

## ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ СЕРЫ СЕЛЕНОМ И МОРФОТРОПНЫЙ ПЕРЕХОД В РЯДУ $\text{Ag}_3\text{Au}(\text{Se},\text{S})_2$

Ю.В. Сереткин<sup>1,2</sup>, Г.А. Пальянова<sup>1</sup>, Н.Е. Савва<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет,  
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

<sup>3</sup> Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт, ДВО РАН,  
685000, Магадан, ул. Портовая, 16, Россия

Выполнен синтез золото-серебряных сульфоселенидов ряда  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_x\text{S}_{2-x}$  ( $x = 0.25; 0.5; 0.75; 1; 1.5$ ) из расплавов, полученных нагреванием в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах стехиометрических смесей элементарных веществ. Монокристалльным рентгеноструктурным анализом установлено, что соединение состава  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_{0.5}\text{S}_{1.5}$  имеет структуру Au-Ag сульфида — ютенбогаардита  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$  с пространственной группой  $R\bar{3}c$ . Объем э.я. изученного соединения на 1.5 % больше сульфидного аналога. Согласно данным порошковой рентгенографии, образцы состава  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_{0.25}\text{S}_{1.75}$  и  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_{0.75}\text{S}_{1.25}$  также относятся к тригональной модификации. Фазы состава  $\text{Ag}_3\text{AuSeS}$  и  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_{1.5}\text{S}_{0.5}$  имеют структуру, аналогичную низкотемпературной модификации Au-Ag селенида — фишессерита  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_2$  с пространственной группой  $I4_132$ . Полученные данные свидетельствуют о существовании двух твердых растворов состава  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_2$  —  $\text{Ag}_3\text{AuSeS}$  с кубической структурой петцитового типа (пр. группа  $I4_132$ ) и  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_{0.75}\text{S}_{1.25}$  —  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$  с тригональной структурой другого типа (пр. группа  $R\bar{3}c$ ).

Установлены примеси серы 3.5—4.0 мас. % в фишессерите Родникового месторождения (Южная Камчатка). На месторождении Купол (Чукотка) фишессерит содержит до 2.5 мас. % S, ютенбогаардит — до 5.3 мас. % Se. В ютенбогаардите с месторождений Олъча и Светлое (Охотское) (Магаданская обл.) количество селена достигает 0.5 и 1.8 мас. %. Обобщены и проанализированы данные из литературы по составам селенидов и сульфидов серебра и золота разных месторождений. Анализ имеющихся данных по концентрациям серы и селена в природных фишессерите и ютенбогаардите подтверждает разрыв смешимости вблизи состава  $\text{Ag}_3\text{AuSeS}$ .

*Ютенбогаардит, фишессерит, твердые растворы  $\text{Ag}_3\text{Au}(\text{Se},\text{S})_2$ , морфотропный переход, структурные особенности.*

## SULFUR–SELENIUM ISOMORPHOUS SUBSTITUTION AND MORPHOTROPIC TRANSITION IN THE $\text{Ag}_3\text{Au}(\text{Se},\text{S})_2$ SERIES

Yu.V. Seryotkin, G.A. Pal'yanova, and N.E. Savva

Gold–silver sulfoselenides of the series  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_x\text{S}_{2-x}$  ( $x = 0.25; 0.5; 0.75; 1; 1.5$ ) were synthesized from melts on heating stoichiometric mixtures of elementary substances in evacuated quartz ampoules. According to X-ray single-crystal analysis, the compound  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_{0.5}\text{S}_{1.5}$  has the structure of gold–silver sulfide  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$  (uytenbogaardtite) with space group  $R\bar{3}c$ . The volume of this compound is 1.5% larger than that of the sulfide analog. According to powder X-ray diffractometry, compounds  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_{0.25}\text{S}_{1.75}$  and  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_{0.75}\text{S}_{1.25}$  also show trigonal symmetry. Compounds  $\text{Ag}_3\text{AuSeS}$  and  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_{1.5}\text{S}_{0.5}$  are structurally similar to the low-temperature modification of gold–silver selenide  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_2$  (fischesserite) with space group  $I4_132$ . These data suggest the existence of two solid solutions: petzite-type cubic  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_2$ – $\text{Ag}_3\text{AuSeS}$  (space group  $I4_132$ ) and trigonal  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_{0.75}\text{S}_{1.25}$  —  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$  (space group  $R\bar{3}c$ ).

It was found that fischesserite from the Rodnikovoe deposit (southern Kamchatka) contains 3.5–4 wt.% S. At the Kupol deposit (Chukchi Peninsula), fischesserite contains up to 2.5 wt.% S and uytenbogaardtite contains up to 5.3 wt.% Se. At the Ol'cha and Svetloe (Okhotskoe) deposits (Magadan Region), uytenbogaardtite contains up to 0.5 and 1.8 wt.% Se, respectively. Literature data on the compositions of silver–gold selenides and sulfides from different deposits were summarized and analyzed. Analysis of data available on the S and Se contents of natural fischesserite and uytenbogaardtite confirms the miscibility gap near composition  $\text{Ag}_3\text{AuSeS}$ .

