

УДК 661.8

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ ЗОЛОТА В СИСТЕМЕ Au–Te–Se–S И ИХ ПРИРОДНЫЕ АНАЛОГИ

Г. А. Пальянова^{1,2,*}, Н. Д. Толстых^{1,2}, В. Ю. Зинина^{1,2}, К. А. Кох^{1,2},
Ю. В. Серёткин^{1,2}, академик РАН Н. С. Бортников³

Поступило 22.04.2019 г.

Впервые в системе Au–Te–Se–S (где $Te \geq Se+S$) синтезированы четверные халькогениды состава AuX (AuTe_{0,7}Se_{0,2}S_{0,1}), Au₃X₁₀ (Au₃Te₆Se₃S, Au₃Te₆Se_{2,5}S_{1,5}) и AuX₂ (AuTe_{1,8}Se_{0,2}, AuTe_{1,8}Se_{0,1}S_{0,1}). Они получены методом сухого синтеза — при нагревании смеси элементарных веществ, соответствующих составам AuTe_{0,666}Se_{0,167}S_{0,167} (X/Au = 1, X = Σ(Te+Se+S)), AuTeSe_{0,5}S_{0,5} (X/Au = 2), AuTe₂Se_{1,125}S_{0,375}, AuTe₂Se_{0,75}S_{0,75} (X/Au = 3,5) и AuTe_{2,5}SeS_{0,5} (X/Au = 4), в вакуумированных кварцевых ампулах от 25 до 700 °С и отжиге при 400 °С. Согласно результатам рентгенофазового анализа, синтетические халькогениды золота состава AuTe_{1,8}(Se, S)_{0,2} соответствуют калавериту (α-AuTe₂). Присутствующие на дифрактограммах неидентифицированные пики принадлежат AuX и Au₃X₁₀. Они, очевидно, являются синтетическими аналогами ранее неизвестных в природе соединений, обнаруженных на участке Гачинг Малетойваямского рудного поля (Центрально-Камчатский вулканический пояс). Составы природных фаз охватывают интервалы: 1) Au_{0,99–1,00}Te_{0,70–0,71}Se_{0,25–0,27}S_{0,03–0,06}; 2) Au_{2,91–3,08}Te_{5,85–6,06}Se_{1,57–3,66}S_{2,63–0,44}. КР-спектры синтетических и природных халькогенидов золота, близких по составу, имеют идентичный характер.

Ключевые слова: система Au–Te–Se–S, Te, Se-содержащий калаверит, новые халькогениды золота, Au₃Te₆(Se, S)₃, AuTe_{0,7}Se_{0,2}S_{0,1}.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524874432-437>

В системе Au–S–Se–Te синтезированы несколько бинарных и тройных соединений AuTe₂, Au₂Te₃, Au₂Te, AuSe, Au₂SeTe, Au₂Se₃Te₄, Au₄Se₅Te₈, Au₂S, Au₂S₃ [1–5]. Фаза α-AuSe с незначительными примесями серы и серебра была получена в экспериментах в системе Au–Ag–S–Se [6]. Кроме того, предсказывается существование соединений состава AuTe и AuTe₃ [7, 8]. Данные по синтезированным четверным соединениям отсутствуют в литературе.

В системе Au–S–Se–Te известно не так много минералов: наиболее распространён калаверит (AuTe₂) [9–12], весьма редко встречается монтбрейит (Au₂Te₃) [13]. Недавно была выявлена необычная благороднометаллическая минерализация в золоторудном проявлении Гачинг Малетойваямского рудного поля (Центрально-Камчатский вулканический пояс) [14], в составе которой установлены калаверит, содержащий примеси селена и серы, и ранее не найденные в природе сульфоселенотеллуриды золота разного состава: Au₂Te₄Se₃, Au₂Te₄S₃ и их твёрдые

растворы Au₂Te₄(S, Se)₃, Au₃(Te, Se, S)₁₀, AuSe, Au(Te, Se, S) и др. Это рудопоявление относится к высокосульфидизированному типу (HS) эпитептермальных золоторудных месторождений, в которых самородное золото, а также теллуриды, селениды и сульфоселенотеллуриды золота в ассоциации с блёклыми рудами, самородным теллуром и другими редкими минералами находятся во вторичных кварцитах. Эти уникальные минеральные парагенезисы кристаллизовались из кислых гидротерм в условиях высокой активности теллура, селена, серы в окислительной обстановке.

