

РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАТИНЫ НОРИЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В. И. Михеев |, А. И. Калинин, Э. П. Сальдау

Исследовалось несколько образцов шлиховой платины из дифференцированной интрузии габбро-диабазы, расположенной на территории Таймырского национального округа. Предварительно шлиховая платина была разделена на три фракции: электромагнитную (ЭМФ), магнитную (МФ) и сильномагнитную (СМФ).

Все образцы исследовались рентгенометрическим методом порошка. Источником излучения служила ионная рентгеновская трубка Хаддингса с железным антикатодом, на которую подавалось напряжение 30—35 кВ при силе тока 8 мА. Экспозиция в этих условиях составляла 3—4 час. Съемка производилась в дебаевских камерах с диаметром 68 мм. Относительные интенсивности линий оценивались визуально по десятибалльной шкале. Самой яркой линии приписывался балл 10, самой слабой — 1.

1. Образец электромагнитной фракции (ЭМФ). На снимке образца электромагнитной фракции получено 33 линии, из них 14 очень слабых, оцененных баллом 1. Сравнительно небольшое количество ярких линий, распределенных более или менее равномерно на всем рабочем участке, свидетельствует о высокой симметрии кристаллической фазы.

Так как заранее было известно, что ЭМФ представлена платиной, то была сделана попытка индиферировать дебаеграмму, исходя из кубической центрогранной ячейки с параметром $a = 3,915 \text{ к\AA}$, характерным для химически чистой платины.

Индиферирование увенчалось успехом — для наиболее интенсивных линий подобраны целочисленные индексы hkl (табл. 1).

Таблица 1

Расшифровка минерального состава электромагнитной фракции платины

Номер линии	Электромагнитная фракция		Станноплатинит Pt ₃ Sn		Ферроплатина FePt		Халькопирит	
	<i>i</i>	$\frac{d_a}{n}$	<i>hkl</i>	<i>a</i>	<i>hkl</i>	<i>a</i>	<i>i</i>	$\frac{d_a}{n}$
1	1	3,85	—	—	(100)	(3,85)	—	—
2	1	3,42	—	—	—	—	—	—
3	2	3,01	—	—	—	—	10	3,03

Номер линии	Электромагнитная фракция		Станноплатинит Pt_3Sn		Ферроплатина $FePt$		Халькопирит	
		$\frac{d_a}{n}$	hkl		hkl	a		$\frac{d_a}{n}$
4	4	(2,525)	111 β	3,965	—	—	—	—
5	1	2,432	—	—	—	—	—	—
6	9	2,288	111	3,963	—	—	—	—
7	2	2,226	—	—	111	3,856	—	—
8	2	(2,191)	200 β	3,972	—	—	—	—
9	1	2,119	—	—	—	—	—	—
10	9	1,989	200	3,978	—	—	—	—
11	4	1,933	—	—	200	3,866	—	—
12	2	1,859	—	—	—	—	10	1,855
13	1	1,787	—	—	—	—	—	—
14	1	1,726	—	—	(021)	(3,860)	—	—
15	1	1,588	—	—	(112)	(3,890)	10	1,586
16	3	(1,550)	220 β	3,974	—	—	—	—
17	1	(1,500)	—	—	220 β	3,847	—	—
18	9	1,408	220	3,982	—	—	—	—
19	6	1,362	—	—	220	3,852	—	—
20	6	(1,320)	311 β	3,970	—	—	6	1,320
21	2	1,282	—	—	311 β	3,854	6	1,294
22	1	(1,264)	222 β	3,970	—	—	—	—
23	1	1,218	—	—	(310)	(3,852)	8	1,205
24	10	1,199	311	3,977	—	—	—	—
25	8	1,162	—	—	311	3,854	—	—
26	8	1,146	222	3,970	—	—	—	—
27	2	1,112	—	—	222	3,852	—	—
28	1	(1,094)	400 β	3,968	—	—	—	—
29	1	1,086	—	—	—	—	—	—
30	1	1,075	—	—	(023)	(3,876)	8	1,074
31	2	(1,066)	—	—	400 β	3,840	—	—
32	2	1,052	—	—	—	—	—	—
33	1	1,030	—	—	(132)	—	—	—

