

УДК 553.08:543.424.2:[553.43+553.48]:546.719:
549.325.3(470.111-234.82)
DOI 10.19110/1994-5655-2019-2-61-72

**Р.И. ШАЙБЕКОВ, С.И. ИСАЕНКО,
Е.М. ТРОПНИКОВ**

**ПЕРВЫЕ СВЕДЕНИЯ
О РЕ-СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛАХ
В МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУДАХ
ПАЙ-ХОЙСКОГО НАГОРЬЯ
(НЕНЕЦКИЙ АВТОНОМНЫЙ ОКРУГ)**

*Институт геологии
ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
г. Сыктывкар*

*shaybekov@geo.komisc.ru,
s.i.isaenko@gmail.com,
tropnikov.83@mail.ru*

**R.I. SHAYBEKOV, S.I. ISAENKO,
E.M. TROPNIKOV**

**FIRST DATA
ON RE-CONTAINING MINERALS
IN THE COPPER-NICKEL ORES
OF THE PAY-KHOY HIGHLAND
(NENETS AUTONOMOUS OKRUG)**

*Institute of Geology,
Federal Research Centre Komi Science Centre,
Ural Branch, RAS,
Syktuykar*

Аннотация

В статье приводятся результаты изучения высокоренийных минералов в рудах проявления Первого (Пай-Хой). Установлено, что содержание в них рения достигает 26 мас. %. С использованием метода комбинационного рассеяния света для молибденита были получены КР-спектры с полосами ($\lambda=632.8$ нм): 178–180, 188–189, 227–228, 346–347, 380–383, 406–409, 418–419, 455–459, 466, 529–530, 559–560, 570, 592, 600, 631, 643–644 cm^{-1} .

Ключевые слова:

Ре-содержащие минералы, медно-никелевые руды, рудопроявление Первый, Пай-Хой

Abstract

The results of structural-morphological, microprobe and spectroscopic studies of high-rhenium molybdenite (up to 2.5 wt.% Re) and unidentified rhenium-containing phases (up to 26 wt.% Re) of the composition Re-Fe-Pb-(\pm Bi, Sb)-S from copper-nickel ores of the occurrence Pervyi on the Pay-Khoy, are considered. It is established that rhenium within molybdenite is distributed unevenly: from 0.1 to 2.54 wt. %. Using the Raman scattering method for molybdenite, the following bands ($\lambda = 632.8$ nm): 178–180, 188–189, 227–228, 346–347, 380–383, 406–409, 418–419, 455–459, 466, 529–530, 559–560, 570, 592, 600, 631, 643–644 cm^{-1} were obtained.

Keywords:

Re-containing minerals, copper-nickel ores, ore occurrence Pervyi, Pay-Khoy

Введение

Присутствие молибденита в медно-никелевых рудах – явление редкое. Оно отмечается в сплошных талнахит-кубанитовых рудах Талнахского месторождения [1], в сплошных пентландит-пирротиновых рудах Нижнемамонского и Подколдовского месторождений Воронежского кристаллического массива [2], месторождениях Кольского полуострова [3], в пентландит-пирротиновых рудах медно-никелевых месторождений Лин-Лейк, Мантоба [4], в сульфидных рудах месторождения Крейттон [5], в пирротинах медно-никелевых руд интрузии Карибу-Лейк, Канада [6] и др. В последние годы нами в габбродолеритах хенгурского габбродолеритового комплекса Пай-Хоя было установлено семь мест локализации молибденита в ассоциации с медно-никелевыми рудами [7–8].

В настоящей работе приводятся первые сведения о ренийсодержащих минералах на Пай-Хое, их структурно-морфологических особенностях, а также распределении в них рения.

Краткая геологическая характеристика объекта исследования

Рудопроявление Первый на Пай-Хое является уникальным как в петрографическом, так и минералогическом отношении и располагается в юго-восточной части хенгурского (центральнопайхойского) габбродолеритового комплекса (рис. 1). Оно

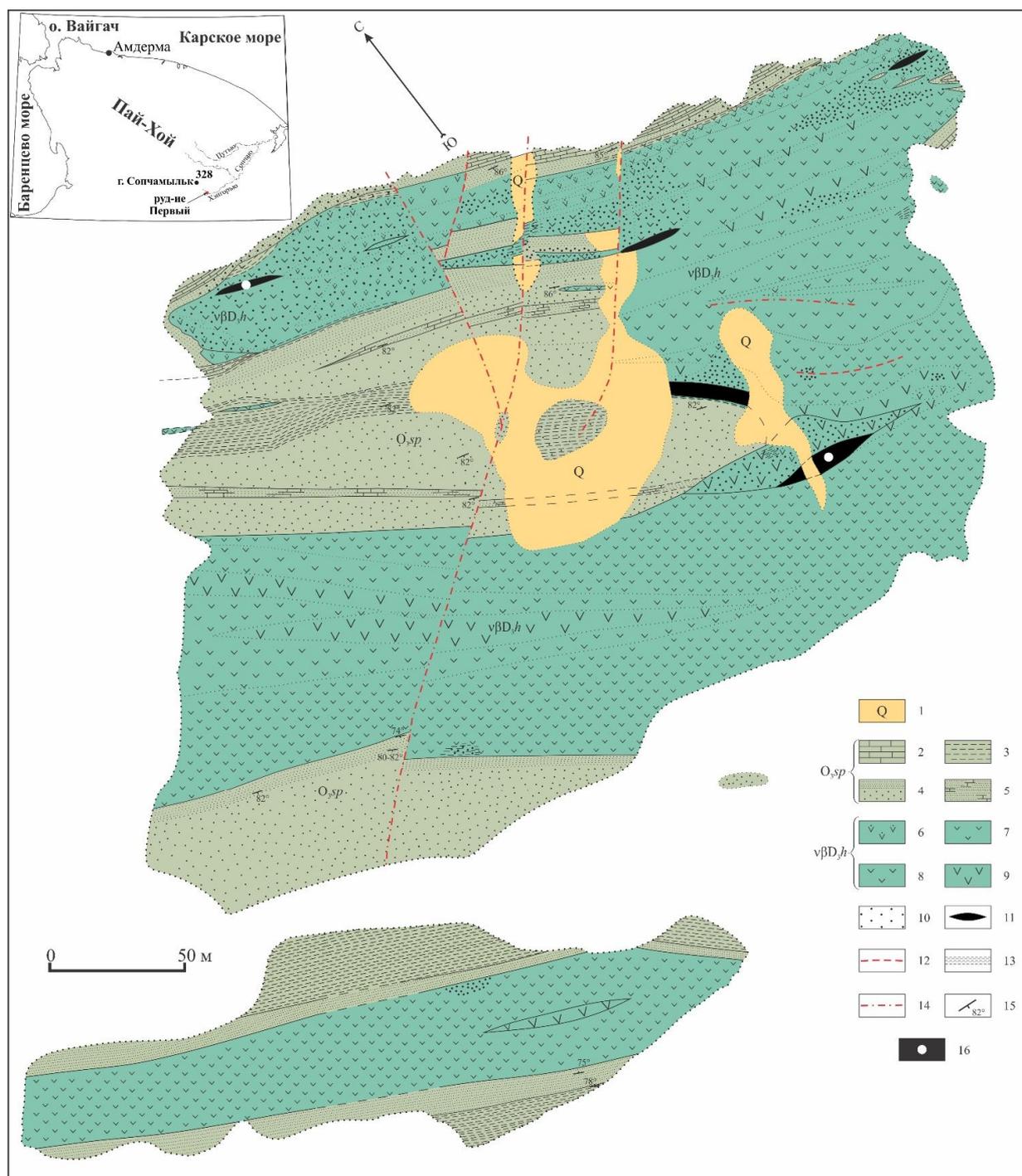


Рис. 1. Геологическая карта рудопоявления Первый (по [10]) с дополнениями авторов. Условные обозначения: 1 – четвертичные отложения; 2 – известняки с прослоями терригенного материала; 3 – глинистые сланцы; 4 – роговики; 5 – карбонатизированные роговики и кальцифиты; 6 – эндоконтактовые породы; 7–9 долериты: 7 – мелкокристаллические, 8 – среднекристаллические, 9 – крупнокристаллические; 10 – вкрапленное оруденение; 11 – шлирово-вкрапленное оруденение; 12 – зоны развития гранофиров; 13 – зоны рассланцевания и карбонатизации; 14 – тектонические нарушения; 15 – элементы залегания; 16 – места находок ренийсодержащих минералов.

Fig. 1. Geological map of the ore occurrence Perviy (by [10]) with the additions of the authors. Legend: 1 – quaternary deposits; 2 – limestones with layers of terrigenous material; 3 – shales; 4 – hornfels; 5 – carbonatized hornfels and calciphyres; 6 – endocontact rocks; 7–9 dolerites: 7 – microcrystalline, 8 – medium-crystalline, 9 – coarse-crystalline; 10 – ingrain mineralization; 11 – schlieren-ingrain mineralization; 12 – zones of granophyres distribution; 13 – zones of schistosity and carbonatization; 14 – tectonic dislocations; 15 – zones of bedding; 16 – places of finds of rhenium-containing minerals.