Цель данной работы — исследовать систему Au–S–Se–Te, синтезировать устойчивые четверные халькогениды золота, определить состав и изучить свойства синтетических фаз, а также выявить сходство с ранее неизвестными в природе соединениями золота, обнаруженными на участке Гачинг Малетойваямского рудного поля [14].

В качестве исходных веществ для экспериментов на синтез были взяты золото, сера, селен и теллур (99,99%). Точность взвешивания составила 0,05 мг (“Mettler Instrument Ag CH-8606 Greifensee-Zurich”). Халькогениды золота синтезированы путём нагревания стехиометрических смесей элементарных веществ с заданными соотношениями X/Au (X = Σ(Te+Se+S)) от 1 до 4: AuX (AuTe_{0,666}Se_{0,166}S_{0,167}), AuX₂ (AuTeSe_{0,5}S_{0,5}), AuX_{3,5} (AuTe₂Se_{0,75}S_{0,75},

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

² Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет

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

*E-mail: palyan@igm.nsc.ru

Таблица 1. Исходные составы и результаты рентгеноспектрального микроанализа продуктов синтеза экспериментов

№	Исходные составы	X/Au	Мас. %					Формульный состав фаз, %
			Au	S	Se	Te	Сумма	
1	AuTe _{0,666} Se _{0,167} S _{0,167} Te/(S+Se) = 2 Se/S = 1	1	36,61	3,96	10,62	49,22	100,41	Au ₃ Te ₆ Se _{2,5} S _{1,5} (30)
			44,27	0,23	2,86	52,47	99,83	AuTe _{1,8} Se _{0,1} S _{0,1} (20)
			63,64	1,67	5,8	29,11	100,22	AuTe _{0,7} Se _{0,2} S _{0,1} (10)
			98,8	1,63	0	0	100,43	Au (40)
2	AuTeSe _{0,5} S _{0,5} Te/(S+Se) = 1 Se/S = 1	2	36,87	2,77	12,82	47,98	100,44	Au ₃ Te ₆ Se _{2,5} S _{1,5} (25)
			44,85	0	3,16	52,25	100,26	AuTe _{1,8} Se _{0,2} (40)
			63,34	1,25	5,01	30,84	100,44	AuTe _{0,7} Se _{0,2} S _{0,1} (15)
			101,69	1,58	0	0,4	103,67	Au (10)
			0	23,75	42,17	33,7	99,62	Te _{0,16} S _{0,5} Se _{0,34} (10)
3	AuTe ₂ Se _{1,125} S _{0,375} Te/(S+Se) = 1,333 Se/S = 3	3,5	36,42	1,82	14,39	47,73	100,36	Au ₃ Te ₆ Se ₃ S ₁ (35)
			44,67	0,28	4,07	51,41	100,43	AuTe _{1,8} S _{0,1} Se _{0,1} (20)
			63,02	0,74	6,19	30,25	100,2	AuTe _{0,7} Se _{0,2} S _{0,1} (15)
			97,25	0	0	2,39	99,64	Au (5)
			0	6,24	42,52	50,68	99,44	Te _{0,3} S _{0,25} Se _{0,45} (25)
4	AuTe ₂ Se _{0,75} S _{0,75} Te/(S+Se) = 1,333 Se/S = 1	3,5	36,14	2,47	12,51	49,07	100,19	Au ₃ Te ₆ Se _{2,5} S _{1,5} (50)
			44,06	0,22	1,84	54,16	100,28	AuTe _{1,8} S _{0,1} Se _{0,1} (10)
			0	2,69	21,78	72,27	96,74	Te _{0,61} S _{0,09} Se _{0,30} (40)
5	AuTe _{2,5} SeS _{0,5} Te/(S+Se) = 1,667 Se/S = 2	4	36,6	2,89	12,02	48,16	99,67	Au ₃ Te ₆ Se _{2,5} S _{1,5} (20)
			43,83	0,21	2,66	52,92	99,62	AuTe _{1,8} S _{0,1} Se _{0,1} (30)
			62,34	0,99	4,81	32,07	100,21	AuTe _{0,7} Se _{0,2} S _{0,1} (10)
			99,34	1,42	0	0,37	101,13	Au (5)
			0	15	32,13	50,48	97,61	Te _{0,37} S _{0,32} Se _{0,31} (35)

