

PŘÍRODNÍ VÝSKYT KYSLIČNÍKU MOLYBDENOVÉHO, MoO_3 , V KRUPCE (MOLYBDIT, NOVÝ MINERÁL)

ПРИРОДНАЯ НАХОДКА ОКИСИ МОЛИБДЕНА, MoO_3 , В МЕСТОРОЖДЕНИИ
КРУПКА (МОЛИБДИТ, НОВЫЙ МИНЕРАЛ)

NATURAL OCCURRENCE OF MOLYBDENUM TRIOXIDE, MoO_3 , IN KRUPKA
(MOLYBDITE, A NEW MINERAL)

FRANTIŠEK ČECH — PAVEL POVONDRA

Mineralogický ústav University Karlovy, Československá akademie věd, Polarografický ústav

Výtah: Jméno molybdit je dáno přírodně se vyskytujícímu kysličníku šestimocného molybdenu. Minerál pochází z křemenné žíly s molybdenitem z revíru „Knötel“ v Krupce v Krušných horách. Vznikl proměnou molybdenitu, buď v hydrotermální fázi nebo za podmínek hypergeneze. Použití starého názvu molybdit pro kysličník molybdenový je podrobně diskutováno. Vlastnosti molybditu jsou v plné shodě s vlastnostmi synteticky vyrobeného MoO_3 , který byl již dříve detailně studován několika autory, a jehož krystalová struktura je již dlouhou dobu známa, i s vlastnostmi materiálu, který byl získán pražením molybdenitu ze stejné lokality. Molybdit tvoří démantové lesklé, průhledné, jemné, světle zelenavě žluté až bezbarvé, podle vertikály protažené ploché jehličky až stejným směrem protažené velmi tenké tabulky, seskupené do agregátů. Krystaly jsou ohebné. Největší plochy tabulek patří tvaru $\{010\}$; na jednom krystalu byly na goniometru stanoveny také velmi úzké lamely tvaru $\{110\}$. Minerál má dokonalou štěpnost podle (100), dobrou podle (001). Je kosočtverečný. Mřížkové konstanty (Å): $a_0 = 3,954$, $b_0 = 13,808$, $c_0 = 3,690$; $a_0 : b_0 : c_0 = 0,286 : 1 : 0,276$. Charakteristický komplex pěti nejintenzivnějších linií práškového rentgenogramu (Å): 6,90 (6); 3,80 (10); 3,45 (9); 3,25 (10+); 1,294 (5). Teoretická hustota molybditu při $Z = 4$ je 4,72. Kvantitativní semimikroanalýzou bylo v nerostu stanoveno 66,2 % Mo, resp. 99,3 % MoO_3 . Pro srovnání jsou uvedeny výsledky kvalitativních spektrálních analýz molybdenitu z Krupky, pražením z něho získaného MoO_3 i molybditu. Opticky je molybdit dvojosý pozitivní, vysokého dvojlomu, $\gamma, \beta > 2,0$; rovina os optických je v (100); $\gamma = c$, $\beta = a$, $\alpha = b$; charakter hlavní zony pozitivní, zhasení rovnoběžné.

ÚVOD

V nedávné době dostal prvý z autorů této práce od kol. doc. dr. L. Žáka z Mineralogického ústavu Karlovy university v Praze k bližšímu prozkoumání vzorek greizenové horniny s jemně jehličkovitým až tence tabulkovitým neznámým minerálem. Vzorek pochází z Krupky v Krušných horách a byl dr. L. Žákovi předán známým sběratelem nerostů p. B. Mühlsteinem z Děčína. Neobvyklý vzhled nerostu, hlavně jeho démantový lesk a sdružení s částečně „vyloženým“ molybdenitem vzbudily podezření na některou druhotnou sloučeninu molybdenu. Provedená kvalitativní spektrální analýza ukázala molybden jako jedinou hlavní složku tohoto nerostu. Jeho další výzkum jedno-

značně prokázal totožnost se synteticky připraveným kysličníkem šestimocného molybdenu i s literárními údaji pro tuto sloučeninu. Jde o první zjištění výskytu látky MoO_3 v přírodě. Po kettneritu, $\text{CaBi}[\text{OF}|\text{CO}_3]$, (L. ŽÁK & VL. SYNEČEK, 1956, 1957), je to druhý nový minerál, popsáný z Krupky v posledních pěti letech.

Dokladový vzorek je uložen ve sbírkách Mineralogického ústavu Karlovy university v Praze pod inventárním číslem 12924.

HISTORIE

V oxydačním pásmu některých molybdenitových ložisek nebo nalezišť se vyskytuje vláknitý až zemitý žlutý druhotný minerál molybdenu, obecně často označovaný jako „molybdenový okr“. A. BREITHAUP (1858) zavedl pro něj název molybdit. Starší badatelé shodně uvádějí, že molybdenový okr je svým chemickým složením a ostatními vlastnostmi totožný se syntetickým kysličníkem šestimocného molybdenu, MoO_3 . Ten byl krystalograficky studován A. E. NORDENSKIÖLDEM (1860) i jinými autory, jejichž práce jsou citovány a excerpovány v díle C. HINTZEHO (1915), V. GOLDSCHMIDTA (1920) i jinde.

