

“Эрдэнэтийн овоо” ордын молибденитийн эрдэсд агуулагдах MoS_2 нэгдлийн кристалл бүтцийн судалгаа

Л.Ням-Очир¹, Ч.Дашжаргал², Ц.Туяа², Ж.Баатархүү², Л.Энхтөр¹, Р.Галбадрах¹,
Ж.Даваасамбуу¹

¹МУИС, ФЭС

²Эрдэнэт УБҮ, ЦИЛ

ТОВЧ УТГА

“Эрдэнэтийн овоо” ордын халькопирит, молибденит, пиритийн дан эрдсийн дээжүүдийг нунтгийн рентген дифракцын аргаар судалж, дээжүүдэд агуулагдах кристалл бүтцүүдийг кристалл фазын чанарын анализаар тогтоов. Халькопиритийн дээжид эгэл тор нь тетрагональ сингонийн огторгуйн симметрийн $I-42d$ групптэй CuFeS_2 кристалл, молибденитийн дан дээжид эгэл тор нь гексагональ, $R\bar{3}m$ огторгуйн групптэй болон ромбоэдр эгэл тортой $R\bar{3}m$ огторгуйн групп бүхий MoS_2 кристаллын хоёр өөр кристалл зэрэгцэн байгааг тогтоов. Пиритийн дээжид куб эгэл тортой, $R\bar{3}m$ огторгуйн групптэй FeS_2 кристалл бүтэц байгаа үр дүн гарлаа. Молибденитийн дээжид агуулагдах MoS_2 нэгдлийн хоёр төрлийн кристалл бүтцийн харьцангуй агуулгыг Ритвельдийн аргад үндэслэсэн тоон анализаар гексагональ тортой MoS_2 кристалл 69.9(1) %, ромбоэдр тортой MoS_2 кристалл 30.1(1) % агуулгатай байгааг тогтоов.

I. ОРШИЛ

Эрдэнэт УБҮ-ийн хүдрээс зэс болон молибден агуулсан нэгдлүүдийг баяжуулах зорилготой технологийн асуудлын хувьд дээжид агуулагдах нэгдлүүдийн кристалл бүтэц чухал бөгөөд баяжуулалтын үр дүнд нөлөөлөх бололцоотой байдаг байна [1]. Иймд тус үйлдвэрийн орд газар болох “Эрдэнэтийн овоо” ордын халькопирит, молибденит, пиритийн механик аргаар ялгасан дан дээжүүдийг судалгаанд авч, эдгээр дээжүүдэд агуулагдах нэгдлүүдийн кристалл бүтцийг тогтоох зорилготой ажиллалаа.

Дээжүүдийн дифракцын спектрийг бүртгэхдээ тусгалын рентген цацрагийн долгионы уртын хоёр өөр утганд хэмжилтүүдийг гүйцэтгэв. Дифракцын өгөгдлөөс кристалл бүтцийг тодорхойлохдоо Олон Улсын Дифракцын Өгөгдлийн Сан (ICDD) [2] ашигласан ба үр дүнг тооцооны аргаар батлахын тулд Ритвельдийн аргаар [3] FullProf программд олон хувьсагч бүхий бодолтоор хэмжилт, онолын үр дүнгийн зөрөөг тодорхойлов.

II. ХЭМЖИЛТ

Судалгааны дээжүүдийн рентген дифракцын хэмжилтүүдийг МУИС-ийн ФЭС-ийн Рентген бүтцийн судалгааны лабораторийн Siemens D500, ХБНГУ-ын Дармштадын Их Сургуулийн STOE StadiP дифрактометрүүдэд гүйцэтгэж, үр дүнг тооцож харьцуулсан. D500 дифрактометр нь Брегг-Брентаногийн фокусалт, Cu анод

бүхий рентген хоолойтой бөгөөд хэмжилтийг 2θ өнцгийн $10^\circ-70^\circ$ мужид гүйцэтгэв. Харин STOE StadiP дифрактометр нь дээжийг нэвт тусгалтай фокусалт, Mo анод бүхий рентген хоолойтой ба дифракцын спектрийг $10^\circ-70^\circ$ мужид бүртгэв.

