9. XCII

1963

Вып. 1

А. Д. ГЕНКИН, Н. Н. ЖУРАВЛЕВ и Е. М. СМИРНОВА

МОНЧЕИТ И КОТУЛЬСКИТ— НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ И СОСТАВ МАЙЧЕНЕРИТА

В образцах из верхней части жилы 16 Мончегорского месторождения (коллекция Минераграфической лаборатории ИГЕМ АН СССР) А. Д. Генкиным в 1947 г. было обнаружено несколько неизвестных минералов, представленных мельчайшими зернами, расположенными среди халькопирита. Однако в то время из-за весьма малого размера зерен и их редкости минералы определить не удалось. Лишь применение методики рентгенометрического и микроспектрального изучения небольших зерен (Генкин, Королев, 1961) позволило установить среди них новые минералы теллуриды и теллуровисмутиды платины и палладия. Сопоставление рентreнограмм двух из этих минералов с рентгенограммами синтетического PtTe₂ (Grønvold и др., 1960) и майченерита PdBi₂ из Садбери (Hawley а. Berry, 1958) показало их близкое соответствие и вместе с тем выявило некоторые отличия. Количественный микроспектральный анализ обнаружил, что состав новых минералов достаточно сложный и что почти все они состоят из платины, палладия, теллура и висмута.

Результаты этих предварительных исследований показали необходимость более детального изучения минералов путем сопоставления их со сплавами платины, палладия, теллура и висмута.

Приготовление сплавов и их термографическое, микроскопическое, рентгеноструктурное исследование, а также рентгеноструктурное исследование минералов проводилось Н. Н. Журавлевым и Е. М. Смирновой на кафедре физики твердого тела МГУ. Минераграфическое и предварительное рентгенографическое исследование минералов и сплавов осуществлялось А. Д. Генкиным в минераграфической лаборатории ИГЕМ АН СССР.

МОНЧЕИТ — НОВЫЙ ТЕЛЛУРИД ПЛАТИНЫ

Мончеит встречается в жилах обычно в виде мельчайших зерен среди калькопирита, реже пирротина или виоларита. Размер его зерен лишь изредка достигает 0.2 мм, большей же частью составляет сотые доли миллиметра. Нередко он образует зерна с правильными ограничениями, причем в них наблюдается спайность, подчеркиваемая проникающими вдоль нее прожилочками нерудных минералов (рис. 1). В одном зерне мончеита, извлеченном из полированного шлифа иглой, наблюдалось нест. Ко граней (рис. 2), которые, однако, не удалось замерить на гониометре из-за небольшого размера зерна. Цвет минерала в этом зерне стально-серый, блеск металлический. Очень часто мончеит находится в срастании с майченеритом и новым минералом: теллуро-висмутидом палладия — котульскитом (рис. 3 и 4).

В отраженном свете в полированных шлифах минерал белого цвета. Отражательная способность¹ высокая — 60%. Двуотражение заметно в воздухе; в положении минимальной отражательной способности прибли-

¹ Отражательная способность для всех минералов определялась на установке с фотоумпожителем в оранжевом свете.

³ Записки ВМО, вып. 1, 1963 г.

жается по яркости к майченериту (R=56%). Сильно анизотропный. В сечениях, близких (001), анизотропия слабая.

Относительный рельеф мончеита несколько ниже, чем у халькопирита. но выше, чем у котульскита и майченерита.

Результаты травления показывают, что мончеит не травится не только реактивами диагностического травления (HCl, HNO₃, KOH, KCN, FeCl₃), но также конц. HNO₃ и царской водкой.

Исследование состава мончеита проводилось с помощью микроспектрального анализа как непосредственно в шлифе, так и путем сжигания на медных пластинках зерен минерала, вмонтированных в шарики из резинового клея (предварительно изученные рентгенометрически), и эталонных жидкостей для установления приближенной формулы минерала (Генкин, Королев, 1961). Микроспектральный анализ обнаружил в мончеите, помимо платины и теллура, палладий и висмут. Результаты количественного микроспектрального анализа четырех зерен минерала приведены в табл. 1.

Таблица 1

N	Pt		Bi		Pđ		те		Pt: Pd : Bi : Te	
п. п.	л. п. МКГ ¹ Вес. %		мкг	Bec. MRF Bec %		вес. %	мкг вес. %		(при Ві + Те = 2)	
1 2 3 4	4.0 4.5 0.30 0.20	$22.3 \\ 27.4 \\ 25.9 \\ 30.8$	5.7 4.9 0.15 0.06	31.7 29.9 12.9 9.2	$\begin{array}{c} 1.25 \\ 1.50 \\ 0.08 \\ 0.03 \end{array}$	7.0 9.2 6.9 4.6	7.0 5.5 0.63 0.36	39.0 33.5 54.3 55.4	$\begin{array}{c} 0.50: 0.29: 0.66: 1.34\\ 0.69: 0.42: 0.70: 1.30\\ 0.55: 0.27: 0.25: 1.75\\ 0.67: 0.18: 0.18: 1.82 \end{array}$	

Результаты количественного микроспектрального анализа мончеита

Колебания соотношения металлов в мончеите на основании результатов анализа следующие: Pt 0.5-0.7, Pd 0.2-0.4, Bi 0.2-0.7, Te 1.3-1.8.

Предварительные рентгенометрические исследования мончеита (Генкин, Королев, 1961) показали, что его межплоскостные расстояния и вычисленные по дебаеграмме размеры элементарной ячейки (a=4.050, c=5.27Å) близки межплоскостным расстояниям и параметрам синтетического теллурида платины PtTe₂, изученного Гренвольдом и др. (Crønvold и др., 1960).

Изучение мончеита в камере РКУ-114 с медным излучением подтвердило и уточнило эти данные. Промер, расчет и индицирование рентгенограммы (табл. 2) позволяют отнести мончеит к гексагональной сингонии с размерами элементарной ячейки, приведенными в табл. 3.

В сплавах платины, палладия, висмута и теллура, приготовлявшихся с целью синтеза соединения, которое соответствовало бы по составу мончегорскому майченериту (см. ниже), неизменно наблюдалась светлая пластинчатая фаза, оптические свойства которой и поведение при травлении оказались весьма близкими мончеиту и синтетическому дителлуриду платины (табл. 4), описанному Грёнвелд-Мейджером (Groeneveld Meijer, 1955а).