Teprve W. T. SCHALLER (1907a, b) zjistil, že molybdenový okr (molybdit) není chemicky kysličník molybdenový, ale vodnatý molybdát trojmocného železa o chemickém vzorci $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ačkoliv charakterizoval tak ve skutečnosti nový minerální druh, ponechal pro něj název molybdit. Od nového jména pro tento vodnatý molybdát trojmocného železa upustil z těch důvodů, jelikož nenalezl v literatuře žádný údaj, který by dokazoval přírodní existenci MoO_3 . V tomto smyslu je také psán závěr jeho práce:

„The existence of the trioxide of molybdenum as a natural mineral has not been demonstrated, and what is commonly believed to be MoO_3 is shown to be a hydrated ferric molybdate, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_4 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. There is also the possibility that the hydrous oxide $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, or molybdic acid, has a natural occurrence. If either of these should be shown to exist, the name molybdate should be applied to the species and the salt $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_4 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ should receive a different name; but until it is shown conclusively that an oxide of molybdenum does exist in nature, the name molybdate must be retained for the hydrated ferric molybdate.“

Ve stejné práci W. T. SCHALLER také upozorňuje na podstatné rozdíly v optických vlastnostech vodnatého molybdenanu železitého (molybdenového okru) a syntetického MoO_3 .

Přestože nebyl potvrzen výskyt MoO_3 v přírodě, navrhl P. P. PILIPENKO (1914) pro molybdenový okr nové jméno ferrimolybdit. Jak ve své práci píše, sledoval tím „větší přesnost nomenklatury“. Toto nové jméno je v současné literatuře vžito a obecně užíváno. Název molybdit je považován za synonymum ferrimolybditu (viz např. poslední vydání díla „Dana's System of Mineralogy“, 1951).

Z výše uvedených dat lze usuzovat, že starý název „molybdit“ je nejvhodnější pojmenování přírodního MoO_3 . Toto jméno bylo doporučeno také dr. Waldemarem T. Schallerem a dr. Michaelem Fleischerem z U.S. Geological Survey ve Washingtonu, na které se autoři obrátili o radu v nomenklatuře. Oba se shodně domnívají, že jméno molybdit by mělo být „znovuzkříženo“ ze synonyma a dáno přírodnímu MoO_3 ; jestliže by tomuto nerostu bylo dáno nové jméno, mohly by vzniknout velké nejasnosti v nomenklatuře. V dalším textu je proto studovaný minerál z Krupky jmenován molybdit.

GEOLOGICKÉ POMĚRY A MINERÁLNÍ ASOCIACE

Historický rudní revír v širším okolí Krupky v Krušných horách proslul v minulosti velkým bohatstvím kasiteritu. V sousedství starých prací na cín byly v revíru „Knötel“ v nedávné době (1946—1956) těženy molybdenit a ortoklas ze složitého tělesa s pegmatiticko-pneumatolytickou nerostnou asociací, jak ji definoval a popsal L. ŽÁK (1959). Ložisko bylo otevřeno čtyřmi štolami: Večerní hvězda, Václav, Barbora a Prokop. Uloženo je v hrubozrnné biotitické nebo biotiticko-muskovitické ortorule, v níž vyplňuje mohutnou poruchovou zonu. Živcové ložisko je v podstatě až několik desítek metrů mocný blok ortoklasu, kterým prostupují křemenné žíly. V živcích jsou místy až decimetrové krystaly biotitu a velké idiomorfnní krystaly mléčně bílého křemene. Žíly jsou tvořeny mléčně bílým obyčejně hrubozrnným křemenem s molybdenitem, vizmutovými i jinými minerály. Živec a rula jsou v sousedství těchto žil greizenizovány. Do nadloží živce ubývá a mohutní křemenné žíly. Na povrch vychází v rule uložený mohutný peň křemene s molybdenitem. Mineralogicky nejbohatší jsou křemenné žíly. Některé nerosty se vyskytují i ve více generacích.

Celková minerální asociace na ložisku je velmi bohatá. Při popisu jeho minerogenetických poměrů uvádí L. ŽÁK (1959) celkem 37 různých nerostů. Z nich je možno uvést: křemen, ortoklas, albit, muskovit, biotit, lithná slída, fluorit, kasiterit, wolframit, molybdenit, topaz, apatit, vizmut, bismutin, nerost blízký aikinitu, kettnerit, tennantit, arzenopyrit, scheelit, monazit, sfalerit, galenit, chalkopyrit atd.

Za zmínku ještě stojí, že z minerálů molybdenu jsou z tohoto ložiska známy: pravděpodobný jordisit (F. NOVÁK & J. VTĚLENSKÝ, 1956), betpakdalit (F. ČECH, 1962) a ilsemannit.

Studovaný vzorek s molybdenem pochází z výchozu mohutné křemenné žíly s molybdenitem nad štolou Prokop a podle ústního sdělení kol. dr. L. Žáka z blízkosti styku křemenné žíly s jemnozrnným bělošedým topaz-křemenným greizenem. Na vzorku jsou v hrubozrnném bělošedém žilném křemenu nápadné úzké zpravidla šestiboké dutiny po „vyloužených“ tabulkovitých krystalech molybdenitu. V několika málo takových dutinách zůstaly ještě jeho poslední zbytky. Ojedinele byl také nalezen šestiboký tabulkovitý krystal molybdenitu na povrchu již zcela proměněný v molybdit.