AuTe₂Se_{1,125}S_{0,375}) и AuX₄ (AuTe_{2,5}SeS_{0,5}) (табл. 1, № 1–5), при этом Te/(S+Se) = 2; 1,67; 1,33; 1. Пробирку из кварцевого стекла, заполненную последовательно серой, селеном, теллуrom и золотом, помещали на дно внешней кварцевой ампулы, которую вакуумировали и запаивали (рис. 1а). Кварцевые ампулы нагревали до 550–600 °С со скоростью 100 °/ч, затем до 700 °С со скоростью 20–10 °/ч, выдерживали при этой температуре в течение 5 дней, затем охлаждали до 400 °С со скоростью 50 °/ч и отжигали в течение 14 дней. После отжига ампулы охлаждали до комнатной температуры в режиме выключенной печи.

Методы оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), рентгеновской порошковой дифракции (XRD) и комбинационного рассеяния (КР) были использованы при исследовании образцов. Для микроскопического изучения синтетических фаз была подготовлена шашка с фрагментами слитков из экспериментов. Определение химического состава выполнено с использованием MIRA 3 LMU SEM (“TESCAN Ltd.”) в комплексе с системой микроанализа INCA Energy 450+ на базе вы-

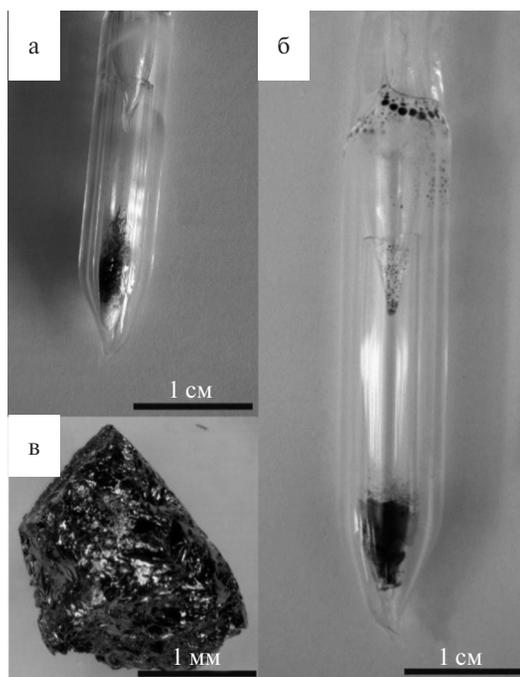


Рис. 1. Ампула после вакуумизации и запаивания (а), после отжига и охлаждения (б), а также слиток, синтезированный в эксперименте с исходным составом AuTe_{0,666}Se_{0,167}S_{0,167} (№ 1, табл. 1) (в).

сококочувствительного кремниевого дрейфового детектора XMax-80 и WDS INCA Wave 500 (“Oxford Instruments Ltd.”) (ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН). Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ; ток зонда ~1,5 нА; живое время набора спектров в режиме анализа 15–20 с. Во всех измерениях электронный пучок был слегка расфокусирован для уменьшения влияния микрорельефа образца и уменьшения деструктивного влияния электронного пучка на нестабильные халькогениды золота. В качестве стандартов использовались чистое золото, CuFeS₂, PbSe и Ag₂Te для Au, S, Se и Te соответственно. Точность анализа составила 1–1,5 отн. %.