Таким образом, 11 наиболее ярких линий дебаеграммы ЭМФ относятся к компоненту с кубической структурой и параметром ячейки, близким к ребру ячейки платины. Этот компонент составляет главную часть ЭМФ. Индексы, приведенные в графе hkl станноплатинита, являются все либо нечетными, либо четными, т. е. рассматриваемая кристаллическая фаза характеризуется центрогранной структурой. На основании результатов индиферирования был вычислен размер элементарной ячейки $a = 3,974 \pm 0,002$ kX .

Найденное значение параметра почти на 2% больше параметра ячейки для чистой платины и поэтому исследуемая кристаллическая фаза относится не к чистой платине, а к твердому раствору какого-то металла в платине. В качестве металла примеси не может быть палладий, железо, никель, кобальт, иридий, медь, мышьяк или сурьма, так как примесь этих металлов в виде твердого раствора замещения будет приводить к понижению размера ячейки платины. Действительно, атомные

радиусы указанных металлов имеют меньшие размеры, чем атомный радиус платины. Подходящими могут считаться металлы, атомный радиус которых больше, чем у платины (1,38): олово (1,40), серебро (1,44), золото (1,44) и ртуть (1,49). Последние три металла нехарактерны для комплекса основных пород.

Рассмотрим рентгенометрические данные, относящиеся к фазам системы платина — олово.

По исследованиям К. Шуберта и Н. Пейстерера [4] и О. Ниэля [3] в системе платина — олово были найдены следующие фазы:

Фаза	Сингония	Параметр, $\text{\AA}$
Твердый раствор олова в платине	Кубическая	$a = 3,990 \pm 4$ (8 атом. % Sn); $a = 3,915 \pm 5$
Pt_3Sn	Кубическая	$a = 3,895 \pm 8$; $a = 4,000$
PtSn	Кубическая	$a = 3,942$
Pt_2Sn_3	Гексагональная	$a = 4,329$; $c = 12,94$
PtSn_2	Кубическая	$a = 6,412$
PtSn_4	Ромбическая	$a = 6,384$; $b = 6,413$; $c = 11,359$

Только первые две фазы обладают простой центрогранной структурой и для обеих из них параметр ячейки получается очень близким к тому, который найден для главного компонента ЭМФ.

Итак, главный компонент ЭМФ представлен либо твердым раствором олова в платине, либо неупорядоченным раствором Pt_3Sn с характерной центрогранной кубической структурой. Некоторое понижение ребра ячейки главного компонента ЭМФ (3,974) по сравнению с твердым раствором олова в платине (3,990) и Pt_3Sn (3,985; 4,000) может быть объяснено небольшой примесью палладия и, возможно, железа.

Как видно из табл. 1, за вычетом линий станноплатинита, на дебаеграмме ЭМФ остаются линии средней интенсивности, которые должны быть отнесены к другому компоненту, содержащемуся в ЭМФ в меньшем количестве. Нетрудно подметить, что наиболее яркие из оставшихся, за вычетом станноплатинита, линии по своему расположению повторяют узор дифракционных линий станноплатинита. Другими словами, можно предположить, что второй компонент, присутствующий в ЭМФ, обладает также центрогранной кубической структурой, но с заметно меньшим параметром ячейки.

