

УДК 548.3: 543.422.8: 549.325.2: 553.493.58

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМЫ ВХОЖДЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ МОЛИБДЕНИТА

И.М. Куликова, И.Е. Максимюк

ФГУП Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ФГУП ИМГРЭ), Москва,
kulikova@imgre.ru; maximyuk@imgre.ru

Исследованы формы вхождения элементов примесей в кристаллическую структуру молибденита из медно-порфировых месторождений, кварцево-жильно-грейзеновых руд и др. Были использованы методы: рентгеноспектральный микроанализ РСМА (электронно-зондовый анализатор «Сamebaх-microbeam») и морфологический анализ изображений во вторичных электронах SEI (сканирующий электронный микроскоп Jeol 6700F). Молибденит является основным концентратором рения. Результаты РСМА не обнаружили различий в распределении рения в молибденитах из месторождений различных генетических типов. Наличие рения с концентрациями 0.04–0.5 вес.%, большими пределами обнаружения, отмечено только в 98 точках из 284 точек анализа. Это соотношение практически не меняется при изменении содержания рения в образцах в интервале от 80 до 1100 г/т. Анализ изображений SEI позволил выявить дефекты структуры кристаллов исследованных образцов: расщепление на тонкие слои (высотой 0.05–0.50 мкм), интенсивный рост дендритов, образование винтовых, краевых и других дислокаций (размером 1–6 мкм). Шестигранные полости – отрицательные кристаллы, изометричные кристаллам гексагонального молибденита 2H политипа, свидетельствуют о доминировании в исследованных образцах политипа 2H. Треугольные полости – отрицательные кристаллы, изометричные кристаллу молибденита ромбоэдрической 3R политипной разновидности, встречались очень редко. Форма вхождения примесных атомов в структуру молибденита в значительной степени связана со структурными дефектами. Атомы рения часто концентрируются на дислокациях.

В статье 7 рисунков, список литературы из 15 названий.

Ключевые слова: молибденит, политип, рений, морфологический анализ, дислокация.

Современная техника позволяет исследовать минералы на микро- и наноуровне. Молибденит ранее исследовался различными физическими (рентгеновская дифракционная топография, электронная микроскопия и т.д.) и химическими (калориметрический анализ, метод поверхностных ямок травления и др.) методами. Кроме того, он является основным носителем и концентратором рения, очень важного в промышленном отношении элемента, собственные минералы которого редко встречаются в природе и не представляют большого экономического интереса. Молибденит является полупроводником, и при решении задачи отделения монослоя химически чистого и структурно совершенного на молекулярном уровне искусственного кристалла он может успешно использоваться в нанoeлектронике наряду с кремнием (Атучин, 2011).

Электронные свойства природного молибденита в различных образцах из-за структурно-химической неоднородности минеральных индивидов колеблются в широких пределах. При этом взаимодействие примесей с дефектами кристаллической структуры минерала-хозяина приводит к накоплению примесей и формированию структурированных локальных областей концентрации ве-

щества (Алексеев, Марин, 2012). Очень часто концентрирование химических элементов в минералах нарушает регулярность их атомной структуры.

Основным специфическим свойством молибденита MoS₂ является его слоистая кристаллическая структура. В плоскости слоёв атомы молибдена и серы связаны прочными ковалентными связями. В направлении, перпендикулярном слоям, химические связи вандерваальсовского типа очень слабые и легко разрываются при минимальном механическом воздействии. В природе встречаются две политипные разновидности молибденита: подавляющее число образцов молибденита из 200 месторождений мира является гексагональной модификацией 2H ($a = 3.16\text{Å}$, $c = 12.3\text{Å}$, $Z = 2$), незначительная часть ромбоэдрической 3R ($a = 3.16\text{Å}$, $c = 18.33\text{Å}$, $Z = 3$), остальные – смесью этих политипов (Хуршудян и др., 1966; Чухров и др., 1968; McCandless *et al.*, 1993; и др.). Оба политипа могут существовать в широком температурном интервале. В литературе присутствует крайне ограниченное число данных о политипах молибденита из высокотемпературных месторождений. Так, в образцах молибденита из пегматитового месторождения Кэмчэб (Ю. Африка) доля политипа 3R составляет

44% и 35% при содержании рения соответственно 700 и 1800 г/т (McCandless *et al.*, 1993). В молибдените из скарновых месторождений (Newberry, 1979; McCandless *et al.*, 1993) содержание политипа 3R колеблется от 5% (100 г/т Re) до 30–90% (750 г/т Re). В то же время в молибдените из месторождений Питкаранта (Карелия), Ак-Кезень (Казахстан) присутствует только политип 2H (Чухров и др., 1968).

Целью данной работы является исследование формы вхождения атомов примеси в кристаллическую структуру молибденита. Из всех примесных атомов только рений постоянно обнаруживается в образцах молибденита: от миллиграмм на тонну до 2000 г/т и более (Voudouris *et al.*, 2009). Повышенные содержания Re в молибдените, так же как и других элементов-примесей, таких как W, Fe, характерны для ромбоэдрической (3R) политипной разновидности. Экспериментально показано, что рост кристаллов 3R-молибденита происходит на винтовых дислокациях, возникающих из-за наличия примесей (Newberry, 1979). С другой стороны, структурный анализ четырех кристаллов молибденита из Северной Греции с высоким содержанием рения (0.45–4.2%) показал, что они кристаллизуются как гексагональная 2H политипная разновидность (Voudouris *et al.*, 2009). Многие исследователи находят рения в молибдените объясняют изоморфизмом рения и молибдена (Ноддак, Ноддак, 1935; Покалов, 1963; Косяк, 1965; McCandless *et al.*, 1993; и др.).