XRD-исследование синтетических образцов выполнено с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра Stoe STADI MP (излучение CuKα₁, монохроматор Ge (111), 40 кВ, 40 мА), оснащённого линейным детектором Mythen 1K. Порошковые дифракционные профили были сняты в диапазоне углов от 5 до 50° 2θ с шагом 0,015°. Фазовый анализ проводился с использованием базы данных PDF-4. Спектры комбинационного рассеяния были получены на спектрометре Ramanor U – 1000, оснащённого детектором Horiba DU420E–OE-323 “JobinYvon”, лазером MillenniumPro Spectra – Physics (номинальная длина волны λ = 532 нм); микроскопом Olympus BX41. Параметры съёмки: щель – 200 мкм (соответственно разрешение 2,09 см⁻¹), время накопления 10 с, повторы – 5, мощность (фильтр) – D1, диапазон – 50–1000 см⁻¹, объектив ×100. Спектры калибровали по линиям излучения стандартной неоновой лампы, точность положения пиков была до ±0,2 см⁻¹.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа халькогенидов Au и других твёрдых фаз, синтезиро-

ванных в экспериментах, приведены в табл. 1. В эксперименте с исходным составом AuTe_{0,666}Se_{0,167}S_{0,167} (№ 1) с самым низким отношением X/Au = 1 в продуктах кристаллизации установлено 4 фазы. Среди них присутствуют три халькогенида, для которых характерны разные соотношения X/Au – AuX, AuX₂ и Au₃X₁₀, а 4-я фаза представлена металлическим золотом. Следует отметить, что синтезированный серый слиток внешне выглядел однородным (рис. 1б, в). Халькогены (Te, Se и S) прореагировали с золотом, образуя по нему халькогенид AuX, который находится в сростании с AuX₂ и Au₃X₁₀ (рис. 2а). В фазе AuX₂, близкой по составу к AuTe₂, присутствуют примеси серы до 0,28 мас. % и селена до 2,3 мас. %.

В экспериментах с более высокими отношениями X/Au от 2 до 4 и исходными составами смесей AuTeSe_{0,5}S_{0,5}, AuTe₂Se_{1,125}S_{0,375} и AuTe_{2,5}Se_{0,5} (№ 2, 3, 5, табл. 1), в отличие от предыдущего эксперимента с X/Au = 1 (№ 1, табл. 1), присутствует ещё одна фаза, представленная смесью халькогенов (Te, Se, S). Она расположена в межзерновом пространстве халькогенидов в краевых частях слитка и в виде полумикросфер на стенках ампулы. В этих экспериментах количество непрореагировавшего золота значительно уменьшается в продуктах синтеза, а количество фазы, представленной смесью халькогенов, увеличивается, особенно в эксперименте с X/Au = 4 (№ 5, табл. 1).

В эксперименте с исходным составом AuTe₂Se_{0,75}S_{0,75} (№ 4, табл. 1) с соотношением X/Au 3,5 и Se/S = 1 в продуктах кристаллизации установлены три фазы (рис. 2б): два халькогенида состава Au₃X₁₀ и AuX₂, а также халькогенная фаза X, близкая по составу к Te_{0,6}Se_{0,3}S_{0,1}. Среди халькогенидов золота в этом эксперименте преобладает фаза состава

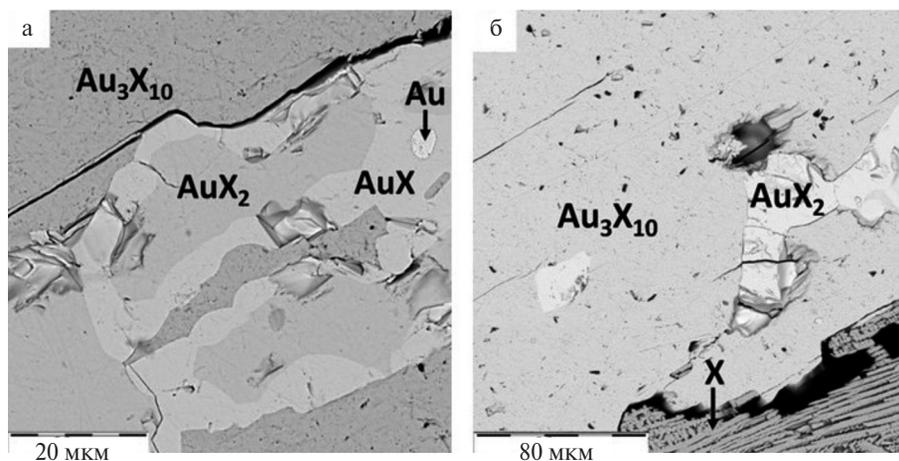


Рис. 2. СЭМ-фото фаз, образовавшихся в экспериментах с заданным исходным соотношением X/Au 1 и 4 – AuTe_{0,666}Se_{0,167}S_{0,166} (а) и AuTe₂Se_{0,75}S_{0,75} (б) (№ 1 и 4, табл. 1).