Molybdit se vyskytuje v dutinách po odstraněném molybdenitu nebo v jejich nejbližším okolí. Tvorí dýmavě lesklé, průhledné, jemné, velmi světle zelenavě žluté až téměř bezbarvé ploché jehličky až jedním směrem dlouze protažené velmi tenké tabulky, seskupené do agregátů. Poněkud upomíná na muskovit nebo sericit. Největší délka jehliček a tabulek je až 5 mm. Tabulky jsou ojedinele až skoro 1 mm široké. Tloušťka tabulek a jehliček se zpravidla pohybuje v setinách milimetru. Charakteristickou vlastností krystalů molybdenitu je jejich ohebnost. Uvedené vlastnosti molybdenitu z Krupky jsou v plné shodě s literárními údaji (H. BRÄKKEN, 1931; N. WOOSTER, 1931c; atd.) pro syntetickou sloučeninu MoO_3 i s materiálem, který byl získán pražením molybdenitu za stejné lokality. V literatuře (např. N. WOOSTER, 1931c) se uvádí trojí štěpnost MoO_3 . Za předpokladu, že krystaly jsou protaženy podle vertikály a největší plochy tabulek patří tvaru $\{010\}$, je dokonalá štěpnost podle (010) a (100) a zřetelná podle (001). Přijmeme-li stejnou krystalografickou orientaci i pro přírodní materiál, pak pro nepatrnou tloušťku tabulek nebylo možno zjistit případnou štěpnost podle (010); dokonalá štěpnost je podle (100). Na plochách tvaru $\{010\}$ je možno pozorovat jemné rýhování podle vertikály. Tvrdost molybdenitu nelze stanovit pro dokonalou štěpnost, ohebnost a nevhodné rozměry krystalů.

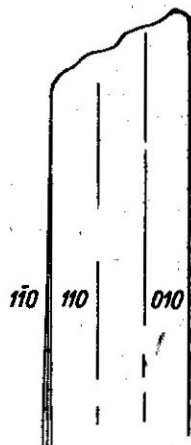
Mnohé krystaly molybdenitu i okolní vzorek jsou místy pokryty velmi jemným žlutým povlakem. Podobná žlutá okrovitá substance byla na jiných vzorcích určena jako betpakdalit, což je chemicky vodnatý arzeno-molybdát vápenato-železitý.

MORFOLOGICKÁ KRYSTALOGRAFIE

Jak bylo vpředu uvedeno, publikoval A. E. NORDENSKIÖLD již v roce 1860 výsledky morfoloického výzkumu krystalů syntetického MoO_3 ; tři jím zobrazené krystaly jsou také uvedeny v díle V. GOLDSCHMIDTA (1920). Svým habitem odpovídají tyto krystaly materiálu, jaký studovali autoři této práce, i jiní (H. BRÄKKEN, 1931; N. WOOSTER, 1931c). Z krystalografického měření vy-

početl NORDENSKIÖLD poměr $a : b : c = 0,3872 : 1 : 0,4792$. Tyto hodnoty diskutuje ve své práci N. WOOSTER (1931c) a srovnává je s poměrem $a_0 : b_0 : c_0 = 0,282 : 1 : 0,265$, který získala z rentgenometrického výzkumu; zároveň upozorňuje, že NORDENSKIÖLDŮV tvar {430}, hojně se vyskytující na krystalech MoO_3 , dostává při jejím poměru jednodušší symbol {110}. Práce dalších autorů, kteří se zabývali morfologickou krystalografií MoO_3 , jsou citovány a stručně excerповány v díle C. HINTZOVĚ (1915), na které zde odkazujeme.

Žel, v materiálu z Krupky nebyly nalezeny krystaly molybditu, které by se daly úspěšně měřit na goniometru. Téměř všechny krystaly jsou pro takové měření nedokonale vyvinuty a obyčejně ukazují pouze dvě reflektující plochy — plochy tvaru {010}. Na jednom izolovaném relativně tlustším tence tabulkovitém krystalku byly v rýhovaném prizmatickém pásmu nalezeny vedle širokých ploch brachypinakoidu velmi úzké lamely, jejichž úhel $\varphi = \text{cca } 73^\circ 50'$ odpovídá tvaru {110} — viz obrázek 1.



Obr. 1. Krystal molybditu z Krupky
 Рис. 1. Кристалл молибдита из месторождения Крупка
 Fig. 1. Crystal of molybdenite from Krupka

RENTGENOGRAFICKÝ VÝZKUM

Kysličník molybdenový byl rentgenograficky studován již dříve několika autory. Jeho strukturu publikovali v roce 1931 téměř současně H. BRÄKKEN a N. WOOSTER — (viz též „Strukturbericht“, Bd. II., 1928—1932, 1937, str. 30—31). Později jej znovu zkoumali G. HÄGG & A. MAGNÉLI (1945). Je nutno podotknout, že habitus a mechanické vlastnosti krystalů MoO_3 jsou ve shodě s jeho vrstevnatou strukturou. Vrstvy MoO_3 jsou uspořádány rovnoběžně s rovinou brachypinakoidu, jak to určuje habitus krystalů. V tabulce 1 je uveden přehled velikosti mřížkových konstant syntetického MoO_3 , jak je publikovali jednotliví autoři. Vedle toho jsou také uvedeny hodnoty pro přírodní sloučeninu.

