

Е.Н. ЗАВЬЯЛОВ

О КОНСТИТУЦИИ ТЕЛЛУРИДОВ ВИСМУТА

Пожалуй, мало найдется двухкомпонентных систем, положение компонентов в которых столь неопределенно как в системе Bi-Te . Первое упоминание о теллуриде висмута относится к XVIII в. [1], когда был описан "серебросодержащий молибденит" с месторождения Дойч-Пильзень (Бёржён, Венгрия). Впоследствии этот теллурид висмута был назван *верлитом* [2] или *пильзенином* [3]. Наиболее распространенный теллурид висмута – *теллуровисмутит* Bi_2Te_3 [4], долгое время считался бессернистой разновидностью тетрадимита $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ и окончательно установлен как самостоятельный минерал на основании его сосуществования с тетрадимитом как в искусственных сплавах [5], так и в образцах со шведского месторождения Болиден [6] и с канадских месторождений Хантер и Эшлоу [7]. Ввиду того, что химический состав верлита очень варьирует, а его рентгеновские данные близки к данным теллуровисмутита, было предположено, что они относятся к одной области твердых растворов. Эта точка зрения соответствовала данным по исследованию диаграммы состояния системы Bi-Te , в которой первоначально была установлена область гомогенности (от 40 до 53%)¹ на основе соединения Bi_2Te_3 [8]. В соответствии с этой фазовой диаграммой еще один теллурид висмута – *хедлиит* рассматривался первооткрывателями [9] как неустойчивый твердый раствор на основе Bi_2Te_3 при значительном избытке висмута с приблизительной формулой $\text{Bi}_5\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (или $\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$). Таким образом, в природе были установлены три теллурида висмута – теллуровисмутит, верлит (пильзенин) и хедлиит, из которых самостоятельность двух последних вызывала сомнение. Однако при исследовании равновесных (длительно отожженных) сплавов висмута и теллура, кроме соединения Bi_2Te_3 (47,8%), была выделена область гомогенности (34–42,5%) на основе соединения BiTe^2 , область гомогенности (22,5–26%) на основе соединения Bi_2Te и соединение $\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$ [11], т.е. подтвердилось существование нескольких фаз в системе Bi-Te , тем не менее, несмотря на значительное число работ, посвященных как природным, так и искусственным теллуридам висмута, ряд существенных моментов в системе Bi-Te до конца не был выяснен.

С целью выявления индивидуальных особенностей теллуридов висмута, уточнения их диагностики, определения положения этих соединений на фазовой диаграмме системы Bi-Te и распространения областей твердых растворов на их основе, а также изучения зависимости структурных особенностей от химического состава нами были проведены микрорентгеноспектральные и рентгенографические исследования 23 образцов³ природных теллуридов висмута в основном из минералогических музеев ИМГРЭ, МГРИ, АН СССР, ЛГИ и 11 образцов искусственных сплавов с различным соотношением висмута и теллура.

От каждого образца взята проба (иногда несколько проб) в виде отдельных пластинок или листочков (около 1–5 мг), запрессована в "протакрил" и отполирована поперек спайности. Однородность материала проверялась сначала под микроскопом в отраженном свете, а затем на рентгеновском микроанализаторе. Предварительно от каждого из листочков бралась порошковая проба для рентгенограммы, в случае неоднородности проба отбиралась под микроскопом из шлифов из проанализированных микрорентгеноспектрально участков. Микрорентгеноспектральные анализы выполнены на установке MAP-2 В.Д. Бегизовым (МГРИ). Принимая во внимание литературные данные о переменности составов природных теллуридов

¹ Здесь и далее составы даны в вес. % Te.

² Позже область гомогенности на основе BiTe была расширена до 46,5% [10].

³ Все исследованные нами образцы пронумерованы от 1 до 31.

висмута и об их структурных особенностях, особое внимание в настоящей работе было обращено на получение надежных рентгеновских данных, для чего с каждого препарата снималось и просчитывалось по несколько дебаеграмм с усреднением результатов. Дебаеграммы со всех изученных соединений индицировались с определением параметров элементарных ячеек с применением ЭВМ "Одра-1204".

Теллуrowисмутит Bi_2Te_3 – наиболее детально и всесторонне изученный теллурид висмута (особенно его искусственный аналог) благодаря термоэлектрическим полупроводниковым свойствам: многократно определялись параметры его элементарной ячейки, изучена кристаллическая структура, изотипная структуре тетрадимита [5, 12, 13], тщательно исследовались физические свойства – теплопроводность, электропроводность, термо-эдс и др., установлено незначительное отклонение его химического состава от стехиометрического соотношения Bi_2Te_3 [14]. При такой полной изученности теллуrowисмутита вызывает сомнение то, что из 26 опубликованных ранее анализов его химического состава только 8 отвечают стехиометрическому соотношению (табл. 1). Причем из 26 анализов только 3 были увязаны с рентгеновскими данными, которые, однако, не совпадают с эталонными, потому что их составы не соответствуют теллуrowисмутиту. Эталонная же рентгенограмма теллуrowисмутита установлена по аналогии с рентгенограммой искусственного соединения Bi_2Te_3 . Недавно опубликована работа по исследованию теллуrowисмутита, в которой химические составы проконтролированы надежными рентгеновскими данными [19]. В этой работе показано, что присутствие в составе теллуrowисмутита сурьмы приводит к уменьшению обоих параметров ячейки, а примеси свинца – к увеличению параметра a_0 (табл. 1 и 3).

Из изученных образцов шесть значились в музеях под названием "теллуrowисмутит", из них три содержит теллурид висмута, соответствующий литературным данным теллуrowисмутита, остальные три содержат минерал, имеющий химический состав, отвечающий формуле PbBi_2Te_4 или $(\text{Bi}, \text{Pb})_3\text{Te}_4$, отличающийся от теллуrowисмутита по рентгеновским данным и утвержденный Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (КНМ ММА) как новый минерал – раклиджит [23]. Теллуrowисмутит установлен нами в следующих образцах с различных месторождений.

1. "Тетрадимит" (получен от С.А. Сосновского, Сеймчанская КЭ), Омолон, Магаданская обл. Слабо окатанный обломок (10 x 7 x 5 мм), почти целиком сложенный теллуридом.

2. "Жозеит" (минералогический музей АН СССР, № 72468), Болиден, Швеция. Листочки (до 1 мм) теллурида, ориентированные вдоль тонких трещин в основной эффузивной породе (?).

3. "Теллуrowисмутит" (получен от В.Б. Сейраняна, ГУ СМ АрмССР), Алаверды, Армения. Мелкие включения (до 1 x 0,5 мм) теллурида в пирите.

4. "Теллуrowисмутит" (минералогический музей ИМГРЭ, поступило от Г.О. Пиджян), Зод, Армения. Очень тонкие (до 0,2 мм), широкие (до 8 мм) листочки теллурида в сростаниях с мелкими выделениями (до 0,2 мм) самородного золота в разноориентированных трещинках в кварце, содержащем также тонкие иголки мелонита (до 11 x 1 мм).

5. "Теллурид висмута" (минералогический музей ИМГРЭ, поступило от Р.М. Томпсона, университет, Ванкувер, Уайт-Элефант, Британская Колумбия, Канада). Листоватые выделения теллурида, частично выполняющие тонкие трещинки (толщиной до 1 мм) в сплошном кварце.

6. "Теллуrowисмутит" (коллекция кабинета минераграфии ИМГРЭ, нами получен от М.С. Безмертной, ИМГРЭ), Болиден, Швеция. Выделения теллурида до 1,5 мм.