*Uytenbogaardtite, fischesserite, solid-solution series  $\text{Ag}_3\text{Au}(\text{Se},\text{S})_2$ , morphotropic transition, structural features*

## ВВЕДЕНИЕ

Изоморфизм серы и селена характерен для многих сульфидов и селенидов металлов. На основании экспериментальных и природных данных подтверждено существование непрерывных твердых растворов ряда  $\text{PbS-PbSe}$  (галенит — клаусталит),  $\text{FeS}_2\text{-FeSe}_2$  (пирит — ферроселит),  $\text{HgS-HgSe}$  (метациннабарит-тиманнит) и других [Earley, 1950; Синдеева, 1959]. Имеющиеся разрозненные данные по составам ютенбогаардтита  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$  и фишессерита  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_2$  [Ботова и др., 1981; Greffie et al., 2002; Warmada et al., 2003; Савва и др., 2012] свидетельствуют о возможном изоморфизме серы и селена. И.Я. Некрасовым с соавторами [Некрасов и др., 1990] синтезированы соединения ряда  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2\text{—Ag}_3\text{AuSe}_2$  как крайних, так и промежуточных составов. Однако структура ютенбогаардтита и промежуточных составов ряда  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2\text{—Ag}_3\text{AuSe}_2$  не была определена. Фаза, синтезированная при кристаллизации Fe-содержащих сульфидных расплавов и температуре отжига  $150^\circ\text{C}$  [Пальянова и др., 2012], по дифракционным данным, соответствовала низкотемпературной тетрагональной модификации  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$  — ютенбогаардтиту (card № 04-004-6511 [PDF-4+, 2010]). Лиуджинит, открытый на трех месторождениях Китая [Chen Zhen-Jie et al., 1979], был описан как еще одна низкотемпературная полиморфная модификация ютенбогаардтита [Mingxiu, 1981]. Недавнее определение кристаллической структуры синтезированного золото-серебряного сульфида  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$  [Seryotkin et al., 2011] показало, что она отличается от структуры фишессерита и относится к новому структурному типу. Это противоречит утверждению о непрерывности серии твердых растворов  $\text{Ag}_3\text{Au}(\text{SeS})_2$ . Цель данного исследования — обобщить литературные и собственные данные по составам ютенбогаардтита и фишессерита, провести синтез сульфоселенидов ряда  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2\text{—Ag}_3\text{AuSe}_2$ , изучить изоморфное замещение S—Se и выявить структурные особенности синтезированных соединений.

## УСЛОВИЯ СИНТЕЗА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения золото-серебряных сульфоселенидов заданного состава  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_x\text{S}_{2-x}$  готовили стехиометрическую смесь исходных элементарных веществ с небольшим избытком халькогена в количестве  $\sim 0.04$  мас. % от общей массы навески [Пальянова, Кох, 2012]. В первой серии были синтезированы образцы состава  $x = 0.5, 1.0, 1.5$ ; во второй —  $x = 0.25, 0.75$ . Смесь помещали в кварцевую миниампулу, которую помещали на дно большой ампулы, далее вводили кварцевый стержень для минимизации испарения летучих, вакуумировали и запаивали внешнюю ампулу. В качестве исходных веществ были взяты золото и серебро (99.99 %), а также сера и селен (99.9 %), общая навеска смеси составляла 500 мг. Точность их взвешивания  $\pm 0.05$  мг (весы Mettler Instrument Ag CH-8606 Greifensee-Zurich). Ампулы нагревали в течение 3 сут со скоростью  $0.2\text{—}0.5^\circ/\text{мин}$  до  $1050^\circ\text{C}$ , выдерживали в течение 12 ч при данной температуре, а затем охлаждали до  $500^\circ\text{C}$  со скоростью  $0.2^\circ/\text{мин}$  и отжигали 7 сут. После окончания отжига печь отключали и ампулы охлаждались до комнатной температуры около 7 ч. Ютенбогаардтит  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$  и фишессерит  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_2$  были получены при тех же температурных параметрах синтеза, отжига и режима закалки [Пальянова и др., 2011; Пальянова, Кох, 2012].

Твердофазные продукты опытов (1/4 части спеков вмонтированы в шашку, микрокристаллы размещены на подложке) и образцы руд (аншлифы) с месторождений Купол (Чукотка), Родниковое (Южная Камчатка), Ольча и Светлое (Охотское) (Магаданская обл.) были изучены методами оптической и электронной микроскопии. Химический состав фаз определяли на электронном сканирующем микроскопе LEO-1430VP с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350+ Oxford Instruments Analytical. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда  $\sim 1$  нА, живое время набора спектров в режиме анализа — 15 с. В качестве эталонов использованы: на Au и Ag — сплав Au-Ag 750 %, на S —  $\text{CuFeS}_2$ , Se —  $\text{PbSe}$ . При исследовании природных образцов анализировались преимущественно относительно крупные зерна размером больше 10 мкм, чтобы избежать фоновых количеств элементов, присутствующих в окружающих фазах. При данных условиях анализа пределы обнаружения элементов составляли десятки доли процента. Точность анализа составляла 1.0—2.5 отн. % (для макрокомпонентов).