$\text{Au}_3\text{Te}_6\text{Se}_3\text{S}$ и, в отличие от остальных экспериментов (№ 1–3, 5, табл. 1), отсутствует фаза AuX и золото.

Условия синтеза не привели к установлению равновесия, о чём свидетельствует большое количество фаз и оторочки AuX вокруг золота, но позволили получить новые устойчивые халькогениды золота в исследуемой системе.

Согласно XRD-результатам, в продуктах синтеза всех экспериментов присутствует фаза, идентичная калавериту $\alpha\text{-AuTe}_2$ [15] (PDF card 01-074-7043). Пики металлического золота (PDF card 03-065-8601) отмечаются на дифрактограмме эксперимента № 1, в котором его было больше всего в исходном составе. Халькогенная фаза, представленная смесью Te, Se и S, в экспериментах 2–5 (табл. 1) имеет пики, сходные с теллуrom (PDF card 04-003-2449) или $\text{Te}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ (PDF card 01-003-7043). На дифрактограммах также присутствуют неидентифицированные пики, принадлежащие, очевидно, одному или двум халькогенидам золота состава AuX и Au_3X_{10} (рис. 3а).

В табл. 2 приведены составы сульфоселенотеллуридов золота разного состава (рис. 4), установленные в золоторудном проявлении Гачинг. Первые

данные по халькогенидам золота этого рудопроявления были представлены Н.Д. Толстых с соавторами [14]. Дальнейшие исследования природных халькогенидов золота показали присутствие среди них тех, которые близки к полученным нами экспериментально, а именно: для синтетической фазы AuX ($\text{AuTe}_{0,7}\text{Se}_{0,2}\text{S}_{0,1}$) вариации составов природных соединений — $\text{Au}_{0,99-1,00}\text{Te}_{0,70-0,71}\text{Se}_{0,25-0,27}\text{S}_{0,03-0,06}$; для фазы Au_3X_{10} ($\text{Au}_3\text{Te}_6\text{Se}_{2,5}\text{S}_{1,5}$ и $\text{Au}_3\text{Te}_6\text{Se}_3\text{S}_1$) — $\text{Au}_{2,91-3,08}\text{Te}_{5,85-6,06}\text{Se}_{1,57-3,66}\text{S}_{0,44-2,63}$.

Получен идентичный характер КР-спектров природных и синтетических фаз состава AuX (табл. 1, 2), которые показывают три различимые полосы поглощения с пиками при следующих значениях: 130, 170 и 208 cm^{-1} . КР-спектры природных и синтетических фаз состава Au_3X_{10} (табл. 1, 2) имеют пики 101, 137 и 178 cm^{-1} (рис. 3б). Они в пределах точности совпадают с положением пиков природных и синтетических фаз $\text{Au}_3\text{Se}_4\text{Te}_6$ из [5]. Возможно, что синтетические фазы состава $\text{Au}_3\text{Te}_6\text{Se}_3\text{S}$ и $\text{Au}_3\text{Te}_6\text{Se}_{2,5}\text{S}_{1,5}$ — это S-содержащий малейший ваямит [14].

Синтетические четверные халькогениды золота, по-видимому, являются аналогами ранее неизвестных в природе соединений (рис. 4), найденных

