

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

Ю.В. Сереткин^{1,2}, Г.А. Пальянова¹, Н.Е. Савва³

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

² Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

³ 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 — ютенбогаардтита Ag_3AuS_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 Ag_3AuSeS и $\text{Ag}_3\text{AuSe}_{1.5}\text{S}_{0.5}$ имеют структуру, аналогичную низкотемпературной модификации Au-Ag селенида — фишессерита Ag_3AuSe_2 с пространственной группой $I4_132$. Полученные данные свидетельствуют о существовании двух твердых растворов состава Ag_3AuSe_2 — Ag_3AuSeS с кубической структурой петцитового типа (пр. группа $I4_132$) и $\text{Ag}_3\text{AuSe}_{0.75}\text{S}_{1.25}$ — Ag_3AuS_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, ютенбогаардтит — до 5.3 мас. % Se. В ютенбогаардтите 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 ютенбогаардтите подтверждает разрыв смешимости вблизи состава Ag_3AuSeS .

Ютенбогаардтит, 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 Ag_3AuS_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 Ag_3AuSeS and $\text{Ag}_3\text{AuSe}_{1.5}\text{S}_{0.5}$ are structurally similar to the low-temperature modification of gold–silver selenide Ag_3AuSe_2 (fischesserite) with space group $I4_132$. These data suggest the existence of two solid solutions: petzite-type cubic Ag_3AuSe_2 – Ag_3AuSeS (space group $I4_132$) and trigonal $\text{Ag}_3\text{AuSe}_{0.75}\text{S}_{1.25}$ — Ag_3AuS_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 Ag_3AuSeS .

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 PbS-PbSe (галенит — клаусталит), $\text{FeS}_2\text{-FeSe}_2$ (пирит — ферроселит), HgS-HgSe (метациннабарит-тиманнит) и других [Earley, 1950; Синдеева, 1959]. Имеющиеся разрозненные данные по составам ютенбогаардтита Ag_3AuS_2 и фишессерита Ag_3AuSe_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°C [Пальянова и др., 2012], по дифракционным данным, соответствовала низкотемпературной тетрагональной модификации Ag_3AuS_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 Ag_3AuS_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 ~ 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 ± 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°C , выдерживали в течение 12 ч при данной температуре, а затем охлаждали до 500°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 Ag_3AuS_2 и фишессерит Ag_3AuSe_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 ~ 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 — CuFeS_2 , Se — 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).

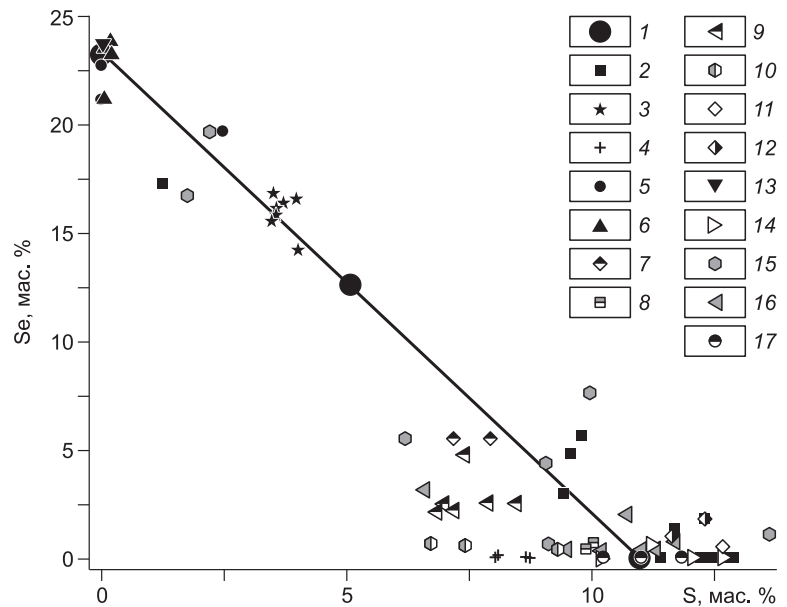
Рентгеновское исследование синтезированных фаз первой серии выполнено на рентгеновском монокристалльном дифрактометре Oxford Diffraction Xcalibur Gemini с CCD-детектором (излучение $\text{MoK}\alpha$, графитовый монохроматор, режим работы 50 кВ, 30 мА). Образцы второй серии изучены с использованием рентгеновского 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
Петцит Ag_3AuTe_2	10.385	—	Куб. $I4_132$	1120.0	9.20	[Хамид и др., 1978]
Фишессерит Ag_3AuSe_2	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]
Юенбогардит Ag_3AuS_2	9.76	9.78	Тетрагон.	931.6	8.34	[Barton et al., 1978]
Юенбогардит Ag_3AuS_2	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]
Liujinyunite Ag_3AuS_2	10.01	11.11	Тетрагон.	1113.2	6.98	[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 α 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-