представляет собой небольшое подковообразной формы сложнодифференцированное тело, мощностью от 20 до 100 м, крутопадающее на юго-запад под углом 70–80° и протягивающееся по простиранию на 340 м (по данным буровых работ на 1000 м) при ширине около 200 м [9]. В структурном отношении интрузия сильно неоднородна, что позволило предшественникам выделить северо-восточную и юго-западную ветви. Юго-западная часть хонолита по петрохимическим данным является типичной для кристаллизационно-дифференцированных тел и сложена гломерозернистыми долеритами, плавно переходящими в крупнозернистые слабо-меланократовые разности. Контакт этой части с вмещающими глинистыми сланцами согласный, без каких-либо видимых эндоконтактных изменений, в последних развиваются маломощные зоны роговиков [11]. Северо-восточный фланг является наиболее дифференцированным. В нем краевые части представлены метагаббродолеритами с мощностью до 50 м и участками габбро-пироксенитов, которые ближе к центру сменяются мелко-среднезернистыми долеритами мощностью до 30 м. Центральная же часть сложена кварцевыми лейко-меланократовыми крупнозернистыми долеритами мощностью до 90 м. Довольно интенсивно в пределах ветви развиты эндоконтактные карбонатизированные разности долеритов. Сопряжение с вмещающими породами согласное, однако Н.П.Юшкиным и др. [11] отмечалось вклинивание долеритов, вследствие чего ошибочно создавалось впечатление о секущем положении северо-западной ветви. Непосредственно контакт между двумя ветвями активный, характеризующийся развитием довольно интенсивных зон дробления, которые прослеживаются как в скважинах, так и по поверхности и содержат местами брекчию роговиков, сцементированную долеритовым материалом. Вмещающие породы в пределах контактов сильно дислоцированы, ороговикованы, с видимыми гидротермальными изменениями и разбиты разрывными нарушениями на многочисленные разноориентированные блоки. Кроме того, в них часто наблюдаются маломощные (до первых десятков сантиметров) прослои долеритов. По своему составу, характеру и положению в интрузии может быть выделено три типа минерализации: шлирово-вкрапленный пентландит-халькопирит-пирротинный в меланократовых и пикритовых долеритах, прожилково-вкрапленный халькопирит-пирротинный в лейкократовых кварцевых долеритах и вкрапленный метасоматический существенно пирротинный в экзоконтактных кальцифировых и роговиковых зонах [9, 11]. По последним данным, возраст, полученный по цирконам на SHRIMP-II (ВСЕГЕИ, г. Санкт-Петербург), для рудопроявления Первый и находящегося рядом интрузивного тела, равен 374.6 и 381.4±2.0 млн. лет [12].

Методы исследования

BSE-изображения рудной минерализации были получены с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega3 LMH ($U = 20$ кВ, $I = 15$ нА, диаметр пучка – 2 мкм) в Институте

геологии Коми НЦ УрО РАН (аналитик Е.М. Тропников, г.Сыктывкар). Анализ химического состава минералов производился в режиме EDS с использованием INCA X-MAX 50 mm фирмы Oxford Instruments (напряжение – 20 кВ, сила тока – 15 нА, вакуум – 0.05 Па, диаметр пучка 2 мкм). Эталоны и характеристические линии: Re (Re, L α), Mo (Mo, L α), Sb (Sb, L α), Fe, S (FeS $_2$, FeK α , SK α), Pb (PbTe, PbM α), Ni (Ni, K α), Bi (Bi, M α). Погрешность (σ) при определении Re в молибдените составила 0.32–0.39 (ср. 0.35) мас. %, для неназванных ренийсодержащих фаз – 0.46–0.47 мас. %.

Регистрация спектров комбинационного рассеяния света (КР-спектров) проводилась на высокоразрешающем микроспектрометре LabRam HR 800 (Horiba Jobin Yvon) при комнатной температуре в ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, на базе ЦКП «Геонаука». Условия регистрации спектров: решетка монохроматора – 600 ш/мм, конфокальное отверстие 300 мкм, щель 100 мкм, время экспозиции 1–10 сек, количество циклов накопления сигнала – 10, мощность возбуждающего излучения He-Ne-лазера (632.8 нм) составляла 2 и 0.2 мВт. В полученных КР-спектрах изученных образцов были определены положения максимумов линий с помощью свертки функций Гаусса-Лоренца в стандартной программе обработки спектров LabSpec (5.36).

Результаты и обсуждение

В результате проведенных исследований медно-никелевой минерализации рудопроявления Первый были установлены Re-содержащие минералы – высокорениевый молибденит, неидентифицированные фазы Re-Fe-Pb-(\pm Bi, Sb)-S и Mo-Fe-Re-Pb-Sb-S, характеристика которых приводится ниже.

Высокорениевый молибденит представлен волокнисто-чешуйчатыми агрегатами размерами до 100 мкм, которые неравномерно располагаются среди породообразующих минералов (хлоритов, роговой обманки, клиноцоизита, авгита), ассоциируясь с пирротинном, реже халькопиритом и титанитом (рис. 2, а-г). Поверхность молибденита в некоторых случаях характеризуется микронеоднородностью, обусловленной его приповерхностным окислением. Состав молибденита довольно стабильный с незначительными вариациями, где в качестве основных примесей фиксируются Re и Fe, в последнем случае она захватывается из железосодержащих минералов окружающей матрицы (в частности, хлорита), тогда как молибденит в альбите данную примесь не содержит или ее концентрации ниже нижнего предела обнаружения изучаемым методом. В единичных случаях отмечены примеси мышьяка и никеля.

Анализ содержания Re в пределах чешуек (рис. 2, а-г) показал его неравномерное распределение ($n=31$) с вариациями от долей до 2.54 мас.%, при этом совсем безрениевых участков нами не наблюдалось, а его отсутствие в некоторых анализах связывается лишь с морфологическими особенностями и выбранной методикой анализа химического состава (EDS), которая не позволяет определить его концентрации ниже 0.3 мас. %.

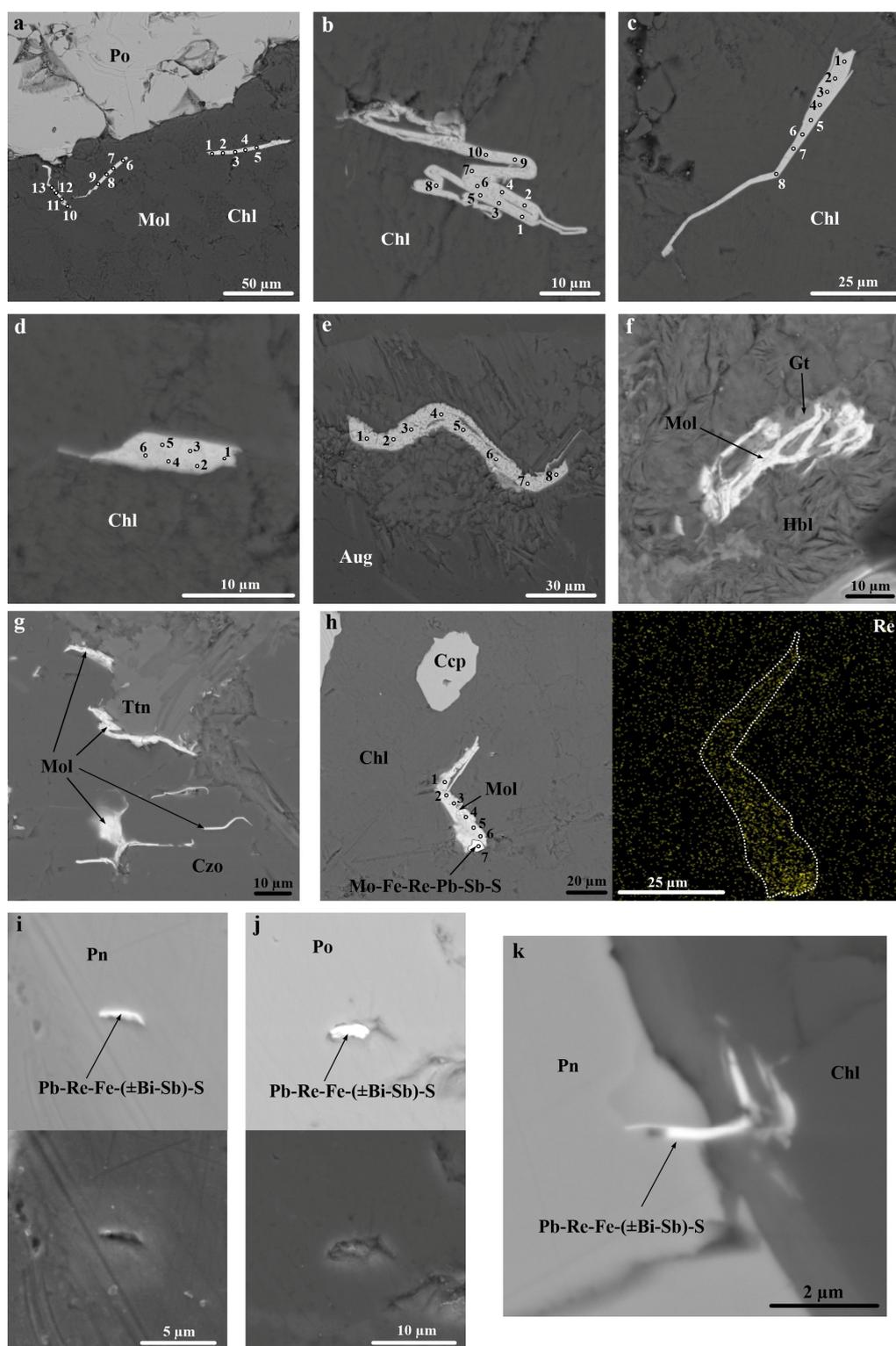


Рис. 2. Re-содержащие минералы из медно-никелевых руд проявления Первый (а-г, к – BSE-изображение, h – слева BSE-изображение, справа карта распределения Re, i, j – сверху BSE-изображение, снизу SE): а-h – молибденит в интерстициях породообразующих минералов, i-к – неизвестные ренийсодержащие фазы. Аббревиатуры (здесь и далее по тексту): Po – пирротин, Pn – пентландит, Ccp – халькопирит, Chl – хлорит, Aug – авгит, Mol – молибденит, Gt – гидрогетит, Hbl – роговая обманка, Ttn – титанит, Czo – клиноцоизит.