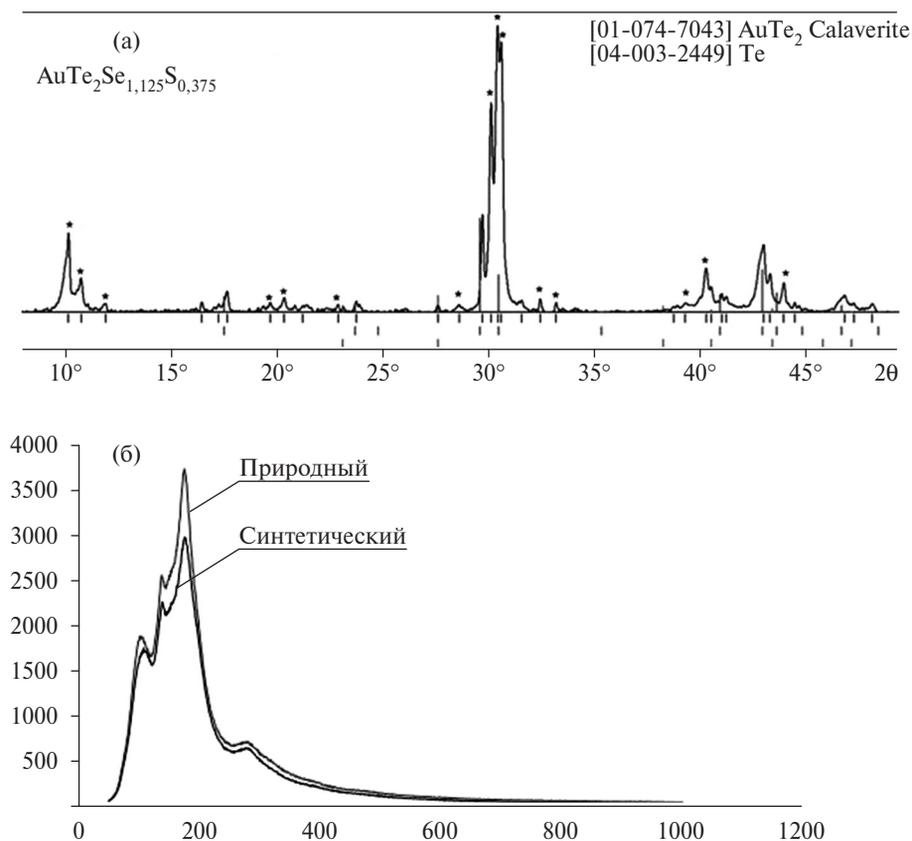


Рис. 3. Дифракционный профиль фрагмента образца (а) из эксперимента с исходным составом $\text{AuTe}_2\text{Se}_{1,125}\text{S}_{0,375}$ ($X/\text{Au} = 3,5$) (№ 3, табл. 1) и КР-спектры синтетической (№ 3, табл. 1) и природной фазы Au_3X_{10} (табл. 2) (б). Звёздочками на (а) отмечены неидентифицированные пики фаз.

Таблица 2. Составы самородного золота и сульфоселенотеллуридов золота, установленные в золоторудном проявлении Гачинг (Центральная Камчатка)

№	Мас.%							Формула минерала
	S	Se	Bi	Au	Te	Ag	Σ	
1	0,06	0,00	0,00	100,01	0,00	0,77	100,88	$Au_{0,99}Ag_{0,01}$
2	0,04	8,80	0,05	64,96	28,33	0,32	102,51	$(Au_{0,99}Ag_{0,01})_{1,00}(Te_{0,66}Se_{0,33})_{0,99}$
3	0,00	2,08	0,13	42,93	53,89	1,20	100,23	$(Au_{0,96}Ag_{0,05})_{1,01}(Te_{1,87}Se_{0,12})_{1,99}$
4	0,00	1,67	0,19	40,73	52,97	0,51	96,07	$(Au_{0,96}Ag_{0,02})_{0,98}(Te_{1,92}Se_{0,10})_{2,02}$
5	2,21	14,80	0,05	36,70	47,44	0,45	101,64	$(Au_{2,96}Ag_{0,07})_{3,03}Te_{5,90}(Se_{2,98}S_{1,09})_{4,07}$
6	1,32	16,52	0,07	36,77	46,68	0,10	101,46	$(Au_{3,02}Ag_{0,02})_{3,04}Te_{5,91}(Se_{3,38}S_{0,67}Bi_{0,01})_{4,06}$
7	1,58	15,98	0,13	36,34	46,89	0,00	100,92	$Au_{2,98}Te_{5,94}(Se_{3,27}S_{0,80}Bi_{0,01})_{4,08}$
8	0,89	17,42	0,00	36,55	46,75	0,07	101,69	$(Au_{3,01}Ag_{0,01})_{3,02}Te_{5,95}(Se_{3,58}S_{0,45})_{4,03}$
9	2,25	13,92	0,03	36,58	48,29	0,14	101,21	$(Au_{2,97}Ag_{0,02})_{2,99}Te_{6,06}(Se_{2,82}S_{1,12})_{3,94}$
10	2,78	12,32	0,16	35,25	47,14	0,00	97,65	$Au_{2,94}Te_{6,06}(Se_{2,56}S_{1,42}Bi_{0,01})_{3,99}$

