



УДК 549.325.2+548.315

© 2007

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

### Кристаллохимический фактор прочности удержания радиогенного $^{187}\text{Os}$ в структуре ренийеносных молибденитов

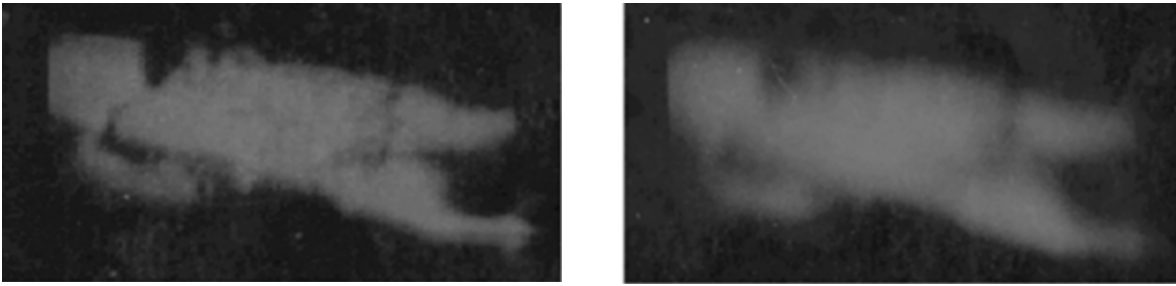
(Представлено академиком НАН Украины Е. Ф. Шнюковым)

*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  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{ReS}_2$ , and  $\text{OsS}_2$  and the geometry of “empty” octahedra of the molybdenite structure. The similarity of “empty” octahedra of  $\text{MoS}_2$  and the Os environment in  $\text{OsS}_2$  is determined. So, one can assume that knock-on atoms of  $^{187}\text{Os}$  can be fixed in “empty” octahedra by recoiling or the later thermal action.*

Ренийсодержащие молибдениты являются носителями радиогенного  $^{187}\text{Os}$ , образующегося из  $^{187}\text{Re}$  в результате  $\beta$ -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.

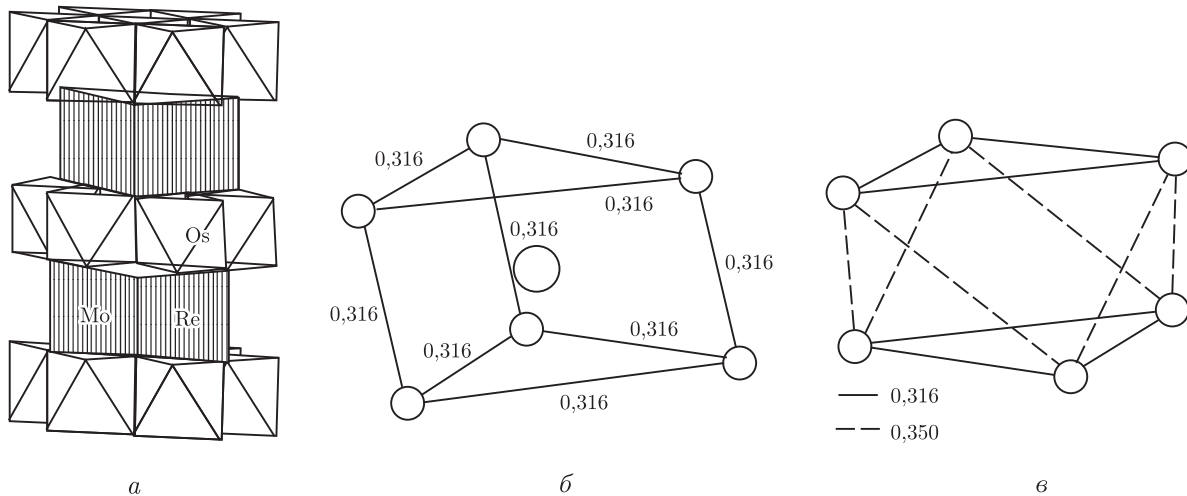
Безальтернативно считают, что атомы Re изоморфно замещают в структуре молибденита атомы Mo, что, в частности, косвенно подтверждается очень равномерным и подобным распределением на микроуровне 187-й и 98-й масс в молибдените (рис. 1).



*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  $\text{ReS}_2$  (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.

