



УДК 549.325.2+548.315

© 2007

А. А. Вальтер, А. И. Писанский, Н. В. Подберезская

Кристаллохимический фактор прочности удержания радиогенного ^{187}Os в структуре ренийеносных молибденитов

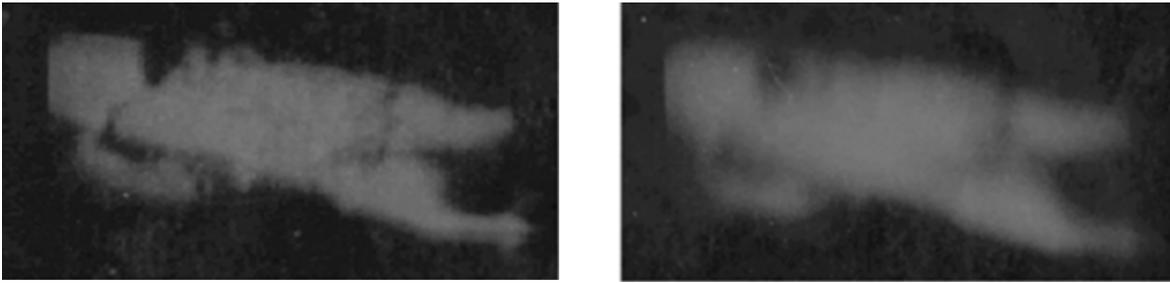
(Представлено академиком НАН Украины Е. Ф. Шнюковым)

To understand the possible cause of the strong keeping of radiogenic Os in comparison with initial Re in the molybdenite structure, we compare the cation positions in MoS_2 , ReS_2 , and OsS_2 and the geometry of “empty” octahedra of the molybdenite structure. The similarity of “empty” octahedra of MoS_2 and the Os environment in OsS_2 is determined. So, one can assume that knock-on atoms of ^{187}Os can be fixed in “empty” octahedra by recoiling or the later thermal action.

Ренийсодержащие молибдениты являются носителями радиогенного ^{187}Os , образующегося из ^{187}Re в результате β -распада с полупериодом $4,12 \cdot 10^{10}$ лет. На этом факторе базируется широко известный метод датирования руд. Однако Луком и Аллегром впервые было установлено [1], что в некоторых молибденитах при различных вторичных изменениях теряется до 60% рения при сохранности осмия. Такое явление наблюдалось примерно в 15% случаев из нескольких десятков исследованных нами образцов из проявлений Украинского щита [2]. Согласно результатам работы [1], это может быть следствием более прочного удержания радиогенного осмия в структуре молибденита, чем исходного примесного рения.

Чтобы прочно удерживаться в структуре, каждый ион должен иметь ближайшее атомное окружение, наиболее соответствующее его размерам и строению его электронной оболочки. В настоящем сообщении для выяснения причины прочного удержания радиогенного осмия в структуре молибденита нами предпринято сравнительное рассмотрение особенностей позиций катионов в структуре молибденита [3 и др.], а также дисульфидов рения [4] и осмия [5]. Пространственные построения выполняли при помощи данных кристаллохимической программы “ATOMS” и дополняющих ее оригинальных программ.