V tabulce 2 je uveden indexovaný práškový rentgenogram krupeckého molybditu. Mřížková konstanta a_0 byla vypočtena z reflexe 200, b_0 z reflexe 080, c_0 z reflexe 002. Shoda měřených a počítaných hodnot d je velmi dobrá. Pražením molybdenitu z Krupky byl vyroben kysličník molybdenový, jehož krystaly a krystalové agregáty jsou svým makroskopickým vzhledem i svými vlastnostmi zcela totožné s molybditem. Data jeho rentgenového práškového diagramu (tabulka 2, druhý sloupec) jsou jen nepatrně odlišná od stejných dat pro molybdit. Konečně poslední sloupec obsahuje hodnoty d chemicky

Tabulka 1. Mřížkové konstanty kysličníku molybdenového, MoO₃ (v Å)
 Таблица 1. Размеры элементарной ячейки молибденовой окиси, MoO₃ (в Å)
 Table 1. Unit cell dimensions for molybdenum trioxide, MoO₃ (in Å)

(Prostorová grupa D_{2h}¹⁶ — Pbnm; Z = 4)

	a ₀	b ₀	c ₀	a ₀ : b ₀ : c ₀
H. BRÄKKEN* (1931)	3,962 ± 0,005	13,853 ± 0,005	3,701 ± 0,005	0,286 : 1 : 0,267
N. WOOSTER* (1931c)	3,93 ± 0,04	13,97 ± 0,10	3,67 ± 0,02	0,282 : 1 : 0,265
G. HÄGG & A. MAGNÉLI* (1945)	3,966	13,85	3,696	0,286 : 1 : 0,267
H. STRUNZ (1957)	3,96	13,85	3,70	0,286 : 1 : 0,267
A. S. T. M. (5 — 0506 — 7)	3,966	13,88	3,703	0,286 : 1 : 0,267
A. S. T. M. (5 — 0508)	3,962	13,858	3,697	0,286 : 1 : 0,267
V. I. MIČEJEV* (1957)	3,96	13,85	3,71	0,286 : 1 : 0,268
Molybdit Krupka	3,954	13,808	3,690	0,286 : 1 : 0,267

* jednotky kX převedeny v Å

čistého preparátu MoO₃. Pro eventuální další srovnání by bylo možno použít data práškových rentgenogramů syntetického MoO₃, uvedená v tabulkách ASTM (karta 5—0506, 5—0507 a 5—0508), v knize V. I. MIČEJEVA (1957) i jinde. Všechny zmíněné hodnoty ukazují na totožnost syntetické a přírodní sloučeniny MoO₃.

Charakteristický komplex pěti nejintenzivnějších difrakčních linií práškového rentgenogramu molybditu je (v Å): 6,90 (6); 3,80 (10); 3,45 (9); 3,25 (10+); 1,294 (5).

KVALITATIVNÍ SPEKTRÁLNÍ ANALÝZY

V tabulce 3 jsou uvedeny výsledky kvalitativních spektrálních analýz molybdenitu z Krupky a pražením z něho vyrobeného kysličníku molybdenového, jakož i molybditu ze stejné lokality. Prvé dva vzorky poskytují téměř úplně stejný spektrální obraz, a to nejen počtem přítomných prvků, ale i jejich

Tabulka 2. Rentgenové práškové diagramy přírodního (a) a syntetického (b, c) MoO₃.
 Таблица 2. Межплоскостные расстояния естественного (а) и искусственного (b, c) MoO₃.

Table 2. X-ray powder diffraction data for natural (a) and synthetic (b, c) MoO₃.

a) Molybdit: Krupka; a₀ = 3,954 Å, b₀ = 13,808 Å, c₀ = 3,690 Å

b) produkt pražení molybdenitu z Krupky — MoO₃

c) chemický čistý preparát MoO₃

(Cu záření, λ = 1,5418 Å, Ni filtr, kamera 114,59 mm, hranice měření* přibližně 12 Å)

a				b		c	
I	d(měř.)	d(poč.)	hkl	I	d	I	d
6	6,90Å	6,904Å	020	6	6,94Å	6	6,94Å
10	3,80	3,802	110	10	3,81	10	3,80
9	3,45	3,452	040	9	3,45	9	3,45
		3,430	120				
10+	3,25	3,255	021	10+	3,25	10+	3,25
2	3,00	2,999	130	2	3,00	2	3,00
2	2,70	2,698	101	2	2,705	2	2,71
4	2,64	2,648	111	4	2,64	4	2,64
		2,600	140				
2	2,52	2,521	041	2	2,52	2	2,53
		2,513	121				
		2,327	131				
4b	2,31	2,301	060	4b	2,31	4b	2,32
2	2,26	2,264	150	2	2,26	2	2,26
3	2,13	2,126	141	3	2,13	3	2,13
		1,989	160				
2	1,977	1,977	200	2	1,981	2	1,983
3	1,955	1,957	210	3	1,951	3	1,957
		1,953	061				
		1,930	151				
		1,900	220				
4	1,845	1,845	002	4	1,847	4	1,848
2	1,814	1,816	230	2	1,814	2	1,817
		1,783	022				
		1,765	170				
		1,751	161				
		1,729	211				
4	1,726	1,726	080	4	1,729	4	1,732
		1,715	240				
2	1,688	1,689	221	2	1,689	2	1,692
4	1,660	1,660	112	4	1,660	4	1,662
		1,630	231				
4	1,627	1,628	042	4	1,628	4	1,630
		1,625	122				
		1,607	250				
4	1,591	1,592	171	4	1,593	4	1,596
		1,582	180				
		1,572	132				
4	1,563	1,563	081	4	1,564	4	1,567
		1,556	241				
2	1,502	1,505	142	2	1,502	2	1,504
		1,499	260				
4	1,473	1,474	251	4	1,474	4	1,476
		1,454	181				
2	1,442	1,440	062				
3	1,431	1,430	152 190	4vb	1,436	5vb	1,439

