

УДК 550.382.3

Pyrrhotite of Gold-Bearing Ores: Composition, Point Defects, Magnetic Properties, Gold Distribution

**Anatoly M. Sazonov^{a*}, Viktor V. Onufrienok^a
Yuriy V. Kolmakov^b and Natalya A. Nekrasova^a**

^a*Siberian Federal University*

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia

^b*National Research Tomsk Polytechnic University*

30 Lenina Str., Tomsk, 634050, Russia

Received 21.04.2014, received in revised form 16.06.2014, accepted 18.07.2014

On a basis of comprehensive analysis of the crystal structure, chemical and phase composition pyrrhotites from ores and near-ore rocks, an analytical expression for calculating the concentration of defects in crystals and to assess the stoichiometry of the minerals was received. The calculation of the concentration of point defects in the crystal structure pyrrhotites from ores of different degrees gold-bearing, from host rocks with different chemical composition and estimation the relationship between gold content in pyrrhotite-bearing ore, near-ore slates and chemical composition, stoichiometry of the mineral, concentration in it of defects and vacancies was spent. Concentration of point defects was calculated separately for trace elements (Co, Ni, Cu, Zn, etc.) forming defects of inclusion (introduction) and cationic vacancies in the crystal structure. As a result, mathematical modeling based on the parameters of the X-ray spectra, chemical composition, the dependence of the concentration of point defects and their ordering in the crystal structure of the content of gold in ores and near-ore rocks was established. The maximum gold content in ore is reflected in the chemical composition and structural parameters of stoichiometric pyrrhotite and namely in these pyrrhotite of vacancy are completely ordered in even (odd) basic planes of crystal structure. The chemical formula to represent the composition of nonstoichiometric minerals contained in the crystal structure of atoms, different from atoms of mineral-matrix was offered. It is established that the maximum magnetic induction of pyrrhotite and gold concentrations in pyrrhotite-bearing ores have a slight shift relative to each other. The variant of interpretation of position pyrrhotite-bearing gold bodies in magnetic fields was offered.

Keywords: pyrrhotite, crystal structure, cation vacancies, point defects, nonstoichiometric minerals, gold ore, ferromagnets, the magnetic field.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: sazonov_am@mail.ru

Пирротин золотосодержащих руд: состав, точечные дефекты, магнитные свойства, распределение золота

**А.М. Сазонов^а, В.В. Онуфриенко^а,
Ю.В. Колмаков^б, Н.А. Некрасова^а**

^а*Сибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

^б*Национальный исследовательский
Томский политехнический университет
Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 30*

На основе комплексного анализа кристаллической структуры, химического и фазового состава пирротинов из руд и окорудных пород получено аналитическое выражение для расчета концентрации дефектов в кристаллах и оценки степени стехиометрии минералов. Выполнен расчет концентрации точечных дефектов в кристаллической структуре пирротинов из руд различной степени золотоносности, из вмещающих пород, имеющих различный химический состав, и проведена оценка зависимости между содержанием золота в пирротинсодержащих рудах, окорудных сланцах и химическим составом, стехиометрией минерала, концентрацией в нем дефектов и вакансий. Концентрация точечных дефектов рассчитывалась отдельно по примесным элементам (Co, Ni, Cu, Zn и т.д.), образующим дефекты включения (внедрения), и по катионным вакансиям в кристаллической структуре. В результате математического моделирования на основании параметров рентгеновских спектров, химического состава установлена зависимость концентрации точечных дефектов, их упорядочения в кристаллической структуре от содержания золота в рудах и окорудных породах. Максимальное содержание золота в руде отражается в химическом составе и структурных параметрах стехиометрии пирротина, а именно в этих пирротинах вакансии полностью упорядочены в четных (нечетных) базисных плоскостях кристаллической структуры. Предложена химическая формула для представления состава нестехиометрических минералов, содержащих в кристаллической структуре атомы, отличные от атомов минералообразующей матрицы. Установлено, что максимумы магнитной индукции пирротина и концентраций золота в пирротинсодержащих рудах имеют незначительное смещение относительно друг друга. Рассмотрен вариант интерпретации положения пирротинсодержащих золоторудных тел в магнитных полях.