Микрорентгеноспектральные и рентгеновские исследования показали в обр. 3 и 6 сростания теллуrowисмутита и тетрадимита, в остальных образцах теллуrowисмутит однороден. Химический состав изученных теллуrowисмутитов рассчитывается на формулы, близкие к стехиометричной Bi_2Te_3 , несмотря на существенные содержания сурьмы (4,7 вес. %) в обр. 5 и сурьмы, свинца, селена (3,3; 2,2; 1,9 вес. % соответственно) в обр. 6 (табл. 2). Полученные рентгеновские данные по обр. 1–4 соответствуют справочным данным по природному и искусственному теллуrowисмутиту (табл. 3), причем, несмотря на близость химических составов, параметры ячеек у этих образцов несколько отличны: у обр. 1 параметр a_0 , близок к эталонному,

Таблица 1
Известные стехиометричные химические составы теллуровисмутита

| Месторождение | Источник | Содержание (вес. %) | | | Сумма | Химическая формула |
|---------------------|----------|---------------------|-------|-----------------------|--------|--|
| | | Bi | Te | Другие | | |
| Теллурием-майн, США | [15] | 53,07 | 48,19 | Se-сл. | 101,26 | $Bi_{2,01}Te_{2,99}$ |
| Филдс-вейн, США | [15] | 50,83 | 48,22 | 0,23* | 100,00 | $(Bi_{1,95}Fe_{0,02}Cu_{0,01})_{1,98}Te_{3,02}$ |
| То же | [15] | 50,97 | 47,25 | 0,31 ^{2*} | 99,33 | $(Bi_{1,97}Fe_{0,03}Cu_{0,01})_{2,01}Te_{2,99}$ |
| " | [4] | 51,46 | 48,26 | | 99,72 | $Bi_{1,97}Te_{3,03}$ |
| Оя, Япония | [16] | 51,99 | 47,89 | S-0,12 | 100,00 | $Bi_{1,98}(Te_{2,99}S_{0,03})_{3,02}$ |
| Хантер, Канада | [17] | 49,7 | 45,1 | | 94,8 | $Bi_{2,01}Te_{2,99}$ |
| Болиден, Швеция | [18] | 46,40 | 48,92 | Sb-3,92 ^{3*} | 99,85 | $(Bi_{1,71}Sb_{0,25}As_{0,01})_{1,97} \times$ $\times (Te_{2,94}S_{0,03}Se_{0,06})_{3,03}$ |
| То же | [18] | 52,49 | 46,10 | 1,27 ^{4*} | 100,03 | $(Bi_{1,99}(Fe, Ag, Au)_{0,02})_{2,01} \times$ $\times (Te_{2,86}Se_{0,04}S_{0,09})_{2,99}$ |
| Джеламбет | [19] | 51,07 | 48,92 | Sb-1,43 ^{5*} | 101,47 | $(Bi_{1,91}Sb_{0,09})_{2,00}(Te_{2,99}S_{0,01})_{3,00}$ |
| Жана-Тюбе | " | 41,01 | 48,92 | Sb-8,67 | 98,60 | $(Bi_{1,51}Sb_{0,55})_{2,06}Te_{2,94}$ |
| Аксу | " | 51,90 | 47,38 | 0,685 ^{6*} | 99,97 | $(Bi_{1,96}Sb_{0,01}Fe_{0,03})_{2,00} \times$ $\times (Te_{2,93}S_{0,07})_{3,00}$ |
| " | " | 50,11 | 47,20 | Pb-2,13 ^{7*} | 100,28 | $(Bi_{1,87}Pb_{0,08}Fe_{0,05})_{2,00} \times$ $\times (Te_{2,89}Se_{0,01}S_{0,10})_{3,00}$ |

* Fe 0,17, Cu 0,06, S и Se сл.; ^{2*} Fe 0,25, Cu 0,06, S и Se сл.; ^{3*} Плюс: Se 0,58, S 0,13, As 0,10, Fe 0,03, Ag 0,02; ^{4*} Se 0,94; S 0,18; As 0,06; Fe 0,04, Ag 0,01, Au 0,04; ^{5*} Плюс: 0,05; ^{6*} Sb 0,14, Fe 0,21, Cu 0,015, Se 0,05; S 0,27; ^{7*} Плюс: Fe 0,35, Se 0,08; S 0,41.

Примечание. Из 24 анализов Э.М. Спиридонова приведены проконтролированные ретгеновскими данными. Все пересчеты наши.

Таблица 2
Химические составы теллуровисмутита в изученных образцах

| Месторождение | Номер образца | Содержание (вес. %) | | | Сумма | Химическая формула |
|---------------|---------------|---------------------|------|--------|-------|---|
| | | Bi | Te | Другие | | |
| Омолонское | 1 | 52,7 | 47,7 | | 100,4 | $Bi_{2,01}Te_{2,99}$ |
| Болиден | 2 | 52,6 | 47,8 | | 100,4 | $Bi_{2,01}Te_{2,99}$ |
| Алаверды | 3 | 52,0 | 47,8 | | 99,8 | $Bi_{2,00}Te_{3,00}$ |
| Зод | 4 | 50,0 | 47,8 | Sb 0,8 | 98,6 | $(Bi_{1,93}Sb_{0,05})_{1,98}Te_{2,02}$ |
| Уайт-Элефант | 5 | 46,7 | 48,4 | Sb 4,7 | 99,8 | $(Bi_{1,74}Sb_{0,30})_{2,04}Te_{2,96}$ |
| Болиден | 6 | 47,6 | 46,5 | 7,4* | 101,5 | $(Bi_{1,74}Pb_{0,08}Sb_{0,21})_{2,03} \times$ $\times (Te_{2,79}Se_{0,18})_{2,97}$ |

* Pb 2,2; Sb 3,3; Se 1,9.

Примечание. Условия анализов всех изученных нами теллуридов висмута: микроанализатор МАР-2, эталоны - химически чистые висмут, серебро, сурьма, галенит, искусственные Bi_2Te_3 и $PbTe$. Количественный анализ проводился при ускоряющем напряжении 35 кВ по линиям L_{α} для Bi, Pb, Sb, Ag, Te; K_{α} - для Se. При пересчете относительных интенсивностей на концентрации вводились поправки на поглощение и атомный номер [20].

c_0 немного меньше, тогда как у обр. 2-4 наоборот - a_0 немного меньше, c_0 близок к эталонному. Существенное уменьшение параметра a_0 наблюдается у сурьмяного теллуровисмутита в обр. 5, и особо следует отметить наряду с уменьшением параметра a_0 значительное уменьшение параметра c_0 у селенистой разновидности теллуровисмутита со свинцом и сурьмой в обр. 6 при некотором отличии ее дебае-

Таблица 3
 Параметры теллуrowисмутита

| Месторождение | Источник, образец | $a_0, \text{Å}$ | $c_0, \text{Å}$ | $V (\text{Å}^3)$ | $\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$ |
|---------------|-------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------------------------|
| Искусственный | [5] | 4,379 | 30,48 | | |
| Уайт-Хорн | [6] | 4,39 | 30,66 | | |
| Зод | [21] | 4,33 | 30,06 | | |
| Алаверды | [22] | 4,380 | 30,54 | | |
| Желамбет | [19] | 4,377 | 30,49 | 505,88 | |
| Жана-Тюбе | [19] | 4,358 | 30,44 | 500,67 | 7,50 |
| Аксу | [19] | 4,378 | 30,49 | 506,11 | 7,81* |
| " | [19] | 4,410 | 30,49 | 513,53 | 7,76* |
| Омолонское | Обр. 1 | 4,387 | 30,45 | 507,51 | 7,87 |
| Болиден | Обр. 2 | 4,380 | 30,48 | 506,39 | 7,88 |
| Алаверды | Обр. 3 | 4,380 | 30,48 | 506,39 | 7,88 |
| Зод | Обр. 4 | 4,380 | 30,48 | 506,39 | 7,82 |
| Уайт-Элефант | Обр. 5 | 4,367 | 30,48 | 503,38 | 7,70 |
| Болиден | Обр. 6 | 4,369 | 30,19 | 499,05 | 7,74 |

* Измеренная плотность.