Действительно, все линии средней интенсивности прекрасно индицируются при предположении кубической структуры с параметром ячейки $a = 3,855 \text{ \AA}$. Судя по соотношению интенсивностей линий обоих компонентов, можно предположить, что на долю станноплатинита приходится около 75%, а на долю второго компонента — около 20%. По-видимому, второй компонент ЭМФ с ребром кубической ячейки $a = 3,855$ относится к твердому раствору железа в платине. В самом деле, в большинстве

анализов самородной платины отмечается железо в количестве до 20 вес. %. Магнитность платины также связывается с железом, которое входит в виде твердого раствора замещения в платину

Рентгенометрическое и физическое исследования системы Fe—Pt были сделаны А. Куссманном и Г. Риттенбергом [2]. На основании магнитного, электрического, дилатометрического и рентгенометрического методов исследования они пришли к выводу, что в системе платина—железо наблюдаются две фазы: от 20 до 100 атом. % Pt — γ -фаза с центрогранной кубической структурой и от 0 до 20 атом. % Pt — α -фаза с объемноцентрированной кубической структурой. В области температур от 0 до 900° и концентрации от 0 до 35 атом. % Pt возможно совместное существование обеих структур.

На фазовой диаграмме рис. 1 γ -фаза представляет собой неупорядоченный твердый раствор с центрогранной кубической структурой. В интервале температур

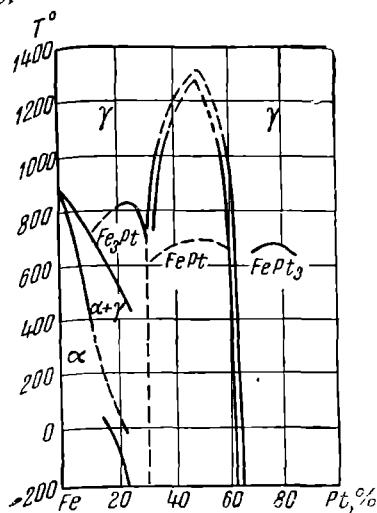


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Fe—Pt

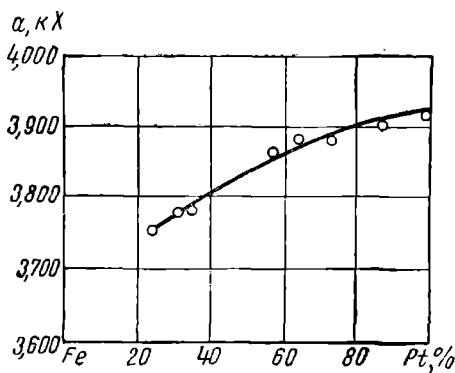


Рис. 2. Зависимость размеров ячейки сплавов Fe—Pt от их состава

800—700° упорядоченная γ -фаза становится упорядоченной (см. рис. 1, кривые Fe_3Pt , $FePt$ и $FePt_3$). Сплав в области 26—33 атом. % Pt, хотя и неупорядоченный при закалке, становится упорядоченным при отжиге. Упорядоченная фаза имеет тип структуры $AuCu_3$. Сплавы в области $FePt$ образуют упорядоченную фазу при низких температурах со структурой типа $AuCu$, имеющей тетрагональную сингонию $a=3,85(5) \text{ кХ}$ и отношение осей $\frac{c}{a}=0,973$. Сплавы в области 72—76,6 атом. % Pt образуют упорядоченную фазу $FePt_3$ со структурой типа $AuCu_3$.

Второй компонент ЭМФ по размеру ячейки соответствует γ -фазе в системе Fe—Pt приблизительно с 50 атом. % Pt, или 77,8 вес. % Pt (рис. 2). Действительно, параметр упорядоченной фазы $FePt$ $a=3,85(5)$ точно совпадает с ребром ячейки второго компонента ЭМФ. Таким образом, можно не сомневаться в том, что второй компонент ЭМФ является твердым раствором состава $FePt$ с гранецентрированной кубической решеткой.

Если второй компонент ЭМФ представляет собой упорядоченную фазу $FePt$, то должны наблюдаться слабые сверхструктурные линии со смешанными индексами: 100, 110, 021, 112, 221, 130, 023 и 132. Проверка показала, что на снимке ЭМФ действительно имеются некоторые из этих сверхструктурных линий. Для них в табл. 1 индексы указаны в круглых скобках, так же как и вычисленные по ним значения параметров.

Кроме станноплатинита и ферроплатины в составе ЭМФ присутствует небольшое количество халькопирита.