Методы исследования

С целью изучения формы вхождения атомов рения в кристаллическую структуру молибденита нами ранее были исследованы образцы из 10 месторождений (разных генетических типов) Монголии, Магаданской области, Забайкалья и Урала. Были использованы методы электронной микроскопии (BSE) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) (Максимюк, Куликова, 2013). Морфология выделений молибденита разнообразна. Это крупные (0.3–1 см) агрегаты, отдельные пластинки и их гнездовые скопления разного размера, сростания неправильных пластинчатых зерен, тонкая вкрапленность в кварце, примазки по трещинам («зеркала скольжения»). Исследования с помощью электронно-зондового анализатора «Samebaх-microbeam» проводились в аншлифах и в шашках в виде брикетов, в которых зерна молибденита были запрессованы в эпоксидную смолу. Агрегаты, отдельные пластинки молибденита ориентировались как

перпендикулярно, так и параллельно поверхности брикета. Участки для анализа выбирались по растровому изображению зерен молибденита в отраженных электронах (BSE).

Определение содержания основных компонентов Mo и S проводилось по интенсивности линий $L\beta_1$ и $K\alpha$ соответственно, при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 25–30 нА. В качестве кристалла-анализатора применяли кристалл РЕТ. Учитывался вклад линии молибдена в интенсивность $K\alpha$ линии серы. Определение концентраций рения проводилось по интенсивности $L\alpha$ линии Re (кристалл-анализатор LiF) с учетом наложения линии Zp и амплитудной дискриминацией сигнала (концентрацию Zp определяли по $K\beta_1$ линии с учетом наложения линии W). Для контроля был использован анализ по $M\alpha$ линии рения (кристалл-анализатор ТАР), осложненный наложением линий W, Pb, Si, Ca и других элементов, которые часто встречаются в виде микровключений в молибдените.

В качестве стандарта для Re использовался металлический Re высокой чистоты, для S, Mo, Zp, W соответственно сульфид Cu_3VS_4 , повеллит $CaMoO_4$, сфалерит ZnS , шеелит $CaWO_4$. Предел обнаружения рения в молибдените равен 0.04%. Подробно методика анализа изложена в более ранней работе авторов (Максимюк, Куликова, 2013).

Растровые изображения во вторичных электронах отображают свойства структуры поверхности (топографии образца с изменением высоты деталей). Для исследований был использован электронный микроскоп Jeol 6700F с полевой эмиссией с холодным катодом. Ускоряющее напряжение 5 кВ, для изучения морфологических особенностей – режим SEI (иногда LEI, ADD). Определение химического состава (микроанализ) на данных площадках не проводилось.

Данные рентгеноспектрального микроанализа

Рентгеноспектральный микроанализ проводился в образцах из месторождений молибден-медно-порфировой и кварцево-жильно-грейзеновой формации. Предварительно содержание рения определялось колориметрическим методом (аналитик Г.Г. Лебедева, ФГУП ИМГРЭ).

Нами не обнаружено различий в распределении рения в молибдените из месторождений разных генетических типов, отличие заключается только в величине концентрации этого элемента. Рентгеноспектральный микроанализ кристаллов по плоскости, вдоль

спайности и в поперечном разрезе показал, что присутствие рения в молибдените крайне неравномерное и отсутствуют закономерности в его распределении. Наличие Re (с содержанием большим предела обнаружения 0.04%, но меньшим 0.42%) было отмечено только в 98 точках из 284 точек анализа (34%). Это соотношение практически не меняется при изменении содержания рения в образцах от 80 до 1100 г/т. Высокая локальность в распределении содержания рения проявляется в его отсутствии при микронном смещении зонда от точек с повышенным содержанием этого элемента. Было отмечено такое же поведение других примесей — Pb, W. Столь же неравномерное распределение рения характерно и для плохо полирующихся выделений с характерной бугристой поверхностью. Содержание рения в этом случае наиболее высокое.

На основании полученных результатов РСМА мы предположили, что неравномерное распределение рения в кристаллах молибденита при концентрациях больших 0.04%, вероятно, связано с дефектами кристаллической структуры, а именно, с наличием микровключений молибденита поли типа 3R в матрице молибденита 2H. О связи содержания Re в молибдените с содержанием 3R поли типа свидетельствуют многочисленные исследования. Судя по литературным источникам (Герцен и др., 2003; Newberry, 1979; McCandless *et al.*, 1993; и др.), несмотря на достаточно большой разброс данных, имеется тенденция роста доли поли типа 3R с ростом концентрации рения в образцах. При этом количество поли типа 3R, в основном, колеблется в пределах от 6 до 36% относительно суммы поли типов (3R + 2H) при содержании рения ≤ 1200 г/т.

Данные электронно-микроскопических исследований

С целью определения неоднородностей кристаллической структуры образцов молибденита, ранее исследованных с помощью РСМА, анализировались растровые изображения во вторичных электронах образцов из двух месторождений — Эрдэнэт (Монголия) и Мыс Павловича (Магаданская область, Россия) — молибден-медно-порфировой формации. Месторождения схожи по минеральному составу, но отличаются по возрасту и вмещающим породам.

Молибденит является одним из основных рудных минералов месторождения Эрдэнэт. Выделяется несколько его генераций. Нами

изучен молибденит из основной ранней молибденит-кварцевой ассоциации, который слагает крупные, до нескольких сантиметров, гексагонально-таблитчатые кристаллы и гнездообразные скопления. Содержание рения в нем от 760 до 1035 г/т. Молибденит из месторождения Мыс Павловича крупнокристаллический, иногда в виде хорошо ограниченных толстотаблитчатых кристаллов, размером до 3–5 см. По данным химического анализа, содержание рения в нем составляет 363–394 г/т.

Ранее было подробно изучено возникновение морфологических особенностей различных кристаллов: дендритного залечивания трещин (Леммлейн, 1973), дислокаций (Ландау, Лифшиц, 1987; Новиков, 1975) и т.д. Современные технические достижения в области электронной микроскопии позволили выявить особенности роста кристаллов, описанные этими авторами.