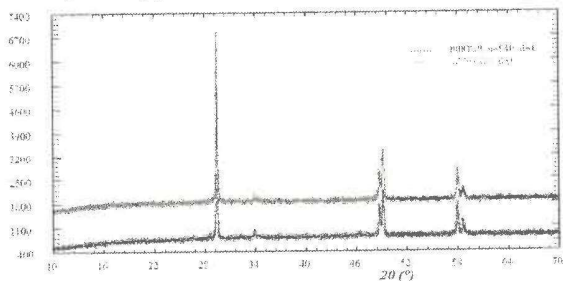
Судалгаанд “Эрдэнэтийн овоо” ордын баруун-хойд, төв хэсгүүдийн механик аргаар ялгасан халькопирит, молибденит, пиритийн 7 дээжийг авч судлав.

№	Дээж	Код
1	Халькопирит	SZ Cu390
2	Пирит	SZ Fe-390
3	Молибденит	SZ Mo-390
4	Халькопирит	TU Cu-540
5	Пирит	TU Fe-503
6	Молибденит	Mo-01
7	Пирит	Fe-01

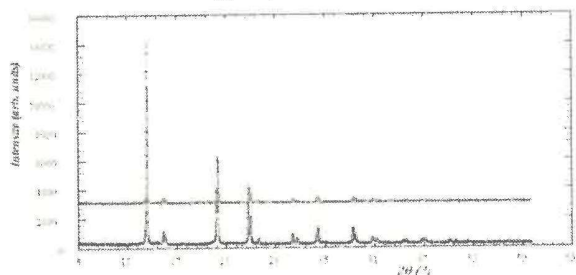
Эдгээр дээжүүдэд гүйцэтгэсэн рентген дифракцын хэмжилтүүдийг рентген цацрагийн хоёр янзын долгионы урт тус бүрт харьцуулав. Спектрийн зургуудад босоо тэнхлэг дагуу дифракцын эрчим, хэвтээ тэнхлэг дагуу туссан болон сарнисан цацрагийн хоорондох өнцөгийг авч дүрслэв.

А. Халькопирит

Халькопиритийн SZ Cu390, TU Cu-540 кодтой дээжүүдийн 1.5405\AA долгионы урттай рентген туяаны дифракцын спектрийг Зур. 1-д, 0.7093\AA долгионы урттай рентген туяаны дифракцын спектрийг Зур. 2-т тус тус үзүүлэв.



Зур. 1. Халькопиритийн SZ Cu390, TU Cu-540 кодтой дээжүүдийн 1.5405\AA долгионы урттай рентген туяаны дифракцын спектр.

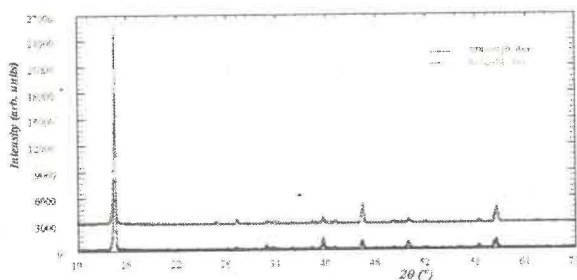


Зур. 2. Халькопиритийн SZ Cu390, TU Cu-540 кодтой дээжүүдийн 0.7093\AA долгионы урттай рентген туяаны дифракцын спектр.

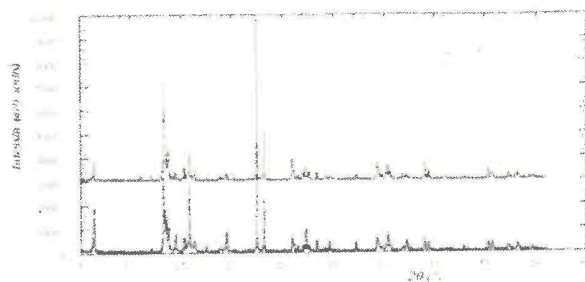
Зур. 1, 2-оос үзэхэд халькопиритийн дээжүүд дэхь нэгдлийн кристалл бүтцүүд ижил ба тусч байгаа рентген цацрагийн долгионы урт багасахад нэмэлт пикүүд бүртгэгдсэн байна.

Б. Молибденит

Молибденитийн SZ Mo-390, Mo-01 кодтой дээжүүдийн 1.5405\AA долгионы урттай рентген туяаны дифракцын спектрийг Зур. 3-т, 0.7093\AA долгионы урттай рентген туяаны дифракцын спектрийг Зур. 4-т тус тус үзүүлэв.



