

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Отделение наук о Земле

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
(ГЕОХИ РАН)**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского
(ИЭМ РАН)**

Российское минералогическое общество

ТРУДЫ
ВСЕРОССИЙСКОГО
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ,
ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
(ВЕСЭМПГ-2022)



Москва

**RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
Branch of Earth Sciences**

**V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry
of the Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS)**

D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy (IEM RAS)

Russian mineralogical society

**PROCEEDINGS
OF RUSSIAN ANNUAL SEMINAR
ON EXPERIMENTAL MINERALOGY,
PETROLOGY AND GEOCHEMISTRY
(RASEMPG - 2022)**



Moscow

УДК 550.4:550.4.02:550.426:550.3:552.6:523.3:502.1

ББК 26.30 26.31

T782

Ответственный редактор

проф. дгмн О.А. Луканин

**Заместитель
ответственного редактора**
проф. дгмн О.Г. Сафонов

Ответственный секретарь

Е.Л. Тихомирова

Редакционная коллегия

академик Л.Н. Когарко
чл.-корр. дхн О.Л. Кусков
чл.-корр. дгмн Ю.Б. Шаповалов
проф., дгмн А.А. Арискин
проф., дгмн А.В. Бобров
дгмн А.Р. Котельников

проф. дхн Ю.А. Литвин
дхн Е.Г. Осадчий
дгмн Ю.Н. Пальянов
дхн Б.Н. Рыженко
кгмн О.И. Яковлев
кхн Е.В. Жаркова

Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 2022. / Отв. редактор О.А. Луканин, - М: ГЕОХИ РАН, 2022, 418 с.

ISBN 978-5-905049-28-6

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2022 года с описанием результатов оригинальных научных исследований, новых методов и идей, ориентированных на практическое решение широкого спектра проблем современной экспериментальной геохимии.

Editor-in-Chief

prof. Dr of Geol.-Min. Sci. O.A. Lukanin

**Deputy
Editor-in-Chief**

Prof. Dr of Geol.-Min. Sci. O.G. Safonov

**Executive
Secretary**

E.L. Tikhomirova

Editorial Board

Academician, Dr of Geol.-Min.Sci. L.N. Kogarko
Corr.memb, Dr of Chem.Sci. O.L. Kuskov
Corr.memb, Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.B. Shapovalov
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.A. Ariskin
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.V. Bobrov
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.R. Kotel'nikov

Prof., Dr of Chem.Sci. Yu.A. Litvin
Dr of Chem.Sci. Eu.G. Osadchii
Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.N. Pal'yanov
Dr of Chem.Sci. B.N. Ryzhenko
Cand.of Geol.-Min.Sci. O.I. Yakovlev
Cand.of Chem.Sci. E.V. Zharkova.

Proceedings of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry.

Moscow 2022 / Ed. O.A. Lukanin, M.: GEOKHI RAS, 2022, 418 p.

ISBN 978-5-905049-28-6

The results of original research, new methods and idea focused on practiciable decides of wide specra of problems of modern experimental geochemistry are presented in short papers on materials of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry 2022.

ISBN 978-5-905049-28-6

© Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2022

УДК 544.31

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРЕННЕРИТА ($AgAu_4Te_{10}$ ИЛИ $AgAu_3Te_8$) МЕТОДОМ ЭДС С ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ Ag_4RbI_5

Воронин М.В., Осадчий Е.Г., Бричкина Е.А., Осадчий В.О.

Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского
Российской академии наук (ИЭМ РАН)

brichkina@iem.ac.ru

Аннотация. Методом электродвижущих сил (ЭДС) в системе Ag-Au-Te впервые определены термодинамические свойства креннерита ($AgAu_4Te_{10}$ или $AgAu_3Te_8$), которые рассчитаны из температурной зависимости ЭДС полностью твердотельной электрохимической ячейки с общим газовым пространством:

(-) Pt | $C_{(graphite)}$ | Ag | $RbAg_4I_5$ | Te, $AuTe_2$, $AgAu_4Te_{10}$ ($AgAu_3Te_8$) | $C_{(graphite)}$ | Pt (+)
отвечающей виртуальной химической реакции: $Ag + 2Te + 4AuTe_2 = AgAu_4Te_{10}$ или
 $Ag + 2Te + 3AuTe_2 = AgAu_3Te_8$.