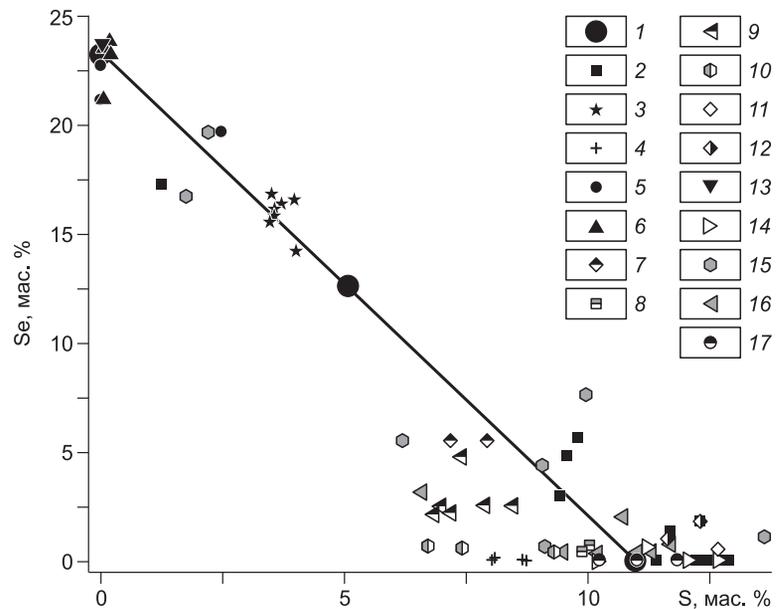
Рентгеновское исследование синтезированных фаз первой серии выполнено на рентгеновском монокристалльном дифрактометре Oxford Diffraction Xcalibur Gemini с CCD-детектором (излучение  $\text{MoK}\alpha$ , графитовый монохроматор, режим работы 50 кВ, 30 мА). Образцы второй серии изучены с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра Thermo Scientific ARL X'TRA с полупроводниковым Si, Li-детектором с Пельтье-охлаждением (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , режим работы 40 кВ, 40 мА).

## СОСТАВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ И ПРИРОДНЫХ ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНЫХ СУЛЬФОСЕЛЕНИДОВ

Результаты исследования синтезированных фаз на оптическом и электронном сканирующем микроскопах показали, что они однородны и идентичны заданным составам. Исключение составляет эксперимент с исходным составом  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_{0.5}\text{S}_{1.5}$ . В продуктах синтеза при изучении их на СЭМ установлены

**Рис. 1. Количество серы и селена (мас. %), установленное в фишессерите и ютенбогаардтите разных месторождений (собственные и литературные данные).**

1 — идеальные составы фишессерита, ютенбогаардтита и сульфоселенида  $Ag_3AuSe_2S$ ; месторождения: 2 — Купол, 3 — Родниковое, 4 — Улахан, 5 — Сергеевское, 6 — Озерновское, 7 — Кубака, 8 — Альфа, 9 — Якутское, 10 — Крутое, 11 — Ольча, 12 — Светлое, 13 — Дэ Ламар (США), 14 — Назарено (Перу), 15 — Броккен-Хилл (Австралия), 16 — Понгкор, 17 — Широтан (Индонезия).



микровключения (размер < 20 мкм)

состава  $Ag_5Au_3Se$ . На стенках ампулы из этого эксперимента присутствовали единичные микрополусферы самородного селена (~ 10 мкм) и два микрокристалла высокопробного Au-Ag сплава (пробность 950 ‰), которые, по-видимому, представляют собой продукты конденсации газовой фазы. Микрополусферы самородного селена присутствовали также на стенках остальных экспериментов.

Проведенное нами исследование химического состава Au-Ag селенидов и сульфидов с месторождения Купол (Чукотка) показало присутствие примесей серы в фишессерите до 1.2 мас. % и селена в ютенбогаардтите до 5.6 мас. % [Савва и др., 2012]. Более высокие концентрации серы 3.5—4.0 мас. % обнаружены авторами в фишессерите Родникового месторождения (Южная Камчатка). В ютенбогаардтите с месторождений Ольча и Светлое (Охотское) (Магаданская обл.) количество селена достигает 0.5 и 1.8 мас. %. Обобщены данные из литературы по составам фишессерита и ютенбогаардтита, в которых установлены примеси другого халькогенида. Концентрации S и Se в этих минералах некоторых российских и зарубежных месторождений иллюстрирует рис. 1. Микропримеси S около 0.02—0.2 мас. % присутствуют в фишессерите на месторождениях Дэ-Ламар (США) [Bindi, Cipriani, 2004] и Озерновское (Камчатка, Россия) [Спиридонов и др., 2009]. Фишессерит с содержанием серы до 2.5 мас. % установлен на месторождении Сергеевское [Ботова и др., 1981] и Броккен-Хилл (Австралия) [Cocker et al., 2013]. Месторождения Широтан, Понгкор (Индонезия) [Marcoux et al., 1993; Warmada et al., 2003], Назарено (Перу) [Greffie et al., 2002], Альфа [Некрасов, 1997], Крутое [Савва и др., 2010] и Улахан (Россия) [Савва, Пальянова, 2007] характеризуются присутствием Se в количествах 0.3—1.1 мас. % в ютенбогаардтите. Примеси селена до 5.3 мас. % установлены в ютенбогаардтите месторождений Кубака [Савва, 1995], Якутское [Самусиков и др., 2002] и Броккен-Хилл (Австралия) [Cocker et al., 2012]. Несмотря на разброс данных в концентрациях серы и селена, фишессерита и ютенбогаардтита, связанный, по-видимому, с микронными размерами зерен, неоднородным строением и повышенной пористостью этих минералов, видно (см. рис. 1), что отмечается разрыв смесимости вблизи состава  $Ag_3AuSeS$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОНОКРИСТАЛЬНОГО РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА И ПОРОШКОВОЙ РЕНТГЕНОГРАФИИ

Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа исследованы синтезированные образцы состава  $Ag_3AuSe_{0.5}S_{1.5}$ ,  $Ag_3AuSeS$  и  $Ag_3AuSe_{1.5}S_{0.5}$ . Полученные данные по структуре синтезированных сульфоселенидов приведены в таблице.