Пять очень слабых линий дебаграммы ЭМФ остались необъясненными.

2. Образец магнитной фракции (МФ). Образец представляет собой мелкие ($0,2 \times 0,3$ мм) прямоугольные пластинки бронзово-желтого цвета. Две дебаграммы, полученные с образца МФ, оказались сходными по расположению линий, но отличались соотношением интенсивностей. Следовательно, образец МФ состоит из двух компонентов и количественное соотношение их в каждом из препаратов различно.

В табл. 2 дана расшифровка вещественного состава МФ. Один из компонентов, присутствующих в образце МФ, тождествен ферроплатине образца ЭМФ. Действительно, часть ярких линий дебаграммы МФ хорошо индицируется при гранецентрированной кубической ячейке с параметром, найденным для ферроплатины образца ЭМФ. Величина элементарной ячейки ферроплатины в образце МФ получилась равной $3,857 \pm 0,002$ кХ, что точно совпадает с величиной параметра ферроплатины ЭМФ. Линии второго компонента МФ хорошо индицируются при предположении кубической центрогранной структуры с параметром ячейки, приблизительно равным $a = 3,60$ кХ.

Таблица 2

Расшифровка вещественного состава образца магнитной фракции

Магнитная фракция		Платинистое железо Fe ₃ Pt		Ферроплатина FePt	
	$\frac{d_a}{n}$	hkl	a	hkl	a
1	2	3	4	5	6
1	2,525	110	3,571	—	—
2	(2,453)	—	—	111β	3,850
5	(2,294)	111β	3,601	—	—
6	2,231	—	—	111	3,864
1	(2,194)	—	—	—	—
1	(2,123)	—	—	200β	3,848
10	2,084	111	3,610	—	—
2	2,029	—	—	—	—
5	(1,992)	200β	3,612	—	—
7	1,929	—	—	200	3,858
7	1,806	200	3,612	—	—
1	1,727	—	—	210	3,862
3	(1,406)	220β	3,603	—	—
6	1,365	—	—	220	3,861
1	1,326	—	—	—	—
8	1,277	220	3,612	311β	—
1p	1,226	—	—	222β	3,849
6	(1,199)	311β	3,605	—	—
7	1,162	—	—	311	3,854
1	(1,148)	222β	3,606	—	—
5	1,113	—	—	222	3,856
8	1,088	311	3,608	—	—
4	1,043	222	3,613	—	—

Среднее арифметическое значение параметра решетки, найденное из отражений 200, 220, 311 и 222 (α и β), оказалось равным $a = 3,609 \pm \frac{1}{2} 0,002$ кХ.

Судя по диаграмме рис. 2, второй компонент МФ можно отнести к твердому раствору платины в структуре γ-железа с отношением Fe Pt большим, чем 3:1. Правда, об относительных количествах платины и железа здесь судить трудно, так как весьма вероятно присутствие в этом

твердом растворе палладия, который по сравнению с платиной дает меньшую величину параметра структуры. Если содержание палладия составляет 10—20 вес. %, то, возможно, состав второго компонента МФ приближается к $\text{Fe}_3(\text{Pt}, \text{Pd})$. Назовем второй компонент МФ платинистым железом.

Уральская железистая платина. Выводы о поликомпонентности образцов электромагнитной и магнитной платины оказались неожиданными. Поэтому было интересно выяснить вещественный состав уральской платины. Была получена дебаграмма образца железистой платины, хранящейся в Горном музее Ленинградского горного института под № 11/28. Мелкие зерна этого образца легко притягиваются магнитной стрелкой. Так как посредством растирания не удавалось измельчить платину в достаточно мелкий порошок из-за ее ковкости, для препарата были использованы неизмельченные зерна размером около 0,1—0,2 мм. Зерна помещались в целофановый цилиндр диаметром около 0,8 мм, который укреплялся на оси камеры. Образец вращался в продолжение всей экспозиции. В результате была получена удовлетворительная дебаграмма с интенсивными, но слегка размытыми линиями.

