

**СРАВНЕНИЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СИСТЕМ Ag–Au–X (X = S, Se, Te)
НА ОСНОВАНИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭДС В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 298 К–620 К
ПРИ ДАВЛЕНИИ 1 АТМ**

Е. А. Ечмаева, Е. Г. Осадчий

*Институт Экспериментальной Минералогии РАН, г. Черноголовка,
echmaeva@iem.ac.ru*

Соединения трехкомпонентных Ag–Au–X и бинарных Ag–X и Au–X (X = S, Se, Te) халькогенидных систем характерны для гидротермальных месторождений серебра и золота.

И, хотя сера, теллур и селен имеют химическое сходство и склонность к изоморфному замещению друг друга в минералах, их поведение в образовании руд различно. Для выяснения физико-химических параметров образования минералов и важности их роли в процессах эпitherмального рудообразования, а также условий миграции серебра и золота в гидротермальных процессах важно знать термодинамические свойства и фазовые отношения соединений – халькогенидов серебра и золота указанных систем, с помощью которых, в дальнейшем, появится возможность перейти к более сложным составам и твердым растворам.

Метод измерения электродвижущих сил (ЭДС) является единственным прямым способом определения энергии Гиббса фазовой реакции. В твердотельных гальванических ячейках, содержащих твердый серебропроводящий электролит Ag_4RbI_5 или AgI были изучены реакции образования тройных и бинарных халькогенидов из элементов и соединений и рассчитаны стандартные термодинамические функции образования минералов ютенбогаардит (Ag_3AuS_2), петровскаит ($AgAuS$), Au_2S [Osadchii, Rappo, 2004], науманнит (Ag_2Se), фишессерит (Ag_3AuSe_2), $AuSe$ [Osadchii, Echmaeva, 2007], штютцит (Ag_5Te_3), гессит (Ag_2Te), петцит (Ag_3AuTe_2), калаверит ($AuTe_2$). На основании полученных термодинамических данных построены фазовые диаграммы тройных систем (298 К–620 К, 1 атм.) и проведен сравнительный анализ полей термодинамической устойчивости минералов и фаз систем Ag–Au–X (X = S, Se, Te) в координатах $\mu(X_i)$ -T и $\mu(X_i)$ - $\mu(X_j)$.

По виду фазовых диаграмм, построенных на основании экспериментально полученных термодинамических данных, выявлены основные черты сходства и различия тройных халькогенидных систем Ag–Au–X (X = S, Se, Te). Вид диаграммы системы Ag–Au–Te наиболее сложный, поскольку, кроме твердого раствора электрума, включает в себя ряд креннеритовых твердых растворов и содержит на стороне Ag–Te помимо соединения состава Ag_2X (как в системах с S или Se) также соединение состава Ag_5Te_3 и высокотемпературную (выше 393 К) фазу $Ag_{1.9}Te$. Кроме того, фазовые отношения в теллуридной системе меняются при температуре около 393 К, согласно рисунку 3: ниже 393 К устойчива ассоциация гессит-петцит, а выше 393 К – ассоциация штютцит-петцит.

Топологически во всех сравниваемых системах минералы и фазы могут находиться в равновесии как с элементарным золотом, так и с электрумом любого заданного состава. Для сокращения вспомогательных данных в настоящей работе в реакциях использовалось только чистое золото. Во всех системах присутствует тройное соединение состава Ag_3AuX_2 , представленное минералами ютенбогаардит, фишессерит и петцит, что является главной объединяющей чертой трехкомпонентных систем.

Для определения полей термодинамической стабильности изученных бинарных и тройных халькогенидов серебра и золота в зависимости от температуры и фугитивности

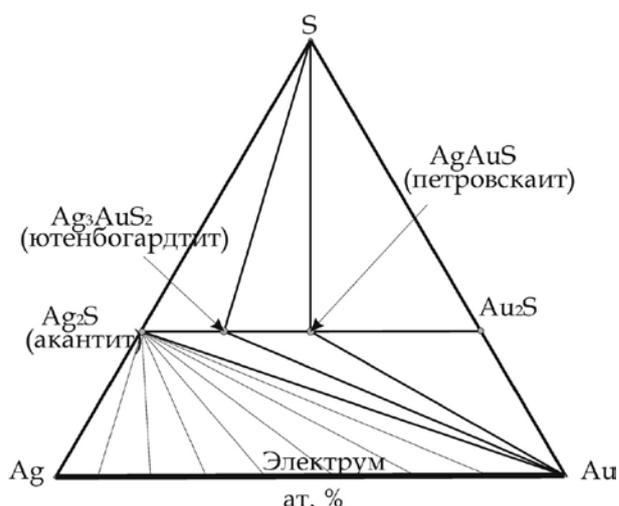


Рис. 1. Фазовые отношения в системе Ag–Au–S при 298–386 К (Osadchii, Rappo, 2004). Жирной линией обозначен твердый раствор электрума.

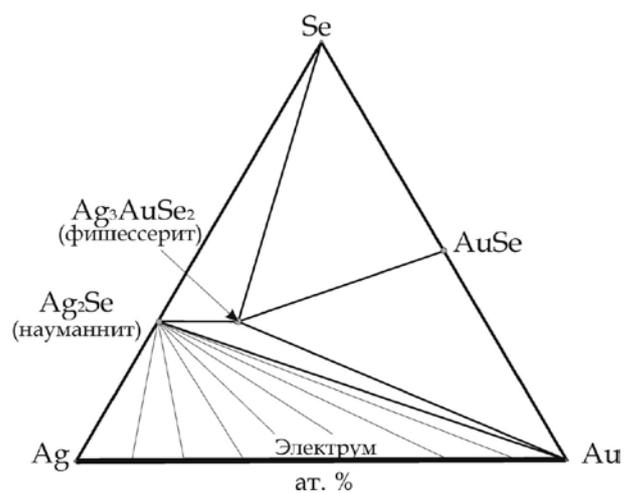


Рис. 2. Фазовые отношения в системе Ag–Au–Se при 298–403 К (Osadchii, Eshmaeva, 2007). Жирной линией обозначен твердый раствор электрума.