Ключевые слова: пирротин, кристаллическая структура, катионные вакансии, точечные дефекты, нестехиометрические минералы, золотосодержащая руда, ферромагнетики, магнитные поля.

Проблема и постановка задач исследования

В геологоразведочной практике на разных стадиях работ широко используются типоморфные признаки главных и примесных минералов руд для оценки уровня эрозионного среза месторождений, положения в рудном теле (фланг, центральное сечение, лежачий, висячий бок рудного тела или месторождения), степени промышленной рудоносности и других геометрических, технологических и экономических параметров по единичным наблюдениям. Ранее нами была предпринята попытка выявить зависимость геохимических свойств и особенностей распределения золота, проявляющихся в химическом составе, кристаллической структуре породообразующих биотитах, кварцах метаморфических комплексов России и ближнего зарубе-

жья [1, 2], и пирита из руд золоторудного месторождения Сарала в Кузнецком Алатау [3]. Нами рассматриваются типоморфные кристаллохимические свойства пирротина золоторудного месторождения «Благодатное» в Енисейском кряже (Красноярский край).

Известно, что практически все природные минералы содержат в кристаллической структуре точечные дефекты различной природы [4, 5]. Концентрация этих дефектов может достигать 10 % и более. Например, пирротин состава Fe_7S_8 может содержать в среднем 0,125 катионных вакансий на одном узле кристаллической структуры. Относительно высокая концентрация точечных дефектов в структуре, несомненно, отражается в типоморфизме минералов [6-10]. Типоморфные свойства минералов, их парагенетические ассоциации определяются *PTX* – параметрами их образования, однако природные вариации количественных значений этих параметров зависят от многих факторов и изучены не в полной мере. Моделирование минералообразующих процессов на экспериментальном материале предполагает многочисленные ограничения в практическом использовании. Поэтому косвенная связь концентраций золота в горных породах и рудах и типоморфных свойств сопутствующих минералов, выражающаяся сложными математическими уравнениями, является объектом пристального внимания при количественном прогнозировании. Геологическими исследованиями многочисленных золоторудных месторождений установлены ассоциирующие с золотом минералы, на минералогическом признаке проведена типизация месторождений [11], однако качественная и количественная корреляция содержания золота в рудах с типоморфными свойствами этих минералов исследована пока недостаточно. Эти вопросы в настоящее время приобретают особую актуальность в связи с расширением золотодобычи в стране, что требует переоценки известных месторождений с поиском и прогнозированием новых золотосодержащих объектов. Пирротин различного химического состава, а значит, и с различной концентрацией точечных дефектов, часто встречается в золотосодержащей руде. Интерес представляет количественное сопоставление концентраций точечных дефектов, их упорядочение в кристаллической структуре с процентным содержанием золота в руде. Заметим, что кроме катионных вакансий в структуре пирротина обычно встречаются атомы внедрения (примесные элементы), искажающие структуру основной кристаллической матрицы. Их влияние на свойства минералов также исследовано фрагментарно.

Уровень развития современной минералогии с учетом выдвигающейся на первый план нанонауки требует детального изучения природных наноматериалов и нанообъектов [12], в том числе точечных дефектов, прежде всего в нестехиометрических минералах, придающих им особые технологические и технические свойства, в том числе используемые в поисковой минералогии. Ниже нами предполагается показать зависимость концентраций золота в рудах конкретного месторождения, отраженную в дефектности и стехиометрии сопутствующего золоту пирротина, его магнитных свойствах, хотя, несомненно, круг научных проблем, связанных с точечными дефектами в минералах, несравненно шире [13-14].