Примечание. 1 — золото; 2 — AuX ; 3, 4 — AuX_2 ; 5–10 — Au_3X_{10} , где $X = \Sigma(Te+Se+S)$.

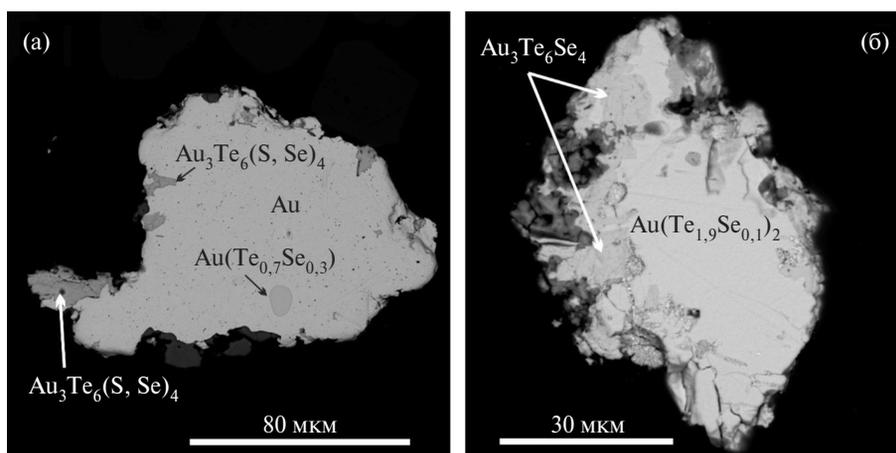


Рис. 4. Природные ассоциации халькогенидов золота золоторудного проявления Гачинг (Центральная Камчатка): а — самородное золото с включением фазы AuX и Au_3X_{10} в краевой части зерна; б — Se-калаверит в сростании с Au_3X_{10} . СЭМ-фото.

на рудопроявлении Гачинг, и будут являться основой для обоснования новых минералов. Полученные в настоящей работе данные при изучении четверной системы $Au-Te-Se-S$ представляют первые результаты по устойчивости сложных халькогенидов золота. По результатам экспериментов для $AuTe_2$ выявлено изоморфное замещение теллура серой (до 0,7 мас.%) и селеном (до 2,9 мас.%), что соответствует изоморфному ряду от $AuTe_2$ до $AuTe_{1,8}Se_{0,2}$ и $AuTe_{1,8}Se_{0,1}S_{0,1}$. При этом состав природного калаверита также содержит примесь селена до 2,1 мас.% и соответствует формуле $(Au_{0,96}Ag_{0,05})_{1,01}(Te_{1,87}Se_{0,12})_{1,99}$. Полученные в нашей работе данные по составам синтетических и природных халькогенидов золота находятся в хорошем соответствии с более ранними результатами экспериментальных исследований в тройной системе $Au-Se-Te$, для которой установлены фазы Au_2SeTe [1, 5] и $Au_3Te_6Se_4$ [5], твёрдый раствор

$Au_2Se_3Te_4 - Au_4Se_5Te_8$ [4]. Наши результаты подтверждают существование стабильных соединений, близких по составу к теоретически предсказанным $AuTe_3$ и $AuTe$ [7, 8].

Благодарности. Авторы благодарны Н.С. Карманову, В.Н. Королюку и М.В. Хлестову (ИГМ СО РАН) за микрорентгеноспектральное определение состава минералов и И.Н. Куприянову (ИГМ СО РАН) за помощь в съёмке Раман-спектров.

