

А. С. Фарамазян и Э. Х. Хуршудян

К вопросу об изоморфизме между молибденом и рением в молибденитах

(Представлено академиком АН Армянской ССР Н. Г. Магакьяном 7/V 1963)

Геохимическое поведение рения в настоящее время сравнительно лучше изучено в молибденовых месторождениях. Это обусловлено тем, что до самого последнего времени рений в промышленных масштабах извлекался лишь из молибденитовых концентратов. Однако во всех опубликованных работах изучение геохимии рения сводится лишь к тому, что приводятся сведения о степени его концентрации в тех или иных генетических типах молибденовых месторождений, а когда речь заходит о форме его нахождения в молибденитах, то почти все авторы ссылаются на классические работы⁽¹⁻³⁾.

Первые работы по изучению формы нахождения рения в молибденитах принадлежат И. и В. Ноддак⁽¹⁾, которыми были получены синтетические молибдениты с высоким содержанием рения (от 0,5 до 10%). Они нашли, что рений, в силу близости химических и кристаллохимических свойств с Mo^{4+} и Re^{4+} , входит в решетку молибденита. Следует отметить, что это сообщение Ноддак не было полностью обосновано, ибо ими не было произведено ни микроскопических, ни рентгеноструктурных исследований полученных молибденитов.

Гольдшмидт⁽²⁾ на основании теоретических предпосылок близости ионных радиусов Mo^{4+} и Re^{4+} , а также постоянного присутствия рения в молибденитах, считал, что рений в молибденитах рассеивается в виде Re^{4+} , замещая Mo^{4+} .

Наконец, Ферсман⁽³⁾ на основании исследований Ноддак и установленного им правила диагональных рядов считал, что рений в структуре молибденита эндокриптно замещает молибден.

При изучении распределения рения в медно-молибденовых месторождениях Армянской ССР, были обнаружены молибдениты, содержащие от 0,01 до 1,88% рения^(4,5). Наличие высоких содержаний рения позволило поставить специальную работу по изучению формы нахождения его в молибденитах методами рентгеноструктурного анализа.

В составе изученных образцов молибденита, кроме основных элементов—молибдена и серы,—наряду с рением, обнаруживаются также примеси селена и теллура, которые, по всей вероятности, связаны с серой. Макроскопическими и микроскопическими наблюдениями установлена полная идентичность их физических свойств с таковыми обычных молибденитов, кроме смазывающего свойства, которое повышается с повышением содержания рения.

В отношении геологических условий образования, следует отметить, что наиболее высокие содержания рения обнаруживаются в молибденитах Айюцзорского (Даралагезского) рудного района, которые по условиям образования относятся к средне- низкотемпературным, сформированным на сравнительно небольших глубинах, тогда как средние и низкие содержания приурочены к молибденитам, образованным при более высоких температурах и на больших глубинах.

Рентгеноструктурным анализом было исследовано восемь образцов. Все образцы изучались методом порошка при следующих условиях: излучение K_{α} —Cu, камера ВРС—3, ($2R = 143,25$ мм), диаметр столбика 0,3 мм, экспозиция 12 часов, при режиме трубки 30 кв, 18 ма. Поправки вводились по особому снимку с NaCl.

Полученные дебаеграммы были проиндифицированы в предположении гексагональной структуры MoS_2 —молибденита и рассчитаны параметры элементарной ячейки a и c (табл. 1). Расчет показал, что параметр a для всех молибденитов остается неизменным ($a = 3,160$ А), тогда как c уменьшается с повышением содержания рения.

Таблица 1

Содержание рения, селена и теллура* в изученных молибденитах и величина параметра c

№ образцов	Местонахождение	Содержание примесей (%)			Параметр c $\pm 0,001$ А
		рений	селен	теллур	
1	С.-В. Китай	0,0002	н/оби.	н/оби.	12,300
2	Агарак	0,035	0,024	0,002	12,288
3	Каджаран	0,16	0,128	0,0065	12,285
4	Гехя	0,22	—	—	12,265
5	Аранус	0,38	—	—	12,255
6	Элпин	0,45	0,042	0,006	12,251
7	Прошиберд	0,47	0,038	0,004	12,245
8	Варденис	1,88	0,046	0,003	12,233