Образцы состава  $Ag_3AuSe_{1.5}S_{0.5}$  и  $Ag_3AuSeS$  изоструктурны фишессериту [Bindi, Cipriani, 2004]. Образец состава  $Ag_3AuSe_{0.5}S_{1.5}$  характеризуется тригональной структурой (пр. группа  $R\bar{3}c$ ) и сходен с ранее изученным крайним членом ряда  $Ag_3AuS_2$  [Seryotkin et al., 2011]. В образце  $Ag_3AuSeS$  наряду с основной кубической фазой обнаружена в незначительном количестве тригональная модификация  $Ag_3AuX_2$ . Закономерное срастание этих фаз определяется общей топологией анионной решетки в обоих структурных типах — псевдокубической объемно-центрированной с вариациями ребра куба 4.04—4.27 Å. Сравнение экспериментальных значений интенсивности рефлексов с расчетными дает оценочное значение концентрации тригональной фазы около 1—2 %.

Сравнительные данные халькогенидов  $Ag_3AuX_2$  ( $X = Te, Se, (Se,S), S$ )

Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$ ( $\alpha, ^\circ$ )	Сингония, пр. группа	$V_{\text{э.я}}, \text{Å}^3$	$\rho, \text{г/см}^3$	Ссылка
<b>Петцит <math>Ag_3AuTe_2</math></b>	10.385		Куб. $I4_132$	1120.0	9.20	[Хамид и др., 1978]
<b>Фишессерит <math>Ag_3AuSe_2</math></b>	9.965	—	»	989.5	9.11	[Bindi, Cipriani, 2004]
$Ag_3AuSe_{1.5}S_{0.5}$	9.924	—	»	977.41	8.90	Наши данные
$Ag_3AuSeS$	9.863	—	»	959.54	8.75	»
$Ag_3AuSe_{0.75}S_{1.25}$	9.856	(89.24)	Тригон.*	257.2	8.60	»
$Ag_3AuSe_{0.5}S_{1.5}$	9.806	(89.24)	Тригон. $R\bar{3}c$	942.74	8.57	»
$Ag_3AuSe_{0.25}S_{1.75}$	9.790	(89.33)	Тригон.*	938.2	8.44	»
$Ag_3AuS_2$	9.758	(89.26)	Тригон. $R\bar{3}c$	928.80	8.36	[Seryotkin et al., 2011]
<b>Юенбогаардит <math>Ag_3AuS_2</math></b>	9.76	9.78	Тетрагон.	931.6	8.34	[Barton et al., 1978]
<b>Юенбогаардит <math>Ag_3AuS_2</math></b>	9.68	9.81	»	919.2	8.45	»
$Ag_3AuS_2$	9.75	9.85	»	936.4	8.30	[Graf, 1968]
$Ag_3AuS_2$	9.72		Куб. $P4_132$	918.33	8.46	[Messien et al., 1966]
<b>Liujinyunite <math>Ag_3AuS_2</math></b>	10.01	11.11	Тетрагон.	1113.2	<b>6.98</b>	[Mingxiu, 1981]
$Ag_3AuSe_{1.6}S_{0.4}$	9.894	—	Куб.	968.5	9.05	[Некрасов и др., 1990]
$Ag_3AuSeS$	9.844	—	»	953.9	8.80	»
$Ag_3AuSe_{0.6}S_{1.4}$	9.804	—	»	942.3	8.64	»
$Ag_3AuSe_{0.25}S_{1.75}$	9.763	—	»	930.6	8.51	»
$Ag_3AuS_2$	9.737	—	»	923.2	8.41	»

Примечание. Жирным шрифтом выделены природные соединения.

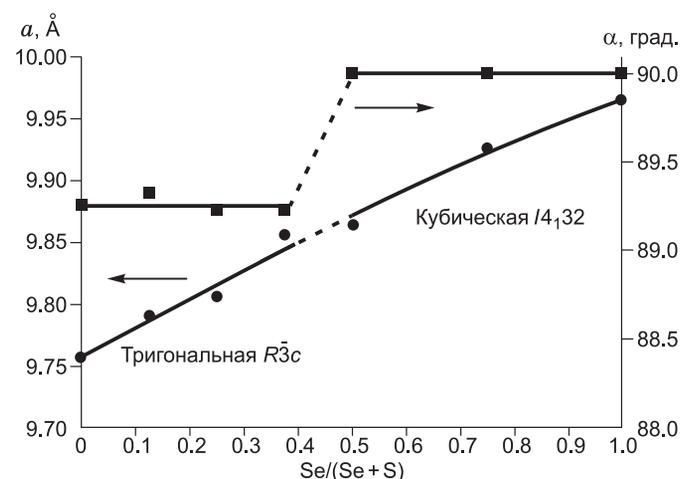
\* Данные порошковой рентгенографии.

По данным порошковой рентгеновской дифрактометрии, дифракционные профили образцов второй серии с соотношением  $Se/S < 1$  соответствуют тригональной модификации. Параметры элементарной ячейки, определенные в программе GSAS [Larson, Von Dreele, 2000], приведены в таблице. Таким образом, граница области существования кубической фазы расположена вблизи состава  $Ag_3AuSeS$ . При соотношении  $Se:S = 0.6:1$  существует лишь тригональная фаза. Граница области ее существования лежит в интервале  $0.6:1 < Se:S < 1:1$ .

Параметр  $a$  и объем э.я. в наших образцах уменьшаются линейно с уменьшением доли селена и соответствующим увеличением доли серы в сульфоселенидах (рис. 2). Морфотропный переход проявляется скачкообразным уменьшением угла  $\alpha$  от 90 до 89.2°.

