

УДК 550.41

ФУГИТИВНОСТЬ Se_2 (ГАЗ) В СИСТЕМАХ С БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ: КРИСТАНЛЕИТ $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$ —НАУМАННИТ Ag_2Se — β - PdSe_2 И ЛЮБЕРОИТ Pt_5Se_4 —СУДОВИКОВИТ PtSe_2

А. В. Криставчук¹, А. Вымазалова², Е. Г. Осадчий¹, И. В. Викентьев³,
Д. А. Чареев^{1,4,5,*}, академик РАН Н. С. Бортников³

Поступило 28.11.2018 г.

Реакции $6\text{Ag}_{(\text{cr})} + 3\text{PdSe}_{2(\text{cr})} = 2\text{Ag}_2\text{Se}_{(\text{cr})} + \text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_{4(\text{cr})}$ и $12\text{Ag}_{(\text{cr})} + 5\text{PtSe}_{2(\text{cr})} = 6\text{Ag}_2\text{Se}_{(\text{cr})} + \text{Pt}_5\text{Se}_{4(\text{cr})}$ были изучены ЭДС-методом в полностью твёрдофазной гальванической ячейке с серебро-проводящим твёрдым электролитом с общим газовым пространством (Ag при атмосферном давлении). В диапазонах $T = 425$ – 648 К и 501 – 713 К соответственно были получены зависимости ЭДС от температуры, которые были пересчитаны на фугитивность газообразного Se в зависимости от температуры для невариантных равновесий $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$ (кристанлеит)— β - PdSe_2 (фаза, при низких температурах переходящая в минерал вербикит)— Ag_2Se (науманнит) и Pt_5Se_4 (любероит)— PtSe_2 (судовиковит):

$$\lg f_{\text{Se}_{2(\text{gas})}}(\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{PdSe}_2) = 7,710 \pm 0,050 - 8,524 \mp 0,026 \cdot (1000/T),$$

$$\lg f_{\text{Se}_{2(\text{gas})}}(\text{Pt}_5\text{Se}_4/\text{PtSe}_2) = 7,135 \pm 0,027 - 12,274 \mp 0,016 \cdot (1000/T).$$

Ключевые слова: ЭДС-метод, селениды ЭПГ, фугитивность селена, кристанлеит.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524856720-725>

Термодинамические свойства соединений крайне важны для реконструкции условий минералообразования, но для селенидов благородных металлов данные ограничены [1, 2]. Геохимия Se представляет значительный интерес, поскольку он широко используется в областях Ni -tech и является довольно распространённым элементом, типичным для магматических и постмагматических сульфидных систем [3, 4]. Он обычен в медно-никелевых, медно-порфириновых эпитегральных, колчеданных, полиметаллических, урановых месторождениях. В большинстве из них Se встречается в рассеянном виде, но в их рудах также обнаружены селеновые минералы (из них 101 — бескислородные соединения).

Цель нашей работы — определение термодинамических свойств соединений Se , имеющих природные аналоги, по результатам электрохимических экспериментов. Подобно сульфидным равновесиям ассоциации селенидов — индикаторы условий ми-

нералообразования [5]. Расчёт фугитивности Se из термодинамических свойств отдельных фаз затруднён отсутствием данных для многих соединений и непостоянством их состава. Способ прямого измерения фугитивности летучих компонентов на линии минеральных равновесий наиболее приемлем. Экспериментальное изучение равновесий кристанлеит ($\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$)—вербикит (PdSe_2)—науманнит (Ag_2Se) и любероит (Pt_5Se_4)—судовиковит (PtSe_2) ликвидирует существующие пробелы.