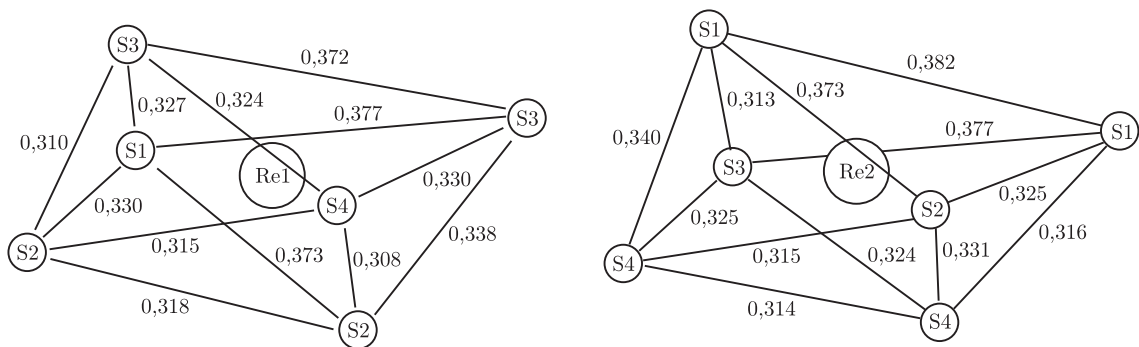


Рис. 3.  $\text{ReS}_6$  октаэдры структуры дисульфида рения (ближайшее окружение двух разновидностей атомов рения четырьмя разновидностями атомов серы) в обозначениях работы [4]

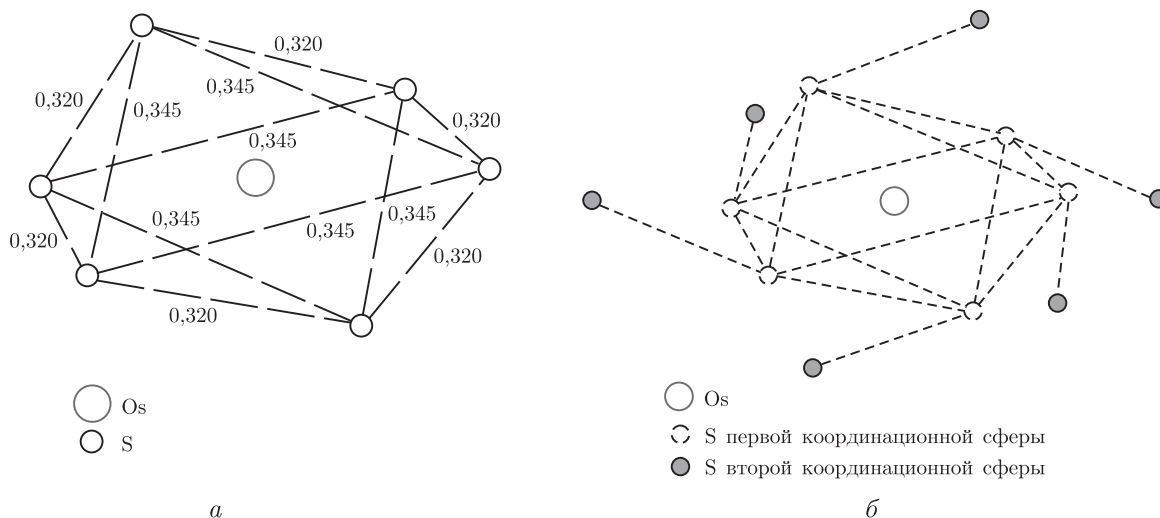


Рис. 4. Октаэдры  $\text{OsS}_6$  в структуре  $\text{OsS}_2$ : *a* — первая координационная сфера; *б* — то же с указанием атомов второй координационной сферы

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  $\text{S}_2^{2-}$  (0,21–0,22 нм) (например, в пирите или в  $\text{OsS}_2$  — 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  $\text{MoS}_6$  структуры молибденита. В координационной призме молибденита все Mo–S-расстояния составляют 0,241 нм. В структуре  $\text{ReS}_2$  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<sup>-3</sup>.

Координационный полиэдр (октаэдр) атомов серы вокруг Os в OsS<sub>2</sub> (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  $\beta$ -распада атома <sup>187</sup>Re образуется <sup>187</sup>Os, закрепляющийся в пустом октаэдре с образованием “пустой” призмы на месте бывшего атома Re.

Проведенный сравнительный анализ структуры дает кристаллохимическое объяснение закреплению радиогенного <sup>187</sup>Os 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 <sup>187</sup>Re-<sup>187</sup>Os 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 <sup>187</sup>Os 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. Турсебеков 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*