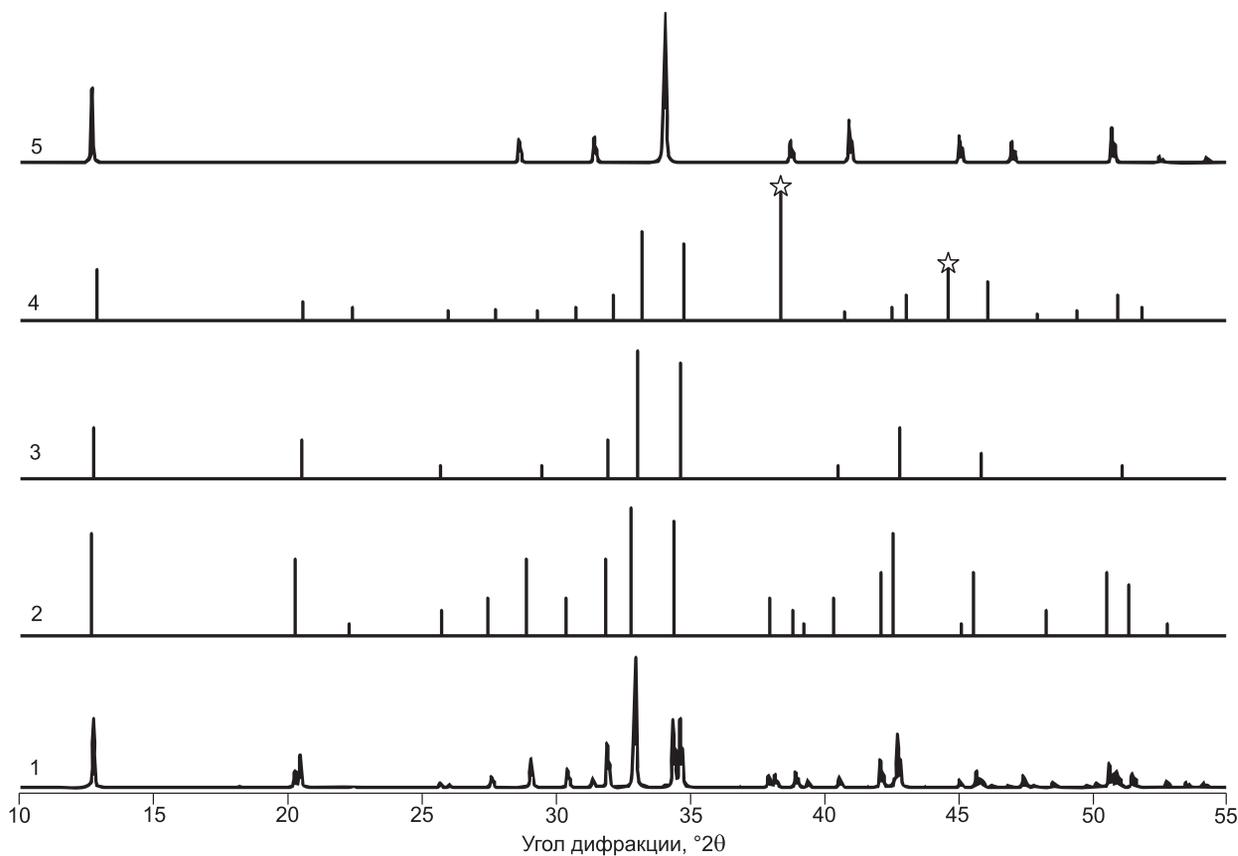
## ДИСКУССИЯ

Структуры соединений серии  $Ag_3AuX_2$  ( $X = S, Se, Te$ ) обладают определенным сходством. Их анионная подсистема представляет собой несколько искаженную объемно-центрированную кубическую упаковку. Различия между структурой фишессеритового типа и  $Ag_3AuS_2$  заключаются в разном распределении катионов  $Ag^+$  и  $Au^+$  при топологически одинаковой анионной подсистеме, что обуславливает и их разную симметрию [Seryotkin et al., 2011]. Сохранение ани-



**Рис. 2.** Изменение параметров элементарной ячейки синтезированных образцов сульфоселенидов ряда  $Ag_3AuSe_2$ — $Ag_3AuS_2$ .

Кружками обозначены значения  $a$ -параметра кубической (псевдокубической) элементарной ячейки, квадратами — значения угла  $\alpha$ . Штриховая линия соответствует предположительной области морфотропного перехода.

