Sb–Te // The Canadian Mineralogist. 1991. V. 29. № 3. P. 401–409.
18. *Журавлев Н. Н.* Структура сверхпроводников. X. Термическое, микроскопическое и рентгенографическое исследования системы висмут-палладий // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1957. Т. 32. Вып. 6. С. 1305–1312.
19. *Nickel E. H.* Solid solutions in mineral nomenclature // Eur. J. Mineral. 1992. V. 4. P. 385–387.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF A MINERAL WITH COMPOSITION Pd(Bi,Sb)

A. A. Mezhueva^{a,#}, O. V. Karimova^{b,##}, L. A. Ivanova^a, N. D. Tolstykh^b,
A. A. Zolotarev^c, Corresponding Member of the RAS N. N. Eremin^{a,d}

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

^b*Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch
of the Russian Academy of Science, Novosibirsk, Russian Federation*

^c*Institute of Earth Sciences, State University of Saint-Petersburg,
Saint-Petersburg, Russian Federation*

^d*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

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

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

A mineral with composition Pd(Bi_{0.54}Sb_{0.46}) – intermediate between sobolevskite, ideally PdBi, and sudburyite, PdSb, from the Chineisky Deposit (Transbaikal region, Russia) was studied by SEM and XRD methods. Its crystal structure solved and refined ($R = 3.02\%$) based on the single crystal X-ray diffraction data. The structure is orthorhombic, and the space group is $Cmcm$. The unit-cell parameters are $a = 4.1465(4)$, $b = 7.1782(6)$, $c = 5.6843(4)$ Å, $V = 169.19(2)$ Å³, $Z = 2$. The series of the structures β -PdBi – Pd(Bi_{0.6}Sb_{0.4}) – PdSb and sobolevskite – sudburyite are discussed.

Keywords: sobolevskite, sudburyite, polarite, crystal structure, isomorphism, single-crystal X-ray diffraction, crystal chemical analysis, scanning electron microscopy, Chineisky complex