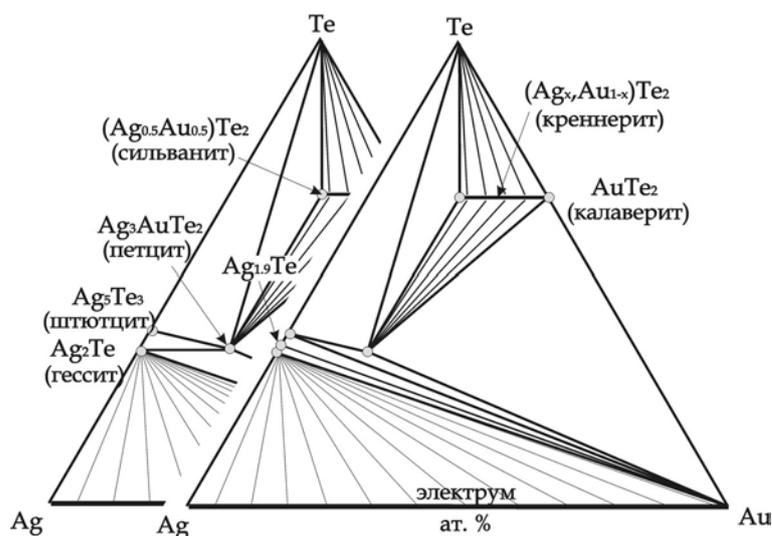


Рис. 3. Фазовые отношения в системе Ag–Au–Te при температурах ниже 393 К и выше 393К (со сменой фазовых отношений). Диаграмма построена с использованием данных Markham N. L. (1960), Honea R. M. (1964), Cabri L. J. (1965). Жирными линиями показаны твердые растворы электрума и креннерита.

газообразных халькогенов или фугитивностей халькогенов при фиксированной температуре строились диаграммы $f(X_2)-1/T$ и $f(S_2)-f(Se_2)-f(Te_2)$. Расчет фугитивностей газообразных халькогенов производился из экспериментально полученных ЭДС-методом термодинамических данных и вспомогательных данных по газообразным халькогенам (Barin, 1995). В результате анализа полученных зависимостей сделаны следующие выводы:

– термодинамическая устойчивость тройного соединения Ag_3AuX_2 увеличивается в ряду S–Te–Se при температурах ниже примерно 410 К и в ряду S–Se–Te при температурах выше примерно 410 К;

– бинарные халькогениды золота имеют различный стехиометрический состав Au_2S , $AuSe$ и $AuTe_2$, причем сульфид золота представляет собой метастабильное соединение, являющееся конечным членом псевдо-бинарного сечения Ag_2S-Au_2S , а в

природе встречается только теллурид золота (AuTe_2 , калаверит). Относительная термодинамическая устойчивость халькогенидов золота увеличивается в ряду $\text{Au}_2\text{S}-\text{AuSe}-\text{AuTe}_2$;

– термодинамическая устойчивость халькогенидов серебра увеличивается в ряду $\text{Ag}_5\text{Te}_3-\text{Ag}_{1.9}\text{Te}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Te}$, причем, практически во всем изученном температурном диапазоне образование Ag_2Te и Ag_2Se равновероятно. При температуре выше 733 К (согласно диаграмме Karakaya, Thompson, 1991) устойчива только твердофазная ассоциация $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{Te}$.

Литература

- Barin I.* (1995) Thermochemical Data of Pure Substances // VCH. Vol. 1
- Cabri L. J.* Phase relations in the $\text{Ag}-\text{Au}-\text{Te}$ system and their mineralogical significance // Economic Geology, 1965. Vol. 60(8). P. 1569–1606.
- Honea R. M.* Empressite and stuetzite redefined // American Mineralogist, 1964. Vol. 49. P. 325–338.
- Karakaya I., Thomson W. T.* The $\text{Ag}-\text{Te}$ System // Journal of Phase Equilibria, 1991. Vol. 12. 1.
- Markham N. L.* Synthetic and natural phases in the system $\text{Au}-\text{Ag}-\text{Te}$ // Economic Geology, 1960. Vol. 55. P. 1460–1477.
- Osadchii E. G., Chareev D. A.* Thermodynamic Studies of Pyrrhotite-Pyrite Equilibria in the $\text{Ag}-\text{Fe}-\text{S}$ System by Solid-State Galvanic Cell Technique at 518 to 723 K and Total Pressure of 1 atm // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. Vol. 70. P. 5617–5633.
- Osadchii E., Echmaeva E.* The System $\text{Ag}-\text{Au}-\text{Se}$: Phase Relations below 405 K and Determination of Standard Thermodynamic Properties of Selenides by Solid-State Galvanic Cell Technique // American Mineralogist, 2007. Vol. 92. P. 640–647.
- Osadchii E. G. and Rappo O. A.* Determination of standard thermodynamic properties of sulfides in the $\text{Ag}-\text{Au}-\text{S}$ system by means of a solid-state galvanic cell // American Mineralogist, 2004. V. 89. P. 1405–1410.