Результаты расшифровки вещественного состава уральской железистой платины приведены в табл. 3.

Таблица 3

Расшифровка вещественного состава уральской железистой платины

Номер линии	Уральская платина		Ферроплатина		<i>hkl</i>
		$\frac{d_\alpha}{n}$	<i>i</i>	$\frac{d_\alpha}{n}$	
1	1	2,732	—	—	110
2	1	(2,427)	2	(2,453)	111β
3	8	2,198	6	2,231	111
4	5	1,930	7	1,929	200
5	2	1,864	—	—	002
6	1	1,712	—	—	201
7	1	1,598	—	—	211
8	2	(1,473)	—	—	202β
9	4	1,365	6	1,365	220
10	4	1,338	—	—	202
11	3	(1,282)	—	—	311β
12	1	1,224	—	—	310
13	10	1,163	—	—	311
14	2	1,133	—	—	113
15	1	1,122	—	—	—
16	5	1,098	5	1,113	222
17	1	1,079	—	—	320

Отчетливо видно, что линии 200, 220 и 311 на снимке уральской платины оказываются расщепленными на две, в то время как отражения 111 и 222 остаются нерасщепленными. Исходя из теории гомологии, можно утверждать, что явление расщепления линий вызвано тетрагонализацией кубической ячейки, обусловленной упорядочением атомов железа и платины в центрогранной структуре.

Из теории гомологии вытекает, в частности, что при тетрагонализации, когда куб превращается в тетрагональную призму, линия 200 (куб) расщепляется на две — 200 (тетрагональная призма) и 002 (пинакоид). Ясно, что 200 (тетрагональная призма) будет давать более яркую линию, чем 002 (пинакоид), поскольку фактор для тетрагональной призмы вдвое больше, чем для пинакоида [1].

Тетрагонализация структуры может быть обусловлена либо растяжением, либо сжатием куба. При растяжении пинакоид приобретает большее межплоскостное расстояние, чем тетрагональная призма; поэтому первая (т. е. расположенная ближе к центру снимка) линия будет более слабой, чем вторая. При сжатии, наоборот, первая из расщепленных линий (тетрагональная призма) будет более яркой. Как видно из табл. 3, первая (1,930) из расщепленных линий оказывается более яркой (200), а вторая (1,864) — более слабой (002). Таким образом, несомненно, что в уральской платине тетрагонализация вызвана сжатием кубической центрогранной решетки вдоль четвертой оси.

Принцип гомологии позволяет произвести индизирование дебаеграммы, исходя из тетрагональной структуры, поскольку параметры $a=3,860 \text{ кХ}$ и $c=3,728 \text{ кХ}$ определяются непосредственно из отражений 200 и 002. Результаты индизирования приведены в табл. 3, графе hkl .

Только две очень слабые линии (7 и 15) не индизируются, исходя из тетрагональной сингонии, и, по-видимому, относятся к примесям. Явление упорядоченности сказывается не только в расщеплении линий, но и в появлении сверхструктурных линий со смешанными индексами, как, например, 110, 201, 310 и 320.

Структура ферроплатины показана на рис. 3, а. Отношение осей тетрагональной структуры упорядоченной фазы ферроплатины с Урала равно $\frac{c}{a}=0,966$, что близко совпадает с величиной, найденной А. Куссманном и Г. Риттенбергом [2] для ферроплатины $\frac{c}{a}=0,973$. Как уже упоминалось, они исследовали систему железо — платина и это отношение осей получено для сплавов, содержащих 49,6; 50 и 57,5 атом. % Pt. Ребро ячейки a при этом составляет 3,85(7) кХ, что также близко параметру уральской железистой платины, где нами найдено $a=3,860 \text{ кХ}$.

Близость параметров ячейки уральской железистой платины и искусственных сплавов FePt свидетельствует о том, что уральская железистая платина содержит очень мало или вовсе не содержит примеси палладия [2].

Таким образом, железистая платина с Урала (образец из Горного музея 11/28) представляет собой упорядоченную фазу ферроплатины состава, близкого FePt (рис. 3, б).