Fig. 2. Re-containing minerals from copper-nickel ore occurrence Pervyi (a-g, k – BSE-image, h – left BSE-image, right distribution map Re, i, j – top BSE-image, bottom SE-image): a-h – molybdenite in the interstices of rock-forming minerals, i-k – unknown rhenium-containing phases. Abbreviations (henceforward): Po – pyrrhotite, Pn – pentlandite, Ccp – chalcopyrite, Chl – chlorite, Aug – augite, Mol – molybdenite, Gt – hydrogoethite, Hbl – hornblende, Ttn – titanite, Czo – clinozoisite.

Исследование минерала методом комбинационного рассеяния света позволило получить КР-спектры Re-содержащего молибденита с полосами (жирным выделены основные полосы первого порядка) 178–180, 188–189, 227–228, 346–347, **380–383, 406–409**, 418–419, 455–459, 466, 529–530, 559–560, 570, 592, 600, 631, 643–644 cm^{-1} (рис. 3). Согласно ряду авторов [13–18], молибденит имеет четыре активные рамановские моды первого порядка E_{1g} (286–287 cm^{-1}), E_{2g}^1 (383–384 cm^{-1}), A_{1g} (408–409 cm^{-1}), and E_{2g}^2 (32–34 cm^{-1}), из них первые три соответствуют колебанию атомов в слое S-Mo-S, а четвертая есть результат колебаний близко прилегающих жестких слоев. В нашем случае, согласно Чен с соавторами [13], на рис. 3 наблюдаем только моду E_{2g}^1 (380–383 cm^{-1}), являющуюся результатом колебаний двух противоположных атомов S относительно атома Mo и A_{1g} (406–409 cm^{-1}), связанной с внеплоскостным колебанием только атомов S в противоположных направлениях. Мода E_{1g} , согласно Стейси и Ходул [19], не наблюдается из-за случайной ориентировки минерала относительно направления поляризации лазера, хотя нами ранее она была установлена в нескольких случаях для других проявлений медно-никелевой минерализации [8]. Ввиду технических особенностей рамановского микроспектрометра и отсечением notch-фильтром значений ниже 80–85 cm^{-1}

зафиксировать моду E_{2g}^2 не представляется возможным. Кроме основных рамановских пиков, нами отмечаются полосы второго порядка, их появление является результатом колебаний и разности полос в сочетании с продольной акустической модой LA(M) в точке M [19], соответствующему в нашем случае интервалу 227–228 cm^{-1} . Кроме того, согласно Стейси и Ходул [19], все резонансные полосы с участием LA(M) асимметричны и при уменьшении длины волны лазера до 514.5 нм исчезают [18], что подтверждается нашими исследованиями [8]. На рис. 3 можно увидеть положение полос рамановских спектров первого и второго порядка, выделенные согласно работе Стейси и Ходул [19], но есть ряд пиков, отсутствующих в вышеуказанной работе. Так, широкая полоса с двумя пиками на 455–457 и 466 cm^{-1} ранее предполагалась Фрей с соавторами [20] и которую позже подтвердил в своей работе Ли с соавторами [15]. По этим данным, левая частота приписывалась к $2LA(M)$ моде, а правая – для типично неактивной A_{2u} моде, которая активируется в условиях высокого резонанса. При этом Ли с соавторами [15] выделял небольшой пик на 440 cm^{-1} , который присутствует и на наших спектрах, связанный с приповерхностным окислением. Согласно Уиндом с соавторами [18], эти данные возможно ошибочны, и указывал на то, что полосы в диапазо-

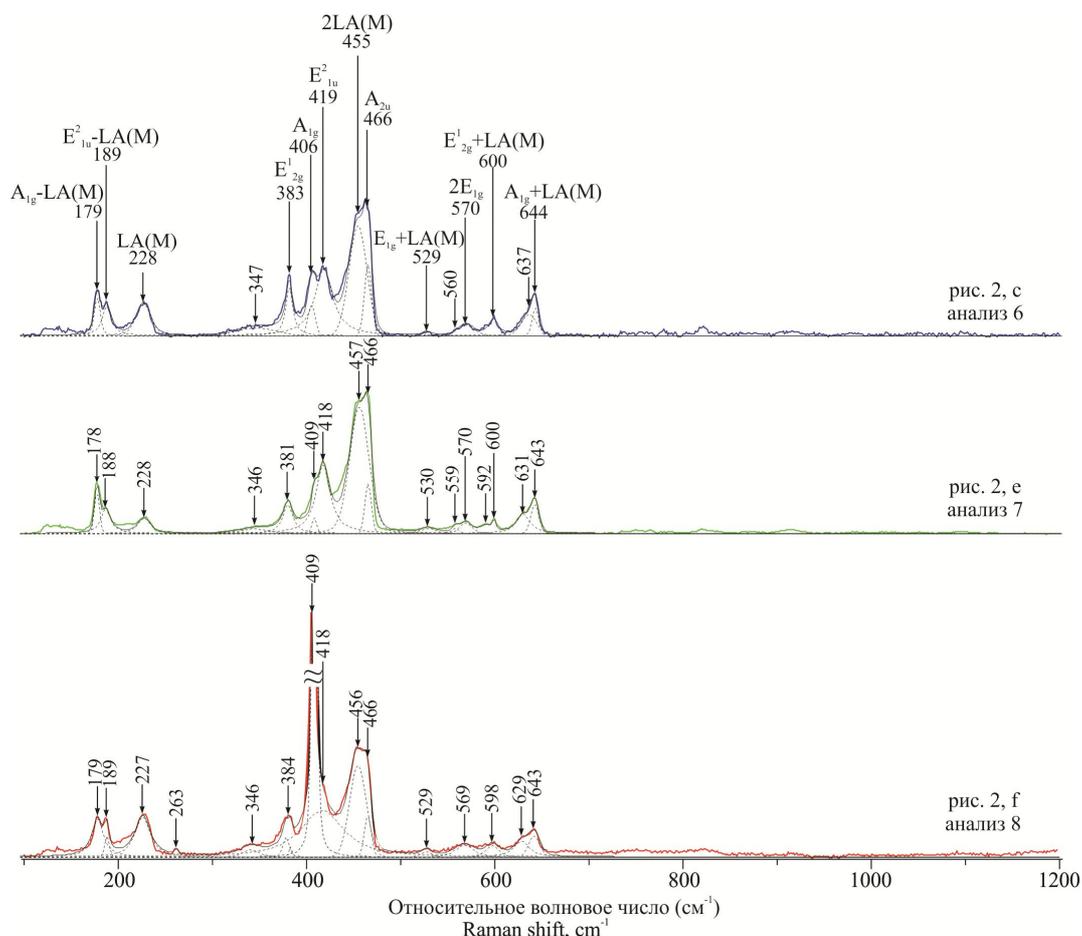


рис. 2, с анализ 6

рис. 2, е анализ 7

рис. 2, f анализ 8

Рис. 3. КР-спектры молибденита.
Fig. 3. Raman spectra of molybdenite.

не 450–460 cm^{-1} могут быть слиянием мод 2LA(M) с другими модами, возникающими при определенном резонансе. Присутствие на полученных нами КР-спектрах полосы 188–189 cm^{-1} , по нашему мнению, может соответствовать E_{1u} моде за вычетом продольной акустической моды LA(M). Фиксируемая нами широкая полоса 346–347 cm^{-1} , согласно Стейси и Ходул [19], относится к пику 466 cm^{-1} и является обертоном продольной акустической моды с частотой 176 cm^{-1} (в нашем случае 179 cm^{-1}) и ненулевого импульса. Присутствующая на наших спектрах мода E_{1u}^2 (422 cm^{-1} , по [17]) 418–419 cm^{-1} соответствует упомянутой Ли с соавторами [15] моде B_{1u} (415 cm^{-1}) и является результатом резонансного эффекта и указывает на слабое межслоевое взаимодействие. В работе Ли с соавторами [14] отмечается, что интенсивность и ширина полос E_{2g}^1 и A_{1g} зависят от толщины слоя ультратонких чешуек молибденита. Ли с соавторами [15] утверждает, что интенсивность и ширина этих полос изменяются в зависимости от количества слоев и могут использоваться для определения их количества. В работе Уиндома с соавторами [18] на основе анализа ряда исследований указывается, что помимо особенностей приборов положение линий в рамановских спектрах могут сдвигаться из-за разниц температур, давлений и размеров кристаллов, что также наблюдалось и в ходе наших исследований.