Рентгенографическое исследование светлой фазы, извлеченной из четырехкомпонентного сплава, показывает, что она идентична мончеиту. Промер, расчет и индицирование рентгенограммы (табл. 2), полученной со светлой фазы, позволяют отнести ее к гексагональной сингонии, причем размеры элементарной ячейки этой фазы близки размерам ячейки мончеита (табл. 3). В этой же таблице приведены для сравнения размеры элементарной ячейки PtTe.

¹ Здесь и далее мкг - микрограммы.

Таблица 2

Данные измерения и расчета рентгенограммы мончевта, пластинчатой фазы вз сплава Pt, Id, Te, Ei и PtTe₂

A .h.1		Мончеи	r	Пластинч; фаза из сп	атая лава	PtTe ₂ (Grm vold и др., 1960)			
71.1.1	I	d _{эксп.}	d _{reop.}	đ	Ι	d	I _{әксп.}	I _{вычисл.}	
								1	
001	6	5.32	5.31	5.31	3	5.20	6	\$.5	
	2	4.29				—	·	-	
	2	3.07						- 1	
101	10	2.93	2.92	2.92	10	2.90	19.5	30.2	
002	1	2.66	2.66	2.65	1	_	0	0.1	
200		— —				2.603	1	0.7	
-	1	2.48				—	-		
	2	2.45				—		_	
102	8	2.11	2.12	2.11	8	2.079	13.5	14.2	
110	7	2.02	2.02	2.02	7	2.009	10	12.3	
	1	1.93			-		-		
111	4	1.888	1.887	1.888	4	1.870	3.5	3.8	
	2	1.712		—		—			
201	6	1.664	1.661	1.644	5	1.648	5.5	5.6	
	1	1.609						-	
103	5	1.575	1.577	1.566	5	1.552	5	4.6	
202	7	1.462	1.461	1.450	5	1.445	3.5	4.3	
113	4	1.324	1.331	1.320	4	1.313	1.5	1.2	
211	7	1.282	1.282	1.276	7	1.274	4.5	4.7	
203	3	1.242	1.244	1.237	4	1.229	3.5	4.2	
212	5	1.182	1.184	1.176	5	1.173	4	4.4	
300		1.164	1.166	1.161	3	1.159	1.5	2.1	
114	5	1.106	1.109	1.100	7	1.0 2	4.5	3.6	
213	4	1.054	1.056	1.052	4	1.048	3	2.8	
220	4	1.010	1.010	1.004	4	1.004	1.5	1.6	
105	1.		1.015			0.998	2	1.3	
303	1	0.9683	0.973	0.9668	1	0.9643	1	0.6	
311	4	0.9556	0.955	0.9482	3	0.9486	3	2.6	
312		0.9108	0.911	0.9097	3	0.9047	4	3.3	
205	1	0.9058	0.906	0.9017	2	0.8937	2,5	1.4	

Примечание. Наличие нескольких слабых неиндицирующихся линий, вероятно, обусловлено присутствием в образце минерала примеси, захваченной при извлечении его из шлифа.

Таблица З

Наименование	а (в Å)	с (в Å)	c/a
Мончеит	$\begin{array}{r} 4.049 \pm 0.004 \\ 4.041 \pm 0.004 \\ 4.025 \\ 4.15 \end{array}$	5.288 ± 0.005 5.281 ± 0.005 5.221 5.47	1.281 1.306 1.297 1.318

Размеры элементарных ячеек минерала и светлой фазы из сплава немного больше, чем у соединения PtTe₂, но значительно меньше, чем у соединения PtTe. Бо́льшие размеры элементарных ячеек минерала и светлой фазы по сравнению с PtTe₂ можно объяснить наличием атомов висмута и палладия в минерале и фазе.

Таким образом, рентгенографическое исследование кристаллических зерен мончеита, обнаруженного в Мончегорском месторождении, и кри-

Есть указания (Grønvold и др., 1960), что ячейка PtTe ромбическая (a = 6.614 Å, b = 5.636 Å, c = 11.865 Å).

Таблица 4

		Отра-			Результаты травления			
Соединение	Цвет	жа- тельная способ- ность	Анизотропия	Спай- ность	HCl, KOH, KCN, FeCl ₃	HNO3	царская водка	
Мончеит	Белый.	60%)	Анизотроп- ный.	По (0001).	Отрица- тельные эффекты	Отрица- тельные эффекты.	Отрица- тельные эффек- ты.	
Свөтлая пластинча- тая фаза из сплава. PtTe ₂	» »	58%)0 63%)0 (R _{Te})	Умеренно анизотроп- ный.	То же. » »	То же. » »	То же. Местами слабое вскипание.	То же. Нет данных.	

Сравнение свойств мончеита, светлой пластинчатой фазы из сплава и РІТе₂

сталлических зерен светлой фазы, выделенной из сплава, показало, что они кристаллизуются в гексагональной сингонии и обладают сходными структурами, близкими к структуре соединения PtTe₂.

Данные микроспектрального анализа и размеры элементарной ячейки мончеита свидетельствуют о том, что последний является четырехкомпонентным, причем состав минерала приближается к AB₂, где часть атомов илатины замещана палладием. а часть атомов теллура — висмутом (табл. 1). Светлая фаза, выделенная из синтезированного четырехкомпонентного сплава, близкая по структуре к мончеиту, дает некоторые указания на то, что подобный минерал может быть синтезирован.

До настоящего времени достоверные теллуриды платины не были установлены в природе: нигглиит, принятый первоначально за теллурид платины (Scholtz, 1936; Groeneveld Meijer, 1955б), оказался соединением платины с оловом Pt₂Sn₃ (Ramdohr, 1960; Минералы, 1961), и таким образом мончеит является первым природным теллуридом платины.

Формула его может быть представлена следующим образом: (Pt, Pd) (Te, Bi)₂, причем отношения Pt : Pd и Te : Bi составляют от 2 : 1 до 3 : 1. По названию Мончегорского месторождения и Мончетундры, в которой оно расположенс, минерал назван мончеитом (moncheite).

; КОТУЛЬСКИТ — НОВЫЙ ТЕЛЛУРОВИСМУТИД ПАЛЛАДИЯ

Котульскит наблюдался лишь в полированных шлифах. Он представлен обычно небольшими зернами среди халькопирита (рис. 5), часто встречается в срастании с мончеитом и майченеритом (рис. 4).

В отраженном свете в полированных шлифах минерал кремового цвета. Отражательная способность выше, чем у мончеита — 66%; сильно анизотропный, с цветным эффектом от коричневого до серовато-голубого.

Относительный рельеф котульскита ниже, чем у халькопирита и мончеита, близок рельефу майченерита.