Цель работы заключается в: а) разработке методики расчета концентраций различного рода наноразмерных дефектов в структуре нестехиометрических минералов (на примере пирротина); б) сопоставлении расчетной концентрации дефектов с содержанием золота в рудах; в) выявлении типа дефектов, которые имеют определяющее влияние на содержание золота в руде; г) анализе полученных результатов и разработке представлений о роли кристаллохими-

ческих превращений в минералах на концентрирование золота в рудах и интерпретации магнитных аномалий в пределах месторождений пирротинсодержащих золоторудных тел.

Образцы

Исследовались пирротины месторождения «Благодатное», расположенного в Северо-Енисейском рудном районе, в 25 км севернее месторождения «Олимпиада» [15-17]. По данным PR-департамента компании (официальный сайт «Полюс Золото»), это месторождение занимает 7-е место в списке крупнейших месторождений золота России. В 2010 г. началась его эксплуатация. Руды представлены сульфидизированными кристаллическими сланцами, при среднем содержании сульфидов 5,1 %, а золота – 2,4 г/т. Содержание пирротина в рудах около 1 %, он отмечается в ассоциации с пиритом, арсенопиритом, халькопиритом, сфалеритом и галени- том.

Образцы пирротина отобраны из 11 скважин по шести поисковым линиям (табл. 1). Вертикальный размах распределения изученных образцов составил более 250 м, от гор. 500 до 237,5 м.

Содержание минералообразующих элементов в пирротине изменяется в пределах, мас. %: Fe – (58,45-60,61), S – (38,14-39,93), при теоретическом составе из формулы FeS (Fe-63,53; S – 36,47) (табл. 1). Важными показателями состава минерала являются отношение S/Fe и содержание S. Пирротины, бедные S, – гексагональные, обладают парамагнитными свойствами, а обогащенные S – моноклинные (ферромагнетики). С возрастанием содержания серы магнитная проницаемость возрастает. Рентгеноструктурные исследования мы не проводили. Химический состав изучаемых пирротинов определялся рентгеноспектральным методом на установке «Сатебах-Мисго» в лаборатории микронзондового анализа СО РАН. Максимальный размах колебания концентраций S (в мас. %) от 52,45 до 53,99 характерен для пирротинов гор. 350-400 м. В выборках по положению в геологическом разрезе (безрудные участки, рудные тела 1, 2, 3 и апофизы рудных тел) отмечается почти непрерывный ряд минерала по отношению S/Fe (рис. 1). Выделены два химических типа минерала – обогащенного ($S/Fe > 1.15$) и бедного ($S/Fe < 1.15$) серой. В участках развития пирротина, обогащенного серой, руды характеризуются пониженной золотоносностью, но частицы золота имеют обычно более высокую пробу.

Фазовые соотношения в системе Fe – S в метастабильном состоянии

В системе $Fe - S$ могут реализоваться ферро-, ферри-, антиферромагнитные и парамагнитные состояния. При изменении процентного содержания серы в системе кристаллизуются четыре фазы со структурой типа $NiAs$, из которых две – ферромагнитные с упорядоченным распределением вакансий в решетке, а две – антиферромагнитные с разупорядоченным состоянием вакансий [18].

Предлагаемая диаграмма является экспериментальной и характеризует метастабильные состояния фаз (рис. 2):

β_1 – антиферромагнитная фаза, не содержит вакансий в кристаллической структуре, причем катионы находятся в несколько смещенных позициях;

β_2 – антиферромагнитная фаза, катионные вакансии расположены равновероятно в четных и нечетных базисных плоскостях, без смещения катионов в узлах;

Таблица. 1. Положение изученных образцов пирротина в разрезе минерализованной зоны месторождения и их состав, мас. %