Pokračování

I	d(mět.)	d(poč.)	hkl	I	d	I	d
2	1,397	1,396	270	1	1,399	2	1,399
		1,389	261				
<1	1,380	1,381	0.10.0	<1	1,382	<1	1,383
		1,353	162				
1vb	1,346	1,349	202	1vb	1,347	1vb	1,348
		1,343	212				
		1,334	191				
		1,324	222				
		1,312	310				
		1,306	271				
		1,304	1.10.0				
		1,300	280				
5	1,294	1,294	320 232	5	1,295	4	1,296
		1,293	0.10.1				
<1	1,276	1,276	172	<1	1,277	<1	1,279
		1,267	330				
		1,261	082				
<1	1,255	1,256	242	<1	1,256	<1	1,258
1	1,242	1,241	301	1	1,242	1	1,244
		1,236	311				
		1,231	340				
1	1,228	1,229	1.10.1	1	1,228	1	1,229
		1,226	281				
		1,221	321				
1	1,212	1,212	252 290	1	1,212	1	1,215
		1,211	023				
<1	1,200	1,201	182	<1	1,200	<1	1,202
		1,198	331				
		1,196	1.11.0				
		1,189	350				
		1,175	103				
2vb	1,169	1,171	113	2vb	1,164	2vb	1,170
		1,168	341				
		1,164	262				
		1,159	043				
		1,158	123				
<1	1,153	1,151	291 0.12.0	<1	1,153	<1	1,155
		1,143	360				
1	1,140	1,138	133 1.11.1	1	1,141	1	1,141
<1	1,132	1,132	351 2.10.0	<1	1,130	1	1,133
		1,131	192				
1	1,114	1,114	272	1	1,114	1	1,116
		1,112	143				
		1,106	0.10.2				
		1,105	1.12.0				
		1,099	0.12.1				
1	1,094	1,096	370				
		1,092	361				
		1,085	063				

b = široká linie

vb = velmi široká linie

* „cut off“ anglicky publikujících a „Messgrenze“ německy publikujících autorů

přibližnou koncentrací. Oproti nim je výsledek spektrální analýzy molybditu jen poněkud odlišný. Obsah Si, Al a snad i některých dalších menšinových prvků je nepochybně od příměsi křemene a nerostů okolního greizenu.

Tabulka 3. Kvalitativní spektrální analýzy
Таблица 3. Качественный спектральный анализ
Table 3. Qualitative spectrographic analyses

	Molybdenit: Krupka	MoO ₃ produkt pražení molybdenitu: Krupka	Molybdit: Krupka
X0,0 % X,0 % 0,X % 0,0X % <0,0X %	Mo Si Al Ca Fe Mg Bi Be Pb Cu Mn	Mo Si Al Ca Fe Mg Bi Be Cu Mn Pb	Mo — Si Al Ca Ag Be Bi Cu Fe Mg Mn Pb Zn
Analýzy provedl za běžných pracovních podmínek na křemenném spektrografu Q 24 inž. K. Absolon v Ústavu pro výzkum rud v Praze v roce 1961			

KVANTITATIVNÍ CHEMICKÁ ANALÝZA

Protože ke kvantitativní chemické analýze molybditu z Krupky bylo k dispozici asi 20 mg vzorku, bylo stanovení obsahu Mo, resp. MoO₃, provedeno v semimikroměřtku.

Navázka jemně rozetřeného vzorku byla rozkládána několikahodinovým působením 1 M hydroxydu sodného za tepla. Po dokončeném rozkladu byl roztok slabě okyselen a filtrací oddělen eventuelní nerozpustný zbytek. Molybdén byl vyloučen z prostředí octanového tlumiče pH 5,3, v přítomnosti kyseliny etyléndiamintetraoctové (komplexon 3) jako „oxinát“ srážením octanovým roztokem 8-oxychinolinu. Vyloučená sůl byla sušením při 130 °C převedena na bezvodou sloučeninu a vážena jako taková (R. PŘIBIL & M. MALÁT, 1950).

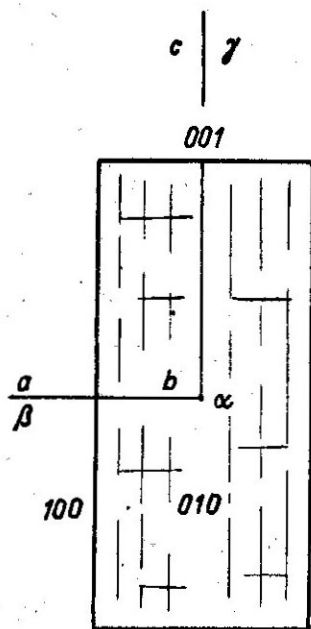
Výsledek chemické analýzy — 66,2 % Mo, resp. 99,3 % MoO₃ — jasně ukazuje, že nerost z Krupky je opravdu MoO₃ (teoretický obsah Mo v MoO₃ je 66,68 %). Velmi nepatrný nerozpustný zbytek nebyl dost dobře važitelný.

Teoretická hustota molybditu z Krupky je 4,72; pro kysličník molybdenový se v chemické literatuře uvádí hustota okolo 4,5. Přímé stanovení specifické váhy krupeckého molybditu nemohlo být provedeno pro nedostatek materiálu.