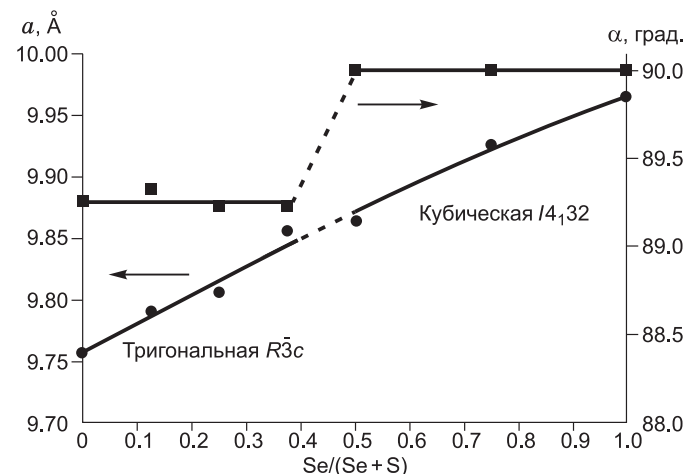


Рис. 2. Изменение параметров элементарной ячейки синтезированных образцов сульфоселенидов ряда Ag_3AuSe_2 — Ag_3AuS_2 .

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

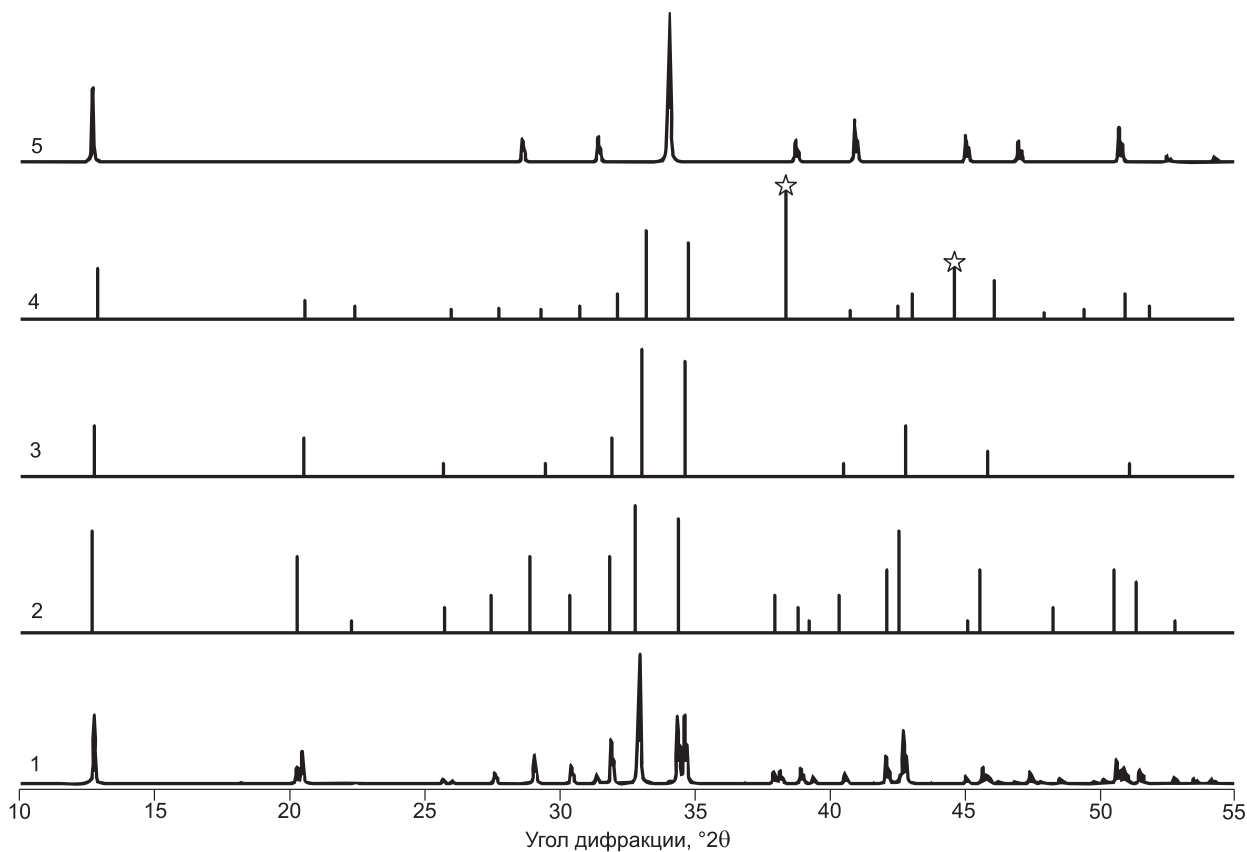


Рис. 3. Штрих-диаграммы (излучение $\text{CuK}\alpha$) ютенбогардтита № 3 [Barton et al., 1978] и № 4 [Grefe et al., 2002] и его синтетического аналога — № 2 [Graf, 1968] в сравнении с расчетными дифракционными профилями тригональной фазы Ag_3AuS_2 — № 1 [Seryotkin et al., 2011] и петцитоподобной кубической фазы Ag_3AuSeS — № 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 Ag_3AuS_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 Ag_3AuX_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 Ag_3AuS_2 [Seryotkin et al., 2011] и кубической фазы Ag_3AuSeS . 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 Ag_3AuS_2 и вслед за ним М.Д. Бартоном [Barton, 1980] для ютенбогардтита тетрагональной сингонии был ошибочным, хотя и