Из реактивов диагностического травления затравливается лишь HNO₃ с почернением и после длительного травления слабо травится FeCl₃. От действия HCl, KCN и KOH — отрицательные эффекты. Состав котульскита изучался с помощью микроспектрального анализа. Характерной особенностью состава минерала, устанавливаемой как при локальном анализе его зерен в полированном шлифе, так и при сжигании их на медных пластинках, является отсутствие в нем платины. Предположение о двухкомпонентном составе минерала (Генкин, Королев, 1961) было ошибочным, так как помимо палладия и висмута он содержит большие количества теллура (габл. 5).

Таблица 5

Результаты количественного микроспектрального анализа котульскита

I	Pd	I	31	1	ſe	Pd : Bi : Te	
мкг	вес. %	мкг	вес. %	мкг	вес. %		
0.55	31.1	0.44	24.9	0.78	44.0	1.0:0.4:1.2	

Зерно котульскита, извлеченное из полированного шлифа, монтировалось в шарик из резинового клея и изучалось рентгенометрически в камере РКД (D=57.3 мм, Fe-излучение). Промер, расчет и индицирование рентгенограммы (табл. 6) позволяют отнести минерал к гексагональной сингонии с размерами элементарной ячейки $a=4.19\pm0.01, c=5.67\pm0.01$ Å.

Таблица б

Данные	измере ния	И	расчета	рент	геног	рамм	котульскита,	кремовой
		фаа	зы из спл	ıāва,	PdTe	аиР	dTe	-

		Котульск	ИТ	Крем фаза из в	ювая з спла- а	Pd (XRDC	Te ₂ 2, 1944)	Pd (XRDC	PdTe (XRDC, 1944)	
	I	d _{әксп} .	d _{reop.}	d	I	d	I	đ	I	
	1									
001			—			5.13	20			
_	30	3.83								
100	- 30	3.65	3.62	-				3.58	10	
101	100	3.05	3.08	3.07	100	2.89	60	3.03	40	
002	10	2.85	2.83	2.79	50	2.56	20			
—	10	2.65		-	—			—	-	
102	90	2.24	2.23	2.23	90	2.07	60	2.22	80	
110	90	2.09	2.09	2.10	80	2.02	40	2.07	60	
003	-			2.06	10	1.71	20		-	
201	60	1.73	1.73	1.74	40	1.65	30	1.71	40	
112			1.68		_	1.59	20			
	60	i .68						1.67	50	
103			1.67	1.67	70	1.54	70			
		—	<u> </u>	1.57	10	—			-	
202	70	1.53	1.52	1.53	30	1.44	50	1.51	80	
113	-	-				1.30	20	—		
_	10	1.44		—	—	I — 1				
004	20	1.42	1.42	1.42	30	1.28	80	1.42	25	
211			1.33							
101	70	1.33	1.00	1.34	20			1.32	50	
104			1.32							
203	30	1.31	1.31	1.31	10	1.22	40	1.30	25	
212	80	1.24	1.23	1.24	40	1.17	50	1.22	100	
300	70	1.21	1.21	1.22	10	1.16	30	1.19	50	
114			1.17							
204	80	1.17	4.40	1.18	70	1.08	100	1.17	100	
001. 949			1.18							
215	60	1	1.11							
302	60	1.11	1 4 4	1.11	30			1.10	30	
002			1.11							

Примечание. Возможно, что период с для минерала и фазы из сплава должен быть увеличен вдвое.

По своим оптическим свойствам и поведению при травлении котульскит оказывается сходным с PdTe и некоторыми фазами в сплавах платины, палладия, висмута и теллура. Особенно близки его свойства монотеллуриду палладия (PdTe), для которого Грёневелд-Мейджер (Groeneveld Meijer, 1955а) приводит следующие, почти совпадающие с котульскитом минераграфические данные: кремово-белый, очень сильно анизотропный с цветным эффектом от темно-синего до желтого; спайность отсутствует, затравливается от действия HNO₃ и FeCl₃ (после 5 минут), отрицательные эффекты от KOH, HgCl₂, KCN и HCl.

В четырехкомпонентном сплаве (состав сплава: Pt 74, Pd 135, Bi 360, Te 29 мг), приготовлявшемся с целью синтеза майченерита (см. ниже), в качестве основной фазы присутствует фаза кремового цвета, напоминающая котульскит. На рис. 6 можно видеть, что этот сплав состоит практически из двух фаз, причем основной фазой является кремовая.

Рентгенографическое исследование кремовой фазы, извлеченной из четырехкомпонентного сплава, показывает, что она сходна с котульскитом. Промер, расчет и индицирование рентгенограммы (табл. 6), полученной с этой фазы, позволяет отнести ее к гексагональной сингонии с размерами элементраной ячейки $a=4.22\pm0.01$, $c=5.68\pm0.01$ Å.

Таким образом минерал и кремовая фаза в четырехкомпонентном сплаве обладают близкими структурами и имеют близкие размеры элементарной ячейки. Наличие в минералетрех компонентов позволяет отнести его к тройной системе Pd—Te—Bi. В бинарной системе Pd—Te (Медведева и др., 1961) при высоких температурах между соединениями PdTe и PdTe₂ может образовываться непрерывный ряд твердых растворов. Вероятно, существуют и тройные твердые растворы (Pd—Te—Bi) на основе этих соединений.

Это подтверждается рентгенографическим исследованием некоторых сплавов тройной системы Pd—Te—Bi, которое показывает, что с изменением состава сплава наблюдается изменение размеров элементарных ячеек основной гексагональной фазы этих сплавов.

Т	a	б	л	И	ц	a	-7
---	---	---	---	---	---	---	----

Соединение	а (в Å)	с (в Å)	c/a
Котульскит	4.19	5.67	1.35
Кремовая фаза из сплава	4.22	5.68	1.34
PdTe (XRDC, 1944)	4.15	5.67	1.37
PdTe ₂ (XRDC, 1944)	4.04	5.13	1.27
PdTe ₂ (γ-фаза) (Журавлев, 1957)	4.46	5.86	1.29

В табл. 7 для сравнения приведены размеры элементраных ячеек гексагональных фаз, кристаллизующихся в системах Pd—Te и Pd—Bi, и размеры ячеек котульскита и кремовой фазы из четырехкомпонентного сплава. Анализ табл. 7 позволяет сделать вывод, что размер элементарной ячейки котульскита наиболее близок размеру ячейки PdTe и кремовой фазы.

Приведенные данные показывают возможность существования в системе Pd—Te—Bi тройных твердых растворов [Pd(Te, Bi) — Pd(Te, Bi)₂]. На основании микроспектральных и рентгеновских исследований формула котульскита в связи с этим точно не установлена.

