

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 дебаегрaмм с усреднением результатов. Дебаегрaммы 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 стехиометрической 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 – Bi_4Te_3 . Соединения второй области гомогенности (обр. 11–16) при различных составах имеют рентгенограммы, определяющие 12-слойную структуру, идеальную формулу, содержащую 4 атома – Bi_2Te_2 и соответствующие цумоиту. Однако составы соединений обеих областей значительно отклоняются от стехиометрических соотношений (табл. 5), поэтому их формулы приобретают вид:

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

2) $Bi_{2-x}Te_{2+x}$ (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 (Bi, 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].

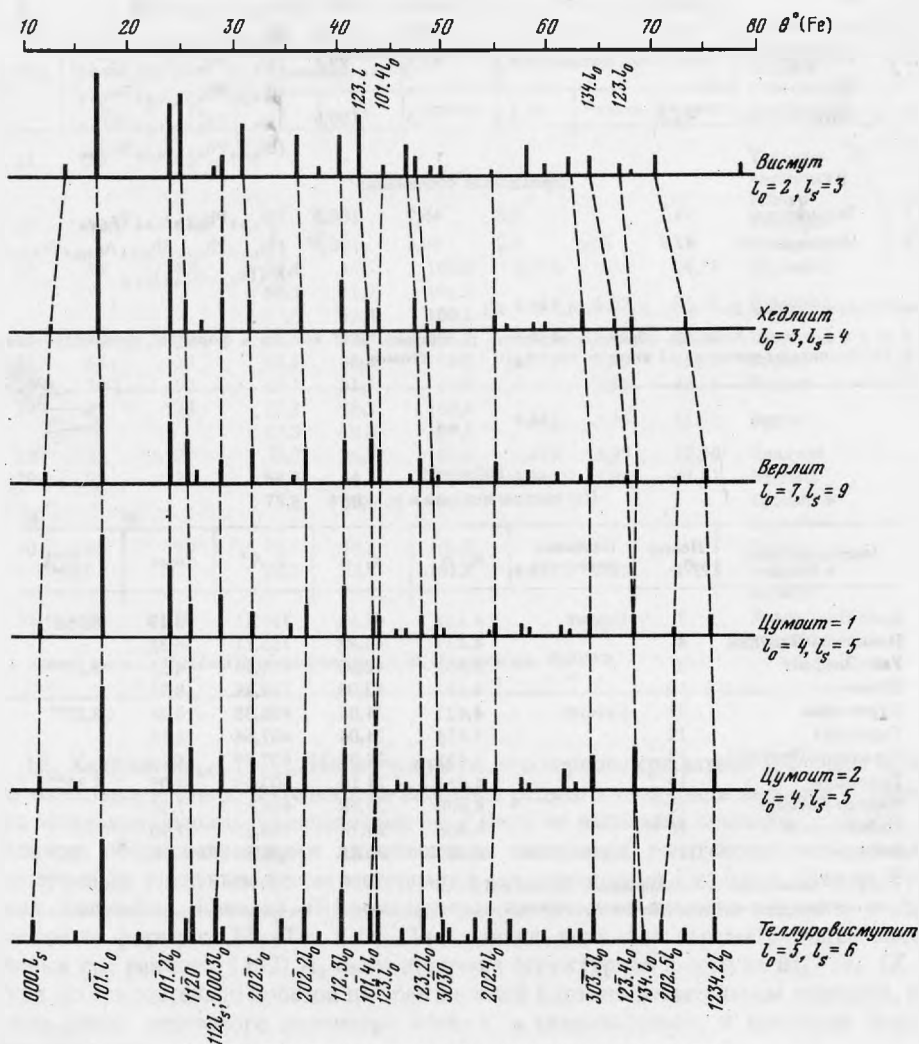
Таким образом, в результате изучения природных "верлитов" нами выявлены две области гомогенности: 1) на основе соединения Bi_4Te_3 – верлит (пильзениит) и 2) на основе соединения Bi_2Te_2 – цумоит, с фазовым переходом между 35,1 и 36,5%. Кроме того, судя по резкому изменению параметра c и по различию 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				хедлиит и висмут
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 – $a_0 = 4,472$, $c_0 = 17,82$ Å, обр. 20 – $a_0 = 4,475$, $c_0 = 17,95$ Å. 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 – $Bi_{2+x}Te_{1-x}$ [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 ($Bi_{2+x}Te_{3-x}$).

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	$\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{1-x}$
1,28	4,437	41,98	21	3	$\text{Bi}_{4-x}\text{Te}_{3+x}$
1,25	4,427	24,06	12	3	$\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{2+x}$
1,25	4,408	24,18	12	1	Bi_1Te_7
1,20	4,400	30,35	15	3	$\text{Bi}_{1+x}\text{Te}_{3-x}$
1,20	4,387	30,45	15	3	Bi_1Te_3

но, что на монокристаллических рентгенограммах соединений BiTe , BiSe и Sb_2Te 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 Bi_2Te_3 — $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$. — *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. Теллури-висмутиты 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 теллури-висмутит 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) $_3\text{Tl}_4$ — 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 wehrlite 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 Wehrlite (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_5 — 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.