граммы (4 линии исчезли, 3 линии раздвоились и изменились индексы ряда линий), вызванном, очевидно, присутствием в минерале селена.

Верлит (пильзенит) $\text{Vi}_{4-x}\text{Te}_{3+x}$ и *цумоит* $\text{Vi}_{2-x}\text{Te}_{2+x}$. Ввиду значительной переменности химических составов природных соединений висмута и теллура, известных под названием верлит (или пильзенит) (табл. 4), не было четкого представления ни об их химической формуле⁴, ни о диагностике, более того, как уже отмечалось, сам факт существования такого минерала неоднократно подвергался сомнению, что находило подтверждение и в микроскопических наблюдениях образцов с первоначального месторождения Дойч-Пильзень, где определялся теллуrowисмутит с полиминеральной каймой замещения [30, 31] или полиминеральный агрегат [29].

Впервые рентгенограмма (дебаграмма) "верлита" была получена с материала без химического состава с Дойч-Пильзень [32]. Данные дебаграммы Г.А. Хакоурта были проиндексированы М.А. Пикоком [9] по аналогии с теллуrowисмутитом. Близкая дебаграмма была получена с материала (тоже без химического состава) с месторождения Тридвелл (Онтарио, Канада), на которой отмечена сверхструктурная линия ($d = 4,91 \text{ Å}$), не индексирующаяся в параметрах М.А. Пикока [28]. Для материала с этого же месторождения приведена еще одна близкая дебаграмма под названием "верлит - разновидность теллуrowисмутита" со сверхструктурной линией ($d = 4,98 \text{ Å}$), соответствующей параметрам М.А. Пикока [33]. Однако рентгенография монокристаллов искусственного соединения ViTe , предположительно соответствующего составу верлита, показала в отличие от пятнадцатислойности структуры теллуrowисмутита ($c_0 = 30,48 \text{ Å}$) двенадцатислойность ($c_0 = 24,00 \text{ Å}$). Открытие минерала цумоита (Озава, Шимазаки, личное сообщение) с химической формулой и параметрами ячейки, отвечающими фазе ViTe (вернее, Vi_2Te_2), усугубило неопределенность верлита.

Для выяснения того, что же представляет собой материал с Дойч-Пильзень и вообще верлит (пильзенит) нами проведены микрорентгеноспектральные и рентгенографические исследования одиннадцати музейных образцов "верлита" с различных месторождений.

7. "Верлит" (МГРИ, № 20633), Дойч-Пильзень, Бёржён, Венгрия, Выкол по спайности ($20 \times 11 \times 0,6 \text{ мм}$), состоящий в основном из теллурида⁵.

8. "Верлит" (ИМГРЭ, поступило от О.Е. Юшко-Захаровой), Ильковцы-Подулки, Закарпатье. Мелкие листочки (до 1 мм) в тонких прожилках мелкозернистого кварца в окремненной породе.

⁴ Предложенные варианты: $\text{Vi} \cdot \text{Vi}_2\text{Te}_3$ [9], $\text{Vi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$ [28], Vi_3Te_2 [16], ViTe [29].

⁵ Более подробные данные по обр. 7-16 приводятся в той же последовательности в статье о верлите и цумоите [35].

9. "Верлит" (ИМГРЭ, поступило от Р.М. Томпсона), Уайт-Элефант, Британская Колумбия, Канада. Спайные выколки (до 10 x 8 мм).

10. "Цумоит" (ИМГРЭ, поступило от Х. Хори), Цумо, Симане, Япония. Агрегаты (до 10 x 7 x 5 мм), сложенные разноориентированными пластинками (до 3 мм) в кварце.

11. "Тетрадимит" (ЛГИ, № 31/7, получен от В.И. Степанова), Бурчагикан, Магаданская обл. Широкие пластинки (до 40 x 25 мм), оконтуренные мелкозернистой каймой (около 1 мм), состоящей из сульфотеллуридов висмута, в кварце.

12. "Верлит" (ИМГРЭ, поступило от Ю.С. Кобяшова), Тырныауз, Центральный Кавказ. Пластинки (до 25 x 15 x 2 мм) в диоксид-гранатовом скарне.

13. "Верлит" (Львовский ун-т, № 10996, получен от М.С. Безсмертной, ИМГРЭ), Ильковцы-Подулки. Листочки (до 2,5 x 0,3 мм) в такой же породе, как в обр. 8.

14. "Верлит" (МГРИ, № 50112), Тырныауз. Крупные листоватые агрегаты (до 30 x 15 x 7 мм) с мелкочешуйчатой оторочкой в гранат-пироксеновом скарне.

15. "Верлит" (ИМГРЭ, поступило от Р.М. Томпсона), Миллер-Коппер майн, Квебек, Канада. Листочки (до 1,5 мм) в интерстициях друзовидного кварца.

16. "Теллуrowисмутит" (нами получен от А.Г. Липовецкого, МГУ), Алексеевское, Становой хребет. Отдельные мелкие зерна (до 1 мм).

17. "Тетрадимит" (минералогический музей АН СССР, № 42715), рудник "Знаменитый", Хакасская А.О. Пластинки (до 2 x 0,4 мм) теллурида в сростании с самородным золотом, частично заполняющие тонкие трещинки в кварце.

Микрорентгеноспектральные исследования теллуридов висмута в изученных образцах показали переменность в их составе содержаний Те от 33,7 до 46,9% (табл. 5), а рентгенографические исследования позволили разделить их на две гомогенные области: 1) 33,7–35,1% – обр. 7–10 и 2) 36,5–46,5% – обр. 11–16 с обособлением обр. 17 (46,9%). Дебаграммы соединений обеих областей весьма близки и имеют общие черты с дебаграммами всех слоистых халькогенидов висмута (и собственно висмута), выражающиеся присутствием на них интенсивных линий (рефлексов) подструктуры и слабых линий сверхструктуры, расположение которых относительно линий подструктуры зависит от количества атомов халькогена в соединении (впервые установлено по рентгенограммам монокристаллов [36]). Эта зависимость применена нами для индирования порошковых рентгенограмм (дебаграмм) слоистых халькогенидов висмута [37]. Линии подструктуры у соединений обеих областей одинаковые – 3,23 и 2,37 Å, а линии сверхструктур у соединений первой области – 4,65–4,70 Å (пробы 7–10), второй – 4,80–4,86 Å (пробы 11–16). Отсюда вычисленные индексы отмеченных трех линий у первых соединений – 0009, 0117, 01114, у вторых – 0005, 0114, 0118. По этим индексам рассчитаны параметры ячеек, уточненные по всем линиям дебаграмм (табл. 6). Как видно из табл. 5 и 6, с уменьшением содержания висмута параметр a_0 постепенно уменьшается, тогда как параметр c_0 меняется дискретно – 41,98–42,00 Å (пробы 7–10), 24,04–24,06 Å (пробы 11–13), 24,18 Å (пробы 14–16). Так как параметр c_0 определяется числом атомных слоев, а следовательно, и атомов в ячейке [38, 36, 39], то у первых соединений в элементарной ячейке (формуле) должен содержаться 21 слой (атом), у вторых – 12, или при числе формульных единиц 3 у первых – 7, у вторых – 4. Следовательно, рентгенограммы соединений первой области гомогенности, имеющих химические составы, отвечающие составу верлита (пильзенита) с первоначального месторождения Дойч-Пильзень (обр. 7–10), определяют 21-слойную структуру и идеальную формулу, содержащую 7 атомов – Vi_4Te_3 . Соединения второй области гомогенности (обр. 11–16) при различных составах имеют рентгенограммы, определяющие 12-слойную структуру, идеальную формулу, содержащую 4 атома – Vi_2Te_2 и соответствующие цумоиту. Однако составы соединений обеих областей значительно отклоняются от стехиометрических соотношений (табл. 5), поэтому их формулы приобретают вид:

1) $Vi_{4-x}Te_{3+x}$ (при x = от +0,11 до 0,28 у обр. 7–10).

2) $Vi_{2-x}Te_{2+x}$ (при x = от –0,05 до +0,18 у обр. 11–14).

Составы образцов 15 и 16 при расчете на 4 атома имеют x = +0,34, но хорошо рассчитываются на 12 атомов в формуле при Z = 1 с соотношением (Vi, Pb) : Те = 5 : 7.

Дополнительно следует отметить еще некоторые отличия дебаграммы верлита

Таблица 4
Химические составы верлита

| Месторождение | Источник | Содержание, вес. % | | |
|---------------|----------|--------------------|------|------|
| | | Bi | Ag | Pb |
| Дойч-Пильзень | [15] | 61,15 | 2,07 | |
| То же | [15] | 59,74 | 4,37 | |
| " | [15] | 70,02 | 0,48 | |
| Ильковцы | [24] | 70,63 | | |
| Сингхбхам | [25] | 67,3 | | |
| Дарасун | [26] | 62,5 | | 2,5 |
| " | [26] | 63,4 | | 1,7 |
| Садбёри | [27] | 57,8 | | 6,0 |
| " | [27] | 62,8 | | 1,6 |
| " | [27] | 66,1 | | 3,9 |
| " | [27] | 62,9 | | 4,0 |
| " | [27] | 68,2 | | 1,3 |
| " | [27] | 73,4 | | 0,48 |

Формулы рассчитаны на 7 атомов, последний анализ соответствует хеллиту, рассчитан на 3 атома.

от цумоита (рисунок). У обоих минералов есть линии, отсутствующие у другого: 2,17 и 1,048 Å у верлита, 1,193 и 1,148 Å у цумоита; по мере уменьшения количества висмута две линии верлита (1,411 и 1,396 Å) у цумоита постепенно сближаются (1,408 и 1,400 Å – обр. 11–13) и сливаются в одну (1,402 Å – обр. 14–16). Индексы линий верлита отвечают условию ромбоэдричности ($h - k + l = 3n$), а часть индексов цумоита не подчиняется ему, т.е. пространственная группа у верлита, вероятно, – $R\bar{3}m$ аналогично искусственному соединению Bi_4Te_3 [39], а у цумоита – одна из трех: $P\bar{3}m1$, $P3m1$, $P321$ аналогично искусственным соединениям $BiTe$ (Bi_2Te_2) и $BiSe$ (Bi_2Se_2) [34, 40].

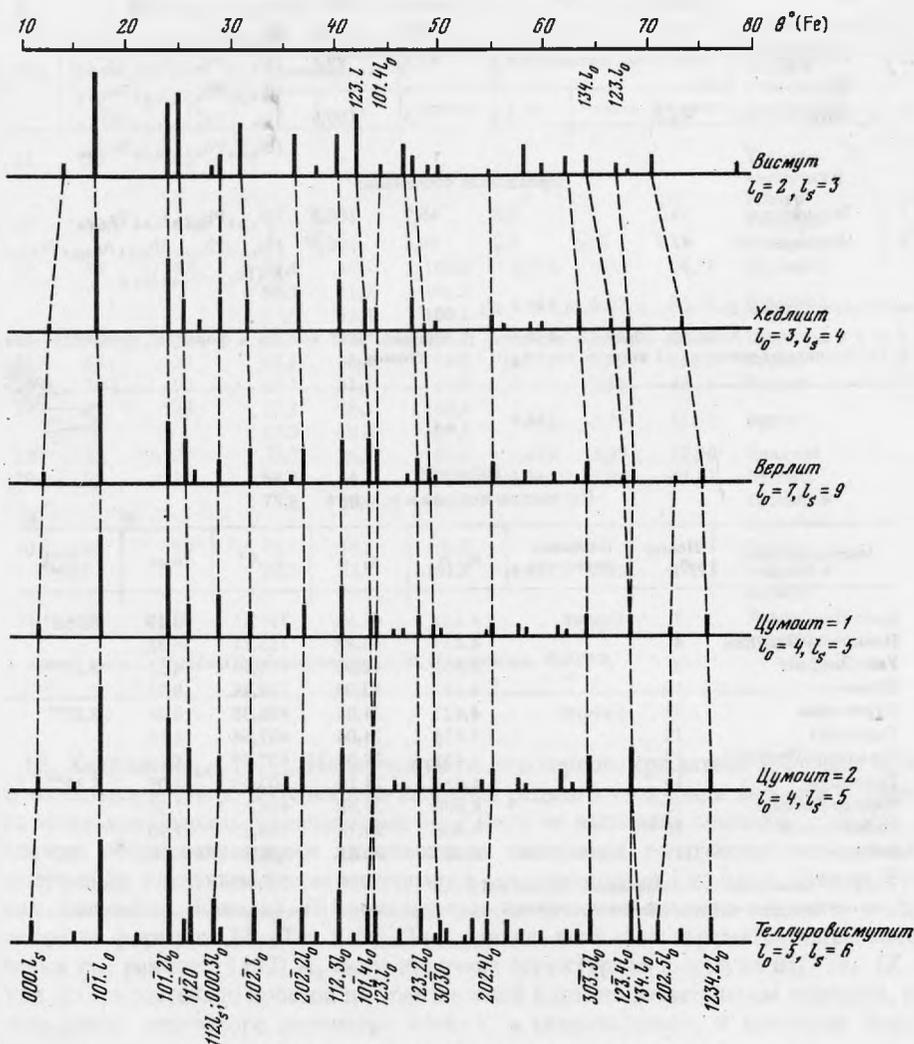
Таким образом, в результате изучения природных "верлитов" нами выявлены две области гомогенности: 1) на основе соединения Bi_4Te_3 – верлит (пильзениит) и 2) на основе соединения Bi_2Te_2 – цумоит, с фазовым переходом между 35,1 и 36,5%. Кроме того, судя по резкому изменению параметра c и по различию индексов некоторых линий дебаеграмм обр. 11–13 и 14–16, область цумоита, вероятно, имеет еще один фазовый переход при 41,1–41,4%, т.е. делится на две части: цумоит-1 и цумоит-2.