Исследования молибденита на микронном и субмикронном уровне (сотни нанометров), проведенные авторами показали, что кристаллы молибденита легко расщепляются на отдельные слои. На рисунке 1 представлены растровые изображения расщепленных плоскостей кристаллов природного молибденита. Высота слоев примерно от 0.05 до 0.10 (иногда 0.50) мкм (рис. 1а–е, г), что соответствует 40–400 параметрам элементарной ячейки. Примерно такое же расстояние между слоями. Расщепление внутри слоев не замечено даже при увеличении $\times 120000$ (рис. 1е). На рисунках отчетливо заметно, что края тонких слоев закручиваются с образованием полых трубок в капиллярных трещинках между расщепленными слоями плоскостей кристалла. Иногда просматривается треугольное сечение трубок с закругленными углами (рис. 1f, h). Трубки молибденита диаметром ≈ 0.4 мкм и длиной $\approx 4–10$ мкм нередко содержат микроскопические (линейный размер $\approx 0.04–0.07$ мкм) кристаллики минералов (рис. 1b). Вероятно, трубки заполнены маточным раствором, так как внутри некоторых из них просматривается мениск, или газообразной фазой.

На рисунке 1d наблюдается залечивание щели между слоями кристалла молибденита тонкими образованиями (поперечный размер до 0.10 мкм), которые пронизывают иногда несколько слоев перпендикулярно их плоскостям. Эти образования подобны дендритам, рост которых происходит между слоями, оказывающими на них ориентирующее влияние. Известно, что вблизи выклинивающегося края трещины отложение вещества проте-

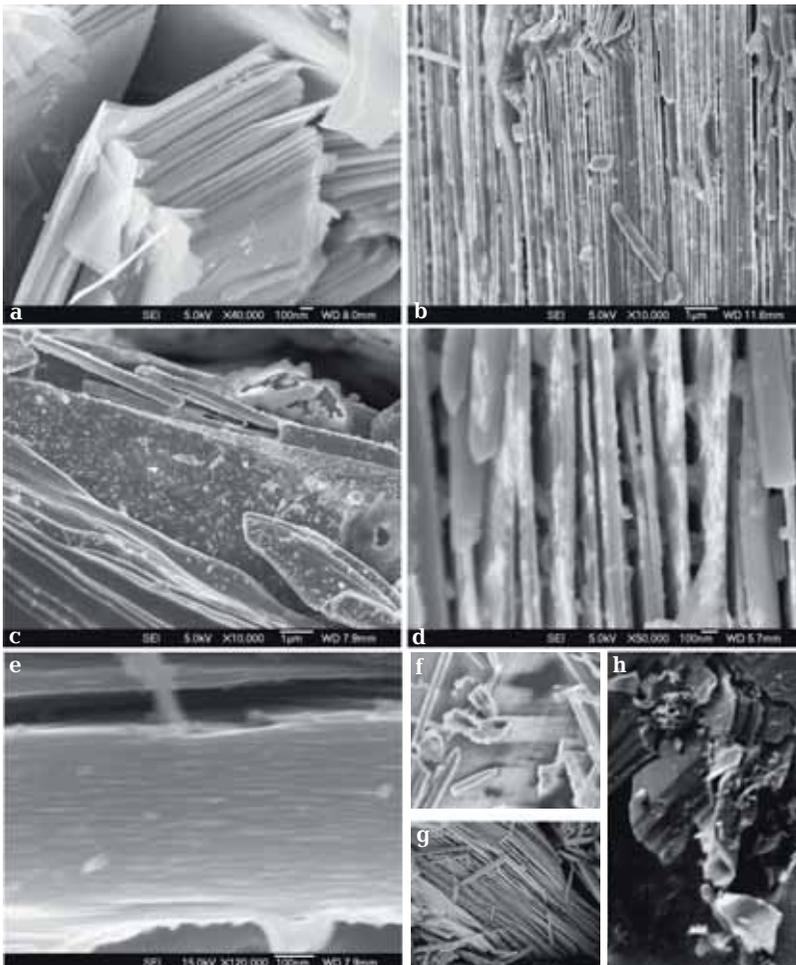


Рис. 1. Растровые изображения во вторичных электронах (SEI) расщепленных на тонкие слои образцов молибденита из месторождений Эрдэнэт, Монголия (а, с, е), Мыс Павловича, Магаданская область (b, d, f, g), и Харьбейское, Полярный Урал (h). Увеличение: а – $\times 40000$; b – $\times 10000$; с – $\times 10000$; d – $\times 50000$; е – $\times 120000$; f – $\times 1000$ (фрагмент); g – $\times 1000$ (фрагмент); h – $\times 800$ (фрагмент снимка, полученного с помощью «Camebax-micro-beam»).

кает с большой скоростью. Материал для роста дендрита и залечивания щелей извлекался со стенок щелей путем их растворения.

Образец молибденита из месторождения Эрдэнэт. На рисунке 2 представлены растровые изображения образцов молибденита из месторождения Эрдэнэт (а–d) и Кажаран (е, f). На рисунке 2а видно, что поверхность изученного кристалла покрыта многочисленными трещинами, холмиками и ямками. Несмотря на малое увеличение ($\times 250$) растрового изображения, хорошее разрешение прибора позволило выявить при компьютерном увеличении, что холмики представляют собой слои роста кристалла, закручивающиеся по спирали на ступеньках трещин (судя по теньям, одна сторона трещины несколько приподнята над другой), образуя дефекты строения – винтовые дислокации (А–В, Д на рис. 2а–с). На некоторых из них (Б, В на рис. 2b) имеются выступы, на конце которых

видны шестигранные кристаллы с выделенными секторами. На рисунке 3 (А–В, Д, ряд I) представлены графические изображения геометрических форм дефектов, отмеченных на рисунке 2. На рисунке 2b линейные размеры спиральных слоев равны: дислокация А – 4.4 мкм (видна четкая ступенька трещины), Б – 8.4 мкм (шестигранник 3.1 мкм), В – шестигранник 3.9 мкм, Д – внешний размер шестигранника 10 мкм. Дислокации Б и В изометричны часто встречающимся в природе розеткам кристалла молибденита.