Зур. 3. Молибденитийн SZ Mo-390, Mo-01 кодтой дээжүүдийн 1.5405\AA долгионы урттай рентген туяаны дифракцын спектр.

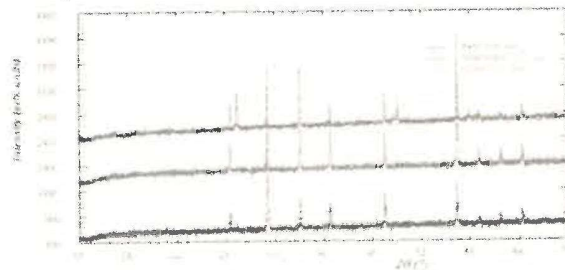


Зур. 4. Молибденитийн SZ Mo-390, Mo-01 кодтой дээжүүдийн 0.7093\AA долгионы урттай рентген туяаны дифракцын спектр.

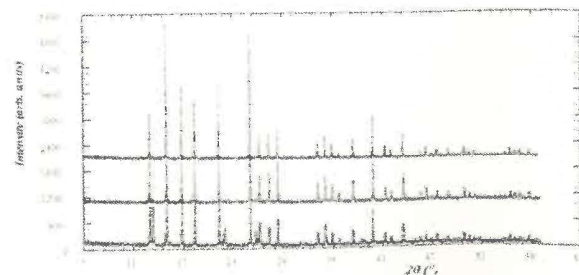
Зур. 3, 4-өөс үзвэл рентген цацрагийн долгионы урт ихсэхэд дифракцын бүртгэгдэх пикийн тоо цөөрч байгаа ба фазын анализ, бүтцийн тооцоо хийхэд бага долгионы уртад хэмжсэн дифракцын спектр тохиромжтой байна.

В. Пирит

Пиритийн SZ Fe-390, TU Fe-503, Fe-01 кодтой дээжүүдийн 1.5405\AA долгионы урттай рентген туяаны дифракцын спектрийг Зур. 5-д, 0.7093\AA долгионы урттай рентген туяаны дифракцын спектрийг Зур. 6-д тус тус үзүүлэв.



Зур. 5. Пиритийн SZ Fe-390, TU Fe-503, Fe-01 кодтой дээжүүдийн 1.5405\AA долгионы урттай рентген туяаны дифракцын спектр.



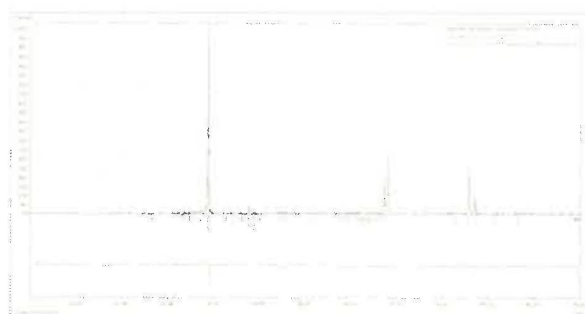
Зур. 6. Пиритийн SZ Fe-390, TU Fe-503, Fe-01 кодтой дээжүүдийн 0.7093\AA долгионы урттай рентген туяаны дифракцын спектр.

Зур. 5, 6-аас үзэхэд пиритийн SZ Fe-390 дээжид TU Fe-503, Fe-01 кодтой дээжээс илүү хольц байгаа нь илэрхий ба бусад бүрэлдэхүүний

кристалл бүтэц нь ижил гэсэн дүгнэлтийг хийж болохоор байна.

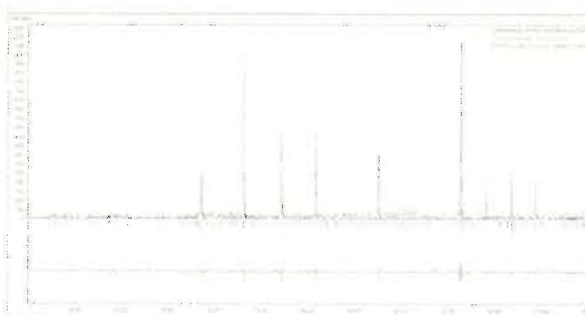
III. ҮР ДҮН, ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Халькопиритийн дээжүүдийн рентген дифракцын спектр дэхь пикүүдийн байрлал, харьцангуй эрчим адил тул бүрэлдэхүүний кристалл бүтцүүд ижил гэж дүгнэв. Уг дээжүүд дэхь кристалл фазын анализын дүнд $I-42d$ огторгуйн групптэй, $CuFeS_2$ кристалл бүтэц байгааг өгөгдлийн сангай харьцуулсан анализар тогтоов. (Зур. 7)



Зур. 7. Халькопиритийн дээжид хийсэн кристалл фазын анализар $CuFeS_2$ нэгдлийн кристалл бүтэц илрэв.