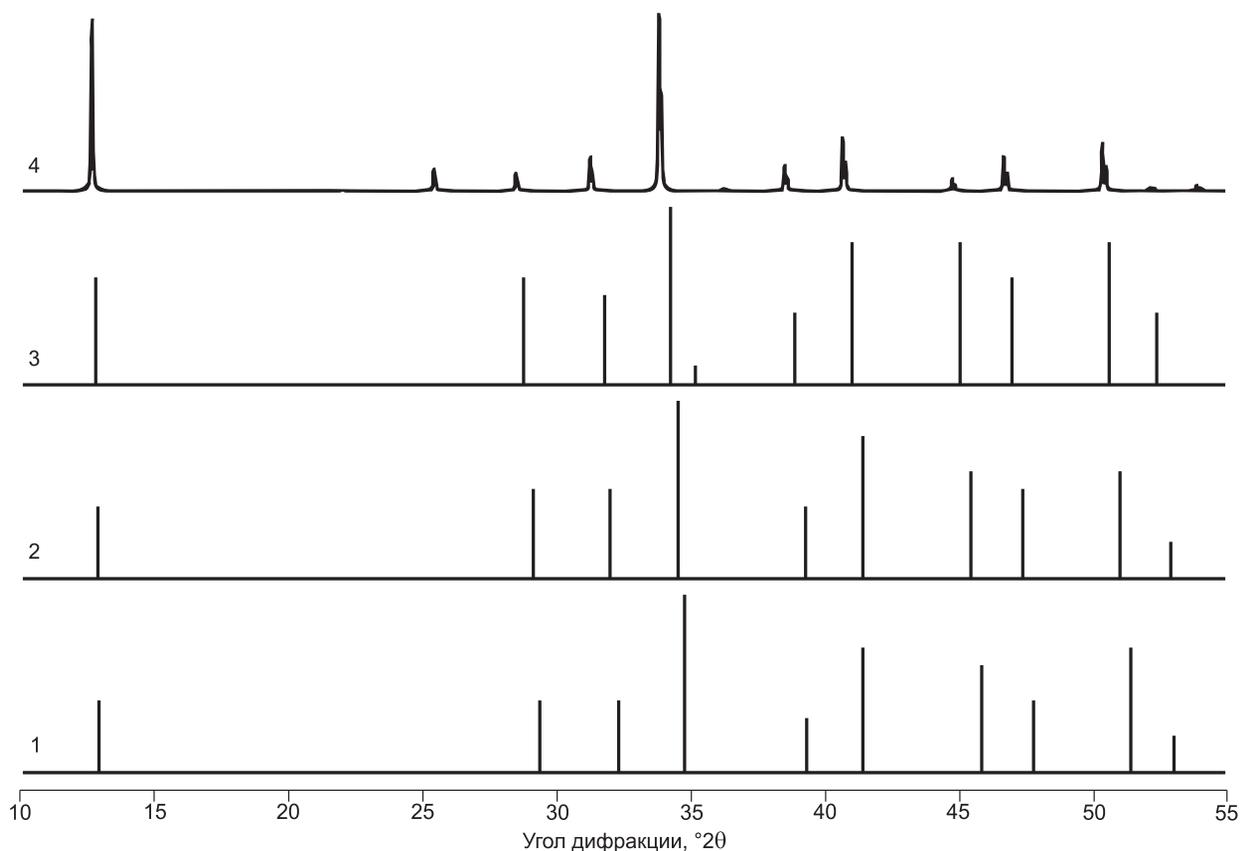


**Рис. 3.** Штрих-диаграммы (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ) ютенбогардтита № 3 [Barton et al., 1978] и № 4 [Grefie et al., 2002] и его синтетического аналога — № 2 [Graf, 1968] в сравнении с расчетными дифракционными профилями тригональной фазы  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$  — № 1 [Seryotkin et al., 2011] и петцитоподобной кубической фазы  $\text{Ag}_3\text{AuSeS}$  — № 5.

Звездочками на штрих-диаграмме № 4 отмечены пики металла.

онной подсистемы объясняет линейный ход зависимостей объема э.я. во всем интервале составов. Морфотропный переход связан с размерным сжатием анионной матрицы и, соответственно, укорочением расстояний Ag-Ag в тетраэдрах с общими ребрами до критических величин  $\leq 3.0 \text{ \AA}$  [Бакакин, Сереткин, 2012].

Структура петцита и фишессерита хорошо изучена [Хамид и др., 1978; Bindi, Cipriani, 2004], тогда как структурные данные по ютенбогардтиту довольно скудны и неоднозначны. Они сводятся к результатам порошковой дифрактометрии, на основании которых ютенбогардтиту приписана тетрагональная метрика э.я. [Barton et al., 1978]. Синтетические же образцы состава  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$  описаны и как тетрагональные [Graf, 1968], и как кубические [Messien et al., 1966; Llabres, Messien, 1968; Smit et al., 1970; Folmer et al., 1976; Некрасов и др., 1990]. В таблице приведены структурные характеристики халькогенидов  $\text{Ag}_3\text{AuX}_2$  ( $X = \text{Te}, \text{Se}, (\text{Se}, \text{S}), \text{S}$ ). Из общей картины выпадает минерал «liujinyinite» [Chen Zhen-Jie et al., 1979] и его синтетический аналог, описанный как другая тетрагональная полиморфная модификация ютенбогардтита [Mingxiu, 1981]. Очевидно, при декларируемых характеристиках он обладает аномально низкой плотностью. Результаты его изучения требуют переопределения. Прочие данные вполне сопоставимы, а различия связаны с выбором метрики э.я. На рис. 3 представлены штрих-диаграммы, построенные по рентгенодифракционным данным для ютенбогардтита и его синтетических аналогов в сравнении с модельными дифракционными профилями для структуры тригональной фазы  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$  [Seryotkin et al., 2011] и кубической фазы  $\text{Ag}_3\text{AuSeS}$ . Ясно видны отличия между экспериментальными данными и расчетом для кубической фазы. В то же время очевидно большое сходство как по положению, так и по интенсивности их рефлексов с профилем тригональной фазы. Можно с большой долей уверенности утверждать, что выбор Грефом [Graf, 1968] для синтетического  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$  и вслед за ним М.Д. Бартоном [Barton, 1980] для ютенбогардтита тетрагональной сингонии был ошибочным, хотя и



**Рис. 4.** Штрих-диаграммы (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ) синтетических образцов  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$  (№ 1),  $\text{Ag}_3\text{AuS}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$  (№ 2) и  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_2$  (№ 3) [Некрасов и др., 1990] в сравнении с расчетным профилем фишессерита (№ 4) [Bindi et al., 2004].