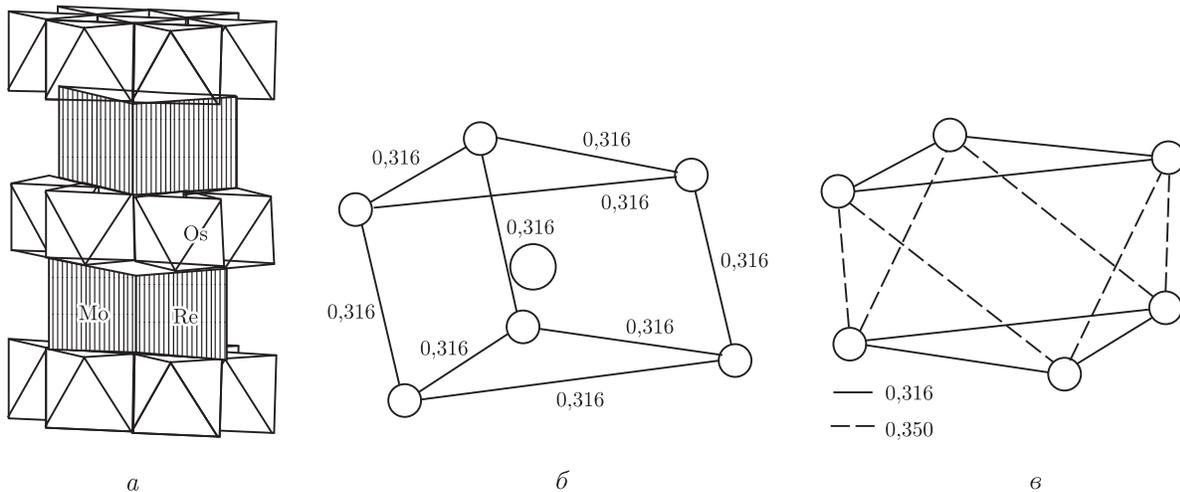
Безальтернативно считают, что атомы Re изоморфно замещают в структуре молибденита атомы Mo, что, в частности, косвенно подтверждается очень равномерным и подобным распределением на микроуровне 187-й и 98-й масс в молибдените (рис. 1).



a

б

Рис. 1. Распределение 98-й массы (*a*) (молибден, концентрация $9,55 \cdot 10^{-2}$, $I = 0,26$ нА; $t = 5$ с) и 187-й массы (*б*) ($^{187}\text{Re} + ^{187}\text{Os}$, суммарная концентрация $1,63 \cdot 10^{-4}$, $I = 1$ нА; $t = 1$ мин). Ионно-ионный масс-спектрометр Fis-4. Размер кадра по длине — 1 мм. Обогащенный рением молибденит ($\sim 0,2\%$ по массе Re) Кальмакырского месторождения (Узбекистан); образец С. Т. Бадалова



a

б

в

Рис. 2. Структура молибденита, изображенная в металлосерных полиэдрах: *a* — общий вид, по Н. В. Белову [6], с добавлением обозначения исходных положений атомов Mo и Re и предполагаемым положением части атомов отдачи Os; *б* — Mo (Re) — призма: призматическое окружение атома Mo (выделен большим кружком) атомами S (меньшим кружком) в структуре молибденита (цифры (здесь и на рис. 3, 4) — межатомные расстояния, нм); *в* — “пустой” (Os) — октаэдр структуры молибденита

Исходно совместное вхождение рения и молибдена в молибденит происходит, вероятно, благодаря близости конфигураций ионов в растворах (например, шестивалентные ионы этих элементов в соответствующих растворах имеют одинаковое восьмикратное благородно газовое окружение), а также близким размерам и одновременному выпадению из средне-температурных гидротерм.

В то же время координационные полиэдры вокруг атомов Mo в молибдените и атомов Re в ReS_2 (рениите) существенно различаются. Структура молибденита, по Н. В. Белову [6], может быть представлена послойным чередованием построек из тригональных молибденовых призм и “пустых” октаэдров (рис. 2, *a*). Атом Mo координируется шестью атомами S, размещенными в вершинах правильной тригональной призмы, все ребра которой (0,316 нм) равны между собой (см. рис. 2, *б*). Все расстояния между центрами атомов Mo и S из ближайшего окружения составляют 0,2413 нм.