№ п/п	Номер пробы	Горизонт, м	Положение в разрезе	Содержание Au в интервале, г/т	Fe	Cu	Zn	Ni	Co	S	S/Fe
1	35/165,7	362,5	Безр. уч.	<0,2	60,61	0,015	н.о.	0,145	0	38,5	1,106
2	35/197,8	337,5	Безр. уч.	<0,2	60,02	0	н.о.	0,194	0	38,14	1,107
3	4/100,9	337,5	Безр. уч.	<0,2	58,88	0	0,01	0,01	0,07	39,66	1,173
4	35/206,5	325	Безр. уч.	<0,2	60,02	0,012	н.о.	0,095	0	38,31	1,112
5	34/33,6	500	Р.т. 1	14,3	60,08	0,009	н.о.	0,098	0	39,75	1,152
6	52/52,8	487,5	Р.т. 1	1,9	59,46	0,03	0	0,04	0,08	39,56	1,159
7	35/95,5	425	Р.т. 1	2,1	60,41	0,023	н.о.	0,105	0	38,85	1,120
8	35/40,5	487,5	Апоф. Р.т.1	4,1	59,84	0,003	н.о.	0,075	0	39,93	1,162
9	35/69,3	450	Апоф. Р.т.1	3,8	59,67	0,013	н.о.	0,136	0	39,91	1,165
10	69/177,7	375	Апоф. Р.т.1	9,5	59,58	0	н.о.	0,104	0	38,84	1,135
11	36/219,5	300	Апоф. Р.т.1	1,2	59,48	0	0,01	0,05	0,09	39,17	1,147
12	7/48,5	387,5	Р.т. 2	8,60	58,64	0,06	0	0,23	0,18	39,71	1,179
13	7/96	337,5	Р.т. 2	31,50	59,17	0,09	0	0,24	0,26	39,17	1,153
14	4/136	300	Р.т. 2	1,4	59,63	0	0	0,01	0,02	39,75	1,161
15	94/141	300	Р.т. 2	1,7	59,01	0,07	0	0,24	0,32	39,51	1,166
16	94/142	300	Р.т. 2	1,9	58,45	0,09	0	0,35	0,28	39,42	1,175
17	4/159	287,5	Р.т. 2	12,3	59,91	0	0,01	0,01	0,09	39,19	1,139
18	4/173	275	Р.т. 2	3,4; 1,6	59,46	0	0,01	0,01	0,05	38,69	1,133
19	4/159,7	275	Р.т. 2	12,3	59,72	0	0	0,01	0,01	39,29	1,146
20	7/43,1	400	Безр.уч. Р.т. 2	0,50	58,97	0,02	0	0,08	0,09	39,62	1,170
21	7/74	362,5	Безр.уч. Р.т. 2	0,3; 8,0	59,04	0,01	0	0,17	0,16	39,44	1,163
22	90/147,5	287,5	Р.т. 3	3,2	59,47	0	0	0,01	0,02	38,64	1,132

Примечание: Номер пробы – № скважины/глубина, м; Безр. уч. – безрудный участок; Р.т. 1, 2, 3 – рудные тела 1, 2, 3; Апоф. Р.т.1 – апофизы рудного тела 1; состав пирротина определен на рентгеноспектральном микроанализаторе «Сатевах-Мисго» (Франция, 1981 г.) в лаборатории Института геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск (аналитик О.С. Хмельникова); содержание золота в пирротинсодержащих интервалах пород определены в пробирной лаборатории Олимпиадинского ГОКа.