объяснимым. Их порошковые профили описываются в тригональной (ромбоэдрической) ячейке с параметрами  $a \approx 9.76 \text{ \AA}$ ,  $\alpha \approx 89.3^\circ$ . Таким образом, структура минерала ютенбогаардтита идентична таковой для синтетического образца  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$ , описанного нами ранее [Seryotkin et al., 2011].

Иная ситуация с образцами сульфоселенидов, синтезированными И.Я. Некрасовым с соавторами [Некрасов и др., 1990]. Их штрих-диаграммы, представленные на рис. 4, гораздо ближе к расчетному дифракционному профилю фишессерита. Различия сводятся к смещению рентгеновских рефлексов, обусловленному закономерным изменением метрики э.я. при изменении состава соединения, и несколько иным соотношениям интенсивности для отдельных рефлексов. Необходимо отметить, что попытка соотнести положение рефлексов с кубическими параметрами э.я. для данных, приведенных в работе [Некрасов и др., 1990], дала неудовлетворительные результаты. Можно было бы предположить, что причина этого — отклонение метрики ячейки от кубической. Однако, поскольку отмеченное несоответствие распространяется и на синтетический аналог фишессерита, который однозначно должен быть кубическим, причина, видимо, заключается в больших погрешностях определения. Тем не менее эти данные говорят о существовании непрерывного твердого раствора, изоструктурного фишессериту, во всем интервале составов от Se до S. Можно предположить, что причина таких больших различий заключается в условиях синтеза, которые отличались по температуре, длительности нагрева и отжига, а также режиму закалки. Скорее всего, именно последнее сказалось на результатах. Так, И.Я. Некрасов с коллегами после отжига синтезированных образцов при  $300^\circ\text{C}$  закалывали их в холодной проточной воде. В нашем случае образцы охлаждались в течение 7 ч до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Медленный режим их охлаждения, по-видимому, приводит к перераспределению катионов с образованием равновесной тригональной фазы. Закалка же образца способствует сохранению метастабильного состояния, характеризующегося иным распределением катионов по атомным позициям в кубической или псевдокубической структуре. С учетом существования фазового перехода в  $\text{Ag}_3\text{Au}(\text{Se},\text{S})_2$  в интервале  $160\text{--}270^\circ\text{C}$  в зависимости от состава [Smit et al., 1970] это предположение выглядит особенно убедительным.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты нашего изучения ряда  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_2$ — $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$ , свидетельствуют о существовании двух твердых растворов состава  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_2$  —  $\text{Ag}_3\text{AuSeS}$  с кубической структурой петцитового типа (пр. группа  $I4_132$ ) и  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_{0.75}\text{S}_{1.25}$  —  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$  с тригональной структурой другого типа (пр. группа  $R3c$ ). Анализ данных по концентрациям серы и селена в природных фишессерите и ютенбогаардтите подтверждает разрыв смесимости вблизи состава  $\text{Ag}_3\text{AuSSe}$ .

Авторы благодарят сотрудников ИГМ СО РАН К.А. Коха за постановку высокотемпературных экспериментов, Н.С. Карманова за микрорентгеноспектральное определение состава минералов и синтетических фаз, а также В.М. Округина (ИВиС ДВО РАН) за образцы Au-Ag руд с Родникового месторождения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-05-00504а).

## ЛИТЕРАТУРА

**Бакакин В.В., Сереткин Ю.В.** Особенности строения халькогенидов золота(I), меди(I) и серебра(I) с линейными группами  $X$ —(Au,Cu,Ag)— $X$ . Аспекты изоструктурности и морфотропии // Материалы минералогического семинара «Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества: проблемы структурирования, упорядочения и эволюции структуры». Геопринт, Сыктывкар, 2012, с. 82—83.

**Ботова М.М., Бергман Ю.С., Балясников А.А., Сандомирская С.М., Чувикина Н.Г.** Первая находка фишессерита в СССР // Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 6, с. 1465—1469.

**Некрасов И.Я.** Особенности золото-серебряного месторождения Альфа в хребте Улахан-Сис (бассейн реки Яны) // ДАН, 1997, т. 353, № 1, с. 97—99.

**Некрасов И.Я., Лунин С.Е., Егорова Л.Н.** Рентгенографическое изучение соединений системы Au—Ag—S—Se // Докл. АН СССР, 1990, т. 311, № 4, с. 943—946.

**Пальянова Г.А., Кох К.А.** Способ получения Ag-Au халькогенида. Патент 2458190 Рос. Федерация: МПК С30В11/00, С30В29/46/, заявитель и патентообладатель ИГМ СО РАН - № 2011114505/05, заявл. 13.04.2011, опубл. 10.08.2012, Бюл. № 22. 8 с.

**Пальянова Г.А., Кох К.А., Сереткин Ю.В.** Образование сульфидов золота и серебра в системе Au—Ag—S // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (4), с. 568—576.

**Пальянова Г.А., Кох К.А., Сереткин Ю.В.** Сульфидные и самородные формы золота и серебра в системе Fe—Au—Ag—S // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (4), с. 450—460.

**Савва Н.Е.** Принцип эволюционной систематики минералов серебра. Магадан, СВНЦ ДВО РАН, 1995, 49 с.

**Савва Н.Е., Пальянова Г.А.** Генезис сульфидов золота и серебра на месторождении Улахан (северо-восток России) // Геология и геофизика, 2007, т. 48 (10), с. 1028—1042.