На рисунке 2а отмечена ямка размером 3 мкм (Г), при компьютерном увеличении видна ее шестигранная форма (рис. 2b), а на растровом изображении другого образца из месторождения Эрдэнэт выявлена треугольная ямка (Г на рис. 3, ряд I). Происхождение ямок связано с растворением слоев молибденита в местах выхода дислокаций на поверхность.

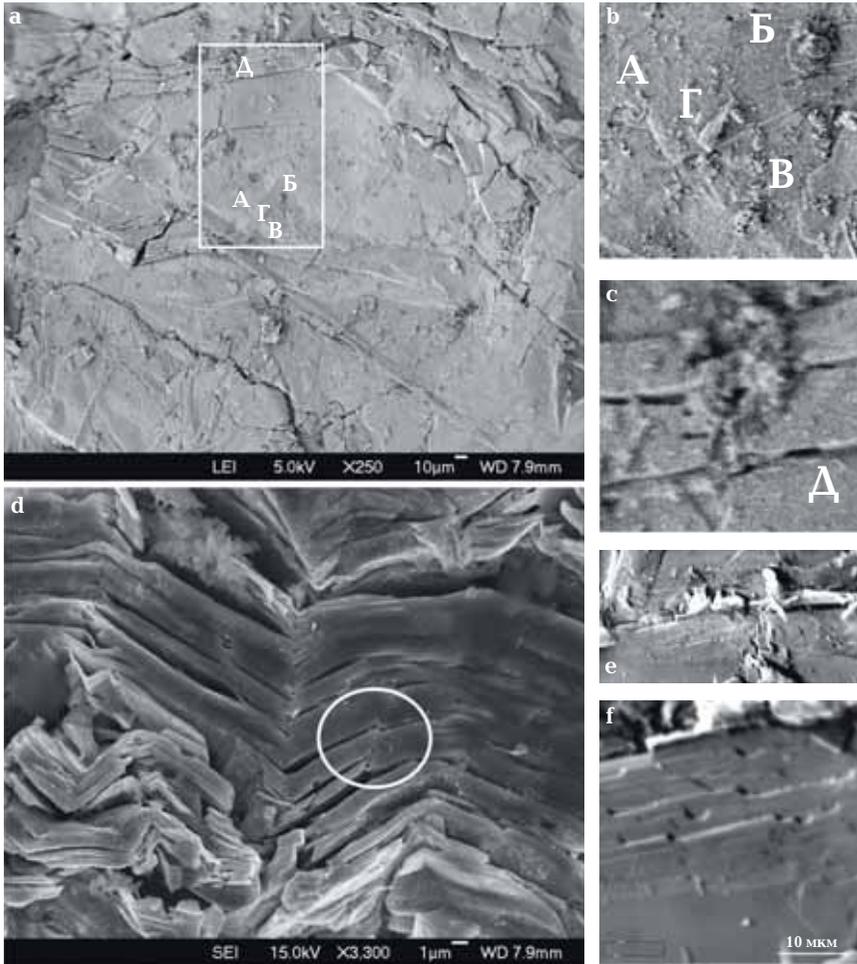


Рис. 2. Растровые изображения образцов молибденита из месторождения Эрдэнэт, Монголия (а–д), и Кагжаран, Армения (е, ф): а – $\times 250$, буквами А, Б, В, Д обозначены винтовые дислокации, Г – отрицательный кристалл, белой рамкой выделена область размещения дислокаций, б, с – изображение отмеченной области с компьютерным увеличением, д – $\times 3300$; е, ф – $\times 800$ и $\times 2000$ соответственно (получены с помощью «Сатевах-микробеат»).

Ряд	А	Б, В	Г	Д			
I							
II	а	б	в	г	д	е	ж
III	а			б			

Рис. 3. Геометрические формы дефектов структуры исследованных образцов: ряд I: геометрические формы винтовых дислокаций (А, Б, В, Д), отрицательных кристаллов (Г), наблюдаемых на рис. 2а; ряд II: геометрические формы отрицательных кристаллов (а – ж), наблюдаемых на рис. 5а, с, е, г, h; ряд III: а – контуры роста кристалла спирально-слоистого характера (рис. 7а), стрелки – пара иголок дендритов, растущих из одного центра; б – контуры винтовой дислокации, приведенной на рис. 7д.

Дефекты, в которых нарушение правильной структуры распространяется по области вблизи некоторой поверхности, с макроскопической точки зрения могут быть описаны как поверхности разрыва. Это линейное несовершенство, образующее внутри кристалла границу зоны сдвига, определяется как краевая дислокация. На рисунке 1*g* некоторые слои кристалла не имеют продолжения в правой нижней половине. Это экстраплоскости, которые действуют как клин, изгибая решетку кристалла. Выше края экстраплоскости расстояния между слоями меньше, а ниже края — больше.

Перемещение краевой дислокации по нормали к плоскости скольжения (переползание) связано с переносом массы. Образованием и движением краевых дислокаций к краю кристалла можно объяснить такие дефекты структуры как ступеньки на краю плоскостей (в кружке) и изгибы кристалла (рис. 2*d–f*).

Образец молибденита из месторождения Мыс Павловича. На SEI изображении молибденита на рисунке 4 по оттенкам серого цвета фона можно заметить тонкие слои роста кристалла. Фронт роста огибает различные препятствия, высота которых больше толщины слоя. Вдоль линии фронта роста слоя в молибдените обычно повышается концентрация микропримесей Ca, Si (PCMA), можно заметить скопление микрочастиц. На рисунке можно выделить четыре области: I — относительно гладкая поверхность с ямками опреде-

ленной геометрической формы и размером 2–4 мкм, II — поверхность с множеством различных трубок длиной до 30 мкм и диаметром менее 1 мкм, III — с буграми размером до 60 мкм. Область IV — скопление дефектов структуры, вышедших на поверхность и препятствующих распространению слоя роста. В этих областях были выбраны площадки для детального исследования.