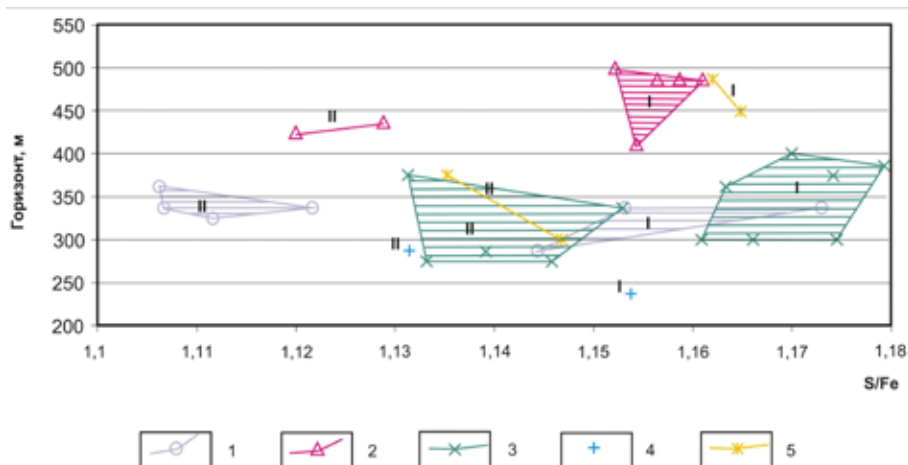


Рис. 1. Распределение химических типов пирротина в вертикальном сечении минерализованной зоны месторождения: – обогащенные, – бедные серой. 1 – безрудные участки; 2 – рудное тело; 1, 3 – рудное тело; 2, 4 – рудное тело; 3, 5 – апофизы рудных тел. (А. М. Сазонов, В. В. Онуфриенко)

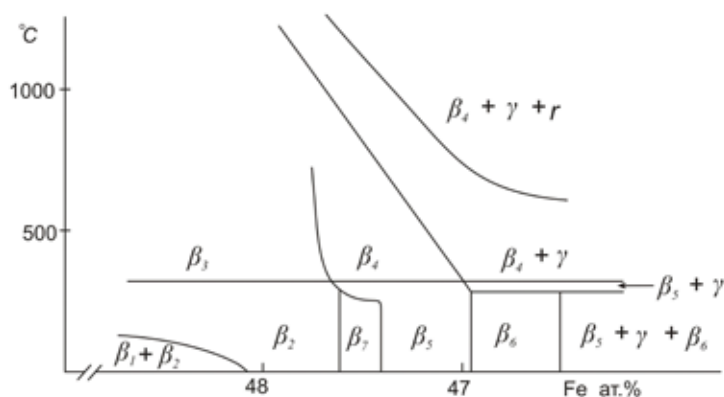


Рис. 2. Диаграмма фазовых соотношений сульфидов железа в метастабильном состоянии (В.В. Онуфриенко)

β_3 – высокотемпературная парамагнитная фаза антиферромагнитных фаз β_1 и β_2 .

β_4 – высокотемпературная парамагнитная фаза ферромагнитных фаз β_5 и β_6 .

Ферромагнитные сульфиды железа разделены на три фазовые области: первая область – β_6 (фаза с моноклинной кристаллической структурой), вторая – β_7 (фаза с гексагональной структурой и частичным упорядочением вакансий в базисных плоскостях), третья – β_5 (фаза с орторомбической структурой и полным упорядочением вакансий в базисных плоскостях).

При дальнейшем увеличении серы в системе образуется ферромагнитная фаза β_7 , в которой, как показали спектры ЯГР, степень упорядочения вакансий по подрешеткам зависит от состава. Намагниченность насыщения (I_s) этой фазы изменяется от 0,5 до 16 Гс \times см³/г.

В интервале составов FeS – Fe₇S₈ могут реализоваться при низкой температуре пять стабильных состояний для составов FeS, Fe₁₁S₁₂, Fe₁₀S₁₁, Fe₉S₁₀, Fe₇S₈, которые обозначаются как

Таблица 2. Структурная и химическая характеристика фаз в системе Fe – S

Фаза (сверхструктура)	Симметрия	Кристалло-химическая формула	S/Fe	Fe/S	Магнитная индукция I_s , Гс · см ³ /г
β_1 (1C)	Гексагональная	FeS – Fe _{0,971} S	1.000–1.03	1.000–0.971	-
β_2 (2C, 2H)	Гексагональная	FeS	1.000	1.000	-
β_3 (1C)	Гексагональная	Fe ₁₀ S ₁₁ – FeS	1.100–1.000	0.909–1.000	-
β_4 (1C)	Гексагональная	Fe ₁₀ S ₁₁ – Fe ₇ S ₈	1.100–1.1429	0.909–0.877	-
β_5 (11C, 5C)	Орторомбическая	Fe ₁₀ S ₁₁ – Fe ₇ S ₈	1.100–1.1429	0.909–0.877	0,5–16
β_6 (4C, 4M)	Моноклинная	Fe ₇ S ₈	1.1429	0.877	20
β_7 (6M, 11C)	Орторомбическая	Fe ₁₀ S ₁₁	1.100	0.909	0,5
γ (пирит)	Кубическая	FeS ₂	2.000	0.500	-

сверхструктуры 2H, 6M, 11C, 5C, 4M соответственно. Структура 4M – моноклинная; 2H – гексагональная; 6M, 11C, 5C – орторомбические (табл. 2).