В системе Ag — Se существует единственное бинарное соединение — селенид $\text{Au Ag}_2\text{Se}$ (науманнит), образующий две модификации: α — ниже 406 К, β — выше 406 К до температуры плавления 1170 К [4, 6]. В системе Ag — Pd — Se — трехкомпонентный минерал кристанлеит $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$ [7] и несколько двухкомпонентных: науманнит (Ag_2Se), вербикит (PdSe_2) и палладсеит ($\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$). Описаны несколько двойных и тройных соединений, которые могут соответствовать новым минеральным видам [8, 9]. Равновесная ассоциация $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4/\text{PdSe}_2/\text{Ag}_2\text{Se}$ существует до 430 °С [9]. Все три фазы считаются стехиометрическими, PdSe_2 не содержит Ag , а Ag_2Se — Pd . Выше 430 °С ассоциация $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4/\text{PdSe}_2/\text{Ag}_2\text{Se}$ переходит в ассоциацию $\text{PdSe}_2/\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}/\text{Ag}_2\text{Se}$, в которой соединение $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ содержит до 5 ат.% Ag . При температуре выше 150 °С вербикит с моноклинной структурой не существует, а стабильна орторомбическая β -модификация диселенида Pd [9]. Вер-

¹ Институт экспериментальной минералогии
Российской Академии наук, Черноголовка Московской обл.

² Чешская геологическая служба,
Прага, Чешская Республика

³ Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Российской Академии наук, Москва

⁴ Физико-технологический институт
Уральского федерального университета, Екатеринбург

⁵ Казанский (Приволжский) федеральный университет

*E-mail: charlic@mail.ru; chareev@iem.ac.ru

бикит устойчив в узком интервале температур, поэтому термодинамические параметры равновесий моноклинного и орторомбического PdSe₂ должны отличаться незначительно.

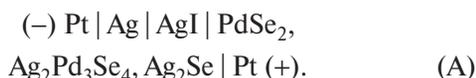
В системе Pt–Se существуют две фазы [8] и соответствующие им природные аналоги: любероит Pt₅Se₄ и судовиковит PtSe₂. Они устойчивы выше 1000 °С. Тройная система Ag–Pt–Se не изучена. Наши предварительные данные показали, что в ней от 200 до 600 °С не существует тройных фаз, а бинарные фазы не растворяют в себе третий компонент; показано существование невариантной ассоциации Ag₂Se/Pt₅Se₄/PtSe₂.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Термодинамические свойства кристанлеита, диселенида Pd и науманнита изучены с помощью виртуальной твердофазной реакции



Реакция (1) реализуется в полностью твердотельной гальванической ячейке



Между системой сравнения и системой образца находится твёрдый электролит с проводимостью по Ag⁺, например AgI, позволяющий провести исследования от 420 до 727 К.

Равновесная ЭДС гальванической ячейки с участием Ag₂Se может изменяться от 0, когда в системе образца (справа) присутствует металлическое Ag, и фугитивность Se (*f*Se₂) отвечает равновесию Ag/Ag₂Se до максимального значения, когда в системе образца присутствует жидкий или кристаллический Se.

ЭДС-ячейки связана со свободной энергией реакции по уравнению

$$\Delta_r G = -nFE, \quad (2)$$

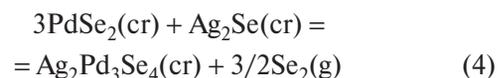
где Δ_rG — изменение свободной энергии в ходе реакции; *n* = 6 — количество электронов, участвующих в электрохимическом процессе; F = 96485,309 С × mol⁻¹ — константа Фарадея; *E* — ЭДС гальванической ячейки в вольтах.

Если неизвестны термодинамические свойства одной из участвовавших фаз, но известны Δ_rG реакции (1), точные составы всех участвующих фаз и термодинамические свойства оставшихся фаз, то возможно получить энергию образования (Δ_fG_T)данной фазы.

Если составы фаз строго стехиометричны, то ЭДС-ячейки, энергия реакции и энергии образования участвующих фаз в ячейке (A) связаны уравнением

$$\begin{aligned} \Delta_r G = -6FE = 2\Delta_f G_T(\text{Ag}_2\text{Se}, \text{cr}) + \\ + \Delta_f G_T(\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4, \text{cr}) - 3\Delta_f G_T(\text{PdSe}_2, \text{cr}) \end{aligned} \quad (3)$$

Температурная зависимость фугитивности газообразного Se в равновесии с ассоциацией Ag₂Pd₃Se₄/PdSe₂/Ag₂Se определяется реакцией



и может быть рассчитана по уравнению

$$\begin{aligned} 3/2\Delta_f G_T(\text{Se}_2, \text{gas}) + 3/2RT \ln f_{\text{Se}_2(\text{gas})} + \\ + \Delta_f G_T(\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4, \text{cr}) = 3\Delta_f G_T(\text{PdSe}_2, \text{cr}) + \\ + \Delta_f G_T(\text{Ag}_2\text{Se}, \text{cr}), \end{aligned} \quad (5)$$

где R — газовая постоянная, *T* — температура в Кельвинах.