Пиритийн дээжид хийсэн кристалл фазын анализар куб сингоний $Ra-3$ огторгуйн групптэй FeS_2 кристалл бүтэц тохирсон ба SZ $Fe-390$ дээжид бусад дээжээс илүү байгаа хольц нь $CuFeS_2$ нэгдлийн кристалл бүтэц болохыг тогтоов. (Зур. 8)



Зур. 7. Халькопиритийн дээжид хийсэн кристалл фазын анализар $CuFeS_2$ нэгдлийн кристалл бүтэц илрэв.

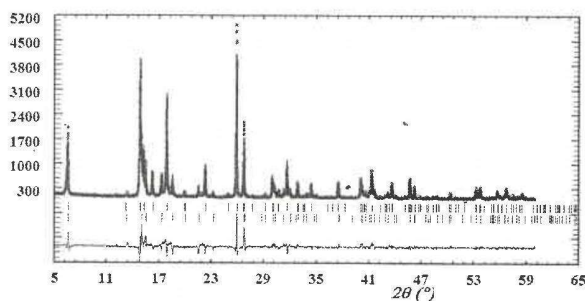
Молибденитийн дээжүүдэд кристалл фазын анализыг гүйцэтгэхэд MoS_2 нэгдлийн хоёр өөр төрлийн кристалл бүтэц зэрэгцэн оршиж байгаа үр дүн гарав. (Зур. 8)



Зур. 8. Молибденитийн дээжийн кристалл фазын анализар гексагональ болон ромбоэдр сингонитой хоёр өөр кристалл бүтэц бүхий MoS_2 нэгдэл зэрэгцэн агуулагдаж байгааг тогтоов.

Молибденит MoS_2 кристаллын хоёр өөр бүтцийн хувьд дифракцын спектрт харгалзах гол пикүүд нь 1.5405 \AA долгионы урттай рентген туяаны хэмжилтийн хувьд давхцаж, өндөр эрчимтэй нэг пик болж бүртгэгджээ. Энэ хүндрэлээс үүдэн өмнөх спектрийн судалгаануудад хоёр бүтэц байгааг төдийлөн ялгаж тодорхойлоогүй байв [4].

Харин 0.7093 \AA долгионы урттай рентген туяагаар бүртгэсэн дифракцын спектр дэхь олон тооны пикүүд нь MoS_2 кристаллын өөр бүтцүүдийг ялгах боломжийг бий болгоно. Зур.9-д гексагональ MoS_2 кристалл ба ромбоэдр MoS_2 кристаллын бүтцийн өгөгдлийг хэмжилтийн нөхцөлтэй уялдуулан Ритвельдийн аргаар дифракцын спектрийг тооцож, хэмжилт болон тооцооны утга хэрхэн тохирч байгааг үзүүлэв. Молибденитийн дээж дэхь MoS_2 кристаллын хоёр өөр бүтцийн параметруудийг тус тусад нь тооцоолохын тулд 1.5405 \AA долгионы урттай рентген цацрагийн хувьд хэмжсэн дифракцын өгөгдөлд 23 хувьсагчтай, 0.7093 \AA долгионы урттай рентген цацрагийн хувьд хэмжсэн дифракцын өгөгдөлд 27 хувьсагчтай оролтын файлаар тооцоо гүйцэтгэсний дүнд R_w шалгуур нь харгалзан 6.37 ба 5.74 утга бүхий үр дүнд хүрэв.



Зур. 9. Молибденитийн дээжид гексагональ болон ромбоэдр сингонитой хоёр өөр кристалл бүтэц бүхий MoS_2 нэгдлийн бүтцийг Ритвельдийн аргаар тооцож хэмжилтийн нөхцөлтэй харьцуулсан үр дүн. Улаан

цэгүүдээр хэмжилт, хар шугамаар тооцооны дүнг
үзүүдэв.