Новый минерал представляет собой теллуровисмутид палладия с приближенной формулой Pd(Te_xBi_y)₁₋₂, причем x>y. В честь известного русского геолога Владимира Клементьевича Котульского, крупнейшего специалиста в области изучения медно-никелевых сульфидных месторождений, новый минерал назван котульскитом (kotulskite).











Рис. 1-5.

1. Кристаллическое зерно мончента (белое). Хорошо видны правильные очертания п рассекающие зерно топкие прожилочки нерудного минерала, проходящие по спайности (0001) минерала. Темно-серые зерна всерсу — магнетит, серое — хальконприт, черное (енизу) — трещинка. (Полированный шлиф; увел. 260). — 2. Зерно мончента с несколькими гранями, извлеченное из полированного шлифа. (Увел. 80). — 3. Срастание кристаллических зерен мончента (белое, всерху) и майченерита (светло-серое, внизу). В монченте хорошо видны трещинки, развивавшиеся по спайности (0001). Окружающая масса сложена халькопиритом (серое), магнетитом и н-рудными минералами (темносерое и черное). (Полированный шлиф; увел. 260). — 4. Срастание мончента (1), котульскита (2) и майченерита (3). Окружающий фон — пиротин с трещинками спайности. Черное, слева енизу — магнетит. (Полированный шлиф; увел. 260). 5. Кристаллические зерна котульскита (белое) среди халькопирита (серое). Темносерые рельефные зерна магнетит, черное — нерудные минералы и выбоины. (Полированный шлиф; увел. 130).



Рис. 6, 7, 12, 13.

6. Сплав Рd, Pt, Bi и Te. Основное поле представлено кремовой фазой (ссетло-серое), близкой котульскиту. Небольшие темпо-серые выделения — вторая фаза. Состав ее не установлен. (Полированный шлиф; снято с иммерсией; увел. 150). — 7. Кристаллическое зерно майченерита (белое), расположенное среди халькопирита (серое), рассекается прожилочком нерудного минерала (черное). Темпо-серые зерна с выбоинами и включениями нерудного минерала — магнетит. (Полированный шлиф; увел. 70). — 12. Сплав Pd, Pt, Bi и Te (Pd 135, Pt 74, Bi 360, Te 230 мг), состоящий из четырех фаз. Силав отожжен при 400° С в течение 250 часов. (Полированный шлиф; снято с иммерсией; увел. 190). — 13 Литой сплав того же состава, состоящий из тех же фаз, но с иными соотношениями между ними. (Полированный шлиф; снято с иммерсией; увел. 150).

О СОСТАВЕ МАЙЧЕНЕРИТА ИЗ МОНЧЕГОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Майченерит обычно встречается среди халькопирита в срастании с мончеитом (рис. 3) и котульскитом (рис. 4), но иногда образует и самостоятельные зерна размером до 0.1-0.15 мм (рис. 7).

В отраженном свете в полированных шлифах минерал белого цвета. Отражательная способность 56%. В срастании с более сильно отражающими мончеитом и котульскитом серовато-белый. Изотропный. Относительный рельеф майченерита ниже, чем у халькопирита и мончеита, и близок к относительному рельефу котульскита.

При травлении майченерит чернеет от действия HNO₃ 1 : 1; от HCl, FeCl₃, KCN и KOH— отрицательные эффекты.

Микроспектральное исследование состава майченерита (Генкин, Королев, 1961) показало, что он состоит из палладия, висмута, платины и теллура (табл. 8). Расхождение в результатах частично обусловлено недостаточной точностью анализа, частично небольшой примесью мончеита или котульскита.

Таблица 8

Результаты количественного микроспектрального анализа майченерита

	P	d	I	Bi	I	Pt	Те	
.№ п. п.	MKL	вес. %	мкг	вес. º/о	МКГ	вес. %	мкг	вес. %
1 2	1.50 1.35	11.7 16.9	5.4 3.6	42.3 45.0	1.07 0.74	8.4 9.3	4.8 2.3	37.6 28.8

Предварительное рентгеновское изучение минерала (Генкин, Королев, 1961) позволило установить почти полное совпадение его дебаеграммы с дебаеграммой майченерита из месторождения Садбери (Hawley, Berry, 1958), которому приписывается формула PdBi₂ и структура типа пирита. Эти же авторы описывают и другой минерал — фрудит с той же формулой PdBi₂, но кристаллизующийся в моноклинной сингонии. Этот минерал сопоставляется с синтетическим α-PdBi₂, которому полностью соответствуют его состав и кристаллическая структура.

Проведенное Н. Н. Журавлевым (1957) исследование бинарной диаграммы висмут—палладий (рис. 8) подтверждает возможность существования минерала фрудита и соответствие его состава и структуры фазе α-PdBi₂. Однако установление минерала майченерита с формулой PdBi₂ и структурой типа пирита противоречит диаграмме состояния висмут—палладий.

В связи с различиями в составе майченерита из Мончегорского месторождения и из Садбери было предпринято его более детальное рентгенографическое исследование и проведена попытка его синтеза.

Рентгенографическое исследование майченерита. Рентгеновское изучение майченерита проводилось на излучении меди в камере PKУ-114 как с вращением, так и без вращения образца. На порошковых рентгенограммах были измерены интенсивности I и положения линий и вычислены значения межплоскостных расстояний d (табл. 9). Все линии рентгенограммы минерала индицируются в кубической сингонии с параметром a=6.654+ +0.002 Å.

Сравнение рентгеновских данных (интенсивностей соответствующих отражений) (рис. 9) майченерита из Мончегорского месторождения, майченерита из месторождения Садбери (Канада), α-PtBi₂, гипотетической рентгенограммы PdBi₂, рассчитанной, исходя из размеров ячейки минерала и предположения о структурном типе пирита, показывает:

Таблица 9

	Майченер	ит (СССР)	$\mathbf{Pd}_{0.7}$	5P t 0.25BiTe	Фаза из с	плава № 2	Майченерит (Канада)		
hkl	d	Ι	d	I	d	I	d	1 8.1. 	
111 002 021 112 022 122 113 222 023 123 004	$\begin{array}{r} - \\ 3.30 \\ 2.97 \\ 2.70 \\ 2.34 \\ - \\ 2.00 \\ 1.91 \\ 1.84 \\ 1.77 \\ 1.66 \end{array}$	$ \begin{array}{r} - \\ 36 \\ 100 \\ 81 \\ 13 \\ - \\ 54 \\ 7 \\ 21 \\ 40 \\ 5 \end{array} $	$\begin{array}{c} 3.834\\ 3.320\\ 2.970\\ 2.712\\ 2.348\\ 2.213\\ 2.003\\ 1.917\\ 1.842\\ 1.774\\ 1.660\end{array}$	0.1 29 100 87 19 0.3 78 7 33 49 7	3.262.962.702.32	$ \begin{array}{c} -68\\ 100\\ 70\\ 21\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\$	$\begin{array}{r}$	$ \begin{array}{r} 10 \\ 100 \\ 80 \\ 15 \\ 5 \\ 90 \\ 5 \\ 15 \\ 75 \\ 10 \\ \end{array} $	
$\begin{array}{c} 041 \\ 223 \end{array}$	} _		1.611	0.3					
114 133 024 124 233 224 043 134	$ \begin{array}{c} - \\ 1.487 \\ 1.449 \\ 1.416 \\ 1.354 \\ - \\ - \\ - \\ - \\ - \\ - \\ - \\ - \\ - \\ -$	6 20 10 8	$\begin{array}{c} 1.565\\ 1.523\\ 1.485\\ 1.449\\ 1.416\\ 1.356\\ 1.328\\ 1.302\end{array}$	$ \begin{bmatrix} 0.3 \\ 0.6 \\ 3 \\ 24 \\ 12 \\ 6 \\ 0.2 \\ 0.3 \end{bmatrix} $	 1.481 1.445 1.410 1.350 		1.50 1.46 1.42 1.37		
115 333	} 1.280	18	1.278	$\left \begin{array}{c}12.5\\5.1\end{array}\right\}\ 17.6$	1.273	24	1.285	20	
$\begin{array}{c} 025\\ 234 \end{array}$	} 1.230	22	1.233	$\left(\begin{array}{c} 5.9\\20\end{array}\right)$ 25.9	1.230	34	1.24	25	
$\begin{array}{c} 125\\044 \end{array}$	1.211 1.173	10 26	$\begin{array}{c} 1.212\\ 1.173\end{array}$	16 31	1.211 1.173	20 38	1.22 1.18	20 25	
225 144	}		1.152	$\left\{ \begin{array}{c} 0.03\\ 0.09 \end{array} \right\} = 0.1$		· ,			
334 135			$\begin{array}{c} 1.139\\ 1.123 \end{array}$	0.1		· · ·		-	
$\begin{array}{c} 006 \\ 244 \end{array}$	} 1.106	5	1.107	$\left. \begin{array}{c} 0.25\\ 4.8 \end{array} \right\} 5$			1.105	5	
061	1.091	9	1.090	5	1.090	16	1.087	5	
116 235	} 1.079	23	1.077	$\left\{\begin{array}{c} 5.3\\11.5\end{array}\right\}$ 16.8	1.074	40	1.083	20	
026	, _	—	1.049	1.4	-			·	
126 045 344	}	_	1.037	$ \left\{\begin{array}{c} 0.3 \\ 0.05 \\ 0.2 \end{array}\right\} 0.6 $	_		-		
145 335 226	1.011 1.000	$\frac{-}{25}$ 10	$\begin{array}{c} 1.020 \\ 1.012 \\ 1.001 \end{array}$	0.1 9 2.5	1.011	20	1.020	15 —	
$\begin{array}{c} 063 \\ 245 \end{array}$	} 0.987	48	0.990	$\left \begin{array}{c} 4.7 \\ 5.6 \end{array} \right\} 10.3$	0.990	40	0.996	20	
136	0.979	15	0.979	9.6	0.976	30	0.985	15	

Данные измерения и расчета рентгенограмм майченерита (СССР), теоретической рентгенограммы минерала состава Pd_{0.75}Pt_{0.25}BiTe, фазы из сплава № 2 и майченерита (Канада)



1 — результаты термического анализа при простой записи; 2 — результаты термического анализа при дифференциальной записи; 3 — данные Брайзера и Юм-Розери.

а) рентгенограммы майченерита из месторождений Мончегорского и Садбери (Канада) сходны между собой (рис. 9), т. е. минералы различных

месторождений обладают близкими структурами; б) рентгенограммы майченерита сходны с рентгенограммами PtBi₂ и гипотетической рентгенограммой PdBi₂; это показывает, что майченерит



Рис. 9. Сравнение теоретических (1) и экспериментальных (2) интенсивностей α-PtBi₂, майченерита (Садбери, Канада), майченерита (СССР), синтезированного сплава Pd_{0.75} Pt_{0.25} BiTe и гипотетической структуры PdBi₂.

обладает структурой, близкой к типу пирита; однако интенсивности некоторых отражений у минералов (рис. 9) отличаются от рентгенограмм PtBi₂ и гипотетической PdBi₂; последнее можно объяснить тем, что в состав минерала (табл. 8) входят четыре элемента (Pd, Pt, Bi, Te).

Таким образом, майченерит кристаллизуется в кубической сингонии и обладает структурой, близкой к типу пирита.

Размещение атомов палладия и платины в положениях

4 (а) 000, — вероятно статистическое; атомов висмута и теллура

в положениях:





 $8(c) \pm (xxx), \ldots$ — вероятно также статистическое. Для последних статистическое размещение атомов наблюдается в структуре соединения Bi_2Te_3 (Семилетов, 1954), которое обладает значительной областью гомогенности.

Результаты количественного микроспектрального анализа майченерита (табл. 8, анализ 2) позволяют для этого образца записать формулу Pd_{3.3}PtBi_{4.5}Te_{4.7} или приближенно Pd_{0.75}Pt_{0.25}BiTe. Эта формула соответствует как бы составу AB₂, где А — металл платиновой группы, а В металл В-подгруппы.

Исходя из формулы $Pd_{0.75}Pt_{0.25}BiTe$ структурного типа пирита, статистического размещения атомов и принимая значение параметра x=0.38. была рассчитана теоретическая рентгенограмма минерала (табл. 9).

Сравнение рентгенограмм минерала (экспериментальной и теоретической), PtBi₂ и гипотетической PdBi₂ (рис. 10) показывает, что экспериментальные и теоретические (вычислены, исходя из формулы Pd_{0.75}Pt_{0.25}BiTe) интенсивности для минерала находятся в большем согласии друг с другом, чем с интенсивностями для PtBi₂ и гипотетической PdBi₂. Это подтверждает, что минерал майченерит имеет более сложный состав, чем ранее (Hawley, Berry, 1958) предполагалось, и что формула минерала близка к вышеприведенной.