Сложение уравнений (3) и (5) приводит к уравнению (6), связывающему ЭДС-ячейки (A) и фугитивность Se в равновесии Ag₂Pd₃Se₄/PdSe₂/Ag₂Se:

$$\begin{aligned} RT \ln f_{\text{Se}_2(\text{gas})} = 2\Delta_f G_T(\text{Ag}_2\text{Se}, \text{cr}) + \\ + 4FE - \Delta_f G_T(\text{Se}_2, \text{gas}) \end{aligned} \quad (6)$$

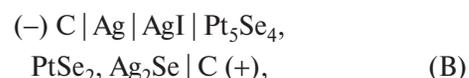
или к уравнению

$$RT \ln f_{\text{Se}_2(\text{gas})} = 2\Delta_f G_T(\text{Ag}_2\text{Se}^*, \text{cr}) + 4FE, \quad (7)$$

где Δ_fG_T(Ag₂Se*, cr) — энергия образования Ag₂Se_(cr) из Se_{2(gas)} и металлического Ag.

Уравнения (6) и (7) не зависят от термодинамических свойств и состава кристанлеита и вербикита. Другими словами, фугитивность Se в равновесии с Ag₂Pd₃Se₄/PdSe₂/Ag₂Se может быть получена напрямую из ЭДС измерений ячейки (A) с использованием термодинамических данных только Ag₂Se.

Равновесная ассоциация любероит (Pt₅Se₄)—судовиковит (PtSe₂)—науманнит (Ag₂Se) может быть изучена в гальванической ячейке с серебро-проводящим твёрдым электролитом

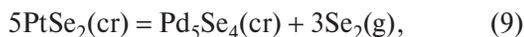


в которой реализуется электрохимическая реакция



Отсутствие надёжных термодинамических данных для Pt₅Se₄ и PtSe₂ также не позволяет получить термодинамические свойства отдельных фаз.

Температурная зависимость фугитивности газообразного Se в равновесии с $\text{Pt}_5\text{Se}_4/\text{PtSe}_2/\text{Ag}_2\text{Se}$ определяется реакцией



т.е. не зависит от присутствия науманнита. Фугитивность Se в равновесии $\text{Pt}_5\text{Se}_4/\text{PtSe}_2$ рассчитывается по уравнению (7), что не требует знания состава и термодинамических свойств любероита и судовиковита.

Ранее нами аналогичным образом была определена фугитивность S в равновесиях $\text{Fe}_{1-x}\text{S}/\text{FeS}_2$ (гексагональный пирротин—пирит) и $\text{Fe}_7\text{S}_8/\text{FeS}_2$ (моноклинный пирротин—пирит) [10], $\text{FeSe}/\text{FeSe}_2$ (ачавалит (минерал не подтверждён)—ферроселит) [11]. Из полученных нами данных ЭДС может быть рассчитана $f\text{Se}_2$ в равновесии с разными ассоциациями в системе Ag—Se и Ag—Au—Se [12, 13].