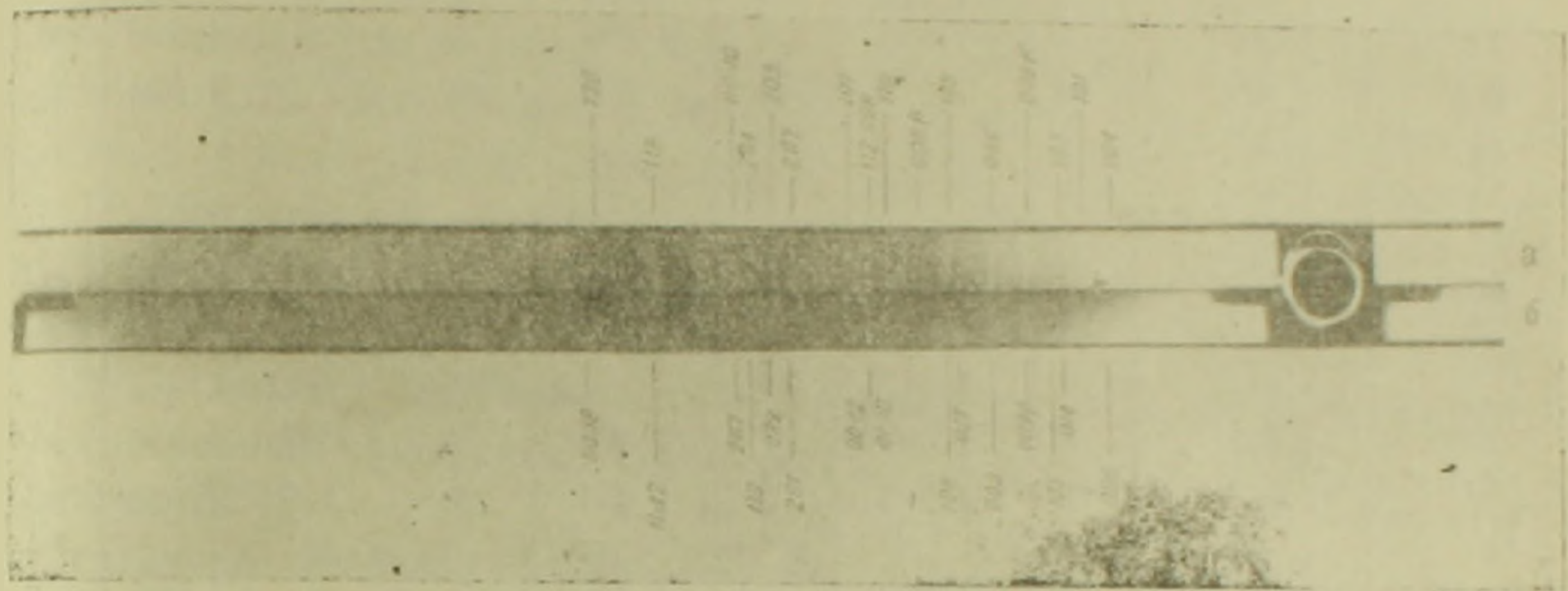
Согласно табл. 1, изменение параметра c в зависимости от содержания рения в молибденитах, в диапазоне изученных содержаний, происходит непропорционально. Так, если до содержаний 0,4—0,5% рения уменьшение параметра c происходит более или менее равномерно, то для содержания 1,88% рения (обр. 8) параметр c изменяется сравнительно мало.

* Химические анализы произведены в химической лаборатории ИГН АН АрмССР аналитиком Л. А. Элиазян.

Нам кажется, что в пробах, указанных в первой части таблицы, происходит изоморфное замещение молибдена рением без особых изменений в структуре молибденита. Уменьшение параметра c следует объяснить более сильным поляризующим свойством иона Re^{4+} по сравнению с Mo^{4+} .

Во второй части в структуре молибденита происходят более серьезные изменения.

При сравнении дебаеграмм образцов 1 и 8 (фиг. 1, табл. 2) замет-



Фиг. 1. Дебаегрaммы дисульфидов молибдена, снятые с комбинированного столбика: а—образец 1 (α - MoS_2), б—образец 8 (β - MoS_2).