Неидентифицированные Re-Fe-Pb-(\pm Bi, Sb)-S фазы представлены включениями в кавернах пирротина и пентландита или по периферии зерен последнего и имеют размер до 5 мкм (таблица, анализы i, j, k; рис. 2, i, j, k). Химический состав зерен не позволяет определить точное соотношение элементов ввиду маленьких размеров и влияния окружающей матрицы, как и получить по ним спектры комбинационного рассеяния света. Но схожие по химизму минералы встречены впервые в виде трех зерен Re-Fe-Pb-Bi-S в пентландите, пирротине и молибдените в рудах месторождения Крейтон (Садбери, Канада [5]), одного небольшого зерна Re-Bi-Pb сульфида в пирротине в рудном теле Тэлнотри (юго-западная Шотландия [21]) и обогащенных рением фаз в породах основного состава (северо-восточная Шотландия [22]).

Неидентифицированная Mo-Fe-Re-Pb-Sb-S фаза представляет собой краевую часть чешуйки молибденита, обогащенную рением (рис. 2, h). Размеры данной области составляют около 5 мкм и характеризуются плавными четкими границами. Данный сульфид по химическому составу похож на ранее установленное Митчеллом с соавторами [23] в пирротине интрузии Two Duck Lake (габбросиенитовый комплекс Колдвелл, Онтарио, Канада) Re-Mo-Fe-Cu-S звездедральное включение, но отличается более низкими концентрациями Re и отсутствием примеси Cu (см. таблицу). Предполагаем, что такая фаза, вероятнее всего, является идентичной описанным нами выше Re-Fe-Pb-(\pm Bi, Sb)-S фазам, что согласуется с данными Дар с соавторами [5], в которых он описывает игольчатые включения схожего состава в молибденитах месторождения Крейтон (Онтарио, Канада). Присутствие же молибдена и серы в его составе можно связать с захватом состава окружающей матрицы. Изучение указанной фазы с использованием метода комбинационного рассеяния света позволило получить ряд полос (жирным выделены основные): 126-127, **148**, 160, **206-207**, 281-282, 339-341 cm^{-1} (рис. 4). Полученный КР-спектр сильно отличается от спектров молибденита и имеет определенную схожесть со спектрами галенита и рениита. Так как галенит имеет кристаллическую структуру NaCl (пространственная группа Fm3m), комбинационное рассеяние первого порядка в нем отсутствует и только в условиях нерезонансного комбинационного рассеяния в спектрах возможно появление слабых линий КР второго и высших порядков фононами вблизи критических точек зоны Бриллюэна с частотами в областях около 200–215 cm^{-1} и 400–450 cm^{-1} [24]. По данным другого автора [25], галенит имеет три полосы 154, 204 и 454 cm^{-1} . Кроме галенита, наиболее близким по форме и значениям полос минералом является рениит (по данным базы ruff.info, образец R050362 вулкан Кудрявый, о-в Итуруп, Курильские острова), имеющий узкую полосу 148 cm^{-1} , а также полосы 125, 159, 209, 280, 343 и 403 cm^{-1} , близкие определенным нами во включении. Этот факт подтверждается также исследованиями Коржинского с соавторами [26], где ими описываются сростания ре-

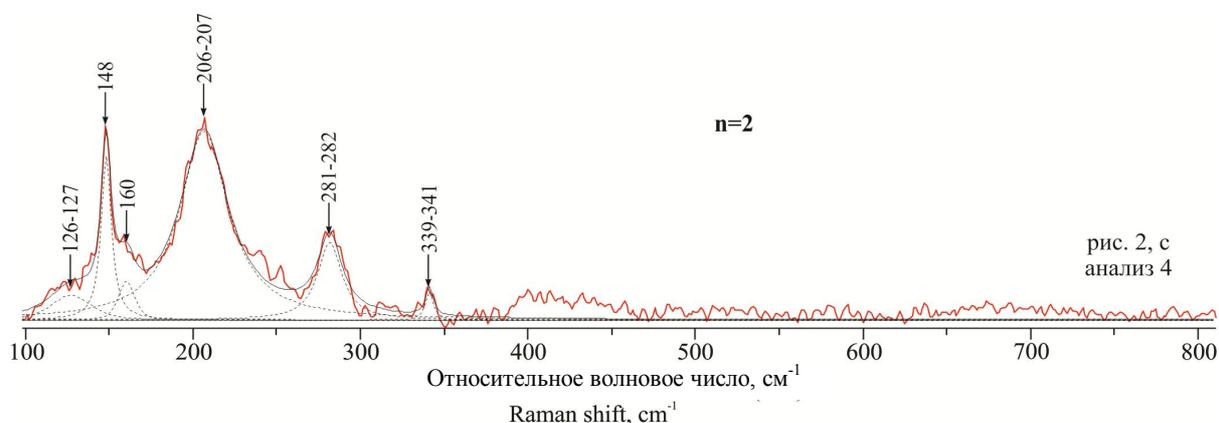


рис. 2, с анализ 4

Рис. 4. КР-спектр фазы Mo-Fe-Re-Pb-Sb-S.
Fig. 4. Raman spectrum of Mo-Fe-Re-Pb-Sb-S phase.

Химический состав Re-содержащих минералов
Chemical composition of Re-containing minerals