Таким образом, для расчёта $f\text{Se}_{2(\text{gas})}$ для равновесий, в состав которых входит селенид Ag, необходимо знание термодинамических свойств Ag_2Se . Энергия образования β -науманнита из серебра и газообразного Se была рассчитана нами из комбинации данных, полученных в [12, 14]. Методом ЭДС была исследована реакция образования α - Ag_2Se из металлического Ag и твёрдого Se [12]. Реакция образования β - Ag_2Se исследовалась выше температуры α - β перехода при 406–460 К. Реакция образования β - Ag_2Se из металлического Ag и жидкого Se изучена при 639–824 К [14]. Оба экспериментальных массива были объединены, и из них была вычтена энергия образования газообразного Se из Se, находящегося в стандартном состоянии (твёрдого при $T < 490$ К и жидкого при $T > 490$ К). Данные по $\Delta_f G_T$ для Se_2 были взяты из [15]. В результате был получен массив данных $\Delta_f G_T(\beta\text{-Ag}_2\text{Se}^*, \text{cr})$ — энергия образования β - Ag_2Se из металлического Ag и газообразного Se_2 в интервале 406–824 К. Массив был аппроксимирован методом нелинейного взвешенного МНК уравнением $a + bT + cT \ln(T)$ из предположения, что $\Delta_f C_p$ постоянна и не равна 0:

$$\begin{aligned} \Delta_f G_T(\beta\text{-Ag}_2\text{Se}^*, \text{cr}) = & -109720 \pm 1310 + \\ & + (143,7 \mp 17,1) \cdot T - \\ & - (15,364 \pm 2,322) \cdot T \cdot \ln T. \end{aligned} \quad (10)$$

Подставляя уравнение (10) в уравнение (7), получаем уравнение (11) для определения фугитивности $\text{Se}_{2(\text{gas})}$ в любых ЭДС-измерениях в гальванических ячейках с Ag-проводящим электролитом и включающих β - Ag_2Se в изучаемом фазовом равновесии:

$$\lg f_{\text{Se}_2} = \frac{20,159 \cdot E - 1,605 \cdot T \cdot \ln T - 11462,2}{T} + 15,012, \quad (11)$$

где E — ЭДС в милливольтгах, T — температура в Кельвинах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов выполнялся из элементов в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре в соответствии с тройной фазовой диаграммой Ag—Pd—Se [9] и бинарной диаграммой Pt—Se [8].

Состав полученных смесей подтверждался методом рентгеновской порошковой дифрактометрии на приборе Bruker D8 ADVANCE ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, графитовый монохроматор), причём использовали базу данных рентгенограмм PCPDFWIN. Химический состав полученных порошков определяли на сканирующем электронном микроскопе TESCAN Vega II XMU с энергодисперсионной системой микроанализа INCA Energy 450/XT (20 kV).

Система сравнения ($\text{Ag} — 99,9\%$) и твёрдый электролит, как и система образца, представляли собой таблетки диаметром 6 мм. Их основания полировали до зеркального блеска для улучшения электрического контакта. В качестве твёрдого электролита в обеих ячейках использовали особо чистый AgI. Описание установки для проведения ЭДС-измерений с твёрдыми электролитами присутствует в работах [10, 12, 13].

Температурная зависимость ЭДС-ячейки (A) была изучена в интервале 425–648 К. Полученный массив данных (рис. 1) не имеет очевидных изломов, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов первого рода в изучаемом температурном интервале у фаз, участвующих в реакции. Массив отличался от линейного, поэтому был аппроксимирован уравнением $E(T) = a + b \cdot T + c \cdot T \cdot \ln(T)$:

$$\begin{aligned} E(\text{A}), \text{ мВ} = & 189,5 \pm 15,817 - \\ & - (0,9655 \mp 0,2154) \cdot T + \\ & + (0,1625 \pm 0,0296) \cdot T \cdot \ln T, \end{aligned} \quad (12)$$

где ($425 < T, \text{ К} < 648$), $k = 30$ — количество экспериментальных точек.

Термодинамические свойства кристанлеита $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$ не могут быть рассчитаны из-за отсутствия на данный момент надёжных данных для PdSe_2 .