OPTICKÉ VLASTNOSTI

Při optickém studiu molybditu byly k dispozici pouze takové řezy, kdy krystaly leží na podložním sklíčku v imerzním prostředí na ploše (010). Optická

orientace v tomto řezu je zachycena na obrázku 2. Z obrázku vyplývá rovnoběžné zhášení minerálu a pozitivní charakter jeho hlavní zóny. Vedle dokonalé štěpnosti podle (100) je na krystalech patrna také dosti dobrá štěpnost podle báze. Jelikož α je tupou bisektricí, je molybdit dvojosý pozitivní. Zjištěná optická orientace molybditu je stejná jako u syntetického materiálu, pro který některé optické vlastnosti uvádí N. WOOSTER (1931c). Pro nedostatek vhodných imerzních prostředí se světelným lomem nad 2,0, nebylo možno změřit indexy lomu, které jsou vyšší než tato hodnota (prostředí roztavené síry). Rovněž i dvojlom molybditu je velmi vysoký. N. WOOSTER (1931c) uvádí pro kysličník molybdenový dvojlom okolo 0,4 a vysokou disperzi.



Obr. 2. Optická orientace molybditu

Рис. 2. Оптическая ориентировка молибдита

Fig. 2. Optical orientation of molybdenite

ho výzkumu jednoznačně prokázat totožnost syntetického kysličníku šestimocného molybdenu s neznámým nerostem z Krupky, kterému je v práci dáno jméno molybdit.

GENEZE

Není pochyb o tom, že molybdit je produkt proměny molybdenitu. Vznikl buď v hydrotermální fázi vývoje ložiska v Krupce nebo za podmínek hypergeneze.

ZÁVĚR

Jak vyplývá z předcházejících kapitol, podařilo se všemi běžnými metodami mineralogického

PODĚKOVÁNÍ

Děkujeme kol. doc. dr. L. Žákovi z Mineralogického ústavu Karlovy university v Praze za postoupení materiálu, jakož i za diskuse během práce a za kritické pročtení rukopisu. Inž. K. Absolónovi z Ústavu pro výzkum rud v Praze jsme zavázáni za provedení kvalitativní spektrální analýzy. Neméně jsme vděční dr. Waldemaru T. Schallerovi a dr. Michaelu Fleischerovi, oběma z U. S. Geological Survey ve Washingtonu, za poskytnutou radu v otázce nomenklatury. Za konečnou revizi rukopisu děkujeme prof. dr. R. Rostovi z Mineralogického ústavu Karlovy university v Praze.

Předloženo dne 4. dubna 1962

ПРИРОДНАЯ НАХОДКА ОКИСИ МОЛИБДЕНА, MoO_3 , В МЕСТОРОЖДЕНИИ
КРУПКА
(МОЛИБДИТ, НОВЫЙ МИНЕРАЛ)

Ф. Чех — П. Повондра

Название молибдит, использованное в минералогической литературе до сих пор как синоним ферримолибдита — $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, предложено в работе для окиси молибдена — MoO_3 , которая была найдена как минерал в руднике Крупка в Крушных горах (Северо-западная Чехия, ЧССР).

Молибдит вторичный минерал, продукт гидротермального или гипергенного изменения молибденита. Найден в кварцевой жиле с молибденитом, вблизи контакта этой жилы с тонкозернистым топаз-кварцевым грейзеном. Встречается в грубозернистом жильном кварце в пустотах по „выщелоченном“ молибдените. В немногих таких пустотах встречаются еще последние остатки этого минерала. Единично также найден таблитчатый кристалл молибденита на поверхности уже вполне превращенный в молибдит. Многие кристаллы молибдита и окружающий образец местами покрыты очень тонким желтым налетом. На других образцах, где молибдит не встречается, эта желтая землистая субстанция определена как минерал бетпакадаит (F. ŠECH, 1962). Никакие другие минералы не встречаются вместе с молибдитом.

Молибдит бледно зеленовато-желтой до бесцветной окраски. Прозрачный. Блеск алмазный. Гибкий. Кристаллы очень тонкие, плоские игольчатые или таблички, сгруппированы в неправильные агрегаты. Кристаллы молибдита иногда достигают размера $5 \times 1 \times 0,0X$ мм. Предполагая, что кристаллы вытянуты по [001] и что их самые большие плоскости принадлежат форме {010}, совершенная спайность кристаллов по (100) и довольно хорошая по (001). Случайное третье направление спайности по (010) нельзя было наблюдать из-за очень незначительной толщины кристаллов. В литературе о физических свойствах искусственного MoO_3 приводится также совершенная спайность по (010). Все приведенные свойства молибдита находятся в полном соответствии с литературными данными (H. BRÄKKEN, 1931; N. WOOSTER, 1931; итд.) для искусственного соединения MoO_3 . Одинаковые свойства имеют также кристаллы MoO_3 , полученные при нагревании молибденита из Крупки. Плоскости формы {010} покрыты тонкой штриховкой вдоль [001]. Твердость молибдита нельзя определить для совершенной спайности, гибкости и неудобных размеров кристаллов.

Вследствие несовершенного развития кристаллы молибдита неподходящи для гониометрического измерения. На них отражают свет только обе плоскости формы {010}. На одном относительно более толстом кристалле возле {010} измерены еще четыре очень узкие плоскости, угол φ которых (приблизительно $73^\circ 50'$) соответствует форме {110} — рис. 1.