См. рис. 2	Элемент, мас. %								Σ	Формула	
	S	Fe	As	Mo	Sb	Re	Pb	Bi			
Молибденит											
a	1	40.69	2.46	n/d	55.77	n/d	2.02	n/d	n/d	100.94	(Mo _{0.92} Fe _{0.07} Re _{0.02}) _{1.00} S _{2.00}
	2	40.24	2.66	n/d	55.38	n/d	1.89	n/d	n/d	100.17	(Mo _{0.92} Fe _{0.07} Re _{0.02}) _{1.00} S _{2.00}
	3	40.30	2.35	n/d	56.92	n/d	2.14	n/d	n/d	101.70	(Mo _{0.94} Fe _{0.07} Re _{0.02}) _{1.02} S _{1.98}
	4	40.05	2.51	0.50	55.17	n/d	1.49	n/d	n/d	99.72	(Mo _{0.92} Fe _{0.07} Re _{0.01}) _{1.00} (S _{1.99} As _{0.01}) _{2.00}
	5	39.11	2.59	n/d	55.26	n/d	2.54	n/d	n/d	99.51	(Mo _{0.93} Fe _{0.08} Re _{0.02}) _{1.03} S _{1.97}
	6	39.83	2.19	n/d	55.65	n/d	1.87	n/d	n/d	99.55	(Mo _{0.93} Fe _{0.06} Re _{0.02}) _{1.01} S _{1.99}
	7	40.80	2.24	n/d	54.58	n/d	2.18	n/d	n/d	99.80	(Mo _{0.90} Fe _{0.06} Re _{0.02}) _{0.98} S _{2.02}
	8	40.54	2.74	n/d	55.80	n/d	1.51	n/d	n/d	100.59	(Mo _{0.92} Fe _{0.08} Re _{0.01}) _{1.01} S _{1.99}
	9	39.83	2.47	n/d	56.50	n/d	1.50	n/d	n/d	100.30	(Mo _{0.94} Fe _{0.07} Re _{0.01}) _{1.02} S _{1.98}
	10	40.46	3.59	n/d	54.19	n/d	1.62	n/d	n/d	99.86	(Mo _{0.89} Fe _{0.10} Re _{0.01}) _{1.01} S _{1.99}
	11	39.85	3.57	n/d	55.32	n/d	1.77	n/d	n/d	100.50	(Mo _{0.91} Fe _{0.10} Re _{0.02}) _{1.02} S _{1.97}
	12	39.63	3.24	n/d	55.46	n/d	1.78	n/d	n/d	100.11	(Mo _{0.92} Fe _{0.09} Re _{0.02}) _{1.03} S _{1.97}
	13	38.19	4.66	n/d	54.42	n/d	1.73	n/d	n/d	99.00	(Mo _{0.92} Fe _{0.14} Re _{0.02}) _{1.01} S _{1.93}
b	1	39.36	2.72	n/d	55.62	n/d	1.84	n/d	n/d	99.55	(Mo _{0.93} Fe _{0.08} Re _{0.02}) _{1.03} S _{1.97}
	2	39.45	2.26	n/d	57.74	n/d	0.92	n/d	n/d	100.38	(Mo _{0.96} Fe _{0.06} Re _{0.01}) _{1.03} S _{1.97}
	3	40.70	1.95	n/d	56.41	n/d	0.92	n/d	n/d	99.98	(Mo _{0.93} Fe _{0.06} Re _{0.01}) _{0.99} S _{2.01}
	4	39.95	2.07	n/d	56.24	n/d	1.01	n/d	n/d	99.28	(Mo _{0.94} Fe _{0.06} Re _{0.01}) _{1.01} S _{1.99}
	5	39.28	1.69	n/d	58.29	n/d	<0.3	n/d	n/d	99.26	(Mo _{0.98} Fe _{0.05}) _{1.03} S _{1.97}
	6	40.17	1.41	n/d	56.56	n/d	0.57	n/d	n/d	98.71	(Mo _{0.95} Fe _{0.04} Re _{0.005}) _{0.99} S _{2.01}
	7	40.27	1.62	n/d	56.51	n/d	0.80	n/d	n/d	99.20	(Mo _{0.94} Fe _{0.05} Re _{0.007}) _{0.99} S _{2.01}
	8	39.52	2.12	n/d	56.24	n/d	1.26	n/d	n/d	99.14	(Mo _{0.94} Fe _{0.06} Re _{0.01}) _{1.02} S _{1.98}
	9	39.34	2.60	n/d	58.02	n/d	0.74	n/d	n/d	100.70	(Mo _{0.96} Fe _{0.07} Re _{0.006}) _{1.04} S _{1.96}
	10	40.31	2.41	n/d	56.98	n/d	0.50	n/d	n/d	100.20	(Mo _{0.94} Fe _{0.07} Re _{0.004}) _{1.01} S _{1.99}
c	1	41.06	2.03	n/d	55.04	n/d	1.37	n/d	n/d	99.50	(Mo _{0.91} Fe _{0.06} Re _{0.01}) _{0.98} S _{2.02}
	2	40.73	1.52	n/d	57.39	n/d	<0.3	n/d	n/d	99.64	(Mo _{0.95} Fe _{0.04}) _{0.99} S _{2.01}
	3	40.60	1.50	n/d	57.06	n/d	0.61	n/d	n/d	99.77	(Mo _{0.94} Fe _{0.04} Re _{0.005}) _{0.99} S _{2.01}
	4	40.89	1.65	n/d	56.41	n/d	1.41	n/d	n/d	100.37	(Mo _{0.93} Fe _{0.05} Re _{0.01}) _{0.99} S _{2.01}
	5	40.26	1.68	n/d	56.47	n/d	1.50	n/d	n/d	99.91	(Mo _{0.94} Fe _{0.05} Re _{0.01}) _{1.00} S _{2.00}
	6	40.38	2.04	n/d	56.37	n/d	1.53	n/d	n/d	100.31	(Mo _{0.93} Fe _{0.06} Re _{0.01}) _{1.01} S _{2.00}
	7	40.79	2.36	n/d	56.29	n/d	1.98	n/d	n/d	101.42	(Mo _{0.92} Fe _{0.07} Re _{0.02}) _{1.01} S _{1.99}
	8	40.88	2.97	n/d	54.20	n/d	1.11	n/d	n/d	99.16	(Mo _{0.89} Fe _{0.08} Re _{0.01}) _{0.99} S _{2.01}
d	1	39.32	3.28	n/d	55.32	n/d	1.49	n/d	n/d	99.41	(Mo _{0.93} Fe _{0.09} Re _{0.01}) _{1.03} S _{1.97}
	2	40.70	n/d	n/d	56.96	n/d	1.28	n/d	n/d	98.94	(Mo _{0.95} Re _{0.01}) _{0.96} S _{2.04}
	3	39.43	1.86	n/d	58.21	n/d	1.47	n/d	n/d	100.96	(Mo _{0.97} Fe _{0.05} Re _{0.01}) _{1.01} S _{1.96}
	4	38.53	8.29	n/d	51.63	n/d	1.32	n/d	n/d	99.77	(Mo _{0.85} Fe _{0.23} Re _{0.01}) _{1.10} S _{1.90}
	5	40.70	n/d	n/d	57.84	n/d	1.59	n/d	n/d	100.13	(Mo _{0.96} Re _{0.02}) _{0.98} S _{2.02}
	6	40.17	4.33	n/d	53.98	n/d	1.57	n/d	n/d	100.05	(Mo _{0.89} Fe _{0.12} Re _{0.01}) _{1.02} S _{1.98}
e	1	40.18	0.93	n/d	56.98	n/d	1.70	n/d	n/d	99.78	(Mo _{0.95} Fe _{0.03} Re _{0.01}) _{0.99} S _{2.01}
	2	40.41	0.86	n/d	57.65	n/d	0.42	n/d	n/d	99.33	(Mo _{0.96} Fe _{0.02} Re _{0.004}) _{0.99} S _{2.01}
	3	39.94	0.88	n/d	59.11	n/d	<0.3	n/d	n/d	99.93	(Mo _{0.98} Fe _{0.03}) _{1.01} S _{1.99}
	4	41.97	n/d	n/d	58.00	n/d	<0.3	n/d	n/d	99.97	Mo _{0.95} S _{2.05}
	5	39.85	1.19	n/d	58.08	n/d	0.73	n/d	n/d	99.84	(Mo _{0.97} Fe _{0.03} Re _{0.006}) _{1.01} S _{1.99}
	6	40.58	1.02	n/d	58.07	n/d	<0.3	n/d	n/d	99.66	(Mo _{0.96} Fe _{0.03}) _{0.99} S _{2.01}
	7	40.97	1.05	n/d	57.72	n/d	0.58	n/d	n/d	100.32	(Mo _{0.95} Fe _{0.03} Re _{0.005}) _{0.98} S _{2.02}
	8	39.85	1.27	n/d	56.74	n/d	1.81	n/d	n/d	99.67	(Mo _{0.95} Fe _{0.04} Re _{0.02}) _{1.01} S _{1.99}
f	n/a	38.80	2.86	n/d	56.48	n/d	1.25	n/d	n/d	99.39	(Mo _{0.95} Fe _{0.08} Re _{0.01}) _{1.04} S _{1.96}
g	n/a	41.09	n/d	n/d	57.17	n/d	1.45	n/d	n/d	99.71	(Mo _{0.95} Re _{0.01}) _{0.96} S _{2.04}
h	1	39.97	3.34	n/d	55.52	n/d	0.95	n/d	n/d	99.78	(Mo _{0.92} Fe _{0.10} Re _{0.008}) _{1.02} S _{1.98}
	2	40.41	n/d	n/d	58.14	n/d	0.62	n/d	n/d	99.18	(Mo _{0.97} Re _{0.005}) _{0.98} S _{2.02}
	3	41.77	2.19	n/d	55.78	n/d	<0.3	n/d	n/d	99.74	(Mo _{0.91} Fe _{0.06}) _{0.97} S _{2.03}
	4	40.13	3.16	n/d	55.88	n/d	0.62	n/d	n/d	99.79	(Mo _{0.92} Fe _{0.09} Re _{0.005}) _{1.02} S _{1.98}
	5	39.12	4.47	n/d	54.63	n/d	1.44	n/d	n/d	99.66	(Mo _{0.91} Fe _{0.13} Re _{0.01}) _{1.05} S _{1.95}
	6	38.42	6.38	n/d	54.26	n/d	0.82	n/d	n/d	99.88	(Mo _{0.90} Fe _{0.18} Re _{0.007}) _{1.09} S _{1.91}
Неидентифицированные фазы											
i	n/a	34.34	3.72	n/d	38.62	0.91	11.27	10.47	n/d	99.31	(Mo _{1.46} Fe _{0.24} Re _{0.22} Pb _{0.18}) _{2.10} (S _{3.87} Sb _{0.03}) _{3.90}
j	n/a	24.45	6.44	n/d	n/d	2.21	23.61	34.94	8.98	100.64	(Re _{0.51} Fe _{0.47}) _{0.98} (Pb _{0.69} Bi _{0.17} Sb _{0.07}) _{0.93} S _{3.09}
k	n/a	24.29	6.82	n/d	n/d	1.89	26.24	33.31	8.64	101.18	(Re _{0.57} Fe _{0.47}) _{1.06} (Pb _{0.65} Bi _{0.17} Sb _{0.06}) _{0.88} S _{3.06}
	n/a	23.91	6.83	n/d	n/d	1.17	24.24	36.61	6.64	99.39	(Re _{0.54} Fe _{0.5}) _{1.04} (Pb _{0.73} Bi _{0.13} Sb _{0.04}) _{0.90} S _{3.06}

Примечание: n/d – не обнаружено, n/a – без номера.

ниита с Re-содержащим молибденитом в фумарольных полях вулкана Кудрявый на Курильских островах. Кроме того, рениит в ассоциации с молибденитом и кварцем был выявлен в порфириновых месторождениях северо-восточной Греции [27].

Согласно общеизвестным фактам, молибденит является основным минералом-концентратом Mo и Re и встречается в природе в виде гексагонального (2H) и ромбоэдрического (3R) политипов или их смеси, которые могут образовываться в широком температурном диапазоне, при этом первый политип резко преобладает над вторым. Но до сих пор нет четких сведений о причинах, приводящих к появлению разных политипов молибденита. По Ньюберри [28, 29], политип 3R растет по механизму винтовых дислокаций, который вызывается напряжением, обусловленным входением в структуру большого количества элементов-примесей (Re, Ti, Bi, W, Fe и др.), в отличие от политипа 2H, который является более устойчивым. Кроме того, поздние метасоматические изменения вмещающих пород действуют на ранний политип 3R так, что он может переходить в более устойчивый политип 2H. Но экспериментальные данные указывают на отсутствие зависимости образования модификаций 3R и 2H молибденита от температуры, давления, характера исходных веществ, среды и содержания рения [30]. Также существуют гипотезы и о том, что политип 3R должен возникать при более низкой активности серы (например, [31]).