Минимальные межатомные расстояния для майченерита приведены

Таблица 10

			Межатомные расстояния (в Å)			
Образец	а (в Å)	а (в Å) Г/СМ ³		Bi—Bi (Te)	Pd (Pt)—Bi (Te)	
Минерал Pd _{0.75} Pt _{0.25} BiTe PtBi ₂ PdTe ₂	6.654 6.696 —	10.4 13.58 —	4.71 4.734 4.036	2.77 2.79 3.46	2.77 2.79 2.68	

в табл. 10. В этой же таблице для сравнения указаны минимальные межатомные расстояния для соединений $PtBi_2$ и $PdTe_2$. Межатомные расстояния Pd(Pt)—Bi(Te) в минерале находятся между значениями для подобных расстояний в структурах $PtBi_2$ и $PdTe_2$.

Ошибочность формулы PdBi₂ для минерала майченерит (Hawley a. Berry, 1958) подтверждается также анализом плотности. Для майченерита из Садбери приводится приближенная плотность 9.5 г/см³, в то время как расчетная — 11.6 г/см³, т. е. наблюдается большая разница.

Исходя из рентгеновских данных для мончегорского майченерита (a=6.654 Å) и формулы Pd_{0.75}Pt_{0.25}BiTe, плотность майченерита составит 10.4 г/см³, а если исходить из формулы PdBi₂, то плотность должна быть 11.75 г/см³. Это показывает, что расчетная плотность минерала, состоящего из четырех компонентов, ближе к определенной для него экспериментальной.

Попытка синтеза майченерита. Для синтеза майченерита нами был приготовлен сплав с составом, соответствующим составу этого минерала, определенному с помощью количественного микроспектрального анализа (табл. 8, анализ 2), и сплавы с изменением содержания теллура. Для приготовления сплавов использовались висмут чистоты 99.95%, теллур — 99.0%, платиновая фольга и губчатый палладий. Сплавление компонентов производилось в кварцевой ампуле в вакууме. Синтезированные сплавы исследовались термическим, микроскопическим и рентгенографическим методами.

Термографическое исследование отожженного сплава показало наличие четырех эффектов на термограмме нагревания (табл. 11, рис. 11), причем эффект при ~500°С посравнению с другими очень сильный. На термограмме охлаждения этого сплава эффект при ~500°С значительно слабее других эффектов; последнее свидетельствует о том, что фаза, соответствующая минералу майченериту, образуется, вероятно, по перитектической реакции, и для получения равновесного сплава требуется значительное время.

Таблица 11

Сплав	Состав сплава (мкг)				Термические эффекты, t «С		
	Pđ	Pt	Bi	Те	на кривой нагрева	на кривой охлажденин	
Отожженный Литой	135 135	74 74	360 360	230 230	420° 480° 610° 780° 410 480 610 815	480° 500° 610° 780° 400 460 610 800	

Микроскопическое исследование отожженного сплава (при 400° С в течение 250 часов), отвечающего составу майченерита (табл. 8, анализ 2), показано наличие четырех фаз. На рис. 12 приведена микрофотография этого сплава, на которой основная серая фаза.

соответствующая минералу майченериту, занимает основное поле шлифа. Включениями являются пластинчатая фаза, близкая по составу к мончеиту (см. выше), кремовая фаза светло-серая, напоминающая котульскит, и светлые включения, представляющие, вероятно, эвтектику с большим содержанием теллура.

Микроскопическое исследование литого сплава того же состава показало наличие такого же числа фаз в сплаве, но синым количественным соотношением между ними. На рис. 13 приведена микрофотография этого сплава, на которой темно-серая фаза, соответствующая майченериту, образует лишь тонкие каемки вокруг светлой фазы — эвтектики на основе теллура,



Рис. 11. Термическая кривая отожженного сплава.

пластинки — фаза, близкая по составу мончеиту, а остальное поле шлифа занимает кремовая фаза.

Анализ соотношения фаз и их расположения в сплавах и изменения величин термических эффектов у отожженного и литого сплавов позволяет считать, что соответствующая майченериту темно-серая фаза образуется по перитектической реакции.

Рентгенографическое исследование отожженного сплава (табл. 11) показало, что основная фаза сплава идентична минералу майченериту. Другие фазы, наблюдавшиеся микроскопически, на рентгенограмме представлены лишь несколькими слабыми линиями. Промер и расчет рентгенограммы показал, что размер элементарной ячейки основной фазы $a = 6.653 \pm \pm 0.002$ Å.

Рентгенограмма, полученная со сплава этого же состава, но литого, содержит большое число линий и резко отличается от рентгенограммы отожженного сплава.

Из полированных шлифов вышеупомянутых сплавов были извлечены зерна темно-серой фазы, из которой были приготовлены образцы для рентгенографического исследования в виде «резиновых» шариков и получены рентгенограммы в камере РКУ-114 на излучении меди. Расчет и индицирование рентгенограммы, полученной с этой фазы (рис. 10, табл. 9), показывают, что последняя соответствует минералу майченериту. Эта фаза кристаллизуется в кубической сингонии, обладает так же, как и минерал майченерит, найденный в Мончегорском месторождении, структурой типа пирита и имеет размер элементарной ячейки $a=6.653\pm0.002$ Å, весьма близкий к ячейке майченерита $a=6.654\pm0.002$ Å.

Таким образом, в синтезированном сплаве обнаружена фаза, идентичная минералу майченериту. Это говорит о том, что минерал майченерит может быть синтезирован и состоит не из двух компонентов — палладия и висмута, а из четырех — палладия, платины, висмута и теллура.

В литературе (Geller, Matthias, 1958) имеются указания на существование трехкомпонентного сплава, содержащего фазу со структурой типа пирита. Эта фаза состоит из никеля, палладия и мышьяка и имеет размеры элементарной ячейки меньшие, чем у PdAs₂, что согласуется с меньшим атомным радиусом никеля. Данная фаза обнаружена при исследовании разреза AB—AC тройной системы As—Pd—Ni.

Если проводить аналогию с вышеуказанным разрезом системы As— Pd—Ni и предположить, что минерал майченерит состоит из трех компонентов, то необходимо исследовать ряд разрезов тройных диаграмм. Нами было проведено разведывательное рентгенографическое и микроскопическое исследование сплавов (отожженных в течение нескольких часов) ряда разрезов: PdBi—PtBi, PdBi₂—PtBi₂, PdBi₂—PdTe₂, PdBi—PdTe, PtBi₂— PdTe₂, в которых присутствие фазы со структурой пирита нами не обнаружено.