Физические свойства нестехиометрических соединений композиционного ряда Fe_xS непосредственно зависят от предыстории и их химического состава. Как уже отмечалось, сульфиды железа FeS – Fe₇S₈ обладают кристаллической структурой типа NiAs, в которой часть катионных позиций вакантна. Распределение вакансий в структуре зависит от химического состава и температуры кристаллизации, поэтому сульфиды железа образуют сверхструктуры с различным типом упорядочения вакансий. Многие особенности магнитных свойств Fe_xS объясняются изменением расположения вакансий в структуре [18].

Экспериментальное изучение фазовых соотношений сульфидов железа композиционного ряда FeS – Fe₇S₈ в координатах $X - T$ (состав—температура) имеет ряд особенностей. Исследования в этой области носят характер последовательных уточнений, поправок и дополнений, поэтому целесообразно отметить эти отличия в предложенной диаграмме и указать ряд отличий от известных ранее диаграмм. Основные отличия:

1. Зависимость превращения пирротина (β_6) → пирротин + пирит ($\beta_6 + \gamma$) от химического состава. Как показано на фазовой диаграмме, кривая не изотерма, как считалось ранее. Действительно, в противном случае у образцов, обладающих фазой β_6 , при температуре 290 °C должно произойти резкое изменение химического состава. Это фиксировалось бы как на кривой намагниченности $I(T)$, так и на рентгеновской дифрактограмме этого образца. Однако этого не наблюдалось. Имеются сведения об отсутствии резких изменений на кривой $I(T)$ при 290 °C у соединений Fe₇S₈ [8, 18, 19].

2. Разделение ферримагнитных сульфидов железа на три фазовые области. Первая область – β_6 (фаза с моноклинной кристаллической структурой), вторая – β_7 (фаза с гексагональной структурой и частичным упорядочением вакансий в базисных плоскостях), третья – β_5 (фаза с гексагональной структурой и полным упорядочением вакансий в базисных плоскостях). Под полным упорядочением вакансий понимается такое их состояние, когда они расположены только в четных (нечетных) базисных плоскостях кристаллической структуры типа NiAs.

При температурах 1000 °С в интервале 48-47 ат. % Fe не реализуется гомогенный твердый раствор Fe-S- V_{Fe} (V_{Fe} – вакансия ионов железа), как считалось ранее, а осуществляется равновесное сосуществование нескольких фаз, обладающих гексагональной структурой и отличающихся по химическому составу. Соотношение этих фаз находится в непосредственной зависимости от парциального давления паров серы, с возрастанием которого увеличивается относительное содержание обогащенных серой сульфидов железа. При медленном охлаждении происходит перераспределение ионов серы в структуре. В результате этих процессов получают гомогенные образцы. Таким образом, были получены сульфиды железа в интервале составов $Fe_{10}S_{11}$ — Fe_7S_8 [18].

3. Однако не все эти соединения стабильны и со временем реализуются только $Fe_{10}S_{11}$, Fe_9S_{10} , Fe_7S_8 . Эти соединения обладают структурой с определенной симметрией расположения катионных вакансий.