Используя экспериментальные данные, было рассчитано значение $\lg f_{\text{Se}_{2(\text{gas})}}$ в равновесии с кристанлеит ($\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$)— β -вербикит (PdSe_2)—науманнит (Ag_2Se) по уравнению (11), рис. 1. Полученные

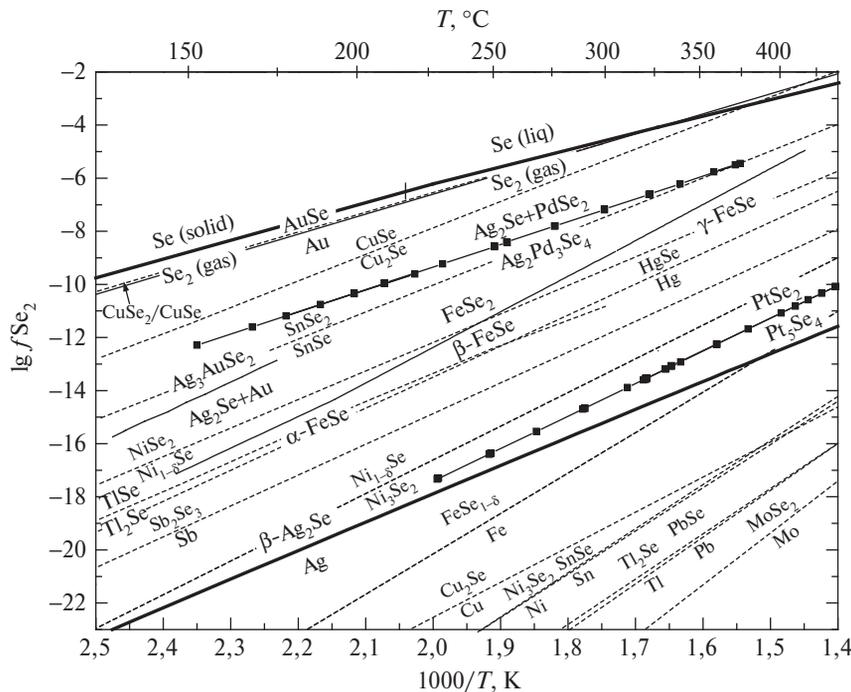


Рис. 1. Зависимость фугитивности газообразного Se от температуры для равновесия кристаллеит (Ag₂Pd₃Se₄)—β-вербикит (PdSe₂)—науманнит (Ag₂Se) и для равновесия любероит (Pt₅Se₄)—судовиковит (PtSe₂). На графике показаны зависимости фугитивности Se для равновесия Ag₂Se (науманнит)/Ag (данная работа на основании [12, 14]), рассчитанные из (11) при E = 0, для α, β, γ-FeSe (ачавалит)/FeSe₂ (ферроселит) [11], для AuSe/Au и β-Ag₃AuSe₂(фишессерит)/β-Ag₂Se/Au, рассчитанные по данным из [12, 13]. Также показана линия конденсации Se по данным [15]. Пунктирными линиями и курсивом обозначены равновесия, рассчитанные в [5].

точки лучше всего аппроксимируются линейным уравнением:

$$\lg f_{\text{Se}_{2(\text{gas})}} (\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{PdSe}_2) = 7,710 \pm 0,050 - 8,524 \mp 0,026 \cdot (1000/T), \quad (13)$$

где 425 < T, K < 648.

Температурная зависимость ЭДС-ячейки (B) была изучена в температурном интервале 501–713 K. Результаты измерения зависимости E(T) аппроксимированы логарифмическим уравнением

$$E(B)/mV = -13,947 \pm 11,142 - (0,721 \mp 0,138) \cdot T + (0,1244 \pm 0,0187) \cdot T \cdot \ln T, \quad (14)$$

где 501 < T, K < 713.

Термодинамические свойства одной из фаз с помощью термодинамических свойств другой фазы и энергии Гиббса вычислить на данный момент невозможно, так как отсутствуют данные для Pt₅Se₄ и PtSe₂. Из данных также была рассчитана fSe_{2(gas)} в равновесии любероит (Pt₅Se₄)—судовиковит (PtSe₂), рис. 1. Зависимость ЭДС от температуры нелинейна (14), но величина lg fSe_{2(gas)} хорошо аппроксимируется линейным уравнением

$$\lg f_{\text{Se}_{2(\text{gas})}} (\text{Pt}_5\text{Se}_4/\text{PtSe}_2) =$$

$$= 7,135 \pm 0,027 - 12,274 \mp 0,016 \cdot (1000/T), \quad 501 < T, K < 713. \quad (15)$$