Таблица 2

Значение межплоскостных расстояний сульфидов молибдена

hkl	Образец 1		Образец 7		Образец 8		hkl	Синтетический ромбоэдрический MoS_2^{**}	
	d	1	d	1	d	1		d	1
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
002 $\frac{1}{2}$	(6,75)	6	(6,75)	5	(6,70)	5			
002	6,06	10	6,06	10	6,02	10	003	6,18	100
	(5,36)	2	—	—	—	—	—	—	—
	4,84	6	4,89	5	4,83	5	—	—	—
	3,86	2	—	—	—	—	—	—	—
004	3,074	3	3,05	1	3,043	3	006	3,05	3
101 $\frac{1}{2}$	(2,97)	1	(2,97)	1	—	—	—	—	—
100	2,74	5	2,72	5	2,70	7 о. ш.	011	2,72	19
101	2,68	5	2,68	5	—	—	102	2,64	14
102	2,445	1	—	—	—	—	—	—	—
	2,382	1	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	2,32	1 ш.	014	2,359	18
103	2,278	10	2,272	8	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	105	2,205	20
006	2,055	9	2,040	7	2,040	8	009	2,051	11
	(2,028)	3	—	—	—	—	—	—	—
	1,994	1	—	—	—	—	—	—	—
	1,911	2	—	—	—	—	—	—	—

* В литературе отсутствуют экспериментальные данные по определению радиуса иона рения. Аренс (*) экстраполяцией нашел, что радиус иона рения (Re^{4+}) должен быть равен 0,72 Å, т. е. больше чем Mo^{4+} (0,70 Å), что вряд ли можно считать правильным. Подтверждением этому служат данные Лагреноди (*), согласно которым параметры единичной ячейки синтетического ReS_2 ($a = 3,14$ Å, $c = 12,20$ Å) меньше таковых молибденита.

** Синтетический ромбоэдрический MoS_2 по данным Белла и Херфорта (*).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	—		—		1,856	1 о ш.	017	1,857	9
105	1,834	10	1,828	7	—	—	—	—	
	1,821	2	—		—	—	—	—	
0083	(1,756)	2	1,753	3	1,756	5	108	1,766	5
	(1,707)	5	1,695	4	1,695	5	109	1,703	1
	1,645	1	—		—	—	—	—	
106	1,637	4	—		—	—	—	—	
	1,610	1	1,618	1	1,621	4	—	—	
110	1,585	4	1,583	8	1,587	9	110	1,586	15
008	1,544	10	1,532	10	1,532	10	{00.12 01.10	1,534	18
107	1,486	3	1,475	1	—	—	—	—	
113	1,461	4	1,458	1	—	—	—	—	
	(1,446)	1	—		—	—	1.0.11	1,429	1
009	(1,393)	1	(1,391)	1	(1,391)	1	—	—	
200	1,371	1	1,369	1	(1,360)	2	201	1,360	2
202	1,343	6	1,342	1	—	—	—	—	
108	1,303	5	1,300	3	1,308	1	022	1,314	2
203	1,253	5	1,250	5	1,251	5	119	1,253	5
116	1,234	2	—		—	—	—	—	
00.10	(1,227)	7	1,222	5	1,222	7	—	1,228	3
205	1,200	5	1,197	1	—	—	207	1,217	2
206?	1,150	4	(1,140)	1	(1,147)	1	—	—	
10.10	1,127	2	—		—	—	—	—	
118	1,106	8	1,101	9	1,102	10	1.1.12	—	
207	1,087	1	—	—	—	—	—	—	
	1,070	2	—		—	—	—	—	
	1,058	1	—		—	—	—	—	
120	1,037	10	1,036	5	1,034	2	00.18	—	
00.12	1,024	2	—		—	—	—	—	
213	(1,005)	4	1,005	3 о ш.	1,002	2 ш.	215	—	
	10,9989	1	—		—	—	—	—	
	(0,9925)	2	—		—	—	—	—	
214	0,9813	1	—		—	—	—	—	
11.10	0,9734	3	0,9688	4	0,9701	4	1.1.15	—	
	(0,9618)	1	—		—	—	—	—	
215	0,9556	4	0,9562	3	—	—	—	—	
216	0,9246	1	—		—	—	—	—	
300	(0,9141)	2	0,9141	3	0,9146	3	300	—	
302	0,9041	1	0,9041	2	0,9046	1	303	—	
10.13	(0,8960)	8	0,8937	2	—	—	—	—	
	10,8932	2	—		—	—	—	—	
00.14	0,8779	5	0,8758	6	0,8758	8 ш.	306	—	
20.11	0,8677	4	0,8676	2	0,8697	1	1.1.18	—	
218	0,8596	3	—		—	—	—	—	
	(0,8520)	2	—		—	—	—	—	
10.14	0,8380	1	—		—	—	—	—	
306	0,8355	1	0,8331	2	0,8334	3	309	—	
00.15	0,8244	4	0,8244	2	—	—	—	—	
21.10	0,7902	1 ш.	0,7904	2	0,7909	2 ш.	220	—	
222	0,7843	4 ш.	0,7845	7 ш.	0,7841	7 ш.	223 3.0.12}	—	