Измерения проводились в температурном диапазоне 332К – 485К при атмосферном давлении чистого аргона. В результате были определены стандартные термодинамические свойства креннерита при давлении 1 бар (10^5 Па): $\Delta_r G^0 = -96.11$ кДж·моль⁻¹; $S^0 = 724.4$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹; $\Delta_r H^0 = -97.08$ кДж·моль⁻¹ для состава $AgAu_4Te_{10}$ или $\Delta_r G^0 = -78.91$ кДж·моль⁻¹; $S^0 = 582.7$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹; $\Delta_r H^0 = -78.46$ кДж·моль⁻¹ для состава $AgAu_3Te_8$.

Ключевые слова: $AuTe_2$, калаверит, $AgAu_4Te_{10}$ ($AgAu_3Te_8$), креннерит, метод электродвижущих сил, система Ag-Au-Te.

Введение

В кристаллографических исследованиях креннерит описан как фаза с ромбической сингонией, пространственная группа $Pma2$ и параметрами решетки $a=1.658$ нм; $b=0.8849$ нм; $c=0.4464$ нм с химической формулой $Au_{0.8}Ag_{0.2}Te_2$ (Pertlik, 1984), что соответствует составу $AgAu_4Te_{10}$. В минералогических исследованиях природный креннерит известен как фаза переменного состава с идентичными структурными данными и принятой формулой минерала $AgAu_3Te_8$ (Dye, Smyth, 2012), что находится в противоречии с фазовыми отношениями в сечении калаверит ($AuTe_2$)-креннерит-сильванит ($AgAuTe_4$) фазовой диаграммы Ag-Au-Te (Cabri, 1965), исходя из которых, состав креннерита должен соответствовать $AgAu_4Te_{10}$. При этом в работе (Cabri, 1965) отмечается, что креннерит имеет область гомогенности, изменяющуюся с температурой, но состав $AgAu_3Te_8$ реализуется только при температуре перитектики сильванита. Указанные противоречия послужили причиной того, что в данной работе полученные экспериментальные результаты пересчитаны для двух составов.

Теоретическое обоснование измерений

Для определения температурной зависимости энергии Гиббса для реакции образования креннерита электрохимический процесс, в зависимости от используемой формулы минерала, записывается следующим образом:

$Ag = Ag^+ + e^-$ левый электрод (система сравнения),

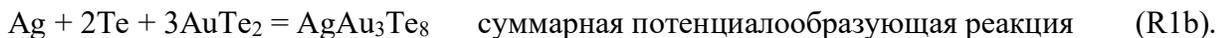
$Ag^+ + e^- + 2Te + 4AuTe_2 = AgAu_4Te_{10}$

или

правый электрод (система образца),



или



Реакция (R1) реализована в электрохимической ячейке:



Экспериментальная часть

Реактивы. Для синтеза фаз использовались порошок Te (99.9999%), полученный методом зонной плавки, золото (99.99%) и серебро (99.99%) в виде листа толщиной 0.2 мм. Поликристаллический суперионик RbAg₄I₅ (99.99%) был изготовлен в Институте проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (Черноголовка).

Синтез фаз. Калаверит и креннерит получены прямым синтезом из элементов («сухой синтез»). Смесь помещалась в ампулу из кварцевого стекла, ампула откачивалась до 0.15 Па и эвакуировалась в пламени кислородной горелки, а затем вещество нагревалось до плавления в пламени кислородной горелки. Отжиг полученного сплава проводился в горизонтальной печи сопротивления при температуре 623 К. Охлаждение ампулы происходило на воздухе.

Фазовый состав системы образца до и после опыта подтверждался рентгенофазовым анализом: карта #85-1310 для AuTe₂ (Schutte, De Boer, 1988) и карта #75-1413 для AgAu₄Te₁₀ (AgAu₃Te₈) (Pertlik, 1984).

Изготовление компонентов ЭДС ячейки. Инертные электроды изготавливались из графитового стержня для спектрального анализа диаметром 6 мм, которые соединялись с платиновой проволокой. Электрод системы сравнения представлял собой таблетку из серебра диаметром ~6 мм и высотой 3 мм.

В качестве твердого электролита использовался поликристаллический RbAg₄I₅. Примерно 0.4 грамма электролита в виде порошка прессовалось при нагрузке 2.5 тонны в таблетку диаметром 6 мм и высотой 3 мм.