Кристаллическая структура соединения MoO_3 описана в работах: H. BRÄKKEN (1931); N. WOOSTER (1931a, b, c); G. HÄGG и A. MAGNÉLI (1945). В таблице 1 приводятся параметры элементарной ячейки искусственного MoO_3 (литературные данные) и молибдита из Крупки. Молибдит ромбический; $a_0 = 3,954 \text{ \AA}$, $b_0 = 13,808 \text{ \AA}$, $c_0 = 3,690 \text{ \AA}$; $a_0 : b_0 : c_0 = 0,286 : 1 : 0,267$. (Приведенные параметры элементарной ячейки молибдита получены индифференцированием порошкограммы.) Теоретический удельный вес молибдита при четырех формульных единицах 4,72. В химической литературе приводится удельный вес MoO_3 около 4,5. Индифференцированная порошкограмма молибдита приведена в таблице 2 (первый столбец). Во втором столбце приведены межплоскостные расстояния MoO_3 , которая была получена нагреванием молибденита из Крупки; в третьем столбце указывается порошкограмма химически чистого MoO_3 . Все в таблице 2 приведенные

порошковых программ показывают полную тождественность искусственной и естественной MoO_3 . Наиболее интенсивные линии порошковых программ молибдита: 6,90 (6), 3,80 (10), 3,45 (9); 3,25 (10+) и 1,294 Å (5).

В таблице 3 приведены результаты качественного спектрального анализа молибденита из Крупки (первый столбец), нагреванием из него полученной MoO_3 (второй столбец) и молибдита (третий столбец). Первые два образца спектрально почти тождественны, а результаты анализа молибдита от них только незначительно отличаются. Содержание Si, Al и вероятно и некоторых других элементов обусловлено несомненно малой примесью кварца и минералов окружающего грейзена. Количественным химическим семимикронным анализом в молибдите установлено 66,2% Mo (99,3% MoO_3).

Оптическая ориентировка молибдита представлена на рис. 2. Минерал двусосный, положительный, с большим углом оптических осей. Показатели преломления γ и β выше чем 2,0., двупреломление велико. Плоскость оптических осей (100); $\gamma = c$; $\beta = a$, $\alpha = b$.

Образец молибдита хранится в коллекции Минералогического института Карлова университета в Праге (№. 12924).

Поступила в редакцию 4 апреля 1962 г.

NATURAL OCCURRENCE OF MOLYBDENUM TRIOXIDE, MoO_3 , IN KRUPKA (MOLYBDITE, A NEW MINERAL)

F. Čech — P. Povondra

The name molybdite is „resurrected“ from the synonymy of ferrimolybdenite, $\text{Fe}_3(\text{MoO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, and given to molybdenum trioxide, MoO_3 , occurring as a natural mineral in Krupka (NW-Bohemia, Czechoslovakia).

Molybdite is a product of alteration of molybdenite in the hydrothermal or supergene phase. It was found in the quartz vein with molybdenite, near the contact of the host vein with fine grained topaz-quartz greisen. It occurs in the coarse grained vein quartz in the cavities formed after „leaching“ of molybdenite. In some cavities are found the last remnants of molybdenite. In a particular case a plate of molybdenite altered on the surface to molybdite was found. In some instances crystals of molybdite as well as quartz and greisen in their vicinity were found to be coated with a fine yellow material. In some specimens, where molybdite was not present, this yellow earthy-looking substance has been identified as betpakdalite (F. ČECH, 1962). No other minerals are associated with molybdite.

Molybdite occurs as fine, very light greenish yellow to colorless flat needles or plates, forming irregular aggregates. The largest dimensions of crystals observed are about $5 \times 1 \times 0,0\text{X}$ mm. Crystals are flexible, transparent and have adamantine luster. On the assumption that the crystals are elongated parallel to c -axis and that the most distinct faces belong to $\{010\}$, it is concluded that the perfect cleavage is parallel to (100) and the distinct one parallel to (001). The possible third set of cleavage parallel to (010) could not be observed properly due to the very slight third dimension. However, in the literature a perfect cleavage parallel to (010) is given. From the above description it is apparent that the observed properties of molybdite are in a very good agreement with the properties attributed in literature (H. BRÄKKEN, 1931; N. WOOSTER, 1931c; etc.) to the synthetic compound MoO_3 . Also the synthesized MoO_3 obtained by roasting molybdenite from Krupka has the same properties. Crystals of molybdite are very fine striated parallel to c -axis. Hardness of molybdite was not possible to determine because of the perfect cleavage, flexibility and unsuitable dimensions of crystals.

Crystals of molybdenite are not suitable for goniometric measurements since they are not perfectly developed and on the goniometer they show only two reflected faces — {010}. In addition to these on a relatively thick crystal four very narrow faces were observed having $\varphi = 73^{\circ}50'$ corresponding to the form {110} — see Fig. 1.

The determination of crystal structure of the synthetic compound MoO_3 was published by H. BRÄKKEN (1931), N. WOOSTER (1931a, b, c), G. HÄGG & A. MAGNÉLI (1945). In Table I the unit cell dimensions for molybdenite from Krupka are given along with the corresponding data for synthetic MoO_3 taken from literature. Molybdenite is orthorhombic with $a_0 = 3,954 \text{ \AA}$, $b_0 = 13,808 \text{ \AA}$, $c_0 = 3,690 \text{ \AA}$, $a_0 : b_0 : c_0 = 0,286 : 1 : 0,267$ (these dimensions were calculated from powder data). The theoretical density of molybdenite based on four molecules in the unit cell is 4,72. In literature the density of synthetic MoO_3 is given about 4,5. The actual density of molybdenite could not be determined. Indexed X-ray powder pattern of molybdenite is given in Table 2 (column a). In the column b are given the X-ray powder data for MoO_3 synthesized by heating molybdenite from Krupka; in the column c the same data for chemically pure MoO_3 are given. All the mentioned X-ray data show a perfect identity of the synthetic material with the natural one. The strongest X-ray lines of molybdenite are: 6,90 (6); 3,80 (10); 3,45 (9); 3,25 (10+) and 1,294 Å (5).