но, что некоторые рефлексы, присутствующие в «чистом» молибдените (обр. 1), исчезают или ослабевают, например 102, 103 в ренийсодержащем (обр. 8). Более того, в последнем некоторые рефлексы разрешены нечетко и имеют форму диффузных полос 011 и 102, 017 (последний особенно). Это послужило поводом для сравнения рентгенограммы обр. 8 с ромбоэдрической модификацией синтетического MoS_2 , впервые описанной

Беллом и Херфертом ⁽⁸⁾. Последними, на основании структурного анализа, установлено, что у ромбоэдрического MoS_2 период c равен 18,37 Å, т. е. приблизительно в 1,5 раза больше, чем параметр c гексагонального — молибденита. Период $a = 3,16$ Å у обеих модификаций один и тот же.

Авторы настоящего сообщения проиндифицировали рентгенограмму образца 8 при c/a для ромбоэдрического MoS_2 (табл. 2). При этом наблюдались лишь отражения с $h-k-l=3n$, что свидетельствует о ромбоэдрической симметрии образца*. Кроме того, сравнение межплоскостных расстояний изученных образцов и ромбоэдрического MoS_2 показывает непрерывный переход от нормального гексагонального молибденита (обр. 1) через ряд промежуточных (в табл. 2 приводится только один образец 7) к ромбоэдрическому (обр. 8)** по мере повышения в них содержания рения.

Это позволяет предположить, что изоморфизм между Mo^{4+} и Re^{4+} в гексагональной модификации ограниченный, а в ромбоэдрической — более широкий***.

Структура β - MoS_2 рассмотрена Беллом и Херфертом ⁽⁸⁾ и уточнена С. А. Семилетовым ⁽¹⁰⁾. Последний на основании экспериментов первых находит, что в отличие от гексагонального молибденита с периодом $c = 12,30$ Å, где имеется два пакета, расположенных по закону двуслойной упаковки, в ромбоэдрической модификации с периодом, в 1,5 раза превышающим период гексагональной фазы, такие же пакеты располагаются по закону трехслойной кубической упаковки. В предложенной им модели ромбоэдрического MoS_2 отсутствует центр симметрии, т. е. атомы молибдена расположены в центрах тригональных призм — координации, обусловленной строением электронной оболочки атома Мо и поэтому наиболее вероятной. Эта модель легко получается путем поворота на 60° целых пакетов, а не одного из слоев в пакете, как предложили Белл и Херферт ⁽⁸⁾.

На основании проделанной работы авторы приходят к следующим выводам.

1. Впервые в природе установлена ромбоэдрическая модификация дисульфида молибдена — β - MoS_2 .

2. Рений в молибденитах изученных месторождений Армянской ССР рассеян в виде изоморфной примеси. Рентгеноструктурными анализами восьми образцов молибденитов установлено повышение степени ромбоэдричности с возрастанием в них содержания рения.

* А. Н. Зеликман и др. ⁽⁹⁾ ромбоэдрическую модификацию дисульфида молибдена называли β - MoS_2 в отличие от природного гексагонального молибденита — α - MoS_2 . По-видимому, в дальнейшем, следует закрепить эти названия.

