

В. Г. КРУГЛОВА, Г. А. СИДОРЕНКО, Л. И. ПОЛУПАНОВА  
РОМБОЭДРИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ДИСУЛЬФИДА  
МОЛИБДЕНА

При исследовании молибденитов большого количества месторождений и рудопроявлений Советского Союза, принадлежащих к различным генетическим группам и формациям<sup>1</sup>, выявилось, что химический состав, физические и физико-химические свойства этого минерала не всегда точно совпадают и что эти изменения имеют закономерный характер (Хрущов, Круглова и др., 1960; Горбатов, Круглова, Сидоренко, 1962).

В процессе рентгенографического изучения образцов молибденита было установлено, что на дебаеграммах молибденита различных генетических типов заметных структурных изменений не наблюдается. Вместе с тем, на лауэграммах, снятых с кристаллов молибденита различного генезиса, имеются определенные различия (Горбатов, Круглова, Сидоренко, 1962). Было установлено также, что в одном из изучаемых месторождений, кроме молибденита, наблюдается структурно отличный от молибденита тип дисульфида молибдена, принадлежащий к ромбоэдрической модификации, обнаруженной впервые в СССР Г. А. Сидоренко в 1957 г.

Позднее, при изучении молибденитов и сопутствующих им минералов дисульфид молибдена ромбоэдрической модификации был обнаружен и в других месторождениях, принадлежащих к наиболее «низкотемпературным» из изучавшихся нами месторождений кварц-молибденит-халькопиритовой формации.

В 1957 г. Белл и Херфорт (Bell, Herfort) получили кристаллы синтетического дисульфида молибдена ромбоэдрической модификации и изучили их рентгенографически. В природных условиях  $MoS_2$  этой модификации обнаружен в Канаде в 1963 г. Трейлом (Traill). Трейл, так же как и Белл и Херфорт, исследовал этот минерал только рентгенографически. В этих работах не сообщаются сведения ни о химическом составе минерала, ни о его свойствах. В нашем распоряжении было достаточное количество минерала для проведения не только рентгенографического, но также химического анализа и изучения его свойств.

Опубликование этих данных, на наш взгляд, представляет интерес для исследователей молибденовых месторождений.

Рентгенографическое изучение минерала проводилось методами Дебая и Лауэ.

Дебаеграмма образца одного из месторождений, полученная в камере РКУ - 114 ( $CuK\alpha$ -излучение), позволила определить значения

<sup>1</sup> 1) молибденитовой, 2) молибденит-шеелитовой, 3) кварц-молибденит-вольфрамит-грейзеновой, 4) кварц-молибденит-серицитовой, 5) кварц-молибденит-халькопиритовой.

Т а б л и ц а 1

Значения межплоскостных расстояний образцов  $\text{MoS}_2$ 

MoS <sub>2</sub> одного из месторождений			MoS <sub>2</sub> ромбоэдрический (синтетический)		Молибденит		
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>
0003 β	(6,62)	5	—	—	—	—	—
0003	5,98	10	6,18	100	6,12	10	0002
0006 β	(3,31)	3	—	—	(3,37)	1	0004 β
0006, 1010 β	(3,00)	6	3,05	3	3,07	3	0004
1010	2,702	3	2,72	19	2,74	2	1010
1014	2,330	3	2,359	18	—	—	—
0009 β	(2,22)	5	—	—	2,267	9	1013
1015	2,175	3	2,205	20	—	—	—
0009	2,038	8	2,051	11	2,045	10	0006
1017	1,883	4	1,897	9	—	—	—
—	1,820	2	—	—	1,826	10	1015
1018	1,752	3	1,766	5	—	—	—
0.0.0.12 β	(1,682)	5	—	—	(1,693)	5	0008 β
—	—	—	—	—	1,637	5	1016
1120	1,578	6	1,586	15	1,578	4	1120
0.0.0.12	1,530	10	1,534	18	1,534	10	0008
—	—	—	—	—	1,475	6	1123
0.1.1.11	1,423	4	1,429	1	—	—	—
2020, 2026 β	(1,372)	2	1,369	2	1,365	6	2020
—	—	—	—	—	1,337	8	2022
2024	1,301	1	1,314	2	1,295	5	2023
2025	1,283	1	1,286	2	—	—	—
2026	1,250	6	1,253	5	1,248	6	2024
0.0.0.15	1,226	4	1,228	3	1,228	7	000.10
—	—	—	—	—	1,220	6	1019
0.2.2.10	1,212	5	1,217	2	(1,211)	4	1128 β
—	—	—	—	—	1,155	6	2025
1.1.2.10	1,182	4	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	1,139	6	1230 β
0.2.2.10	1,099	10	—	—	1,0983	10	1128
—	1,067	1	—	—	1,079	1	2027
0.2.2.11	1,058	5	—	—	—	—	—
1.2.30	1,034	3	—	—	1,033	10	1230
1.2.34	1,005	6	—	—	1,002	8	—
1235	0,996	5	—	—	—	—	—
<i>a</i>	3,15±0,01	—	3,156	—	—	—	3,156
<i>c</i>	18,36±0,03	—	18,42	—	—	—	12,275