In Table 3 are given the results of qualitative spectrographic analyses of molybdenite from Krupka (first column), MoO_3 synthesized from it (second column) and molybdenite (third column). While the first two samples show good identity spectroscopically, the third sample shows in regard to them a slight difference. The content of Si, Al and perhaps some other trace elements may be undoubtedly due to the contamination by a small amount of vein quartz as well as minerals from the neighbouring greisen. 20 mg. of molybdenite was used for a chemical semimicroanalysis. The mineral contains 66,2 % Mo, e. g. 99,3 % MoO_3 .

The optical orientation of molybdenite is given in Fig. 2. Molybdenite is biaxial positive with a very large 2V. Refractive indices γ and β are higher than 2,0. Birefringence is very high. The optic axial plane is (100); $\gamma = c$; $\beta = a$; $\alpha = b$.

Documentary specimen of molybdenite is deposited in the collections of the Department of Mineralogy, Charles University, Praha (No. 12924).

The authors are very much indebted to Drs. Waldemar T. Schaller and Michael Fleischer, both from U. S. Geological Survey in Washington, from their valuable suggestions about the nomenclature of the mineral.

Manuscript received April 4, 1962

LITERATURA

- BRÄKKEN H. (1931): Die Kristallstrukturen der Trioxyde von Chrom, Molybdän und Wolfram. Zeit. Krist.; 78, 485—487.
- BREITHAUPT A. (1858): Über die natürliche Molybdänsäure und ihre Homöomorphie mit der natürlichen antimongigen Säure. Berg-hüttenmänn. Zeitung; 17, 125—126.
- ČECH F. (1962): Poznámka o žlutém molybdenovém okru z Krupky v Krušných horách. Čas. min. geol.; 7, 195—197.
- DANA J. D. et al. (1951): The System of Mineralogy. 7. Edit., New York.
- GOLDSCHMIDT V. (1897): Krystallographische Winkeltabellen. Berlin.
- GOLDSCHMIDT V. (1920): Atlas der Krystallformen. Bd. VI., Heidelberg.
- HÄGG G. & MAGNÉLI A. (1945): X-ray studies on molybdenum and tungsten oxides. Arkiv Kemi Min. Geol.; 194, 1—14.

- HINTZE C. (1915): Handbuch der Mineralogie. Bd. 1, Abt. 2, 1259—1263; Leipzig. (Ergänzungsband — Neue Mineralien — 1938).
- MICHEJEV V. I. (1957): Rentgenometričeskij opredělitel mineralov. Gos.Naučno-techn. izdat.; Moskva.
- NOVÁK F. & VTĚLENSKÝ J. (1956): Tennantit z Horní Krupky. Čas. min. geol.; 1, 286—290.
- NORDENSKIÖLD A. E. (1860): Om Vanadin- och Molybdensyrans kristallformer. Öfvers. Kongl. Vetenskaps-Akad. Förhandl.; 1860, 299—301; Stockholm.
- FILIPENKO P. P. (1914): Zur Mineralogie der Alexejewsky-Grube im Minusinsker Kreise. Festschr. z. Ehren d. 25 jähr. Tätigkeit Wladimir Vernadsky's (Beil. z. d. Mater. z. Kenntnis d. geol. Baues d. Russ. Reichs); Moskva, 176—200; rusky. Abstrakt in: Neues Jahrb. Min. Geol. Pal.; 1915, Bd. I., 191.
- PŘIBIL R. & MALÁT M. (1950): Use of complexones in chemical analysis VII. Determination of molybdenum by means of 8-hydroxyquinoline. Collect. Czech. Chem. Commun.; 15, 120—131.
- SCHALLER W. T. (1907a): The chemical composition of molybdic ocher. Amer. Jour. Sci.; 23, 207—303.
- SCHALLER W. T. (1907b): Die chemische Zusammensetzung des Molybdänockers. Zeit. Kryst.; 43, 331—337.
- STRUNZ H. (1957): Mineralogische Tabellen. Leipzig.
- WOOSTER N. (1931a): Crystal structure of molybdenum trioxide. Nature; 127, 93.
- WOOSTER N. (1931b): Crystal structure of molybdenum trioxide: a correction. Nature; 128, 35.
- WOOSTER N. (1931c): The crystal structure of molybdenum trioxide, MoO_3 . Zeit. Krist.; 80, 504—512.
- ŽÁK L. (1959): Minerogenetische Studie einer pegmatitisch-pneumatolytischen Paragenese von Krupka (Graupen) im Erzgebirge. Chem. Erde; 20, 81—103.
- ŽÁK L. & SYNEČEK VL. (1956): Kettnerit, $(\text{CaF})(\text{BiO})\text{CO}_3$, nový nerost ze skupiny fosgenit-bismutitové. Čas. min. geol.; 1, 195—197.
- ŽÁK L. & SYNEČEK VL. (1957): Bismutové nerosty z Krupky v Krušných horách. Univ. Carolina-Geol.; 3, No. 1, 1—46.