Присутствие в составе молибденита рения является закономерной особенностью, так как по геохимическим свойствам молибден и рений имеют практически одинаковый размер ионных радиусов, нм: $Re^{4+} - 0.072$, $Mo^{4+} - 0.079$; Re^{7+} и $Mo^{6+} - 0.056$ и одинаковые поляризационные свойства и, согласно последним экспериментальным данным, растворение рения в 2H молибдените может достигать 2.66–2.24 мас. % [32]. Кроме того, в природных молибденитах порфириновых месторождений северо-восточной Греции установлены экстремально высокие содержания Re (несколько десятков тысяч ppm), связанные с чистым рениитом, богатым Mo рениитом и промежуточными фазами $(Mo, Re)S_2$ и $(Re, Mo)S_2$ с содержанием Re до 46.1 мас. % [33]. По представлениям Ишихара [34], содержание Re может быть обусловлено глубиной образования, температурой кристаллизации и составом материнской магмы [35], а в ряде работ приводятся сведения о связи концентрации рения в молибдените с его источником [36–40]. Так высокие, >250 ppm, до очень высоких, >1000 ppm, концентрации Re указывают на источники металла, которые включают в себя неистощенная (fertile) мантия или ювенильная кора (juvenile crustal sources). Низкие, <100 ppm, и концентрации Re <10 ppm, указывают на коровый источник металла, <10 ppm и очень низкие, особенно характерны для молибденита, образованного при метаморфизме [36–40].

В отношении механизма образования ренийсодержащих минералов, и в частности молибденита, можно сделать следующие выводы. Исходя из классических представлений об образовании мед-

но-никелевых месторождений, в процессе внедрения рудного тела и его охлаждения до температуры ниже 650 °C происходит выделение пирротина и пентландита из моносльфидного твердого раствора (MSS) с разведенными в них элементами платиновой группы и рением. После из промежуточного твердого раствора (ISS) кристаллизовался халькопирит. Согласно экспериментальным данным [30], Mo_2S_3 , имеющий моноклинную кристаллическую структуру, стабилен между 610 °C и температурой его плавления около 1300 °C. По данным Драбек с соавторами [32], высокотемпературная ассоциация $MoS_2 + Mo_2S_3 + (Re, Mo)_{ss} + v$ стабильна до 400 °C. Кит с соавторами [41] показал, что молибденит может образовываться при охлаждении гидротермальных растворов на последних стадиях кристаллизации магмы. К схожему мнению пришел и Коваленкер с соавторами [1], которые считали, что образование высокорениевого молибденита происходило после кристаллизации первичных сульфидов при относительно высокой температуре. Упомянутый нами ранее Дар с соавторами [5] образование установленные им эвгедральных включений и иглолочек сульфидов Re-Fe-Pb-Bi и молибденита связывал с MSS.

К сожалению, не имея рентгеноструктурных данных, мы не можем говорить о точных модификациях исследованного молибденита, хотя изученные нами ранее на других объектах молибденита с более низкими концентрациями рения показало их принадлежность к 2H политипу.

Выводы

Высокорениевые минералы встречены на Пай-Хое только в пределах рудопроявления Первой и представлены молибденитом и неидентифицированными фазами Re-Fe-Pb-(±Bi, Sb)-S, тогда как в других установленных нами ранее пунктах молибденовой минерализации концентрации рения ниже предела обнаружения энергодисперсионного микроанализатора. Исследования распределения рения в молибдените показали его неравномерные концентрации в рамках агрегатов чешуек с содержаниями от долей до 2.54 мас. %, при этом совсем безрениевых участков нами не наблюдалось. Неидентифицированные ренийсодержащие фазы характеризуются наиболее высокими концентрациями Re (до 26 мас. %).

В результате исследования молибденита с использованием метода комбинационного рассеяния света были получены КР-спектры с полосами: 178–180, 188–189, 227–228, 346–347, 380–383, 406–409, 418–419, 455–459, 466, 529–530, 559–560, 570, 592, 600, 631, 643–644 cm^{-1} . Полученные КР-спектры высокорениевого молибденита не отличаются от низкорениевых разностей и показали, что использование длины волны лазерного излучения 514.5 оптимальнее, чем 632.8 нм ввиду отсутствия резонансного эффекта, но при этом последний позволяет получить дополнительную информацию о структурных особенностях молибденита (слабом межслоевом взаимодействии, толщине слоев ультратонких чешуек и их количестве) [14, 15].

Работа выполнена по теме НИР госзадания (ГР № АААА-А17-117121270036-7) Института геологии Коми НЦ УрО РАН, при частичной поддержке проекта фундаментальных исследований УрО РАН №18-5-5-57 (ГР № АААА-А17-117121140076-3).

Литература

1. Коваленкер В.А., Лапутина И.П., Вяльсов Л.Н. О высококоренистом молибдените из Талнахского медно-никелевого месторождения (Норильский район) // Доклады Академии наук. 1974. 217. (№ 1). С. 187–189.
2. Чернышев Н.М., Буковшин В.В. Молибденит из сульфидных медно-никелевых руд и рудопроявлений Воронежского кристаллического массива / Труды Воронежского государственного университета. Т. 66 // Геологический сборник. Воронеж: Изд-во Воронежского государственного университета, 1968. С. 191–195.
3. Юшко-Захарова О.Е. Геохимия и минералогия селена и теллура в медно-никелевых месторождениях. М.: Наука, 1964. 112 с.
4. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: Иностранная литература, 1962. 1132 с.
5. Dare S.A., Barnes S.J., Prichard H.M., Fisher P.C. The timing and formation of platinum-group minerals from the Creighton Ni-Cu-platinum-group element sulfide deposit, Sudbury, Canada: early crystallization of PGE-rich sulfarsenides. *Economic Geology*, 2010, 105(6). P. 1071–1096. doi: 10.2113/econgeo.105.6.1071.
6. Neyedley K., Hanley J.J., Falck H., Bodnar R.J. et al. Sulfide melt inclusions associated with magmatic Ni-Cu-platinum-group element (PGE) mineralization in the Caribou Lake Gabbro, Blatchford Lake Intrusive Suite, Northwest Territories Canada. *Ore Geology Reviews*, 107, 2019. P. 513–531, doi: 10.1016/j.oregeorev.2019.02.009.
7. Шайбеков Р.И., Шуйский А.С. Новые пункты молибденовой минерализации на Пай-Хое // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 27-й научной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2018. С. 233–236.
8. Шайбеков Р.И., Исаенко С.И., Тропников Е.М. Первые сведения о молибдените и его коренных источниках на Пай-Хое (Ненецкий автономный округ): минералогия, геохимия, рамановская спектроскопия // Доклады Академии наук (В печати).
9. Жуков Ю.В., Заборин О.В., Маршанский И.И. и др. Геологическое строение территории листов R-41-103-B (в, г), Г (в, г); 104-B (в, г); 116-Г (а, б); 117-A (в, г), Б (в, г), В (а, б), Г (а, б); 118-B (а, б). (Отчет Нялпейской ГПСП по результатам геолого-съёмочных и поисковых работ м-ба 1:50 000 за 1968-1970 гг.). Воркута, 1971. 298 с. (Коми ТГФ).
10. Остащенко Б.А. Петрология и оруденение центральнопайхойского базальтоидного комплекса. Л.: Наука, 1979. 113 с.
11. Юшкин Н.П., Давыдов В.П., Остащенко Б.А. Магматические образования Центрального Пай-Хоя и их металлогенические особенности // Вопросы петрографии севера Урала и Тимана. Сыктывкар, 1972. С. 3–34. (Труды Ин-та геологии Коми филиала АН СССР. Вып. 17).
12. Основные итоги создания Комплексной государственной геологической карты м-ба 1: 1 000 000 (3-е поколение) листа R-41 (Амдерма) / М.А.Шишкин, С.И.Шкарубо, Н.М.Маркина, Е.В.Молчанова, С.В.Калаус // Материалы конференции: Геология и минеральные ресурсы европейского Северо-Востока России. Т. II. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. С. 183–185.
13. Chen J.M., Wang C.S. Second order Raman spectrum of MoS₂. *Solid State Commun.* 14, 1974. P.857–860. doi: 10.1016/0038-1098(74)90150-1.
14. Lee C., Yan H., Brus L.E., Hein T.F. et al. Anomalous lattice vibrations of single and few-layer MoS₂. *ACS Nano* 4, 2010. P. 2695–2700. doi: 10.1021/nn1003937.
15. Li H., Zhang Q., Yap C.C.R., Tay B.K. et al. From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering. *Adv. Funct. Mater.* 22, 2012. P. 1385–1390. doi: 10.1002/adfm.201102111.
16. Verble J.L.; Wietling T.J., Reed P.R. Rigid-layer lattice vibrations and van der waals bonding in hexagonal MoS₂. *Solid State Communications*, Vol. 11, Issue 8, 1972. P. 941–944. doi: 10.1016/0038-1098(72)90294-3.
17. Wietling T.J., Verble J.L.: Infrared and Raman studies of long-wavelength optical phonons in hexagonal MoS₂. *Phys. Rev.* 3., 1971. P. 4286–4292. doi: 10.1103/PhysRevB.3.4286.
18. Windom B.C., Sawyer W. G., Hahn David W. A Raman spectroscopic study of MoS₂ and MoO₃: applications to tribological systems. *Tribology Letters*, 42(3), 2011. P. 301–310. doi: 10.1007/s11249-011-9774-x.
19. Stacy A.H., Hodul D.T. Raman spectra of IVB and VIB transition metal disulfides using laser energies near the absorption edges. *J. Phys. Chem. Solids* 46, 1985. P. 405–409. doi 10.1016/0022-3697(85)90103-9.
20. Frey G.L., Tenne R., Matthews M.J., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Raman and resonance Raman investigation of MoS₂ nanoparticles. *Phys. Rev. B* 60, 1999. P. 2883–2892. doi: 10.1103/PhysRevB.60.2883.
21. Power M.R., Pirrie D., Jedwab J., Stanley C.J. Platinum-group element mineralization in an As-rich magmatic sulfide system, Talnotry, southwest Scotland. *Mineral Mag*, 2004. 68. P. 395–411. doi: 10.1180/0026461046820194.
22. Jedwab J., Fletcher T. A rhenium sulphide mineralisation in mafic rocks from NE Scotland, UK. *Terra Abstracts*, 3, 1991. P. 107.
23. Mitchell R.H., Laflamme J.H.G. and Cabri L.J. Rhenium sulfide from the Coldwell Complex, Northwestern Ontario, Canada. *Mineralogical Magazine*, 53, 1989. P. 635–637. doi: 10.1180/minmag.1989.053.373.15.