межплоскостных расстояний, характеризующих сульфид, и по ним идентифицировать его с синтетической ромбоэдрической модификацией  $\text{MoS}_2$ . Сопоставление значений *d/n* исследуемого образца с синтетическим ромбоэдрическим сульфидом и собственно молибденитом дано в табл. 1.

Дебаграмма образца одного из месторождений проиндицирована по кривым Хелла. Это позволило определить размеры его элементарной

ячейки  $a = 3,15 \pm 0,1$ ;  $c = 18,36 \pm 0,03 \text{ \AA}$ : значение  $a$  — идентично для обеих модификаций  $\text{MoS}_2$ ,  $c$  — несколько ниже соответствующего значения для синтетического сульфида.

С целью определения устойчивости новой модификации сульфида и сравнения его с молибденитом было предпринято прокаливание образцов этих минералов в фарфоровых тиглях в муфельной печи при температуре  $550\text{--}600^\circ \text{C}$  и в запаянных кварцевых ампулах при  $750^\circ \text{C}$  (на воздухе при этой температуре молибденит полностью возгоняется). Рентгенографический анализ прокаленных проб показал, что при  $550\text{--}600^\circ \text{C}$  и ромбоэдрический  $\text{MoS}_2$  и молибденит переходят в  $\text{MoO}_3$ , при прокаливании в запаянном сосуде кристаллическая структура обеих модификаций минерала сохраняется.



Дифференциальные термические кривые

а — молибденит; б — ромбоэдрическая модификация дисульфида молибдена

Термический анализ обеих модификаций  $\text{MoS}_2$  показал, что молибденит и ромбоэдрическая модификация дисульфида молибдена ведут себя различно при воздействии высоких температур (рис. 1). Неоднократное повторение опыта дало те же результаты<sup>1</sup>.

Как и молибденит, исследуемый минерал выделяется в форме пластинок. Для молибденита установлена базальная ориентировка этих пластинок. Логична та же ориентировка и для пластинок ромбоэдрической модификации, имеющей слоистый тип структуры.

Для молибденита отмечен изгиб кристаллических плоскостей, что приводит к фигурам астеризма на лауэграммах минерала. С пластинок ромбоэдрического сульфида также получен ряд лауэграмм. По характеру отражений и по их расположению выделяются два типа рентгенограмм. Первые аналогичны молибденитовым, т. е. с рефlekсами, вытянутыми в радиальном направлении и отвечающими симметрии  $L_6$  — перпендикулярно плоскости пластинки. Вторые — дают точечные рефlekсы без фигур астеризма, расположение которых в лучшем случае имеет плоскость симметрии, перпендикулярную плоскости пластинки. Отдельные пластинки минерала дают лауэграмму, являющуюся наложением картин двух отмеченных типов.

Исследуемый минерал по данным микрохимического анализа содержит следующие элементы (вес. %): Mo — 60,42; S — 40,13; (Fe и Cu не обн.); Re — 0,09 (сумма 100, 64).

Спектральным анализом в исследуемом материале, кроме того, установлено незначительное количество Fe, Cu, Ag, Be.

<sup>1</sup> Температура регистрировалась с помощью Pt — Pt/Rh термопары. Анализ образцов выполнен в термической лаборатории ВИМСа под руководством Л. И. Рыбаковой.