Кроме двух изученных ассоциаций, на рис. 1 нанесена fSe_{2(gas)} на линии конденсации по данным [15], f(Se₂) на линии равновесия Ag₂Se (науманнит)/Ag, рассчитанная из (11) при E = 0. Также приведена fSe_{2(gas)} на линии равновесия ачавалит—ферроселит (FeSe/FeSe₂) [11], где видны два характерных излома, которые должны быть вызваны α-β- и β-γ-фазовыми переходами первого рода в гексагональном Fe_{1-δ}Se (ачавалите). На рис. 1 приведены фугитивности ассоциаций β-Ag₃AuSe₂ (фишессерит)/β-Ag₂Se/Au и AuSe/Au, рассчитанные по данным из [12, 13]. Фугитивность Se для первой ассоциации была рассчитана из данных ЭДС-измерений с помощью (11). Второй — из термодинамических данных AuSe. Фазовый переход в AuSe при 376 °C учтён не был. При T > ~300 °C фугитивность Se на линии этого равновесия лежит выше кривой конденсации Se. Это согласуется с фазовой диаграммой системы Au—Se [8], так как > 425 °C AuSe неустойчив и распадается на Au и жидкий Se.

Полученные данные расширяют наши представления по геохимии Se, глубоко изученной лишь для низкотемпературных процессов, а также по гео-

химии Ag, Au, Pt, Pd; они в комплексе с ранее установленными *P–T–X*-параметрами могут быть использованы для реконструкции условий минералообразования на магматогенных рудных месторождениях.

Источники финансирования. Исследование поддержано РФФ (проект № 14–17–00693-П), Правительством Российской Федерации: Программа 211, соглашение № 02.А03.21.0006 и Программой повышения конкурентоспособности Казанского федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Olin A., Nolang B., Ohman L.-O., Osadchii E.G., Rosen E. Chemical Thermodynamics of Selenium // *Chemical Thermodynamics*. V. 7. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 894.
2. Vishnevsky A.V., Belogub E.V., Charykova M.V., Krivovichev V.G., Blinov I.A. Thermodynamics of Arsenates, Selenites, and Sulfates in the Oxidation Zone of Sulfide Ores. XIV. Selenium Minerals in the Oxidation Zone of the Yubileynoe Massive Sulfide Deposit, South Urals // *Geology of Ore Deposits*. 2018. V. 60. № 7. P. 1–9.
3. Иванов В.В., Юшко-Захарова О.Е. Селен. Геологический справочник по сидерофильным и халькофильным редким металлам. М.: Недра, 1989. С. 264–353.
4. Викентьев И.В., Белогуб Е.В., Молошаг В.П., Еремин Н.И. Селен в колчеданных рудах // *ДАН*. 2019. Т. 484. № 3.
5. Simon G., Essene E.J. Phase Relations Among Selenides, Sulfides, Tellurides, and Oxides; I. Thermodynamic Properties and Calculated Equilibria // *Econ. Geol.* 1996. V. 91. № 7. P. 1183–1208.
6. Воронин М.В., Осадчий Е.Г. Определение термодинамических свойств селенида серебра методом гальванической ячейки с твердыми и жидкими электролитами // *Электрохимия*. 2011. Т. 47. № 4. С. 446–452.
7. Paar W.H., Roberts A.C., Griddle A.J., Topa D. A New Mineral, Chrisstanleyite, $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$, from Hope's Nose, Torquay, Devon, England // *Mineral. Mag.* 1998. V. 62. № 2. P. 257–264.
8. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. М.: Машиностроение, 1997. Т. 1–3. С. 3336.
9. Vymazalová A., Chareev D.A., Kristavchuk A.V., Laufek F., Drábek M. The Ag–Pd–Se System: Phase Relations Involving Minerals and Potential New Minerals // *Canad. Mineral.* 2014. V. 52. № 1. P. 77–89.
10. Chareev D.A., Voronin M.V., Osadchii E.G. Thermodynamic Study of Monoclinic Pyrrhotite in Equilibrium with Pyrite in the Ag–Fe–S System by Solid-State Electrochemical Cell Technique // *Amer. Mineral.* 2014. V. 99. № 10. P. 2031–2034.
11. Воронин В.М., Чареев Д.А., Осадчий Е.Г. Термодинамические свойства равновесия моно- и диселенида железа при 421–690 К и 1 атм // *Материалы 9 Междунар. конф. “Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле”*. М.: ГЕОХИ РАН, 2008. С. 68–70.
12. Osadchii E.G., Echmaeva E.A. The System Ag–Au–Se: Phase Relations below 405 K and Determination of Standard Thermodynamic Properties of Selenides by Solid-State Galvanic Cell Technique // *Amer. Mineral.* 2007. V. 92. № 4. P. 640–647.
13. Ечмаева Е.А., Осадчий Е.Г. Определение термодинамических свойств соединений в системах Ag–Au–Se и Ag–Au–Te ЭДС-методом // *Геология руд. месторождений*. 2009. Т. 51. № 3. С. 276–288.
14. Nasar A., Shamsuddin M. Studies on the Thermodynamic Stability of Silver Selenide // *Metallurg. and Materials Trans. B*. 1997. V. 28. № 3. P. 519–522.
15. Barin I. *Thermochemical Data of Pure Substances*. 3rd ed. Weinheim: VCH Publ., 1995. V. 1/2. P. 1885.