Источники финансирования. Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН и при поддержке РФФИ (грант 19–05–0031а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cranton G., Heyding R. // *Canad. J. Chem.* 1968. V. 46. P. 2637–2640.
2. Senfle F.E., Wright D.B. // *U.S. Geol. Surv.* 1986. V. 86–179. P. 1081–1084.

3. Okamoto H., Massalski T.B. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. P. 172–178.
4. Wang N.D. Neues Jahrb. Mineral. 2000. V. 8. P. 348–356.
5. Tuhy M., Vymazalova A., Tolstykh N.D., Plašil J., Laufek F., Drabek M. Abstract of 13 Pt Symposium. Polokwane. 2018.
6. Palyanova G.A., Seryotkin Yu.V., Kokh K.A., Bakakin V.V. // J. Solid State Chem. 2016. V. 241. P. 157–163.
7. Rong Q.M.S., Liu F.M., Li X.Y., Zhao Y.F., Jing X.G. // Chem. Pap. 2007. V. 61. P. 308–312.
8. Streltsov S.V., Roizenc V.V., Ushakova A.V., Oganov A.R., Khomskii D.I. // Proc. Nat. Acad. Sci. 2018. V. 115. P. 9945–9950.
9. Bindi L., Rossell M.D., Van Tendeloo G., Spry P.G., Cipriani C. // Mineral. and Petrol. 2005. V. 83. P. 283–293.
10. Plotinskaya O.Y., Kovalenker V.A., Seltmann R., Stanley C.J. // Mineral. and Petrol. 2006. V. 87. P. 187–207.
11. Palyanova G. // Chem. Geol. 2008. V. 255. P. 399–413.
12. Cook N.J., Ciobanu C.L., Spry P.G., Voudouris P. IGCP-486 // Episodes. 2009. V. 32. № 4. P. 249–263.
13. Criddle A.J., Stanley C.J., Paar W.H. // Canad. Mineral. 1991. V. 29. P. 223–229.
14. Tolstykh N., Vymazalova A., Tuhy M., Shapovalova M. // Miner. Mag. 2018. V. 82. № 3. P. 649–674.
15. The Powder Diffraction File PDF-4+. International Centre for Diffraction Data, Release. 2009.

SYNTHETIC CHALCOGENIDES OF GOLD IN THE Au–Te–Se–S SYSTEM AND THEIR NATURAL ANALOGS

**G. A. Palyanova^{1,2}, N. D. Tolstykh^{1,2}, V. Yu. Zinina^{1,2}, K. A. Kokh^{1,2},
Yu. V. Seryotkin^{1,2}, Academician of the RAS N. S. Bortnikov³**

¹*V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation*

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

Received April 22, 2019

First in the Au–Te–Se–S system (where $Te \geq Se + S$) quadruple chalcogenides were obtained by dry synthesis: AuX ($AuTe_{0.7}Se_{0.2}S_{0.1}$), Au_3X_{10} ($Au_3Te_6Se_3S$, $Au_3Te_6Se_{2.5}S_{1.5}$) и AuX_2 ($AuTe_{1.8}Se_{0.2}$, $AuTe_{1.8}Se_{0.1}S_{0.1}$). According to the results of X-ray phase analysis, the synthetic phases of the composition $AuTe_{1.8}(Se,S)_{0.2}$ correspond to the calaverite ($AuTe_2$). The unidentified peaks on the diffractograms belong to the new gold chalcogenides $AuTe_{0.7}Se_{0.2}S_{0.1}$ and $Au_3Te_6(Se,S)_4$. Obviously, they are synthetic analogues of compounds previously unknown in nature, found on the Gatching occurrence of the Maletuyamsky ore field (Central Kamchatka volcanic belt). The compositions of natural phases cover the intervals: 1) $Au_{0.99-1.00}Te_{0.70-0.71}Se_{0.25-0.27}S_{0.03-0.06}$; 2) $Au_{2.91-3.08}Te_{5.85-6.06}Se_{1.57-3.66}S_{2.63-0.44}$. Raman spectra of synthetic and natural gold chalcogenides with a similar composition have identical character.

Keywords: Au–Te–Se–S system, Se,S-containing calaverite, new gold chalcogenides.