

КОНЦЕНТРАЦИЯ РЕНИЯ И ДРУГИХ ПРИМЕСЕЙ НА ДЕФЕКТАХ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МОЛИБДЕНИТА

**Куликова И.М. (kulikova@imgre.ru), Максимюк И.Е.
(maximyuk@imgre.ru)**

Московское отделение. Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ)

CONCENTRATION OF RHENIUM AND OTHER IMPURITY ON DEFECTS
OF CRYSTAL STRUCTURE OF MOLYBDENITE

Kulikova I.M., Maximyuk I.E.

Moscow branch. Institute of Mineralogy, Geochemistry and Crystallochemistry of Rare Elements

Молибденит является основным минералом-носителем и концентратором рения. Были исследованы образцы молибденита 2 *H* и 3 *R* политипов из 14 месторождений различных генетических типов (Cu–Mo - порфирировых, кварцево-жильно-грейзеновых, пегматитовых) Урала, Магаданской области, Забайкалья (Россия), а также Эрдэнэта (Монголия), Каджарана (Армения), Елатице (Болгария), и разнообразной морфологией. Это крупные (0.3 – 1 см) агрегаты, отдельные пластинки и их гнездовые скопления разного размера, срастания неправильных пластинчатых зерен, тонкая вкрапленность в кварце. При исследовании микрогеохимических аномалий (Алексеев, Марин, 2012) в молибденитах использованы методы исследования: рентгеноспектральный микроанализ РСМА (модернизированный электронно-зондовый анализатор «Samebaх-microbeam») и морфологический анализ растровых изображений во вторичных электронах (сканирующие электронные микроскопы Jeol 6700F и Tescan Mira LMU).

Результаты РСМА не обнаружили закономерностей в распределении содержания Re в молибденитах различных генетических типов. Рений, как и другие примеси W, Pb, в молибдените распределен крайне неравномерно. Установлено наличие Re с содержанием выше предела обнаружения (0.04 масс. %) в 199 анализах из 526 (35 % точек) при изменении содержания, определенного колориметрическим методом, от 80 до 1100 г/т. Наибольшее количество точек анализа, в которых обнаружено содержание Re в интервале 0.04–0.28 масс. % установлено в образце молибденита 3*R* политипной разновидности из месторождения Слюдорудник, Челябинская область (в 60 % точек). Столь же неравномерное распределение рения характерно и для плохо полирующихся выделений с характерной бугристой поверхностью.

Анализ растровых изображений позволил выявить дефекты структуры кристаллов исследованных образцов: расщепление на тонкие слои (высотой 0.05–0.50 мкм), многочисленные холмики и ямки (линейный размер 2 - 10

мкм), которые образуют дефекты строения в местах выхода на поверхность винтовых и краевых дислокаций (Леммлейн, 1973; Ландау, Лифшиц, 1987). Холмики представляют собой слои роста кристалла, закручивающиеся по спирали на ступеньках трещин, некоторые из них изометричны встречающимся в природе розеткам кристалла молибденита. Шестигранные полости в образцах – это отрицательные кристаллы, изометричные кристаллам гексагонального молибденита $2H$ политипа. Они имеют четко различимую кристаллографическую огранку: геометрически негативная форма в точности повторяет положительную форму кристалла и свидетельствует о доминировании в исследованных образцах политипа $2H$. Треугольные полости – отрицательные кристаллы, изометричные кристаллу молибденита ромбоэдрической $3R$ политипной разновидности, обычно встречаются очень редко. В молибдените $3R$ из месторождения Слюдорудник, наоборот, доминируют пластины и ямки декристаллизации с треугольными контурами (стороны треугольника до 40 мкм). При увеличении плотности дислокаций основную роль играют коллективные эффекты – свойства и взаимодействия больших дислокационных групп. Обнаружено, что группа винтовых дислокаций является источником ступеней спирали роста кристалла $3R$ политипа из м-ния Слюдорудник (радиус этой области не менее 1200 мкм)

В образцах молибденита часто встречаются трубки микронных размеров. Это слои молибденита, свернутые в свитки диаметром 1 – 5 мкм, иногда просматривается треугольное сечение трубок, имеются тонкие трубки молибденита диаметром ≈ 0.4 мкм и длиной $\approx 4 - 10$ мкм, которые нередко содержат микроскопические (линейный размер $\approx 0.04 - 0.07$ мкм) кристаллики минералов. Вероятно, трубки заполнены маточным раствором, так как внутри некоторых из них просматривается мениск, или газообразной фазой. В образцах имеются трубки и полутрубки (длина примерно 18 мкм и диаметром 2 мкм) с полигональным сечением. В образце $3R$ политипа тонкие иголки образуют на торцах расщепленных слоев вытянутые в длину конуса диаметром примерно 0,13 мкм и длиной 0.3 мкм, часто с полигональным сечением. РСМА таких областей молибденита фиксирует помимо Re наличие примесей Si, Ca, Fe, Pb, Zn, W.

Так как упругие поля напряжений дислокации и примесного атома взаимодействуют, то примесные атомы концентрируются на дислокациях, причем, чем дальше от ядра дислокации, тем меньше их концентрация. В нескольких чешуйках образца молибденита из месторождения Изумрудные копи содержание Re в интервале 0.04 – 0.12 % установлено в 38 % точках анализа. Только в одной чешуйке четко выделяется треугольная область (размером 400 мкм) внутри которой в любой точке содержание Re 0.08 – 0.12 %, а в местах выхода на поверхность винтовых дислокаций содержание Re выше, чем среднее по данной области, – 0.21 %, что согласуется с динамической теорией взаимодействия дислокаций с примесной подсистемой в кристаллических материалах. Сразу же за границами этой области рений не обнаружен.

В точках выхода краевых дислокаций на поверхность наблюдалась адсорбция макрочастиц (25 % Fe₂O₃, 31 % SiO₂), иногда встречаются полые цилиндрические каналы (размер до 250 мкм), заполненные различными минеральными формами.

Данные исследования позволяют сделать вывод, что неравномерное распределение рения в кристаллах молибденита при концентрациях больших 0.04 % обусловлено наличием микропримеси молибденита политипа 3R в матрице молибденита 2H. При этом повышенные концентрации элементов-примесей в молибдените связаны со структурными дефектами, главным образом, с дислокациями. Это касается не только рения, представляющего практический и научный интерес, но и таких элементов как свинец, вольфрам, железо, кремний, кальций, и других.

Авторы благодарят И.В. Пекова, Э.М. Спиридонова, Г.Н. Трач, Н.С. Смирнову за предоставление образцов минералов.

Алексеев В.И., Марин Ю.Б. Структурно-химическая неоднородность природных кристаллов и микрогеохимическое направление в онтогении минералов// Зап. РМО. 2012. Ч. CXLI. № 1. С. 3-21

Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Том VII. Теория упругости. Изд. четвертое. М.: Наука, 1987. 248 с.

Леммлейн Г.Г. Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973. 328 с.