**THE Se₂ (GAS) FUGACITY IN SYSTEMS WITH NOBLE METALS:
CHRISSTANLEYITE Ag₂Pd₃Se₄—NAUMANNITE Ag₂Se—β-PdSe₂
AND LUBEROITE Pt₅Se₄—SUDOVIKOVITE PtSe₂**

**A. V. Kristavchuk¹, A. Vymazalova², E. G. Osadchii¹, I. V. Vikentyev³,
D. A. Chareev^{1,4,5}, Academician of the RAS N. S. Bortnikov³**

¹*Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka,
Moscow Region, Russian Federation*

²*České geologické služby, Klárov 3, Praha, Czech Republic*

³*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry (IGEM),
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

⁴*Institute of Physics and Technology, Yeltsin Ural Federal University, Yekaterinburg,
Russian Federation*

⁵*Kazan (Privolzhskii) Federal University, Kazan, Russian Federation*

Received November 28, 2018

The reactions of $6\text{Ag}_{(\text{cr})} + 3\text{PdSe}_{2(\text{cr})} = 2\text{Ag}_2\text{Se}_{(\text{cr})} + \text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_{4(\text{cr})}$ and $12\text{Ag}_{(\text{cr})} + 5\text{PtSe}_{2(\text{cr})} = 6\text{Ag}_2\text{Se}_{(\text{cr})} + \text{Pt}_5\text{Se}_{4(\text{cr})}$ were studied with the EMF method in a completely solid-state galvanic cell with an Ag ion-conducting solid electrolyte with overall gas space (Ar under atmospheric pressure). The EMF vs T dependencies were obtained in the temperature ranges of $T = 425\text{--}648\text{ K}$ and $501\text{--}713\text{ K}$, respectively. Then, they were recalculated for gaseous Se fugacity in dependence on the temperature for non-variant equilibria of Ag₂Pd₃Se₄ (chrisstanleyite)—β-PdSe₂ (the phase, which transforms into verbeekite under low temperatures)—Ag₂Se (naumannite) and Pt₅Se₄ (luberoite)—PtSe₂ (sudovikovite): $\log f_{\text{Se}_{2(\text{gas})}}(\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{PdSe}_2) = 7.71 \pm 0.05 - 8.524 \pm 0.026(1000/T)$, $\log f_{\text{Se}_{2(\text{gas})}}(\text{Pt}_5\text{Se}_4/\text{PtSe}_2) = 7.135 \pm 0.027 - 12.274 \pm 0.016(1000/T)$.

Keywords: EMF method, PGE selenides, selenium fugacity, crystallineite.