Таким образом, при синтезе четырехкомпонентного сплава обнаружена фаза, идентичная минералу майченерит. Последнее подтверждает более сложный состав минерала, чем тот, который установлен в работе Хоули и Бери (Hawley, Berry, 1958) и приводится в минералогической литературе (Ramdohr, 1960; Минералы, 1960).

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МОНЧЕИТА, КОТУЛЬСКИТА И МАЙЧЕНЕРИТА

Результаты исследования мончеита, котульскита и майченерита из Мончегорского месторождения и некоторых сплавов платины, палладия, висмута и теллура позволяют сделать вывод, что обнаруженные минералы представляют собой четырех- и трехкомпонентные соединения в системе Pd— Pt—Bi—Te, причем они, по-видимому, могут иметь переменный состав.

Обгазование трех- или четырехкомпонентных минералов (котульскита и мончеита) достаточно хорошо объясняется с кристаллохимической точки зрения. Как известно, структуру типа арсенида никеля (AB) можно рассматривать как плотную гексагональную упаковку атомов В, в октаэдрических пустотах которой находятся атомы (A) переходного металла. Характерной особенностью этой структуры является образование относительно широких областей твердых растворов. При этом однофазные области могут быть сдвинуты от состава AB как в сторону увеличения содержания компонента A, так и в сторону увеличения компонента B. В последнем случае, когда часть октаэдрических пустот не заполняется атомами переходного металла и состав достигает AB₂, мы имеем случай образования нового структурного типа CdJ₂, в котором атомами переходного металла занята лишь половина октаэдрических пустот.

Примером образования непрерывного ряда твердых растворов от структуры типа арсенида никеля до структуры типа CdJ₂ может служить система Pd—Te, в которой возможно образование непрерывного ряда твердых растворов между PdTe и PdTe₂ (Медведева и др., 1961).

В случае образования котульскита Pd(Te, Bi)₁₋₂ мы наблюдаем в гексагональной ячейке замещение атомов теллура атомами висмута, причем атомами переходного металла заполнены не все октаэдрические пустоты. В случае образования мончеита (Pt, Pd) (Te, Bi)₂ мы наблюдаем в гексагональной ячейке как замещение части атомов теллура висмутом, так и замещение части атомов платины палладием, причем состав минерала приближается к AB₂.

По характеру структуры данные минералы, по-видимому, могут иметь переменный состав.

Интересным с кристаллохимической точки зрения является минерал майченерит со структурой типа пирита. В тройных системах, состоящих из вышеприведенных компонентов, мы не наблюдали образования фазы со структурой типа пирита даже на основе соединения PtBi₂, а в четверной

системе такая фаза образуется, т. е. имеется случай, когда при образовании смешанного кристалла в системе $Pt_xBi_2 - Pd_{1-x}Te_2$ (где x = 0.25) наблюдается морфотропный переход от структуры типа CdJ_2 к структуре типа пирита. В этом случае замещение части атомов налладия платиной и части атомов теллура висмутом приводит к образованию структуры типа пирита, т. е. при переходе от структуры типа CdJ_2 к типу пирита доля металлической связи уменьшается.

Образование четырехкомпонентного минерала со структурой типа пирита, вероятно, обусловлено валентными соотношениями элементов. Последнее и ковалентный характер связи в структуре типа пирита позволяют предположить, что минерал не должен иметь значительной области гомогенности.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ МОНЧЕИТА, КОТУЛЬСКИТА И МАЙЧЕНЕРИТА

Жилы Мончегорского месторождения, как и других медно-никелевых месторождений, сложены пирротином, халькопиритом, пентландитом, кубанитом, магнетитом. В зависимости от преобладания какого-либо из сульфидов различают пирротиновые, халькопиритовые и кубанитовые жилы. Наиболее широко распространены пирротиновые жилы, в которых среди массы пирротина нередко распола-



Рис. 14. Жилка мелкозернистого магнетита (по всей мощности) в пироксените. В магнетите видны прожилочки халькопирита (белое). (Полированный штуф; натур. вел.).

гаются крупные зерна магнетита и порфировидные выделения пентландита.

Минералы платиновой группы встречены близ поверхности в жилках, сложенных главным образом матовым мелкозернистым магнетитом и рассекающими его прожилкообразными выделениями халькопирита (рис. 14). Внимательное макроскопическое и особенно микроскопическое изучение образцов показывает, что в массе мелкозернистого магнетита и по зальбандам жилок располагаются крупные зерна магнетита ранней генерации, весьма сходные с магнетитом, развитым в пирротиновых жилах на более низких горизонтах. Этот факт позволяет считать, что тонкие магнетитовые жилки представляют собой верхние окончания пирротиновых жил, в которых пирротин был почти полностью замещен мелкозернистым магнетитом. В изредка наблюдаемых небольших реликтовых участках пирротина удается проследить различные стадии замещения пирротина магнетитом и расположение мелких зерен последнего по границе крупных зерен пирротина.

Процесс замещения пирротина магнетитом привел и к другим изменениям и перераспределениям минералов в жилках. Халькопирит был при этом переотложен и образовал в мелкозернистом магнетите тонкие прожилковидные выделения, к которым в основном и приурочены зерна мончеита,



Рис. 15. Пластинчатые кристаллы антофиллита (черное), в халькопиритовом прожилке (белое), рассекающем мелкозернистый магнетит (серое). (Шлиф; увел. 40).

котульскита и майченерита. Интересно сравнительно частое нахождение в переотложенном халькопирите пластинок кубанита как продуктов распада тверлого раствора. А. Г. Бетехтин (Бетехтин и др., 1958) связывает их появление с повышением температуры при окислении пирротина. Весьма характерно также присутствие в зернах позднего магнетита мельчайших включений бедного железом борнита.

Вместо обычного в пирротиновых жилах пентландита, в жилах магнетита встречается виоларит, который в виде довольно крупных идиоморфных выделений располагается наподобие цепочек в некоторых прожилках халькопирита. Выделения виоларита представляют собой довольно редкий для медно-никелевых месторождений случай, когда виоларит образуется самостоятельно, а не путем замещения пентландита.

Следует отметить, что в реликтовых участках пирротина в этом образце наблюдаются выделения пент-

ландита, незамещенного виоларитом. Интересной особенностью состава магнетитовых жилок, содержащих минералы платиновой группы, является широкое развитие в них ромбического амфибола — антофиллита ($Ng=1.638\pm0.002$, $Nm=1.628\pm0.002$, $Np=1.617\pm0.002$, $2V=-85^{\circ}$). В отличие от описываемого В. А. Маслениковым (1956) антофиллита, предшествующего сульфидам, антофиллит в жилках находится в тесной ассоциации с поздним халькопиритом, обра-

зуя в прожилках последнего пластинчатые кристаллы (рис. 15). Прожилки антофиллита рассекают массы мелкозернистого магнетита. Весьма вероятно, что поздняя генерация антофиллита возникла путем переотложения более раннего антофиллита.