Для изготовления электрода системы образца смесь AuTe₂ + AgAu₄Te₁₀ (AgAu₃Te₈) + Te перетиралась (гомогенизировалась) в агатовой ступке и прессовалась под нагрузкой 2.5 тонны в таблетку диаметром ~6 мм и высотой 3-4 мм.

Устройство гальванической ячейки. Ячейка собиралась в держателе ячейки в виде трубки из кварцевого стекла (внутренний диаметр ~ 6.1 мм). Подробное описание экспериментальной установки с твердыми электролитами и методика работы с ней приведены в (Воронин, Осадчий, 2011). Измерения производились в токе сухого аргона (2-3 см³·мин⁻¹) для предотвращения окисления частей ячейки.

Результаты ЭДС измерений

Экспериментальные значения (T) ячейки (А) приведены на Рисунке 1.

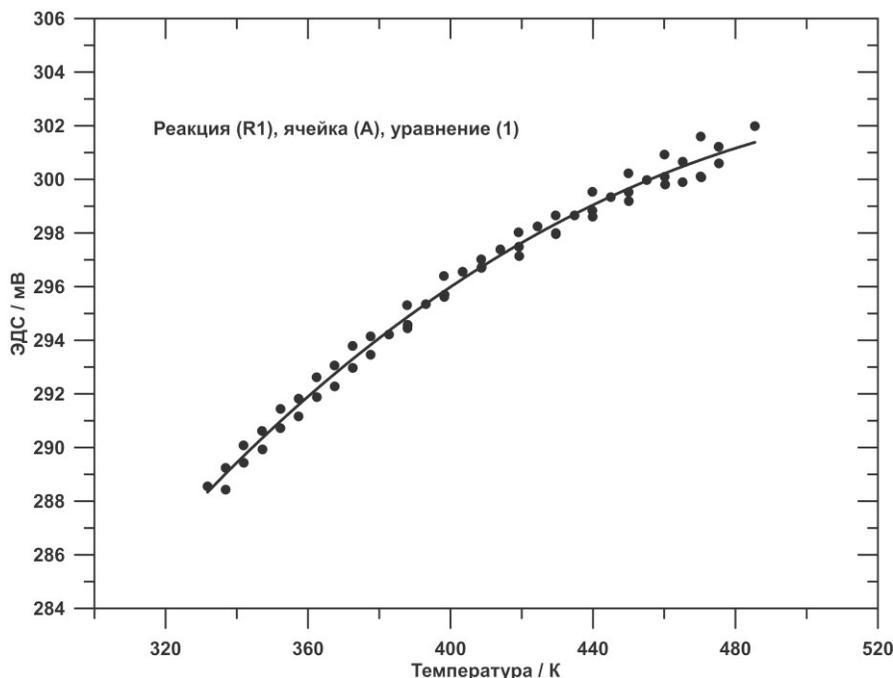


Рис.1. Температурная зависимость ЭДС ячейки (А) от температуры.

$E(T)$ зависимость имеет вид плавной кривой и описывается логарифмическим уравнением:

$$E(A), \text{ мВ} = 157.48 + 1.8886 \cdot T - 0.25743 \cdot T \ln(T), \quad (1)$$

(332 < T/K < 485), $k = 59$, $R^2 = 0.9896$.

Для уравнения приводится температурный диапазон измерений, количество экспериментальных E/T точек (k) и коэффициент детерминации (R^2). Уравнение (1) получено по результатам обработки 59 E/T точек методом наименьших квадратов, полученных в ячейках с твердым электролитом RbAg_4I_5 .

Зная температурную зависимость ЭДС ячейки (А), используя основные уравнения термодинамики, можно определить следующие термодинамические функции:

$$\Delta_r G (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -nFE \times 10^{-3}$$

$$\Delta_r S (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = nF \cdot (dE/dT) \times 10^{-3}$$

$$\Delta_r H (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -nF \cdot [E - (dE/dT) \cdot T] \times 10^{-3}$$

где $n = 1$ – число электронов, участвующих в реакции (R1), $F = 96485.33289 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ – постоянная Фарадея, а E – ЭДС в милливольтгах.