Область I. На рисунке 5 представлены SEI изображения области I образца молибденита из месторождения Мыс Павловича. Геометрические формы ямок в этой области изображены на рисунке 3 (ряд II, а–д). Шестигранные полости на рисунке 5*a, c, e* — отрицательные кристаллы, изометричные кристаллам гексагонального молибденита 2*H* политипа (рис. 5*b, d*). Геометрически негативная форма в точности повторяет положительную форму кристалла. Отрицательные кристаллы возникают при перетолщении молибденита путем растворения и испарения материала в гидротермальных условиях. Форма полостей, так же как при росте кристаллов, формируется в результате стремления к минимуму поверхностной энергии кристаллов. При интенсивном испарении и при небольшой толщине поверхностных слоев образуются сквозные отверстия (рис. 5*e*), но при большой толщине (рис. 5*c*) проявляется слоисто-спиральный характер отрицательных кристаллов. Слоям испарения должны соответствовать спиральные слои роста, что связано с винтовой дислокацией в кристалле, выходом ее на



Рис. 4. Растровое изображение образца молибденита из месторождения Мыс Павловича, Магаданская область ($\times 250$). Рамками на рисунке выделены четыре различные области I, II, III, IV (объяснение см. в тексте статьи).

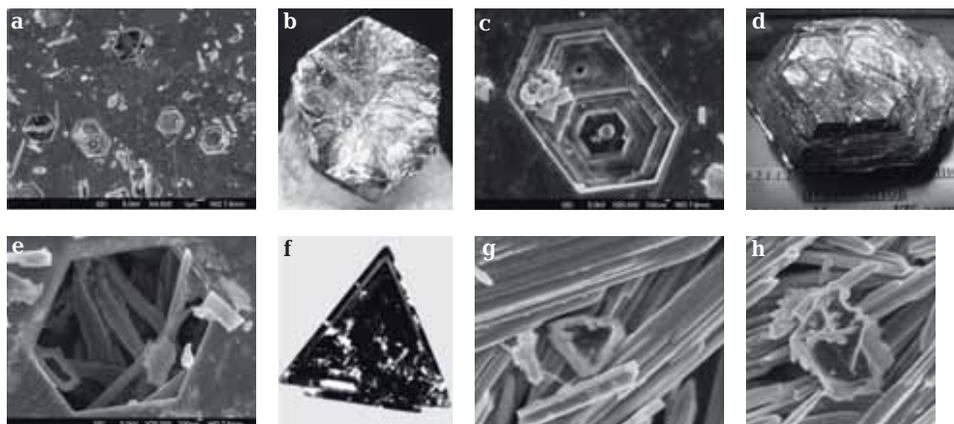


Рис. 5. Растровые изображения отрицательных кристаллов в области I и II (рис. 4) молибденита из месторождения Мыс Павловича (a, c, e и g, h) и кристаллы молибденита со структурой 2H (b, d) и 3R (f) политипов. Увеличение: a – $\times 4500$, c – $\times 20000$, e – $\times 25000$; g, h – компьютерное увеличение фрагментов рис. 6a. Кристаллы: b – Моли Хилл, Квебек, Канага (фото: Роб Лавинский; см. <http://www.mindat.org/photo-20568.html>); d – Селимица, Витоша, Болгария (фото: А.А. Евсеев; см. http://geo.web.ru/druza/m-molib_0.htm); u f – Центральная Провинция, Замбия (фото: Джолион Ральф и Ига Чай, <http://www.mindat.org/min-2745.html>).

поверхность с образованием ступеньки, которая и является центром роста спирального слоя кристалла. Известно (Леммлейн, 1973), что на кристалле часто развиваются слои толщиной от одного параметра элементарной ячейки до нескольких тысяч таких параметров (рис. 5c). На рисунке 5a, e сквозь отверстия в слое плоскостей видны прорастающие снизу дендриты.

На рисунке 5g, h (см. контуры на рис. 3, ряд II, e, ж) представлены две полости треугольной формы с размером сторон 1 мкм, которые были обнаружены в области II. Вероятно, треугольные полости – это отрицательные кристаллы, изометричные кристаллу молибденита ромбоэдрической 3R политипной разновидности (рис. 5f).

Область II. Как видно на рисунке 6, в этой области кристалла происходил интенсивный рост дендритов (поперечный размер тонких иголок ≤ 0.1 мкм). Обычно в самой начальной стадии своего роста кристаллы редко имеют правильную форму, но неизменно растут в виде дендритов (Леммлейн, 1973). Это расширяющееся в стороны образование, возникающее при кристаллизации в неравновесных условиях, когда ребра или вершины скелетного кристалла расщепляются по определённым законам. Появившиеся кристаллографически разупорядоченные субиндивиды ветвятся (см., например, рис. 6b). Когда слегка разориентированные ветви одного и того же дендритного кристалла срастаются, на границе между ними возникают винтовые дислокации. Одна из них представлена с компьютерным увеличением на рисунке 7: фрагмент

растрового изображения приведен на рисунке 7d, а графическое изображение контура этой дислокации – на рисунке 3 (ряд III, б).

Чем больше в системе примесей, тем больше разветвленность зародыша и тем вероятнее появление значительного количества винтовых дислокаций при дальнейшем росте кристалла (Леммлейн, 1973; Новиков, 1975). У веществ, склонных к образованию дендритов, всегда имеется наибольшее количество дислокаций (например, металлы).

В области II видны также свернутые в трубки тонкие слои кристалла (некоторые показаны на рис. 1f, h). Часто встречаются трубки, имеющие треугольные сечения внутренней полости (рис. 6e). Сворачивание слоев плоскостей в трубки, вероятно, обусловлено полем упругих деформаций кристалла вокруг линии краевых дислокаций. Известно, что область несовершенства кристалла, связанная с краевыми дислокациями и называемая ядром дислокации, находится как бы внутри цилиндрической поверхности, осью которой является край экстраплоскости (Новиков, 1975; Ландау, Лифшиц, 1987). Но поле напряжений вокруг краевой дислокации, в отличие от винтовой дислокации, не обладает цилиндрической симметрией (Новиков, 1975; Ландау, Лифшиц, 1987): с одной стороны от плоскости скольжения – растяжение, а с другой – сжатие.