3. Образец сильномагнитной фракции (СМФ). Образец сильномагнитной фракции был представлен мелкими (0,1 мм) зернами. Растиранию образец не поддавался из-за ковкости. Эта особенность не находилась в согласии с предварительным определением, согласно которому СМФ имеет сильную магнитность, черный цвет и, по-видимому, является магнетитом.

Рентгенограмма образца СМФ имеет несколько ярких линий, которые по положению и интенсивности совпадают с линиями $\alpha\text{-Fe}$.

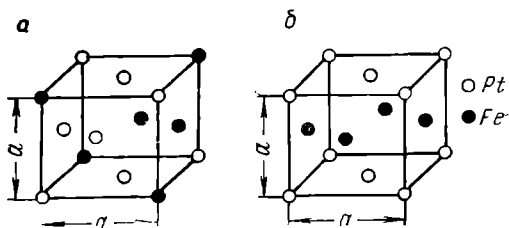


Рис. 3. Структура ферроплатины Fe—Pt:
а — неупорядоченная; б — упорядоченная

Расчет дебаеграммы образца СМФ приведен в табл. 4. Среднее значение параметра α -Fe образца СМФ получилось равным $a=2,864 \pm \pm 0,001 \text{ kX}$.

Таблица 4

Расшифровка вещественного состава образца сильномагнитной фракции

СМФ		α -Fe,			
	$\frac{d_a}{n}$		$\frac{d_a}{n}$	hkl	a
1	2,790	—	—	—	—
3	2,494	—	—	—	—
5	(2,237)	4	(2,233)	110 β	2,867
1	2,070	—	—	—	—
10	2,028	10	2,022	110	2,865
1	1,919	—	—	—	—
3	1,875	—	—	—	—
1	1,788	—	—	—	—
2	(1,578)	3	(1,578)	200 β	2,862
1	1,477	—	—	—	—
6	1,433	7	1,430	200	2,866
4	(1,291)	4	(1,289)	211 β	2,866
1	1,271	—	—	—	—
1	1,253	—	—	—	—
2	1,234	—	—	—	—
8	1,170	10	1,168	211	2,864
2	1,150	—	—	—	—
2	1,116	2	(1,177)	220 β	2,862
1	1,085	—	—	—	—
8	1,013	7	1,012	220	2,862

Увеличение размера ячейки железа СМФ по сравнению с параметром чистого α -Fe $a=2,861 \text{ kX}$ указывает на то, что железо СМФ представляет собой твердый раствор, в котором атомы железа частично замещены атомами другого металла с большим атомным радиусом. Возможно, металл примеси имеет атомный радиус меньше, чем у железа, но тогда в чистом виде он не должен иметь объемно-центрированную структуру. Для пояснения этого последнего соображения сошлемся на сплавы железо—никель. При концентрации никеля до 6—7 атом. % параметр никелистого железа $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ увеличивается по закону $a = 2,86124 + 0,00041 x$. О том, что образец СМФ представляет собой неупорядоченный твердый раствор неизвестного металла в α -Fe, свидетельствует также довольно заметная размытость линий и отсутствие сверхструктурных линий ($h+k+l=2n+1$).

Металлом примеси, возможно, является платина, в присутствии которой железо из расплава образует γ -структуру (центрогранную решетку). Однако, как показывает диаграмма (см. рис. 2), сплавы платинистого железа с содержанием меньше 30 атом. % Pt при температуре в интервале 900—400° распадаются с образованием α - и γ -структур. Поэтому мелкие шлихи могут оказаться состоящими из платинистого железа со структурой α -Fe.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михеев В. И. Гомология кристаллов. Изд. ЛГИ, 1960.
2. Kussmann A., Rittenberg G. G. Z. Metallkunde, 1950, № 41.
3. Nial O., Svensk. Kem. Tidskr., 1936, № 59.
4. Schubert K., Peisierer H. Z. f. Naturforschung, 1948, № 3a.