Особого внимания заслуживает обр. 17, в котором установлены теллуровисмутит и соединение, очевидно, переходное между теллуровисмутитом и цумоитом-2, так как дифракционная картина его дебаеграммы такая же, как у цумоита, но сверхструктурная линия ($d = 5,01$ Å) показывает пятнадцатислойность структуры (параметр ячейки c_0 равен 30,35 Å) и, следовательно, химическую формулу, состоящую из пяти атомов – $Bi_{2+x}Te_{3-x}$. Похожую рентгенограмму имеет материал с Тридвелла [33], рентгенограмма которого соответствует нашим данным по цумоиту-2 [29]. В целом опубликованные ранее рентгеновские данные "верлита" представляются нам весьма неопределенными.

В рудах Мергеновского рудопроявления (Рудный Алтай) обнаружен "необычный" теллурид висмута, химическая формула которого по данным микрорентгеноспектального анализа (60,7%) – Bi_2Te_5 [41]. Дебаеграмма, снятая с неоднородного материала, говорит о том, что это соединение гомотипно с другими теллуридами висмута. Повторное микрорентгеноспектальное определение этого теллурида висмута в образце, который ранее изучал В.С. Аксенов (ЛГИ, № 306/1), проведенное И.П. Лапутиной (ИГЕМ АН СССР), показало ошибочность первоначального анализа. Полученный состав (обр. 18) соответствует крайнему члену области гомогенности цумоита (табл. 5).

| Содержание, вес. % | | | | Кристаллохимическая формула* |
|--------------------|------|-------|----------|--|
| Sb | S | Te | Сумма | |
| | 2,33 | 29,74 | 95,29 | Смесь |
| | | 35,47 | 99,58 | $(\text{Bi}_{3,31} \text{Ag}_{0,47})_{3,78} \text{Te}_{3,22}$ |
| | 1,33 | 28,52 | 100,35 | Смесь |
| | Сл. | 28,33 | 99,76 | $\text{Bi}_{4,22} \text{Te}_{2,78}$ |
| | | | н.о. 0,8 | |
| | | 28,0 | 95,3 | $\text{Bi}_{4,16} \text{Te}_{2,84}$ |
| | | 33,5 | 98,5 | $(\text{Bi}_{3,65} \text{Pb}_{0,15})_{3,80} \text{Te}_{3,20}$ |
| | | 35,6 | 100,7 | $(\text{Bi}_{3,60} \text{Pb}_{0,09})_{3,69} \text{Te}_{3,31}$ |
| 0,23 | | 34,9 | 98,93 | $(\text{Bi}_{3,33} \text{Pb}_{0,32} \text{Sb}_{0,02})_{3,70} \text{Te}_{3,30}$ |
| 0,05 | | 34,4 | 98,85 | $(\text{Bi}_{3,64} \text{Pb}_{0,09} \text{Sb}_{0,01})_{3,74} \text{Te}_{3,26}$ |
| 0,15 | | 29,2 | 99,35 | $(\text{Bi}_{3,92} \text{Pb}_{0,23} \text{Sb}_{0,02})_{4,17} \text{Te}_{3,83}$ |
| 0,15 | | 32,0 | 99,05 | $(\text{Bi}_{3,68} \text{Pb}_{0,24} \text{Sb}_{0,02})_{3,94} \text{Te}_{3,06}$ |
| 0,17 | | 28,1 | 97,77 | $(\text{Bi}_{4,12} \text{Pb}_{0,08} \text{Sb}_{0,02})_{4,22} \text{Te}_{2,78}$ |
| 0,11 | | 25,1 | 99,09 | $(\text{Bi}_{1,91} \text{Pb}_{0,01} \text{Sb}_{0,01})_{1,93} \text{Te}_{1,07}$ |

Примечание. Первые четыре анализа — химические, остальные — микрорентгеноспектральные.



Схемы дебаграмм висмута и висмутовых теллуридов

Таблица 5
Химические составы верлита и цумоита в изученных образцах

| Образец | Месторождение | Содержание, вес. % | | | | Сумма | Кристаллохимическая формула |
|---------------------------|------------------|--------------------|------|-----|------|--------|--|
| | | Bi | Ag | Pb | Te | | |
| Верлит $Bi_{4-x}Te_{3+x}$ | | | | | | | |
| 7а | Дойч-Пильзень | 61,6 | 3,9 | 1,0 | 34,4 | 100,9 | $(Bi_{3,41}Ag_{0,42}Pb_{0,06})_{3,89}Te_{3,11}$ |
| 7б | То же | 62,6 | 2,0 | 1,2 | 33,7 | 99,5 | $(Bi_{3,57}Ag_{0,22}Pb_{0,07})_{3,86}Te_{3,14}$ |
| 7в | " | 62,1 | 2,7 | 1,0 | 34,1 | 99,9 | $(Bi_{3,50}Ag_{0,29}Pb_{0,06})_{3,85}Te_{3,15}$ |
| 8 | Ильковцы-Подулки | 67,6 | | | 34,2 | 101,8 | $Bi_{3,83}Te_{3,17}$ |
| 9а | Уайт-Элефант | 65,3 | | 0,5 | 34,8 | 100,6 | $(Bi_{3,72}Pb_{0,03})_{3,75}Te_{3,25}$ |
| 9б | То же | 65,0 | | | 34,7 | 99,7 | $Bi_{3,74}Te_{3,26}$ |
| 10а | Цумо | 63,9 | | 1,2 | 34,9 | 100,0 | $(Bi_{3,66}Pb_{0,07})_{3,73}Te_{3,27}$ |
| 10б | " | 63,9 | | 1,3 | 35,1 | 100,3 | $(Bi_{3,65}Pb_{0,07})_{3,72}Te_{3,28}$ |
| Цумоит $Bi_{1-x}Te_{2+x}$ | | | | | | | |
| 11 | Бурчагикан | 62,7 | | | 36,5 | 99,2 | $Bi_{2,05}Te_{1,95}$ |
| 12 | Тырныауз | 61,3 | | | 39,8 | 101,1 | $Bi_{1,94}Te_{2,06}$ |
| 13 | Ильковцы-Подулки | 60,2 | | | 41,1 | 101,3 | $Bi_{1,89}Te_{2,11}$ |
| 14а | Тырныауз | 59,2 | | | 40,7 | 99,9 | $Bi_{1,88}Te_{2,12}$ |
| 14б | " | 58,8 | | | 41,3 | 100,1 | $Bi_{1,86}Te_{2,14}$ |
| 14в | " | 57,4 | | | 42,1 | 99,5 | $Bi_{1,82}Te_{2,18}$ |
| 15 | Миллер-Коппер | 50,4 | | 3,3 | 46,1 | 99,8 | $(Bi_{1,56}Pb_{0,10})_{1,66}Te_{2,34}$ $(Bi_{4,67}Pb_{0,31})_{4,98}Te_{7,00}$ |
| 16 | Алексеевское | 48,8 | | 5,3 | 46,5 | 100,6 | $(Bi_{1,50}Pb_{0,16})_{1,66}Te_{2,34}$ $(Bi_{4,49}Pb_{0,49})_{4,98}Te_{7,00}$ |
| Переходные соединения | | | | | | | |
| 17 | Знаменитый | 53,1 | | 0,8 | 46,9 | 100,8 | $(Bi_{2,03}Pb_{0,03})_{2,06}Te_{2,94}$ |
| 18 | Мергеновское | 42,9 | 0,65 | 6,2 | 46,6 | 100,2* | $(Bi_{1,59}Pb_{0,23}Sb_{0,24}Ag_{0,05}Fe_{0,05})_{2,16} \times$ $\times (Te_{2,83}S_{0,01})_{2,84}$ |

* Присутствуют также Sb — 3,7; Fe — 0,34; S — 0,3.