При наличии атомов примесей упругие поля напряжений дислокации и примесного атома взаимодействуют: примесные атомы накапливаются в дислокациях. Вблизи краевой дислокации они притягиваются к краю

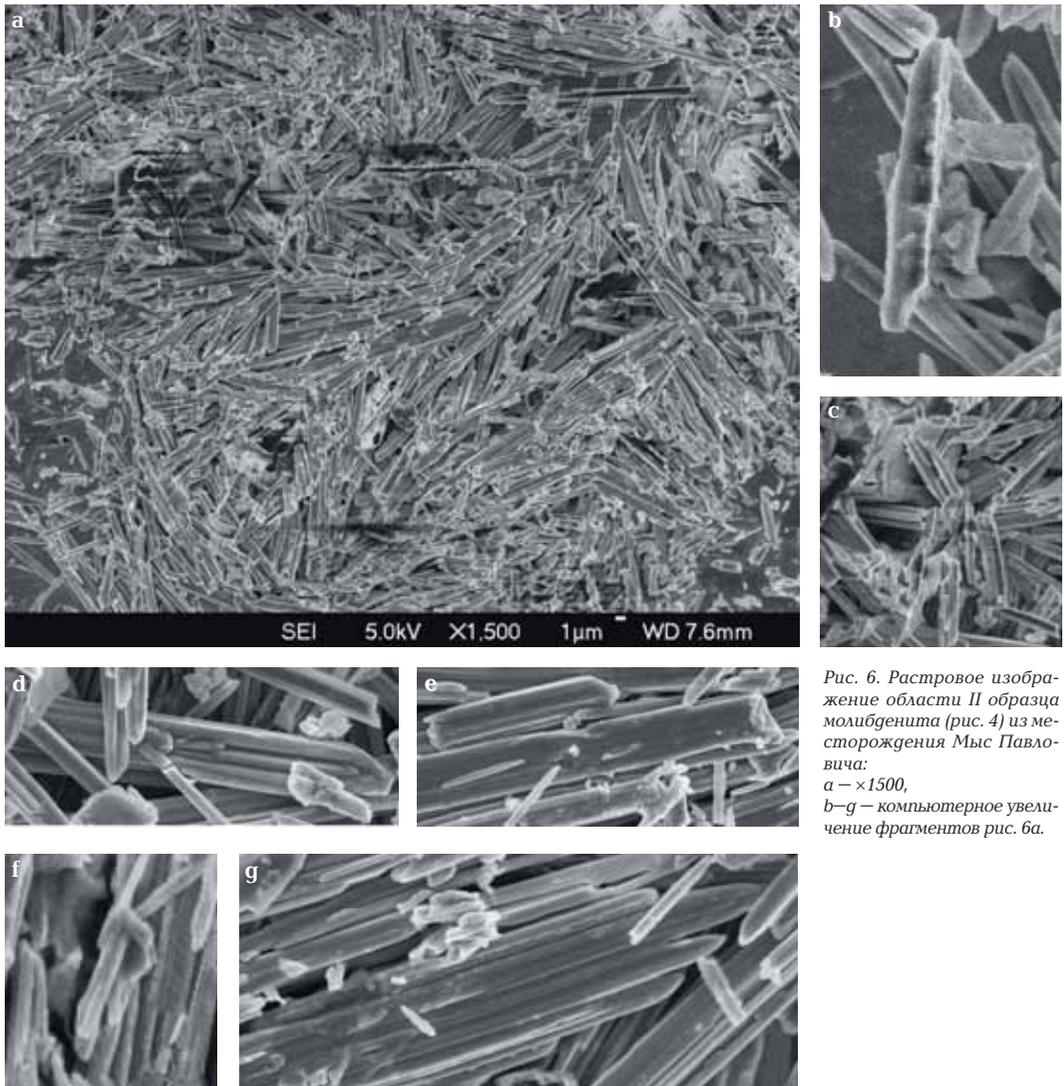


Рис. 6. Растровое изображение области II образца молибденита (рис. 4) из месторождения Мыс Павловича: а — $\times 1500$, б–г — компьютерное увеличение фрагментов рис. 6а.

экстраплоскости, чем дальше от дислокации, тем меньше их концентрация (Новиков, 1975). На рисунке 6d виден внутри трубки рост кристалла, связанный с примесными атомами. В треугольной полости трубок при наличии примеси, возможно, развиваются кристаллы молибденита ромбоэдрической 3R политипной разновидности (рис. 5f).

Свободные поверхности, пустоты, трещины и дислокации являются источниками вакансий внутри кристалла. Притяжением вакансий объясняют образование геликоидальных дислокаций, у которых линия дислокации закручена в весьма правильную спираль (Новиков, 1975). При этом дислокация приобретает краевую компоненту (рис. 7с). На рисунке 6f можно заметить на тонких

трубках зубцы, образованные правильной спиралью.

Область III. В этой области кристалла (рис. 4) имеется одновременно много различных дислокаций, находящихся друг от друга на относительно малых (но больших по сравнению с постоянной решетки) расстояниях. В этом случае дислокации рассматривают усреднено (Ландау, Лифшиц, 1987). Дислокации обычно скапливаются по направлениям к препятствиям как в одной плоскости скольжения, так и в параллельных плоскостях с плотностью, обратно пропорциональной корню из расстояний до них. При увеличении плотности дислокаций основную роль играют коллективные эффекты — свойства и взаимодействия больших дислокационных групп.