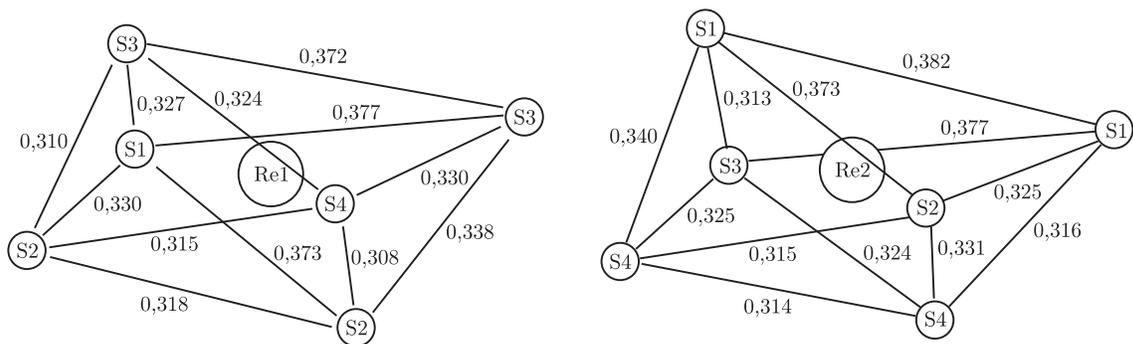


Рис. 3. ReS_6 октаэдры структуры дисульфида рения (ближайшее окружение двух разновидностей атомов рения четырьмя разновидностями атомов серы) в обозначениях работы [4]

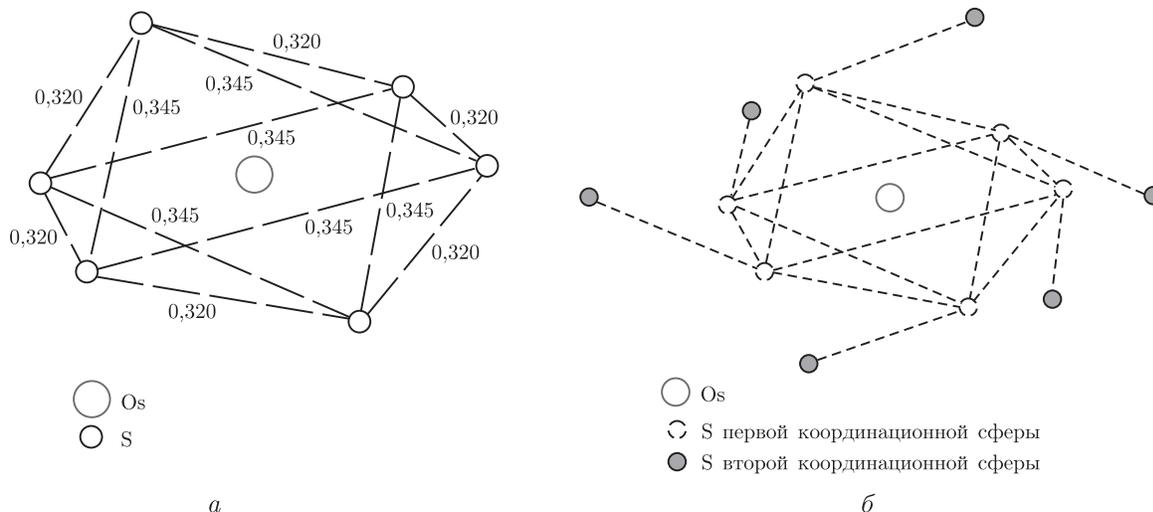


Рис. 4. Октаэдры OsS_6 в структуре OsS_2 : *a* — первая координационная сфера; *б* — то же с указанием атомов второй координационной сферы

Как неоднократно отмечал Н. В. Белов, такие S–S-расстояния необычны: они меньше расстояний между индивидуальными атомами серы в сульфидах (например, минимальное расстояние S–S между атомами разных слоев в молибдените равно 0,350 нм, и намного больше расстояний S–S в ковалентно связанном радикале гантели S_2^{2-} (0,21–0,22 нм) (например, в пирите или в OsS_2 — см. рис. 4).

“Пустые” же октаэдры структуры молибденита сильно искажены. Половина их ребер имеют S–S-расстояния, равные 0,345 нм, а вторая половина — 0,320 нм.