Примечание. Анализы образцов верлитов рассчитаны на 7 атомов в формуле, цумоитов — на 4; ан. 15, 16 рассчитаны также на 12 атомов, ан. 17, 18 — на 5 атомов.

Таблица 6
Параметры верлита и цумоита

| Месторождение | Номер обр. | Название минерала | $a_0, \text{Å}$ | $c_0, \text{Å}$ | $V, \text{Å}^3$ | $\rho_{\text{выч}}$ | $\rho_{\text{изм}}, \text{г/см}^3$ |
|------------------|------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------|------------------------------------|
| Дойч-Пильзень | 7 | Верлит | 4,437 | 41,98 | 715,71 | 8,19 | 8,368* |
| Ильковцы-Подулки | 8 | | 4,437 | 41,98 | 715,71 | 8,38 | |
| Уайт-Элефант | 9 | | 4,432 | 42,00 | 714,44 | 8,35 | 8,12** |
| Цумо | 10 | | 4,432 | 42,00 | 714,44 | 8,34 | |
| Бурчагикан | 11 | Цумоит | 4,427 | 24,06 | 408,35 | 8,26 | 8,22** |
| Тырныауз | 12 | | 4,425 | 24,04 | 407,64 | 8,16 | |
| Ильковцы-Подулки | 13 | | 4,421 | 24,06 | 407,24 | 8,12 | |
| Тырныауз | 14 | | 4,411 | 24,18 | 407,43 | 8,05 | 8,37** |
| Миллер-Коппер | 15 | | 4,408 | 24,18 | 406,87 | 7,90 | |
| Алексеевское | 16 | | 4,408 | 24,18 | 406,87 | 7,90 | |
| Знаменитый | 17 | Переходный | 4,400 | 30,35 | 508,84 | 7,88 | |

* [9]. ** Измерено В.С. Амелиной, ИГЕМ АН СССР.

Таблица 7
Химические составы хедлиита

| Месторождение | Источник | Содержание, вес. % | | | | Кристаллохимическая формула* |
|---------------|----------|--------------------|-------|-------------------|-------|--|
| | | Bi | Te | Другие | Сумма | |
| Гуд-Хоуп | [9] | 80,60 | 18,52 | S 0,12 | 99,24 | $Bi_{2,16}(Te_{0,81}S_{0,02})_{0,83}$ |
| То же | [9] | 81,55 | 17,60 | S 0,04 | 99,19 | $Bi_{2,21}(Te_{0,78}S_{0,01})_{0,79}$ |
| Восток-2 | [42] | 81,3 | 19,2 | Se 0,6 | 101,1 | $Bi_{2,13}(Te_{0,83}Se_{0,04})_{0,87}$ |
| Угат | [42] | 80,5 | 18,8 | Se 0,4 | 99,7 | $Bi_{2,15}(Te_{0,82}Se_{0,03})_{0,85}$ |
| Чармитан | [43] | 76,54 | 19,68 | | 96,22 | $Bi_{2,11}Te_{0,89}$ |
| Кумбельское | [44] | 80,4 | 18,2 | Au 1,0; Ag 0,1 | 99,7 | $(Bi_{2,16}Au_{0,03}Ag_{0,01})_{2,20} \times$ $\times Te_{0,80}$ |
| Восток-2 | Обр. 19 | 81,1 | 17,9 | Se 0,7 | 99,7 | $Bi_{2,17}(Te_{0,78}Se_{0,05})_{0,83}$ |
| Питкьяранта | Обр. 20 | 79,6 | 19,4 | Pb 1,5; Se 0,2 | 100,7 | $(Bi_{2,11}Pb_{0,04})_{2,15} \times$ $\times (Te_{0,84}Se_{0,01})_{0,85}$ |
| То же | Обр. 20а | 78,1 | 19,4 | Pb 1,4; Se 0,2 | 99,1 | $(Bi_{2,10}Pb_{0,04})_{2,14} \times$ $\times (Te_{0,85}Se_{0,01})_{0,86}$ |

* Рассчитана на 3 атома.

Таблица 8
Результаты изучения искусственных сплавов висмута и теллура

| Номер обр. | Заданные содержания, вес. % | | Состав полученных соединений, вес. % | | | Параметры ячейки, Å | | | Природные аналоги полученных соединений |
|------------|-----------------------------|------|--------------------------------------|------|-------|---------------------|-----------|------------------|---|
| | Bi | Te | Bi | Te | Сумма | a_0 | c_0 под | c_0 сверх | |
| 21 | 35 | 65 | | | | | | | Теллуrowисмутит и теллур |
| 22 | 52,1 | 47,9 | | | | | | | Теллуrowисмутит |
| 23 | 55 | 45 | 54,4 | 46,5 | 100,9 | 4,408 | 6,05 | 24,18 | Цумоит-2 |
| | | | 60,1 | 41,2 | 101,3 | 4,428 | 6,02 | 24,06 | Цумоит-1 |
| | | | 57,6 | 42,5 | 100,1 | | | | |
| 24 | 60 | 40 | 60,4 | 40,7 | 101,1 | 4,425 | 6,01 | 24,04 | Цумоит-1 |
| 25 | 64 | 36 | 64,2 | 36,3 | 100,5 | 4,439 | 5,99 | 41,93 | Верлит |
| 26 | 70 | 30 | 68,1 | 31,1 | 99,2 | 4,442 | 5,96 | 41,75 | Верлит |
| 27 | 72 | 28 | 72,1 | 28,5 | 100,6 | 4,465 | 5,96 | 41,71 | Верлит |
| | | | 67,3 | 32,3 | 99,6 | | | | |
| 28 | 75 | 25 | 75,2 | 26,8 | 102,0 | 4,472 | 5,97 | 17,90 | Хедлиит |
| 29 | 78 | 22 | 64,2 | 34,3 | 98,5 | 4,444 | 5,96 | 41,72 | Верлит, |
| | | | 75,8 | 23,1 | 98,9 | | | | |
| 30 | 80 | 20 | 70,7 | 30,5 | 101,2 | | | | Верлит, |
| | | | 78,1 | 23,7 | 101,8 | 4,469 | 5,98 | 17,93 | хедлиит и висмут |
| 31 | 85 | 15 | | | | | | Висмут и хедлиит | |

Примечание. Сплавы синтезированы А.Ю. Малевским, ИМГРЭ.

18. Хедлиит $Bi_{2+x}Te_{1-x}$. Несмотря на то, что первооткрыватели [9] очень осторожно отнеслись к самостоятельности наиболее редкого теллурида висмута – хедлиита, его индивидуальность впоследствии ни у кого не вызывала сомнения, так как была надежно обоснована двумя химическими анализами, рентгеновскими данными и измеренным удельным весом материала с месторождения Гуд-Хоуп (Хедли, Британская Колумбия, Канада). Первоначальные химические анализы хедлиита рассчитываются на формулы $Bi_{13}Te_5$ и $Bi_{14}Te_5$, однако, исходя из параметра гексагональной ячейки c_0 , равного 119,0 Å, была получена структурная формула $Bi_{14}Te_6$ ($Z = 3$). Судя по относительно простой дифракционной картине дебаеграммы хедлиита, реальность столь огромного параметра ячейки, а следовательно, и принятой формулы маловероятна.