Нахождение мончеита, котульскита и майченерита в халькопиритовых и халькопирит-антофиллитовых прожилках показывает, что они возникают как одни из наиболее поздних минералов. Они лишь изредка пересекаются карбонатными прожилками (рис. 7). Такое же положение в процессе формирования руд занимают и многие платиновые минералы Норильского месторождения (Генкин, 1959). Между мончеитом, котульскитом и майченеритом каких-либо четких возрастных взаимоотношений установить не удалось. Особенности срастаний этих минералов (рис. 3 и 4) позволяют предполагать их одновременное образование. Рассмотрение минерального состава магнетитовых жилок и взаимоотношений минералов позволяет прийти к выводу, что к концу процесса рудообразования слагавшая жилки более ранняя парагенетическая ассоциация пирротик+пентландит+халькопирит сменяется ассоциацией магнетит+виоларит+халькопирит+кубанит+борнит+платиновые минералы+ + антофиллит. Эта смена произошла в результате воздействия остаточных растворов, обогащенных кислородом, вызвавших окислительные реакции. Характерной особенностью состава остаточных растворов было присутствие в них платины, палладия, теллура и висмута.

Весьма примечательно, что такой редкий минерал, как майченерит, встречается как в рудах Мончегорского месторождения, так и в рудах месторождения Садбери. Этот факт несомненно свидетельствует о большом геохимическом сходстве родоначальных магм, с которыми связаны руды этих месторождений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При изучении медно-никелевых сульфидных руд Мончегорского месторождения в них были установлены новые теллуриды металлов платиновой группы — мончеит и котульскит и уточнен состав майченерита.

Мончеит (Pt, Pd) (Te, Bi)₂. Белый, отражательная способность 60%, анизотропный. Обладает характерной спайностью по (0001). Гексагональной сингонии. Относится к структурному типу CdJ₂. Размеры элементарной ячейки a=4.049, c=5.288 Å. Согласно рентгенометрическим данным весьма близок к синетическому Pt Te₂, но размеры элементарной ячейки несколько больше, чем у PtTe₂ (a=4.025, c=5.221 Å), в связи с замещением части атомов теллура и платины висмутом и палладием.

К о тульскит Pd (Те, Bi)₁₋₂. Кремовый, отражательная способность 66%, сильно анизотропный. Гексагональной сингонии. Размеры элементарной ячейки a=4.19, c=5.67 Å. Рентгенометрические данные весьма близки синтетическому PdTe (a=4.15, s=5.67 Å), обладающему структурой типа NiAs.

Майченерит $Pd_{0.75}Pt_{0.25}BiTe$. Белый, серовато-белый, отражательная способность 56%, изотропный. Кубической сингонии. Кристаллическая структура типа пирита. Размер элементарной ячейки a=6.654 Å. Рентгенометрические данные близки таковым майченерита из Садбери, однако формула последнего ($PdBi_2$), по всей вероятности, определена неточно и является более сложной.

Полированные шлифы, содержащие зерна мончеита, майченерита и котульскита, переданы в Минералогический музей Академии наук СССР.

Литература

Бетехтин А. Г., А. Д. Генкин, А. А. Филимонова, Т. Н. Шадлун. (1958). Текстуры и структуры руд. Госгеолтехиздат. Генкин А. Д. (1959). Условия нахождения и особенности состава минералов

Генкин А. Д. (1959). Условия нахождения и особенности состава минералов платиновой группы в рудах Норильского месторождения, Геолог. рудн. месторожд., № 6.

Генкин А. Д., Н. В. Королев. (1961). К методике определения небольних зерен минералов в рудах. Геолог. рудн. месторожд., № 5. Журавлев Н. Н. (1957). Структура сверхпроводников. Х. Термическое,

Журавлев Н. Н. (1957). Структура сверхпроводников. Х. Термическое, микроскопические и рентгенографическое исследование системы висмут—палладий. Журн. эксп. и теор. физ., т. 32, вып. 6. Маслеников В. А. (1956). Околорудные изменения пород, вмещающих

Маслеников В. А. (1956). Околорудные изменения пород, вмещающих сульфидные жилы. В кн. «Геология и рудные месторождения Мончегорского плутона». Изд. АН СССР. Медведева З. С., М. А. Клочко, В. Г. Кузнецов, С. Н. Ан-

Медведева З. С., М. А. Клочко, В. Г. Кузнецов, С. Н. Андреева. (1961). Диаграмма состояния системы палладий — теллур. Журн. неорганич. хим., т. 6, вып. 7.

Минералы. (1960). Справочник, т. І. Изд. АН СССР.

Семилетов С. А. (1954). Электронографическое исследование структуры сублимированных слоев состава Ві—Se и Ві—Te. Тр. Инст. кристаллограф. АН СССР, т. Х., стр. 76.

4 Записки ВМО, вып. 1, 1963 г.

Geller S., B. T. Matthias. (1958). Superconductivity in the Ni-Pd-As system. Journ. of Phys. Chem. Solid., v. 4, crp. 156. Groeneveld Meijer W. O. J. (1955a). Synthesis, structures and properties of platinum metal tellurides. Amer. Miner., v. 40, № 7-8, crp. 647. Groeneveld Meijer W. O. J. (19556).Niggliite, amonotelluride of platinum? Amer. Miner., v. 40, № 7-8, crp. 693. Grønvold F. a. E. Røst. (1956). On the sulfides, selenides and tellurides of palladium. Acta Chem. Scand., v. 10, № 10. Grønvold F., H. Haraldsen a. A. Kjekshus. (1960). On the sulfides, selenides and tellurides of platinum. Acta Chem. Scand., v. 14, № 9. Hawley J. E. a. L. G. Berry. (1958). Michenerite and froodite, palladium bismuthide minerals. The Canad. mineral., 6, p. 2. Ramdohr P. (1960). Erzmineralien und ihre Verwachsungen Akademieverlag, Berlin.

Berlin.

S c h o l t z D. L. (1936). The magmatic nickeliferous ore deposits of East Griqua-land and Pohdoland. Publ. Univ. Pretoria, ser. II, \mathbb{N} 1.

XRDC. (1944). X-ray diffraction patterns. Amer. Soc. Test. Mat., Philadelphia

ИГЕМ АН СССР

и МГУ им. М. В. Ломоносова.