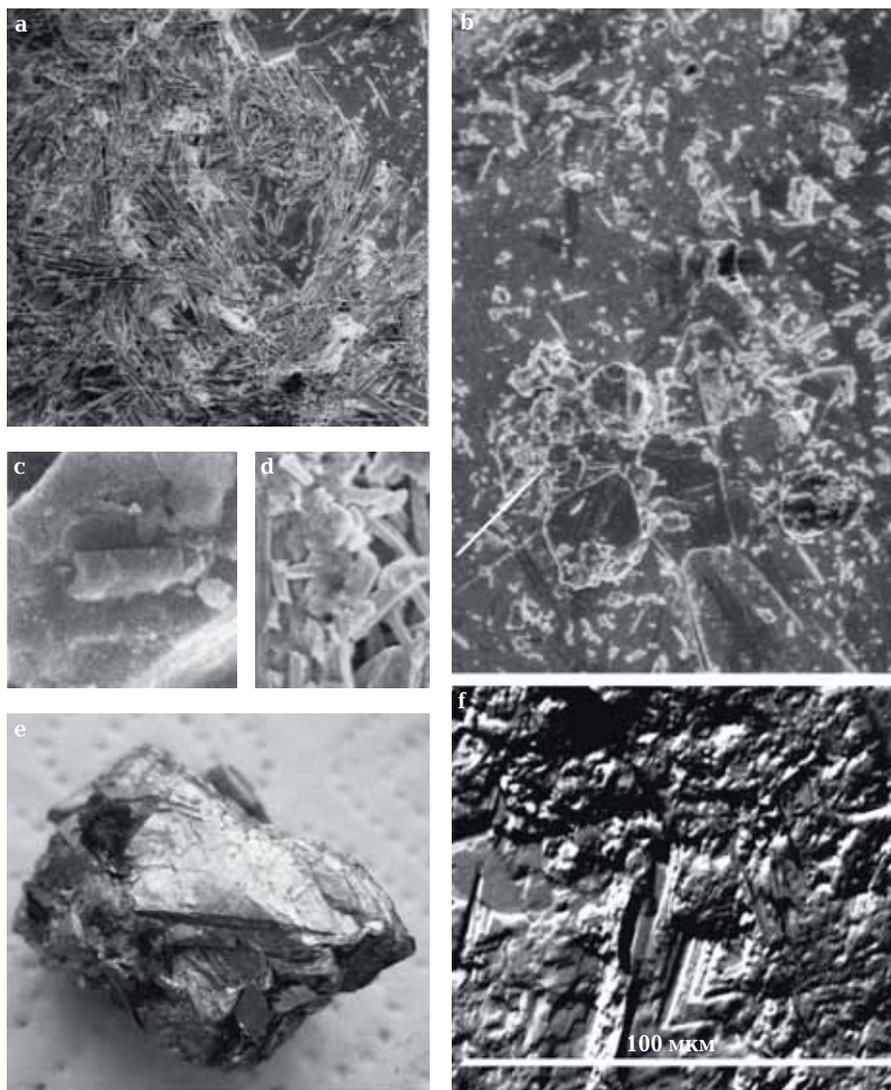


Рис. 7. Фрагменты областей III (а) и IV (b), отмеченные на рис. 4; дислокации — геликоидальная (с) на рис. 2d и винтовая (d) на рис. 6а; фрагмент изображения молибденита из месторождения Харьбейское, Полярный Урал (f), полученного с помощью «Сатевах-microbeam» (все — компьютерное увеличение). Для сравнения приведен 3R-молибденит (e) из месторождения Слюгорудник, г. Кыштым, Челябинская область (см. <http://forum.xit-nik.rф/download/file.php?id=2887&mode=view>).

Между одноименными краевыми дислокациями (экстраплоскости одинаково ориентированы относительно плоскости скольжения), находящимися в одной плоскости скольжения, действует только сила взаимного отталкивания, а между разноименными — сила взаимного притяжения. Сила взаимодействия параллельных краевой и винтовой дислокаций равна нулю. Значительно труднее вычислить силу взаимодействия произвольно направленных дислокаций.

На рисунке 4 можно увидеть распределение большого числа взаимодействующих и размножающихся смешанных дислокаций. На рисунке 7а, на котором приведен фрагмент области III, просматриваются контуры роста кристалла спирально-слоистого

характера (рис. 3, ряд III, а). Спиральные центры этой группы дислокаций расположены на расстоянии 50 мкм. Спирали, растущие из этих центров, имеют разные знаки. Контуры спирали обозначены иголками дендритов, растущими из одного центра в двух взаимно-перпендикулярных направлениях, одно из которых — касательная к спиральной плоскости. Направления роста иголок меняются на взаимно противоположные, вероятно, согласно изменению знака касательных и нормальных напряжений вокруг краевой составляющей этой группы дислокаций (Новиков, 1975). Один центр объединенной группы дислокаций является центром спирального роста слоев, другой центр (ямка) — центр испарения слоя, по-

этому в этой области видны иголки только касательной составляющей.

Область IV. В области IV рисунка 4 (увеличенный фрагмент приведен на рис. 7b) наблюдается скопление различных дислокаций: геликоидальных, перпендикулярных плоскости, диаметром 0.5 и высотой 2 мкм; краевых, вышедших на поверхность под различными углами, диаметр трубок 2.5 мкм; винтовых, диаметром 2.5 мкм, и других. Стрелкой на рисунке 7b в скоплении дислокаций отмечена таблетка треугольной формы (размер стороны 7 мкм, высота 0.2 мкм). Этот микроучасток подобен треугольным пластинкам молибденита 3R образца из месторождения Слюдорудник, Челябинская область, Урал (рис. 7e). Аналогичные результаты были получены нами при изучении молибденита из месторождения Харбейское, Полярный Урал (рис. 7f).

Обсуждение результатов

Благодаря слоистой структуре кристаллов молибденита очень слабые химические связи между слоями легко разрываются при минимальном механическом воздействии. Наши исследования методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и сканирующей электронной микроскопии показали, что кристаллы молибденита расщепляются на тонкие слои (0.05–0.50 мкм), слои смещаются, образуются трещины, пустоты. Залечивание дефектов кристаллов происходит путем интенсивного роста дендритов, образования винтовых, краевых и других дислокаций. Основной способ появления дислокаций в кристалле — сдвиг одной части кристалла относительно другой на величину от одного параметра ячейки до сотни и даже тысячи параметров. Поэтому при макроскопическом эффекте граница зоны сдвига есть линия, а при микроскопическом — область несовершенства структуры (наноуровень). Размеры наблюдаемых в молибдените винтовых дислокаций 1–6 мкм.