Таблица 2

## Свойства минералов

Свойства	Ромбоэдрическая модификация $\text{MoS}_2$	Молибденит
Сингония	Тригональная	Гексагональная
Размер элементарной ячейки	$a = 3,15 \pm 0,01$ $c = 18,36 \pm 0,05$	$a = 3,156$ $c = 12,275$
Форма выделения	Чешуйчатые и листоватые агрегаты	Чешуйчатые и листоватые агрегаты
Цвет	Свинцово-серый	Свинцово-серый
Блеск	Яркий, металлический	Яркий, металлический
Спайность	Весьма совершенная по базису	Весьма совершенная по базису
Черта	Серая с зеленоватым оттенком	Серая с зеленоватым оттенком
Удельный вес (вычисленный)	5,05	5,02
Удельный вес (измеренный)	4,75	От 4,62 до 4,94 *
Микротвердость	18 $\text{кГ/мм}^2$ **	29 $\text{кГ/мм}^2$ **
Отражательная способность	Ro — 45% ** Re — 27%	Ro — 42% ** Re — 22%
Цветной эффект двуотражения	По о — розовато-белого цвета По е — серого цвета	По о — розовато-белого цвета По е — серого цвета

\* Величины удельного веса молибденита приводятся по данным Бестехина (1950), Дэна (1951) и авторов статьи. Измерялись молибдениты из различных месторождений.

\*\* Измерение микротвердости и отражательной способности проводилось на приборе ПИТКО-1 для небольшого количества образцов. Отражательная способность измерялась для желтого света. Микротвердость измерялась для разрезов, перпендикулярных спайности минерала.

Из приведенных данных следует, что в исследуемом образце ромбоэдрической модификации дисульфида молибдена содержится большое количество рения. Для того, чтобы установить является ли это характерным для исследуемого образца или повышенное содержание рения типично для этого минерала, был проведен анализ на рений ряда образцов.

Во всех образцах, подвергшихся анализу, был обнаружен рений в количестве от 0,09 до 0,13%<sup>1</sup>.

Таким образом, для ромбоэдрической модификации дисульфида молибдена весьма повышенное содержание рения является характерным. Это также относится и к образцам этого минерала, взятым из других месторождений, принадлежащих к кварц - молибденит - халькопиритовой формации.

Дисульфид молибдена ромбоэдрической модификации наблюдается в ассоциации с кварцем и пиритом.

Внешне кристаллы ромбоэдрической модификации дисульфида молибдена отличить трудно от кристаллов молибдена, а тем более листоватые и чешуйчатые агрегаты, в которых они в большинстве случаев наблюдаются. Ниже приводится сравнительная таблица свойств этих минералов (табл. 2).

Из приведенной таблицы следует, что дисульфид молибдена ромбоэдрической модификации и молибденит имеют весьма близкие физические и оптические свойства.

<sup>1</sup> Определение рения во всех образцах проведено Л. П. Волковой полярографическим методом.

## ВЫВОДЫ

1. В процессе исследования молибденовых руд месторождений различных генетических групп и формаций Советского Союза была установлена ромбоэдрическая модификация дисульфида молибдена. Этот минерал обнаружен только в наиболее «низкотемпературных» из изучавшихся нами месторождений кварц-молибденит-халькопиритовой формации.

2. Дисульфид молибдена ромбоэдрической модификации и молибденит имеют весьма близкие физические и оптические свойства. Однако отмечается их несколько отличное поведение при воздействии высоких температур.

3. Характерным для исследованных нами образцов этого минерала является высокое содержание рения.

4. Ромбоэдрическая модификация дисульфида молибдена, вероятно, не является редким минералом, а имеет более широкое распространение на месторождениях кварц-молибденит-халькопиритовой формации, и пропускалась исследователями вследствие близости свойств и внешнего сходства кристаллов с молибденитом.

В заключение авторы выражают признательность Л. А. Чернышевой за предоставленные для исследования образцы молибденовых руд.

## ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолиздат, 1950.
- Горбатов Г. А., Круглова В. Г., Сидоренко Г. А. Некоторые закономерности в изменчивости термоэлектродвижущих сил молибденита из месторождений различных генетических типов.— Минеральное сырье, вып. 4, 1962.
- Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пелач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии, т. 1, полутом 1. ИЛ, 1950.
- Хрущов Н. А., Круглова В. Г., Пенсюнерова В. М., Панкова В. Е., Розовская Г. В. Распределение рения, селена и теллура в молибденовых месторождениях Советского Союза.— Минеральное сырье, вып. 1, 1960.
- Bell R. E., Herfort R. E. Preparation and characterization of a new crystalline form of molybdenum disulphide. — J. Am. chem. Soc. 79, 1957.
- Trail R. J. Rhombohedral polytype of molybdenite. Geological survey. The Canadian mineralogist, 1963, 7, part 3.