24. *Etchegoin P.G., Cardona M., Lauck R., Clark R.J.H. et al.* Temperature-dependent Raman scattering of natural and isotopically substituted PbS. *Phys. Status Solidi B*, 245, 2008. P. 1125–1132. doi: 10.1002/pssb.200743364.
25. *Smith G.D., Firth S., Clark R.J.H., Cardona M.* First- and second-order Raman spectra of galena (PbS). *J. of Applied Physics*, 92(8), 2002. P. 4375–4380. doi: 10.1063/1.1505670.
26. *Korzhinsky M.A., Tkachenko S.I., Shmulovich K.I., Taran Yu.A., Shteinberg G.S.* Discovery of a pure rhenium mineral at Kudriavy volcano // *Nature*, 369(6475), 1994. P. 51–52. doi: 10.1038/369051a0.
27. *Voudouris P.C., Melfos V., Spry P.G., Bindi L. et al.* Rhenium-rich molybdenite and rheniite in the Pagoni Rachi Mo-Cu-Te-Ag-Au prospect, Northern Greece: Implication for the Re geochemistry of porphyry-style Cu-Mo and Mo mineralization // *Canadian Mineralogist*, 47, 2009. P. 1013–1036. doi: 10.3749/canmin.47.5.1013.
28. *Newberry R.J.J.* Polytypism in Molybdenite (I): a Non equilibrium Impurity Induced Phenomenon. *American Mineralogist*, 64(7-8), 1979. P. 758–767.
29. *Newberry R.J.J.* Polytypism in molybdenite (II): relationships between polytypism, ore deposition/alteration stages and rhenium contents. *American Mineralogist*, 64(7-8), 1979. P. 768–775.
30. *Morimoto N., Kullerud G.* The Mo-S system. *Carnegie Inst. Wash. Year Book* 61, 1962. P. 143–144.
31. *Clark A.H.* Molybdenite-2H1, molybdenite-3R and jordisite from Carrizal Alto, Atacama, Chile. *American Mineralogist*, 56, 1971. P. 1832–1835.
32. *Drábek M., Rieder M., Bohmova V.* The Re-Mo-S system: new data on phase relations between 400 and 1200°C // *Eur. J. Mineral.* 2010. Vol. 22. P. 479–484. doi: 10.1127/0935-1221/2010/0022-2044.
33. *Voudouris P., Melfos V., Spry P.G., Bindi L. et al.* Extremely Re-rich molybdenite from Cu-Mo-Au prospect in northeastern Greece: mode of occurrences, causes of enrichment, and implication for gold exploration. *Minerals*, 3, 2013. P. 165–191. doi: 10.3390/min3020165.
34. *Ishihara S.* Rhenium contents of molybdenites in granitoid series rocks in Japan. *Econ Geol* 83, 1988. P. 1047–1051. doi: 10.2113/gsecongeo.83.5.1047.
35. *Berzina A.N., Sotnikov V.I., Economou-Eliopoulos M., Eliopoulos D.G.* Distribution of rhenium in molybdenite from porphyry Cu-Mo and Mo-Cu deposits of Russia (Siberia) and Mongolia. *Ore Geol. Rev.* 26, 2005. P. 91–113. doi: 10.1016/j.oregeorev.2004.12.002.
36. *Ludington S., Plumlee G.S.* Climax-type molybdenum deposits. *United States Geological Survey Open File Report* 2009. 1215. 16 p.
37. *Stein H.J.* Low-Rhenium Molybdenite by Metamorphism in Northern Sweden: Recognition, Genesis, and Global Implications. *Lithos*, 87(3/4), 2006. P. 300–327. doi:10.1016/j.lithos.2005.06.014.
38. *Stein H.J., Hannah J.L., Zimmerman A., Markey R. et al.* A 2.5 Ga porphyry Cu-Mo-Au deposit at Malanjkhand, central India: implications for Late Archean continental assembly. *Precambrian Research* 134(3–4), 2004. P. 189–226. doi: 10.1016/j.precambres.2004.05.012.
39. *Stein H.J., Markey R.J., Morgan J.W., Hannah J.L., Schersten A.* The remarkable Re ± Os chronometer in molybdenite: how and why it works. *Terra Nova* 13 (6), 2001. P. 479–486. doi: 10.1046/j.1365-3121.2001.00395.x.
40. *Zimmerman A., Stein H.J., Hannah J.L., Koželj D. et al.* Tectonic Configuration of the Apuseni-Banat-Timok-Srednogorie Belt, Balkans-South Carpathians, Constrained by High Precision Re-Os Molybdenite Ages. *Mineralium Deposita*, 43(1), 2008. P. 1–21. doi: 10.1007/s00126-007-0149-z.
41. *Keith J.D., Christiansen E.H., Carten R.B.* The genesis of giant porphyry molybdenum deposits, in, Whiting B.H., Mason R., and Hodgson C.J., eds., *Giant Ore Deposits*, Society of Economic Geologists Special Publication 2, 1993. P. 285–317.

References

1. *Kovalenker V.A., Laputina I.P., Vyalsov L.N.* O vysokorenistom molybdenite iz Talnakhskogo medno-nikelevogo mestorozhdeniya [On rhenium-rich molybdenite from the Talnakh copper-nickel deposit (Norilsk district)] // *Doklady Earth Sciences*. 1974. 217. (No.1). P. 187–189.
2. *Chernyshev N.M., Bukovshin V.V.* Molibdenit iz sul'fidnykh medno-nikelevykh rud i rudoproyavleniy Voronezhskogo kristallicheskogo massiva [Molybdenite from sulfide copper-nickel ores and ore manifestations of the Voronezh crystalline massif] / *Proc. of Voronezh State Univ. Vol. 66 // Geological collection. Voronezh : Voronezh State Univ. Publ.*, 1968. P. 191–195.
3. *Yushko-Zakharova O.E.* Geokhimiya i mineralogiya selena i tellura v medno-nikelevykh mestorozhdeniyakh [Geochemistry and mineralogy of selenium and tellurium in copper-nickel deposits]. Moscow: Nauka, 1964. 112 p.
4. *Ramdor P.* Rudnyye mineraly i ikh srastaniya [Ore minerals and their intergrowth]. Moscow: Foreign Literature, 1962. 1132 p.
5. *Dare S.A., Barnes S.J., Prichard H.M., Fisher P.C.* The timing and formation of platinum-group minerals from the Creighton Ni-Cu-platinum-group element sulfide deposit, Sudbury, Canada: early crystallization of PGE-rich sulfarsenides. *Economic Geology*, 2010, 105(6). P. 1071–1096. doi: 10.2113/econgeo.105.6.1071.
6. *Neyedley K., Hanley J.J., Falck H., Bodnar R.J. et al.* Sulfide melt inclusions associated with magmatic Ni-Cu-platinum-group element (PGE) mineralization in the Caribou Lake