Примесные атомы концентрируются на дислокациях. При скоплении дислокаций, чем больше их плотность, тем больше концентрация притянутой к ним примеси, при этом концентрация примесей быстро уменьшается по мере удаления от ядра дислокаций. Области поверхности образца с повышенной плотностью винтовых и других дислокаций обычно плохо полируются. Рентгеноспектральный микроанализ исследованных образцов показал, что в молибденитах с такой характерной бугристой поверхностью концент-

рация рения и других примесей — W, Pb, Ca, Si, Fe — наиболее высокая. Присутствие этих элементов в молибдените, вероятно, связано с собственной минеральной формой: кварцем, повеллитом, галенитом, шеелитом, окислами железа и другими. При этом сохраняется высокая локальность в распределении содержания примесей.

В местах выхода линий дислокаций на поверхность появляются ямки — отрицательные кристаллы. Ядро дислокации действует как центр растворения, испарения. Замеченные ямки (линейный размер 2–6 мкм) имеют четко различимую кристаллографическую огранку. Часто встречающиеся шестигранные полости — отрицательные кристаллы, изометричные кристаллам гексагонального молибденита 2H политипа, свидетельствуют о доминировании в исследованных образцах политипа 2H. Треугольные полости — отрицательные кристаллы, изометричные кристаллу молибденита ромбоздречиской 3R политипной разновидности, встречаются очень редко.

В работе Р. Ньюберри (Newberry, 1979) экспериментально показано, что рост кристаллов 3R-молибденита происходит на винтовых дислокациях, возникающих из-за наличия примесей. Однако примеси — лишь одна из возможных причин образования винтовых дислокаций. Вблизи краевой дислокации примеси концентрируются на краю экстраплоскости. Сворачивание слоев плоскостей в трубки, вероятно, обусловлено полем упругих деформаций кристалла вокруг линии краевых дислокаций. При росте кристаллов, связанном с примесными атомами внутри трубок (длина до 4–30 мкм, внешний диаметр <0.40 мкм, иногда треугольное сечение), ориентирующее влияние последних, возможно, проявляется в формировании структуры 3R политипа.

Таким образом, методы локального анализа химического состава вещества РСМА и морфологического изучения (с помощью растровой микроскопии) молибденита позволили исследовать тонкие детали его внутреннего строения и состав отдельных фрагментов кристаллов.

Проведенные исследования показали, что элементы-примеси 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 кремний, кальций, свинец, вольфрам, железо и других.

Авторы признательны Г.Н. Трач, Н.С. Смирновой за предоставленные образцы молибде-

нита, А.А. Бурмистрову за помощь в проведении эксперимента.

Литература

- Алексеев В.И., Марин Ю.Б. Структурно химическая неоднородность природных кристаллов и микрогеохимическое направление в онтогении минералов // Зап. РМО. **2012**. Ч. СХЛI. № 1. С. 3–21.
- Атучин В. Интервью // Компьютерра-Онлайн. URL: <http://www.computerra.ru/interactive/598591/> (Дата интервью 10.III.2011, дата обращения к сайту 11.XI.2012)
- Герцен Л.Е., Петрова Н.Н., Бекенова Г.К., Чистилин П.Е., Вятченникова Л.С., Жуков Н.М. Молибдениты и рениевая минерализация на молибден-медно-порфиновых месторождениях Куйган-Майбулакского рудного поля (Юго-Западное Прибалхашье) // Изв. Нац. Акад. Наук Респуб. Казахстан. Сер. геологич. **2003**. № 2 (382). С. 61–72.
- Косяк Е.А. Рентгеноспектральный микроанализ рениевого минерала из руд Джекказгана // Вестник АН Казахской ССР. **1965**. № 8. С. 52–57.
- 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.
- Максимюк И.Е., Куликова И.М. Форма нахождения рения в молибденитах из месторождений различных генетических типов // Зап. РМО. **2013**. Ч. 142. № 2. С. 94–106.
- Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. М.: Металлургия, **1975**. 208 с.
- Ноггак И., Ноггак В. Геохимия рения // Основные идеи геохимии. Л.: **1935**. Вып. 2. С. 73–110.
- Поклов В.Т. О форме нахождения рения в молибдените // Минеральное сырье. М.: ВИМС. **1963**. Вып. 7. С. 179–181.
- Хуршудян Э.Х. К вопросу об условиях образования ромбоэдрической модификации молибденита // Докл. АН СССР. **1966**. Т. 171. № 1. С. 186–189.
- Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Ермилова Л.П., Соболева С.В., Хитров В.Г. Политипы молибденита и их нахождение в рудах // Геол. рудн. месторожд. **1968**. Т. 10. № 2. С. 12–26.
- McCandless T.E., Ruiz J., Campbell A.R. Rhenium behavior in molybdenite in hypogene and near-surface environments: implications for Re-Os geochemistry // Geoc. et Cosmoc. Acta. **1993**. Vol. 57. № 4. P. 889–905.
- Newberry R.J.J. Polytypism in molybdenite (II): relationships between polytypism, ore deposition/alteration stages and rhenium contents // Amer. Mineral. **1979**. Vol. 64. № 7–8. P. 768–777.
- Voudouris P.C., Melfos V., Spry P.G., Bindi L., Kartal T., Arikas K., Moritz R., Ortelli M. Rhenium-rich molybdenite and rheniite in Pagoni Rachi Mo-Cu-Te-Ag-Au prospect, Northern Greece: implications for the Re geochemistry of porphyry-style Cu-Mo and Mo mineralization // Canad. Mineral. **2009**. Vol. 47. № 5. P. 1013–1036.