В структуре дисульфида рения [4] координационные полиэдры серы вокруг атомов Re являются сильно искаженными октаэдрами (рис. 3).

Межатомные расстояния для соседних атомов серы преимущественно имеют значения, характерные для ионной серы (0,340–0,350 нм). Только три S–S-ребра из 12 в каждом октаэдре имеет длину, не превышающую длину S–S-ребра тригональной призмы MoS_6 структуры молибденита. В координационной призме молибденита все Mo–S-расстояния составляют 0,241 нм. В структуре ReS_2 в октаэдрах вокруг атомов Re эти расстояния сильно варьируют: от 0,231 до 0,238 нм.

Следовательно, изоморфизм молибдена и рения в молибдените, по-видимому, не может быть совершенным. Вхождение атома Re в позицию молибдена должно создавать определенный дефект. Концентрация таких дефектов не может быть слишком высокой, что ограничивает масштабы замещений и находит подтверждение в данных электронно-микроскопического изучения высоко рениевого молибденита [7]. При концентрации рения выше примерно 0,5% наблюдается выделение в молибдените тончайших прослоек новой фазы, обогащенной рением, что свидетельствует о предельной объемной концентрации рениевых дефектов в молибдените порядка в 10^{20} см⁻³.

Координационный полиэдр (октаэдр) атомов серы вокруг Os в OsS₂ (см. рис. 4) также существенно отличается от тригональной призмы вокруг атома Mo в молибдените. По своей геометрии он гораздо ближе отвечает “пустым” октаэдрам, чем молибденовым призмам молибденита (рис. 2, в).

Если атом Os в результате отдачи, термального воздействия или иных причин попадает в плоскость “пустых октаэдров” структуры молибденита, то его фиксация здесь выглядит более вероятной, чем в пространстве молибденовой призмы.

Таким образом, анализ геометрии ближайшего окружения катионов в структуре молибденита позволяет предположить реализацию ситуации, изображенной на рис. 2, а, когда в результате β -распада атома ¹⁸⁷Re образуется ¹⁸⁷Os, закрепляющийся в пустом октаэдре с образованием “пустой” призмы на месте бывшего атома Re.

Проведенный сравнительный анализ структуры дает кристаллохимическое объяснение закреплению радиогенного ¹⁸⁷Os в структуре молибденита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины (договор М/239-2005).

1. Luck J. M., Allegre C. J. The study of molybdenites through the ¹⁸⁷Re-¹⁸⁷Os chronometer // Earth and Planet. Sci. Lett. 1982. – **61**. – P. 291–296.
2. Дикий Н. П., Довбня А. Н., Боравлев В. И. и др. Гамма-активационный анализ ¹⁸⁷Os в молибденитах // Вопр. атом. науки и техн. Сер. Ядерно-физ. исследования. – 1999. – № 1 (33). – С. 64–65.
3. Wickman F. E., Smith D. K. Molybdenite polytypes in theory and occurrence. I. Theoretical considerations of polytypism in molybdenite // Amer. Miner. – 1970. – **55**, No 11–12. – P. 1843–1855.
4. Murrey H. H., Kelty S. P., Chianelli R. R. Structure of Rhenium Disulfide // Inorg. Chem. – 1994. – **33**. – P. 4418–4420.
5. Stingl Th., Müller B., Lutz H. D. Crystal structure refinement of osmium (II) disulfide // Z. Kristallogr. – 1992. – **202**, No 1/2. – P. 161–162.
6. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. – Москва: Недра, 1976. – 293 с.
7. Туресебеков А. Х. Высокоренистый молибденит // Новые данные о минералах Узбекистана. – Ташкент: ФАН, 1989. – С. 44–46.

*Институт прикладной физики НАН Украины, Сумы
Институт неорганической химии Сибирского
отделения АН России, Новосибирск*

Поступило в редакцию 15.05.2007