- Gabbro, Blatchford Lake Intrusive Suite, Northwest Territories Canada. *Ore Geology Reviews*, 107, 2019. P. 513–531, doi: 10.1016/j.oregeorev.2019.02.009.
7. *Shaibekov R.I., Shuisky A.S.* Novyye punkty molibdenovoy mineralizatsii na Pay-Khoye [New points of molybdenum mineralization in Pay-Khoy] // *Struktura, veshchestvo, istoriya litosfery Timano-Severoural'skogo segmenta* [Structure, substance, history of the lithosphere of the Timan-Severouralsk segment]: Materials of the 27th sci. conf. Syktyvkar: Geoprint, 2018. P. 233–236.
 8. *Shaibekov R.I., Isaenko S.I., Tropnikov E.M.* Pervye svedeniya o molibdenite i ego korennykh istochnikakh na Pay-Khoye (Nenetskii avtonomnii okrug): mineralogiya, geohimiya, ramanovskaya spektroskopiya [The first information about molybdenite and its indigenous sources in Pay-Khoy (Nenets Autonomous Area): mineralogy, geochemistry, Raman spectroscopy] // *Doklady Earth Sciences*. (In printing).
 9. *Zhukov Yu.V., Zaborin O.V., Marshansky I.I. et al.* Geologicheskoye stroeniye territorii listov R-41-103-V (v, g), G (v, g); 104-V (v, g); 116-G (a, b); 117-A (v, g), B (v, g), V (a, b), G (a, b); 118-V (a, b). [Geological structure of the territory of sheets R-41-103-B (c, d), D (c, d); 104-B (c, d); 116-G (a, b); 117-A (c, d), B (c, d), B (a, b), D (a, b); 118-B (a, b)]. (Report of the Nalpayan CST on the results of geological surveying and prospecting works, scale 1:50 000 for 1968-1970). Vorkuta, 1971. 298 p. (Komi territorial geological fund).
 10. *Ostashchenko B.A.* Petrologiya i orudneniye tsentral'nopaykhoyskogo bazal'toidnogo kompleksa [Petrology and mineralization of the Central Pay-Khoy basaltoid complex]. Leningrad: Nauka, 1979. 113 p.
 11. *Yushkin N.P., Davydov V.P., Ostashchenko B.A.* Magmatische obrazovaniya Tsentral'nogo Pay-Khoy i ikh metallogenicheskiye osobnosti [Magmatic formations of the Central Pay-Khoy and their metallogenic features] // *Voprosy petrografii severa Urala i Timana* [Questions of petrography of the north of the Urals and Timan]. Syktyvkar, 1972. P. 3–34. (Proc. of the Inst. of Geology, Komi Branch, USSR Ac. Sci. Issue 17).
 12. *Osnovnyye itogi sozdaniya kompleksnoy gosudarstvennoy geologicheskoy karty m-ba 1:1 000 000 (3-ye pokoleniye) lista R-41 (Amderma)* [Main results of the creation of a comprehensive state geological map, scale 1: 1 000 000 (3rd generation), sheet R-41 (Amderma)]/M.A.Shishkin, S.I.Shkarubo, N.M.Markina, E.V.Molchanova, S.V.Kalaus // *Materials of conf.: Geology and mineral resources of the European Northeast of Russia*. Vol. II. Syktyvkar: Inst. of Geology, Komi Sci. Centre, Ural Branch, RAS, 2009. P. 183–185.
 13. *Chen J.M., Wang C.S.* Second order Raman spectrum of MoS₂. *Solid State Commun.* 14, 1974. P. 857–860. doi: 10.1016/0038-1098(74)90150-1.
 14. *Lee C., Yan H., Brus L.E., Hein T.F. et al.* Anomalous lattice vibrations of single and few-layer MoS₂. *ACS Nano* 4, 2010. P. 2695–2700. doi: 10.1021/nn1003937.
 15. *Li H., Zhang Q., Yap C.C.R., Tay B.K. et al.* From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering. *Adv. Funct. Mater.* 22, 2012. P. 1385–1390. doi: 10.1002/adfm.201102111.
 16. *Verble J.L.; Wietling T.J., Reed P.R.* Rigid-layer lattice vibrations and van der waals bonding in hexagonal MoS₂. *Solid State Communications*, Vol. 11, Issue 8, 1972. P. 941–944. doi: 10.1016/0038-1098(72)90294-3.
 17. *Wietling T.J., Verble J.L.* Infrared and Raman studies of long-wavelength optical phonons in hexagonal MoS₂. *Phys. Rev.* 3, 1971. P. 4286–4292. doi: 10.1103/PhysRevB.3.4286.
 18. *Windom B.C., Sawyer W. G., Hahn David W.* A Raman spectroscopic study of MoS₂ and MoO₃: applications to tribological systems. *Tribology Letters*, 42(3), 2011. P. 301–310. doi: 10.1007/s11249-011-9774-x.
 19. *Stacy A.H., Hodul D.T.* Raman spectra of IVB and VIB transition metal disulfides using laser energies near the absorption edges. *J. Phys. Chem. Solids* 46, 1985. P. 405–409. doi: 10.1016/0022-3697(85)90103-9.
 20. *Frey G.L., Tenne R., Matthews M.J., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G.* Raman and resonance Raman investigation of MoS₂ nanoparticles. *Phys. Rev. B* 60, 1999. P. 2883–2892. doi: 10.1103/PhysRevB.60.2883.
 21. *Power M.R., Pirrie D., Jedwab J., Stanley C.J.* Platinum-group element mineralization in an As-rich magmatic sulfide system, Talnorty, southwest Scotland. *Mineral Mag*, 2004. 68. P. 395–411. doi: 10.1180/0026461046820194.
 22. *Jedwab J., Fletcher T.* A rhenium sulphide mineralisation in mafic rocks from NE Scotland, UK. *Terra Abstracts*, 3, 1991. P. 107.
 23. *Mitchell R.H., Laflamme J.H.G. and Cabri L.J.* Rhenium sulfide from the Coldwell Complex, Northwestern Ontario, Canada. *Mineralogical Magazine*, 53, 1989. P. 635–637. doi: 10.1180/minmag.1989.053.373.15.
 24. *Etchegoin P.G., Cardona M., Lauck R., Clark R.J.H. et al.* Temperature-dependent Raman scattering of natural and isotopically substituted PbS. *Phys. Status Solidi B*, 245, 2008. P. 1125–1132. doi: 10.1002/pssb.200743364.
 25. *Smith G.D., Firth S., Clark R.J.H., Cardona M.* First- and second-order Raman spectra of galena (PbS). *J. of Applied Physics*, 92(8), 2002. P. 4375–4380. doi: 10.1063/1.1505670.
 26. *Korzhinsky M.A., Tkachenko S.I., Shmulovich K.I., Taran Yu.A., Shteinberg G.S.* Discovery of a pure rhenium mineral at Kudriavy volcano // *Nature*, 369(6475), 1994. P. 51–52. doi: 10.1038/369051a0.
 27. *Voudouris P.C., Melfos V., Spry P.G., Bindi L. et al.* Rhenium-rich molybdenite and rheniite in the Pagoni Rachi Mo-Cu-Te-Ag-Au prospect, Northern Greece: Implication for the Re geochemistry of porphyry-style Cu-Mo and

- Mo mineralization // *Canadian Mineralogist*, 47, 2009. P. 1013–1036. doi: 10.3749/canmin.47.5.1013.
28. *Newberry R.J.J.* Polytypism in Molybdenite (1): a Non equilibrium Impurity Induced Phenomenon. *American Mineralogist*, 64(7-8), 1979. P. 758–767.
 29. *Newberry R.J.J.* Polytypism in molybdenite (II): relationships between polytypism, ore deposition/alteration stages and rhenium contents. *American Mineralogist*, 64(7-8), 1979. P. 768–775.
 30. *Morimoto N., Kullerud G.* The Mo-S system. *Carnegie Inst. Wash. Year Book* 61, 1962. P. 143–144.
 31. *Clark A.H.* Molybdenite-2H1, molybdenite-3R and jordisite from Carrizal Alto, Atacama, Chile. *American Mineralogist*, 56, 1971. P. 1832–1835.
 32. *Drábek M., Rieder M., Bohmova V.* The Re–Mo–S system: new data on phase relations between 400 and 1200°C // *Eur. J. Mineral.* 2010. Vol. 22. P. 479–484. doi: 10.1127/0935-1221/2010/0022-2044.
 33. *Voudouris P., Melfas V., Spry P.G., Bindi L. et al.* Extremely Re-rich molybdenite from Cu–Mo–Au prospect in northeastern Greece: mode of occurrences, causes of enrichment, and implication for gold exploration. *Minerals*, 3, 2013. P. 165–191. doi: 10.3390/min 3020165.
 34. *Ishihara S.* Rhenium contents of molybdenites in granitoid series rocks in Japan. *Econ Geol* 83, 1988. P. 1047–1051. doi: 10.2113/gsecongeo.83.5.1047.
 35. *Berzina A.N., Sotnikov V.I., Economou-Eliopoulos M., Eliopoulos D.G.* Distribution of rhenium in molybdenite from porphyry Cu–Mo and Mo–Cu deposits of Russia (Siberia) and Mongolia. *Ore Geol. Rev.* 26, 2005. P. 91–113. doi: 10.1016/j.oregeorev.2004.12.002.
 36. *Ludington S., Plumlee G.S.* Climax-type molybdenum deposits. *United States Geological Survey Open File Report* 2009. 1215. 16 p.
 37. *Stein H.J.* Low-Rhenium Molybdenite by Metamorphism in Northern Sweden: Recognition, Genesis, and Global Implications. *Lithos*, 87(3/4), 2006. P. 300–327. doi:10.1016/j.lithos.2005.06.014.
 38. *Stein H.J., Hannah J.L., Zimmerman A., Markey R. et al.* A 2.5 Ga porphyry Cu–Mo–Au deposit at Malanjkhand, central India: implications for Late Archean continental assembly. *Precambrian Research* 134(3–4), 2004. P. 189–226. doi: 10.1016/j.precamres.2004.05.012.
 39. *Stein H.J., Markey R.J., Morgan J.W., Hannah J.L., Schersten A.* The remarkable Re ± Os chronometer in molybdenite: how and why it works. *Terra Nova* 13 (6), 2001. P. 479–486. doi: 10.1046/j.1365-3121.2001.00395.x.
 40. *Zimmerman A., Stein H.J., Hannah J.L., Koželj D. et al.* Tectonic Configuration of the Apuseni-Banat-Timok-Srednogorie Belt, Balkans-South Carpathians, Constrained by High Precision Re–Os Molybdenite Ages. *Mineralium Deposita*, 43(1), 2008. P. 1–21. doi: 10.1007/s00126-007-0149-z.
 41. *Keith J.D., Christiansen E.H., Carten R.B.* The genesis of giant porphyry molybdenum deposits, in: Whiting B.H., Mason R., and Hodgson C.J., eds., *Giant Ore Deposits*, Society of Economic Geologists Special Publication 2, 1993. P. 285–317.

Статья поступила в редакцию 13.03.2019.