Таблица 9
Сверхструктурные изменения теллуридов висмута

| Название минерала | Межплоскостные расстояния | | | Индексы | |
|-----------------------|---------------------------|----------------------|-----------------------|---------|-------|
| | $d/n(000.l_S)$ | $d/n(01\bar{1}.l_0)$ | $d/n(01\bar{1}.2l_0)$ | l_S | l_0 |
| Теллур | 3,87 | 3,23 | 2,36 | 3 | 2 |
| Висмут | 3,97 | 3,30 | 2,37 | 3 | 2 |
| Хедлиит | 4,45 | 3,25 | 2,37 | 4 | 3 |
| Верлит | 4,65 | 3,23 | 2,36 | 9 | 7 |
| Цумоит-1 | 4,82 | 3,23 | 2,37 | 5 | 4 |
| Цумоит-2 | 4,86 | 3,23 | 2,37 | 5 | 4 |
| Переходное соединение | 5,01 | 3,23 | 2,38 | 6 | 5 |
| Теллуровисмутит | 5,09 | 3,22 | 2,38 | 6 | 5 |

Примечание. N — число слоев в структуре.

Нами исследовался хедлиит в образцах с двух советских месторождений.

19. Восток-2, Приморье (нами получен от Г.Н. Нечелюстова, ИМГРЭ). Мелкое выделение (1 x 0,5 мм) самородного висмута с включением хедлиита (0,2 x 0,1 мм) в интерстиции грубозернистого кварца.

20. Питкяранта, Южная Карелия (нами получен от Е.И. Нефедова, ВСЕГЕИ, через В.И. Степанова). Полуокатанные зерна самородного висмута, хедлиита и их сростаний (около 0,5–0,2 мм) в шлихе.

Химический состав этих образцов близок к известным составам хедлиита (табл. 7), данные дебаеграмм также, однако параметр c_0 , рассчитанный нами на основании той же зависимости числа слоев и атомов в ячейке от состава, примененной при индировании дебаеграмм верлита и цумоита, почти в 7 раз меньше известных ранее: обр. 19 – $a_0 = 4,472$, $c_0 = 17,82 \text{ \AA}$, обр. 20 – $a_0 = 4,475$, $c_0 = 17,95 \text{ \AA}$. Следовательно, ячейка хедлиита содержит 9 слоев, а его химическая формула при $Z = 3$ должна состоять из трех атомов. Однако химические составы хедлиита (табл. 7) имеют почти одни и те же отклонения от идеальной формулы Bi_2Te , обусловленные, очевидно, частичным замещением теллура висмутом, т.е. в общем виде химическая формула хедлиита – $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{1-x}$ [37].

Искусственные соединения, аналогичные теллуровисмутиту, хедлииту, верлиту и цумоиту, установлены при микрорентгеноспектральном и рентгенографическом изучении сплавов висмута и теллура, имеющих наиболее интересные химические составы (табл. 8). Помимо подтверждения фазового состава, полученного на природном материале, исследование искусственных соединений позволило определить распространение областей гомогенности на основе хедлиита (23,1–26,8 вес. % Te) и верлита (28,5–36,3 вес. % Te), т.е. определилась ситуация по всей системе Bi–Te, где существуют: стехиометричный теллуровисмутит (Bi_2Te_3), соединения с переменными составами (от 17,6 до 46,9%), разделяющиеся по структурным особенностям на гомогенные области на основе хедлиита (Bi_2Te), верлита (Bi_4Te_3), цумоита-1 (Bi_2Te_2 или Bi_6Te_6), цумоита-2 (Bi_5Te_7 ?), и, вероятно, соединение, переходное между теллуровисмутитом и цумоитом-2 ($\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$).

В заключение более подробно остановимся на структурных особенностях соединений в системе Bi–Te, отражающихся на рентгенограммах. При сопоставлении параметров элементарных ячеек известных слоистых халькогенидов висмута (и собственно висмута) была предположена гомотипия их структур [38]. Рентгенография монокристаллов искусственных теллуридов и селенидов висмута позволила выявить общий принцип их структур, выражающийся подструктурой – слоистым расположением атомов по мотиву трехслойной (кубической) упаковки⁶ и сверхструктурой – группировкой слоев в пакеты и характером заполнения слоев висмутом и халькогеном [40], причем сверхструктура обуславливает число слоев в ячейке и, следовательно, истинный ее параметр c_0 . Изменение сверхструктур в зависимости от состава вещества отражается на монокристаллических рентгенограммах систематическим перемещением сверхструктурных рефлексов по отношению к рефлексам подструктуры [36]. По мнению Х. Штрунца, сверхструктурные слои группируются в три пакета, содержащих число слоев, равное сумме атомов в химической формуле [38], интерес

| l_S/l_0 | $a_0, \text{Å}$ | $c_0, \text{Å}$ | N | Z | Структурная формула |
|-----------|-----------------|-----------------|-----|-----|-------------------------------------|
| 1,50 | 4,450 | 11,85 | 6 | 3 | Te ₂ |
| 1,50 | 4,560 | 11,87 | 6 | 3 | Bi ₂ |
| 1,33 | 4,475 | 17,96 | 9 | 3 | Bi _{2+x} Te _{1-x} |
| 1,28 | 4,437 | 41,98 | 21 | 3 | Bi _{4-x} Te _{3+x} |
| 1,25 | 4,427 | 24,06 | 12 | 3 | Bi _{2-x} Te _{2+x} |
| 1,25 | 4,408 | 24,18 | 12 | 1 | Bi ₁ Te ₇ |
| 1,20 | 4,400 | 30,35 | 15 | 3 | Bi _{1+x} Te _{3-x} |
| 1,20 | 4,387 | 30,45 | 15 | 3 | Bi ₁ Te ₃ |

но, что на монокристаллических рентгенограммах соединений BiTe, BiSe и Sb₂Te наиболее интенсивные рефлексы имеют индексы, также равные (или кратные) сумме атомов в формуле [34].

По нашим наблюдениям, изменения сверхструктуры теллуридов висмута при уменьшении количества теллура проявляются на дебаграммах систематическим смещением сверхструктурного базального рефлекса (000. l_S) к рефлексам подструктуры (011. l_0) и (011. $2l_0$). Используя значения межплоскостных расстояний этих трех рефлексов (линий), можно легко рассчитать индексы l_S и l_0 из трех уравнений по квадратичной форме $1/d^2 = 4/3(h^2 + k^2 + hk)$. $1/a_0^2 + l^2/c_0^2$:

$$1/d_{(000.l_S)}^2 = l_S^2/c_0^2, \quad 1/d_{(011.l_0)}^2 = S + l_0^2/c_0^2, \quad 1/d_{(011.2l_0)}^2 = S + 4l_0^2/c_0^2, \quad \text{откуда}$$

$$\frac{1/d_{(000.l_S)}^2}{1/d_{(011.2l_0)}^2 - 1/d_{(011.l_0)}^2} = \frac{l_S^2}{3l_0^2}$$

На штриховой диаграмме (рис. 1) показано систематическое смещение подструктурных и сверхструктурных линий на дебаграммах висмута и его теллуридов с изменением их химического состава. Для выделенных трех линий (000. l_S , 011. l_0 , 011. $2l_0$) всех изученных соединений рассчитаны индексы l_S и l_0 и соответственно истинные параметры ячеек, уточненные по остальным линиям (табл. 9). Таким образом, были установлены количества слоев (атомов) в ячейках теллуридов висмута, что дало возможность определить их структурные химические формулы, причем суммы радикалов в формулах оказались равными индексам l_0 . Аналогичную зависимость имеют и другие слоистые халкогениды висмута – сульфотеллуриды, селениды и сульфоселениды. Интересно отметить, что дебаграмма теллура, весьма сходная с дебаграммой висмута, тоже подчиняется описанной закономерности, т.е. теллур так же, как и висмут, имеет слоистую структуру и параметры ячейки (табл. 9) типа мышьяка, а не селена, как это принято считать⁸.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Born. *Zythophylacium bornianum*. – Index fossilium-qualcollight, etc., Pt. 1. Prague, 1772.
2. J.J. Huot. *Manuel de Minéralogie*, vol. 1. Paris, 1841.
3. G.A. Kenngott. *Das Mahs'che Mineralsystem*. Vienna, 1853.
4. D.M. Balch. On tellurbismuth from Dahlonega, Georgia. – *Am. J. Sci.*, vol. 35, 1863.
5. P.W. Lange. Ein Vergleich zwischen Bi₂Te₃ – Bi₂Te₂S. – *Naturwiss.*, vol. 27, 1939.
6. C. Frondel. Redefinition of tellurobismuthite and vandiestite. – *Am. J. Sci.*, 1940, vol. 238, N 12.