**Савва Н.Е., Пальянова Г.А., Колова Е.Е.** Минералы золота и серебра в зоне вторичного сульфидного обогащения (рудопроявление Крутое, северо-восток России) // Вестник СВНЦ ДВО РАН, 2010, № 1, с. 33—45.

**Савва Н.Е., Пальянова Г.А., Бянкин М.А.** К проблеме генезиса сульфидов и селенидов золота и серебра на месторождении Купол (Чукотка, Россия) // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (5), с. 597—609.

**Самусиков В.П., Некрасов И.Я., Лескова Н.В.** Золото-серебряный сульфоселенид  $(\text{AgAu})_2(\text{S,Se})$  из месторождения «Якутское» // Зап. ВМО, 2002, № 6, с. 61—64.

**Синдеева Н.Д.** Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. М., Изд-во АН СССР, 1959, 257 с.

**Спиридонов Э.М., Филимонов С.В., Брызгалов И.А.** Твердый раствор фишессерит — науманнит  $(\text{Ag,Au})_2\text{Se}$  в рудах вулканогенного месторождения золота Озерновское, Камчатка // ДАН, 2009, т. 425, № 3, с. 391—394.

**Хамид Ш., Победимская Е.А., Спиридонов Э.М., Белов Н.В.** Уточненная структура петцита  $\text{AuAg}_3\text{Te}_2$  // Кристаллография, 1978, т. 23, № 3, с. 483—486.

**Barton M.D.** The Ag—Au—S system // Econ. Geol., 1980, v. 75, p. 303—316.

**Barton M.D., Kieft C., Burke E.A.J., Oen I.S.** Uytenbogaardtite, a new silver-gold sulfide // Canad. Miner., 1978, v. 16, p. 651—657.

**Bindi L., Cipriani C.** Structural and physical properties of fischesserite, a rare gold-silver selenide from the De Lamar mine, Owyhee County, Idaho, USA, Locality: De Lamar mine, Owyhee County, Idaho, USA // Canad. Miner., 2004, v. 42, p. 1733—1737.

**Chen Zhen-jie, Guo Yong-fen, Zen Ji-liang, Xu Wen-yuan, Wang Feng-ge.** On discovery and investigation of liujinyinite // *Kexue Tongbao*, 1979, v. 24, p. 843—848.

**Cocker H.A., Mauk J.L., Rabone S.D.C.** The origin of Ag-Au-S-Se minerals in adularia-sericite epithermal deposits: constraints from the Broken Hills deposit, Hauraki Goldfield, New Zealand // *Miner. Deposita*, 2013, v. 43, p. 387—410.

**Earley J.W.** Description and synthesis of the selenide minerals // *Amer. Miner.*, 1950, v. 35, p. 337—364.

**Folmer J.C.W., Hofman P., Wieggers G.A.** Order-disorder transitions in the system  $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$  ( $0 < x < 1$ ) // *J. Less-Common Metals*, 1976, v. 48, p. 251—268.

**Graf R.B.** The system  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$ — $\text{Ag}_2\text{S}$  // *Amer. Miner.*, 1968, v. 53, p. 496—500.

**Greffie C., Bailly L., Milesi J.-P.** Supergene alteration of primary ore assemblages from low-sulfidation Au-Ag epithermal deposits at Pongkor, Indonesia, and Nazareno, Peru // *Econ. Geol.*, 2002, v. 97, № 3, p. 561—571.

**Larson A.C., Von Dreele R.B.** General structure analysis system (GSAS). — Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86—748, 2000.

**Llabres G., Messien P.** Crystal structure of the alpha-phases of Ag chalcogenides and mixed Ag and Au chalcogenides // *Bull. Soc. R. Sci. Liege*, 1968, v. 37, p. 329—340 (in French).

**Marcoux E., Mulesi J.-P., Sohearto S., Rinawan R.** Noteworthy mineralogy of the Au-Ag-Sn-W (Bi) epithermal ore deposit of Cirotan, West Java, Indonesia // *Canad. Miner.*, 1993, v. 31, p. 727—744.

**Messien P., Baiwir M., Tavernier B.** Structure cristalline du sulfure mixte d'argent et d'or, *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*, 1966, v. 35, p. 727—733.

**Mingxiu W.** Some new data on the crystal structure of liujinyinite // *Sci. Geol. Sinica*, 1981, p. 232—234.

**PDF-4+** 2010 (Database), edited by Dr. Soorya Kabekkodu, International Centre for Diffraction Data (ICDD), Newtown Square, PA, USA.

**Seryotkin Yu.V., Bakakin V.V., Pal'yanova G.A., Kokh K.A.** Synthesis and crystal structure of the trigonal silver(I) dithioaurate(I),  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$  // *Crystal Growth & Design*, 2011, v. 11, p. 1062—1066.

**Smit T.J.M., Venema E., Wiersma J., Wieggers G.A.** Phase transitions in silver gold chalcogenides // *J. Solid State Chem.*, 1970, v. 2, iss. 2, p. 309—312.

**Warmada I.W., Lehmann B., Simandjuntak M.** Polymetallic sulfides and sulfosalts of the Pongkor epithermal gold-silver deposit, West Java, Indonesia // *Canad. Miner.*, 2003, v. 41, № 1, p. 185—200.

*Рекомендована к печати 14 августа 2012 г.  
Н.В. Соболевым*

*Поступила в редакцию  
17 мая 2012 г.*