Кристалл фазын анализын дүнд илэрсэн MoS_2 нэгдлийн хоёр өөр кристалл бүтцийн торын параметруудийг Хүснэгт 1-д харьцуулав.

Хүснэгт 1. Гексагональ болон ромбоэдр сингони бүхий MoS_2 кристалл бүтцүүдийн эгэл торын параметрууд.

Сингони	Огторгуйн групп	a/b [Å]	c [Å]	α, β [°]	γ [°]
Гексагональ	P63/mmc (194)	3.162(1)	12.30(1)	90	120
Ромбоэдр	R3m (160)	3.164(1)	18.39(1)	90	120

Хүснэгт 1-ээс үзвэл MoS_2 нэгдлийн өөр кристалл бүтцүүдийн торын a, b тэнхлэгүүдийн урт маш бага ялгаатай учир 1.5405 \AA долгионы урттай рентген туяаны хэмжилтийн хувьд гол пик нь давхцаж бүртгэгдсэн нь харагдаж байна. Харин эгэл торын c тэнхлэгийн зөрөө нь 0.7093 \AA долгионы урттай рентген туяагаар бүртгэсэн дифракцын спектрт давхцаагүй пикүүд бүртгэгдэх үндэс болж байна.

Ритвельдийн аргаар хийсэн тооцооны үр дүнд үндэслэн тухайн дээжид гексагональ тортой MoS_2 кристалл 69.9(1)%, ромбоэдр тортой MoS_2 кристалл 30.1(1)% агуулгатай байгааг тооцож гаргав.

IV. ДҮГНЭЛТ

“Эрдэнэтийн овоо” ордын халькопирит, молибденит, пиритийн механик аргаар ялгасан дан дээжүүдийг рентген дифракцын аргаар судалж кристалл бүтцийн параметруудийг ICDD өгөгдлийн сан ашиглан тодорхойллоо.

Халькопирит дээжид тетрагональ сингони бүхий огторгуйн симметрийн $I-4 2 d$ групптэй CuFeS_2 кристалл бүтэц, пирит дээжид куб сингони бүхий $Pa-3$ огторгуйн группээр тодорхойлогдох FeS_2 кристалл бүтэц тохирч байна.

Молибденит дээжид MoS_2 нэгдлийн гексагональ сингоний P63/mmc огторгуйн групптэй болон ромбоэдр сингоний R3m огторгуйн групптэй хоёр өөр кристалл бүтэц зэрэгцэн оршиж байгаа үр дүн гарав. Эдгээр бүтцүүдийн торын параметр нь ойролцоо учир (Хүснэгт 1) 1.5405 \AA долгионы урт бүхий рентген дифракцын хэмжилтэнд хамгийн их эрчимтэй пикүүд давхцаж бүртгэгддэг байна. Харин 0.7093 \AA долгионы урттай рентген

туяаны дифракцын хэмжилтээр MoS_2 нэгдлийн кристалл бүтцүүдийн гол ялгаа болох эгэл торын c тэнхлэгт харгалзах зөрөөтэй пикүүд тод бүртгэгдэж байна.

Хэмжилтийн үр дүнг Ритвельдийн аргаар тооцож MoS_2 нэгдлийн кристалл бүтцийн параметруудийг тооцооноос гадна гексагональ тортой MoS_2 кристалл 69.9(1) %, ромбоэдр тортой MoS_2 кристалл 30.1(1) % харьцангуй агуулгатай байгааг тооцов.

V. НОМ ЗҮЙ

[1] Ж.Баатархүү, “ВЛИЯНИЕ ГЕНЕТИКО-МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ МОЛИБДЕНИТА В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОФ ‘ЭРДЭНЭТ’.”

[2] Powder diffraction database PDF-2, 2001.

[3] R.A. Young : The Rietveld Method, Oxford University Press, 1993

[4] Л.Ням-Очир, Ч.Дашжаргал, Р.Галбадрах, Н.Цогбадрах, Д.Дорж, Ц.Даржаа, “Эрдэнэт үйлдвэрийн хүдэр болон зэс, молибдений баяжмалын рентген дифракцын судалгаа” МУИС, ФЭС, “Физик” 2012, 362(17), p. 96-100

ТАЛАРХАЛ

Тус судалгааны ажлыг Эрдэнэт УБУ-ээс санхүүжүүлсэн “Рентгено-дифракционные исследования медных минералов и молибденита” сэдэвт ажлын хүрээнд гүйцэтгэв.