** Следует отметить, что истинный параметр c ячейки образца 8 равен 18,349 Å и в таблице 1 параметр c приводится равным $2/3$ сист. лишь для удобства сравнения.

*** Майзель ⁽¹¹⁾ на основании тригональной симметрии дифрактограммы относит ReS_2 к структурному типу CdI_2 . Параметр ячейки вдоль оси c он считает равным ≈ 12 Å.

3. Самое высокое содержание рения (1,88%) установлено в ромбоэдрической модификации MoS_2 — β - MoS_2 . Это позволяет предполагать, что образование β - MoS_2 обусловлено наличием высоких содержаний рения, г. е. ограниченным изоморфизмом между Mo^{4+} и Re^{4+} в α - MoS_2 и более широким изоморфизмом в β - MoS_2 .

В заключение авторы выражают глубокую благодарность Г. А. Сидоренко (ВИМС) и Х. Мамедову (ИХ АН АзССР) за ценные советы и консультации при подготовке настоящей статьи.

Институт геологических наук
Академии наук Армянской ССР

Ա. Ս. ՖԱՐԱՄԱԶՅԱՆ ԵՎ Է. Խ. ԽՈՒՐՇՈՒԴՅԱՆ

Մոլիբդենի և ռենիումի միջև իզոմորֆիզմի հարցի շուրջը

Հայկական ՍՍՌ-ի պղնձա-մոլիբդենային հանքավայրերում ռենիումի տեղարաշխման ուսումնասիրության ժամանակ հայտնաբերված են մոլիբդենիտներ, որոնք պարունակում են 0,01-ից մինչև 1,88% ռենիում: Այսպիսի բարձր պարունակությունների առկայությունը թույլ տվեց հատուկ հետազոտական աշխատանք կատարել մոլիբդենիտների մեջ ռենիումի գտնման ձևերի ուսումնասիրության վերաբերյալ, ռենիոգենատրոսկոպային անալիզի մեթոդներով:

Կատարված աշխատանքի հիման վրա արվում են հետևյալ եզրակացություններ.

1. Առաջին անգամ բնության մեջ հաստատված է MoS_2 -ի ռոմբոէդրիկ մոդիֆիկացիան β - MoS_2 :

2. Ուսումնասիրված հանքավայրերի մոլիբդենիտներում ռենիումը ցրված է իզոմորֆ խառնուրդի ձևով: Մոլիբդենիտների 8-ը նմուշների ռենիոգենամետրիկ անալիզով հաստատված է, որ ռենիումի պարունակության աճին զուգընթաց աճում է նրանց ռոմբոէդրիկության աստիճանը:

3. Ռենիումի ամենաբարձր քանակությունը հաստատված է ռոմբոէդրիկ MoS_2 -ի մեջ: Վերջինս թույլ է տալիս ենթադրել, որ β - MoS_2 -ի գոյանալը պայմանավորված է ռենիումի բարձր քանակությունների առկայությամբ:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ И. и В. Ноддак, Геохимия, Сб. Основные идеи геохимии, Под ред. А. Е. Ферсмана. Л., 1935.
- ² В. М. Гольдшмидт, Geochemistry, Oxford. 1954.
- ³ А. Е. Ферсман, Геохимия, т. 4, 1939.
- ⁴ А. С. Фарамазян, Изв. АН АрмССР, (сер. геол.-географ. наук) т. 14, № 1 (1961).
- ⁵ А. С. Фарамазян, А. Г. Акопян, Изв. АН АрмССР, сер. геол.-географ. наук, т. 16, № 3 (1963).
- ⁶ Л. Аренс, Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 2, p. 155—169 (1952).
- ⁷ Ж. Лагреноти, J. Phys. et radium, vol. 15, 4, 299, (1954).
- ⁸ Р. Е. Белл, Р. Е. Херферт, J. Amer. Chem. Soc., vol. 79, 13, 3351, (1957).
- ⁹ А. Н. Зеликман, Ю. Д. Чистяков, Г. В. Инденбаум, О. Е. Крейн, Кристаллография, т. 6, вып. 3 (1961).
- ¹⁰ С. А. Семилетов, Кристаллография, т. 6, вып. 4 (1961).
- ¹¹ К. Майзель, Z. angew. Chem., vol. 44, 243 (1931).