С использованием вспомогательных данных для элементов и калаверита, взятых из (Varin, 1995) (Табл. 1), были рассчитаны стандартные термодинамические свойства образования креннерита из элементов при давлении 1 бар (10^5 Па): $\Delta_f G^0 = -96.11 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $S^0 = 724.4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta_f H^0 = -97.08 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для состава $\text{AgAu}_4\text{Te}_{10}$ или $\Delta_f G^0 = -78.91 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $S = 582.7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta_f H^0 = -78.46 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для состава AgAu_3Te_8 .

Таблица. 1. Стандартные термодинамические величины креннерита и вспомогательные данные для элементов и AuTe₂ при 298.15 К и давлении 1 бар.

Соединение	$\Delta_f G^\circ$ (кДж·моль ⁻¹)	S° (Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹)	$\Delta_f H^\circ$ (кДж·моль ⁻¹)	Примечание (ссылка)
Ag	0	42.677	0	Barin, 1995
Au	0	47.497	0	--/--
Te	0	49.497	0	--/--
AuTe ₂	-17.194	141.712	-18.619	--/--
AgAu ₄ Te ₁₀	-96.11	724.4	-97.08	реакция (R1a)
AgAu ₃ Te ₈	-78.91	582.7	-78.46	реакция (R1b)

Источник финансирования: грант РФФИ 19-05-00482а.

Благодарности: Авторы благодарят Н.А. Дрожжину за проведение РФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронин М.В., Осадчий Е.Г. (2011). Определение термодинамических свойств селенида серебра методом гальванической ячейки с твердыми и жидкими электролитами // Электрохимия, Т. 47, № 4, С. 446-452.
2. Barin I., Thermochemical data of pure substances, vol. 1 and 2, VCH-Verlag-Ges., 1995
3. Cabri L.J. Phase relations in the Au-Ag-Te systems and their mineralogical significance // Economic Geology, 1965, V. 60, No. 8, P. 1569-1606.
4. Dye M.D., Smyth J.R. The crystal structure and genesis of krennerite, Au₃AgTe₈ // The Canadian Mineralogist, 2012, V. 50, No. 1, P. 119-127.
5. Pertlik F. Crystal chemistry of natural tellurides II: Redetermination of the crystal structure of krennerite, (Au_{1-x}Ag_x)Te₂ with $x \sim 0.2$ // Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 1984, V. 33, No 4, P. 253-262.
6. Schutte W.J., De Boer J.L. Valence fluctuations in the incommensurately modulated structure of calaverite AuTe₂ // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 1988, V. 44, No. 5, P. 486-494.

THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF KRENNERITE (AgAu₄Te₁₀ OR AgAu₃Te₈): EMF METHOD WITH SOLID ELECTROLYTE Ag₄RbI₅

Voronin M.V., Osadchii E.G., Brichkina E.A., Osadchii V.O.

D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences

brichkina@iem.ac.ru

Abstract. For the first time, the thermodynamic properties of krennerite (AgAu₄Te₁₀ and AgAu₃Te₈) were determined. The calculations of the thermodynamic functions were made from the temperature dependence of the electromotive forces (EMF). The measurements were carried out in the field of Ag-Au-Te system by the method of EMF in a completely solid-state electrochemical cell with a common gas space:

(-) Pt | C_(graphite) | Ag | RbAg₄I₅ | Te, AuTe₂, AgAu₄Te₁₀ (AgAu₃Te₈) | C_(graphite) | Pt (+)

that corresponds the next virtual chemical reaction:

Ag + 2Te + 4AuTe₂ = AgAu₄Te₁₀ or Ag + 2Te + 3AuTe₂ = AgAu₃Te₈.

The temperature range of measurements is 332K – 485K and the atmospheric pressure of pure argon. The standard thermodynamic properties of krennerite at standard pressure 1 bar (10⁵ Pa) have the next values: $\Delta_f G^\circ = -96.11$ kJ·mol⁻¹; $S^\circ = 724.4$ J·mol⁻¹·K⁻¹; $\Delta_f H^\circ = -97.08$ kJ·mol⁻¹ for AgAu₄Te₁₀ composition and $\Delta_f G^\circ = -78.91$ kJ·mol⁻¹; $S^\circ = 582.7$ J·mol⁻¹·K⁻¹; $\Delta_f H^\circ = -78.46$ kJ·mol⁻¹ for AgAu₃Te₈ composition.

Key words: AuTe₂, calaverite, AgAu₄Te₁₀ (AgAu₃Te₈), krennerite, electromotive force method, Ag-Au-Te system.