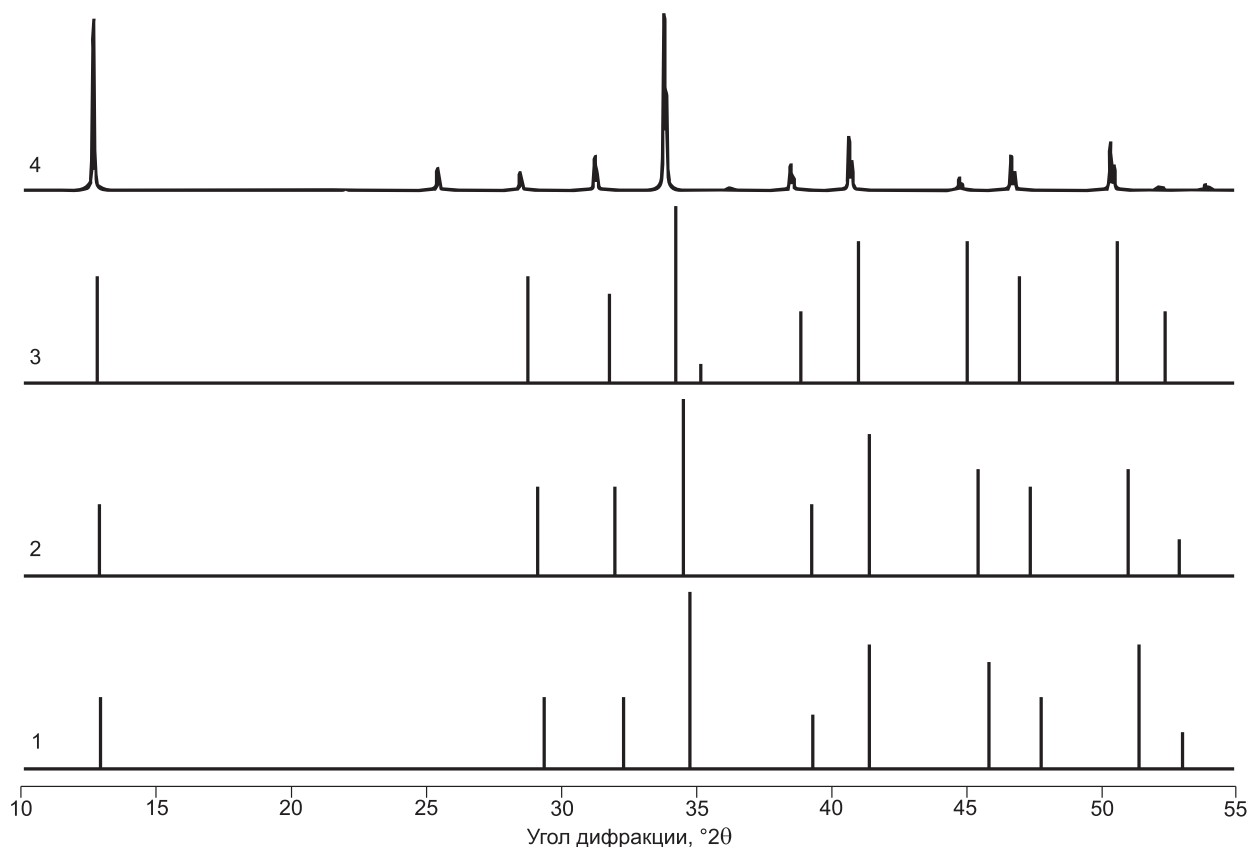


Рис. 4. Штрих-диаграммы (излучение $\text{CuK}\alpha$) синтетических образцов Ag_3AuS_2 (№ 1), $\text{Ag}_3\text{AuS}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$ (№ 2) и Ag_3AuSe_2 (№ 3) [Некрасов и др., 1990] в сравнении с расчетным профилем фишессерита (№ 4) [Bindi et al., 2004].

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 Ag_3AuS_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°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 Ag_3AuSe_2 — Ag_3AuS_2 , свидетельствуют о существовании двух твердых растворов состава Ag_3AuSe_2 — Ag_3AuSeS с кубической структурой петцитового типа (пр. группа $I4_132$) и $\text{Ag}_3\text{AuSe}_{0.75}\text{S}_{1.25}$ — Ag_3AuS_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 Ag_3AuSSe .

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 AuAg_3Te_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 Ag_3AuS_2 — Ag_2S // *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 Royal 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), Ag_3AuS_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.*