⁶ Параметр подъячейки c'_0 равен толщине трех атомных слоев (около 6 Å).

⁷ $4/3(h^2 + k^2 + hk)$ $1/a_0^2$ обозначим S .

⁸ Дебаграммы теллура и селена имеют существенные отличия. Известны параметры теллура, близкие с нашими [45], тем не менее его структура интерпретируется в виде винтовых цепочек по аналогии с селеном.

7. M.A. Peacock, L.G. Berry. Röntgenographie observations on ore minerals. — Univ. Toronto stud., Geol. ser., 1940, N 44.
8. М. Хансен, К. Андерко. Структура двойных сплавов. М.; Л.: ГОНТИ, 1962, т. 1.
9. H.V. Warren, M.A. Peacock. Hedleyite a new bismuth telluride from British Columbia. — Univ. Toronto stud., Geol. ser., 1945, N 49.
10. A.C. Glatz. An evaluation of the bismuth-tellurium phase system. — J. Electrochem. Soc., 1965, vol. 112, N 12.
11. Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина. Исследование диаграммы состояния системы Bi-Te. — Ж. неорганич. хим., 1958, т. 3, вып. 3.
12. С.А. Семилетов. Электронографическое исследование структуры сублимированных слоев состава Bi-Se и Bi-Te. — Тр. института кристаллографии АН СССР, 1954, вып. 10.
13. S. Nakajima. The crystal structure of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{S}_x$. — J. Phys. Chem. Sol., 1963, vol. 24.
14. Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, 1972.
15. C. Doelter. Handbuch der Mineralchemie, Dresden; Leipzig, 1926, vol. 4.
16. Дж. Дэна, Э.С. Дэна, Ч.П. Пэлач, Г. Берман, К. Фрондель. Система минералогии. ИЛ, 1951, т. 1, полут. 1.
17. H.V. Warren, P. Davis. Some bismuth minerals from British Columbia. — Univ. Toronto stud., Geol. ser., 1940, vol. 44.
18. Ödman O. Geology and ores of the Boliden-deposit, Sweden. — Sver. geol. undersokh, Arsbok, 1941, vol. 35.
19. Э.М. Спиридонов Э.М., Н.Ф. Соколова, Н.Г. Шумкова, Т.Н. Чивлева. Теллуриовисмутиты и тетрадимиты Северного Казахстана. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1973, вып. 26.
20. G. Springer. Die Berechnung von Korrekturen für die quantitative Elektronenstrahl - Mikroanalyse. — Fortsch. Miner., 1967, vol. 45, N 1.
21. И.Г. Магакьян. Сурьмянистый теллуриовисмутит Зодского золоторудного месторождения. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1957, ч. 86, № 3.
22. В.Б. Сейранян, С.Ш. Саркисян, Е.Н. Завьялов. Первая находка теллуридов в рудах Алавердского медноколчеданного месторождения. — Изв. АН АрмССР. Науки о Земле, 1975, вып. 28, № 2.
23. Е.Н. Завьялов, Б.Д. Бегизов. Раклиджит (Bi, Pb) $_3\text{T}_4$ — новый минерал из золоторудных месторождений Зоди Кочкарь. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1977, ч. 106, вып. 1.
24. Э.А. Лазаренко. К геохимии теллура в измененных породах Закарпатья. — Проблемы геохимии, 1959. ГУ, 1959.
25. S.C. Sarker, M. Deb. Tetradymite and wehrilite from Sindhbhum Copper-Belt, India. — Miner. Mag., 1969, vol. 37, N 287.
26. М.С. Сахарова. Новые данные о составе верлита. — ДАН СССР, 1971, т. 200, № 5.
27. L.J. Cabri, J.H.G. Laflamme. The mineralogy of the platinum-group elements from some copper-nickel deposits of the Sudbury area, Ontario. — Econ. Geol., 1976, vol. 71, N 7.
28. R.M. Thompson. The telluride minerals and their occurrence in Canada. — Amer. Mineral., 1949, vol. 34, N 5-6.
29. П. Рамдор. Рудные минералы и их срращения. ИЛ, 1967.
30. K. Sztrokay. Über den Wehrilite (Pilsenit). — Ann. Hist. Nat. Mus. Nat. Hung., 1946, vol. 39.
31. М.С. Безсмертная, Л.А. Логинова, Л.Н. Соболева. Определение теллуридов под микроскопом. М.: Наука, 1969.
32. G.A. Harcourt. Tables for the identification of ore minerals by x-ray powder patterns. — Amer. Mineral., 1942, vol. 27, N 2.
33. L.G. Berry, R.M. Thompson. X-ray powder data for ore minerals. The Peacock atlas. — Mem. Geol. Soc. Amer., 1962, vol. 85.
34. М.М. Стасова. Рентгенографическое исследование некоторых халькогенидов висмута и сурьмы. — Ж. структ. хим., 1964, № 5.
35. Е.Н. Завьялов, В.Д. Бегизов, В.И. Степанов. Переопределение верлита, первая находка цумоита в СССР. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1978, ч. 107, вып. 5.
36. М.М. Стасова, О.Г. Карпинский. О слоистости в структурах селенидов и теллуридов висмута и теллуридов сурьмы. — Ж. структур. хим., 1967, т. 8, № 1.
37. Е.Н. Завьялов, В.Д. Бегизов, Г.Н. Нечелюстов. Новые данные о хедллите. — ДАН СССР, 1976, т. 230, № 6.
38. H. Strunz. Homotypic Bi_2Se_2 - Bi_4Se_3 - Bi_3Se_4 - Bi_4Se_5 u.s.w. Platynit, Ikonolit, Laitakariit. — Ns. Jb. Miner. Monatshefte, 1963, N 7.
39. М.М. Стасова. Кристаллическая структура селенида висмута Bi_4Se_3 — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1968, т. 4, № 1.
40. В.С. Аксенов, Е.А. Косяк, Ш.К. Мергенов, Т.К. Рафиков. Новый теллурид висмута Bi_2Te_5 . — ДАН СССР, 1968, т. 181, № 2.
41. Г.Н. Нечелюстов, А.С. Авдонин, Е.Б. Халезова. О первой находке хедллита в СССР. — ДАН СССР, 1973, т. 210, № 6.
42. Ф.Я. Ишмурзин, Э.П. Николаева, Г.П. Пергат. — Хедлейит — редкий теллурид висмута — на Кумбельском скарново-рудном поле в Северной Киргизии. — ДАН СССР, 1975, т. 221, № 2.
43. К. Шуберт. Кристаллические структуры двух компонентных фаз. — Металлургия, 1971.