Расчет дефектов

Анализ различного рода точечных дефектов в минералах семейства пирротина (троилит FeS, гексапирротин $Fe_{1-x}S$, клинопирротин Fe_7S_8) опирается на особенности их кристаллической структуры. Базисная элементарная ячейка структуры содержит два катиона и два аниона (структура NiAs с элементарной ячейкой 1C). Стехиометрический высокотемпературный FeS (троилит) при температуре ниже ~ 410 °К переходит в низкотемпературный троилит с удвоенным параметром c (2C). Отличие от стехиометрического состава объясняется тем, что часть катионных позиций вакантна. Пирротин состава $Fe_{1-x}S$ содержит вакансии в позициях Fe. Концентрация катионных вакансий в структуре пирротина определяется его химическим составом – $Fe_{1-x}S$, где x – концентрация катионных вакансий. Снижение температуры сопровождается концентрацией вакансий в отдельных слоях структуры и приводит к образованию политипов и химических типов. Наиболее упорядоченная структура характерна для моноклинного пирротина со сверхструктурой (4C), устойчивого при температурах > 570 К. Катионные вакансии могут иметь различного рода упорядочения в кристаллической структуре, в результате этого могут возникать различные сверхструктуры [19, 21]. Анализ сверхструктур выходит за рамки данной работы, и в дальнейшем при расчетах будем рассматривать базисную элементарную ячейку или же нормировать число точечных дефектов на один узел.

Содержание минералообразующих элементов в пирротине стехиометрического состава FeS равно 63,53 мас. % Fe и 36,47 мас. % S. Отношение S/Fe в этом случае равно единице. На один атом железа в данном случае приходится один атом серы. Кристаллическая структура стехиометрического пирротина не содержит катионных вакансий или точечных дефектов внедрения других металлов. Если пирротин имеет соотношение S/Fe=1.106, например образец п/п 1 (табл. 1), то его химический состав можно представить как $FeS_{1.106}$. Содержание серы и железа в этом индивиде составляет 61,16 и 38,84 мас. % соответственно. Таким образом, на один атом железа в данном случае приходится 1,106 атомов серы или на один атом серы приходится 0,904 атома железа. Следовательно, число точечных дефектов, нормированных на один узел, равно $0,0958 = n$. Так как в базисной элементарной ячейке, как уже отмечалось, содержатся два катиона, то число точечных дефектов, нормированное на элементарную ячейку в нашем случае,

равно удвоенному значению, $2n = 0,1916$. Таким образом, зная процентное содержание железа и серы, можно рассчитать концентрацию точечных дефектов в базисной элементарной ячейке или среднее значение их на узле. Если в структуре пирротина не содержатся атомы внедрения, отличные от атомов образующей матрицы, то все точечные дефекты есть не что иное, как катионные вакансии.

Природные пирротины имеют, как правило, не только вакантные катионные позиции, но и различного рода внедрения в кристаллическую структуру. В исследуемых образцах минерала суммарное содержание элементов-примесей обычно не превышает 1 мас. %: Cu (0-0,1), Zn (0-0,01), Ni (0-0,35), Co (0-0,32) (табл. 1). Атомы внедрения занимают, как правило, вакантные катионные позиции. Если известны, например, процентное содержание никеля в пирротине и концентрация вакантных катионных позиций (вакансий), то, принимая во внимание положение, что вакансии не имеют массы, можно рассчитать, какая часть катионных вакантных позиций занята атомами никеля. В пирротине, обр. п/п 1 содержание никеля 0,145 мас. % (табл. 1). Если бы все катионные вакансии были заняты никелем, то процентное содержание никеля в образце составляло бы 6,38 мас. %. Поскольку содержание никеля в образце п/п 1 равно 0,145 мас. %, то, как показывает расчет, никелем занято всего 2,27 % вакантных позиций. Это соответствует концентрации точечных дефектов никеля, равной 0,00435 в элементарной ячейке кристаллической структуры пирротина модификации 1С. Соответственно, при нормировании на один узел кристаллической структуры получаем 0,002178 (обр. п/п 1 в табл. 3). Максимальная концентрация вакантных катионных позиций в базисной элементарной ячейке кристаллической структуры пирротина 1С равнялась бы в нашем примере 0,1916. После внедрения атомов никеля оставшиеся вакантными катионные позиции (0,0928) могут быть, в свою очередь, заняты атомами другого металла, например меди. Содержание меди в пирротине известно, это позволяет вычислить, сколько вакантных позиций занято атомами меди (в нашем случае для обр. 1 – 0,000209), а следовательно, можно рассчитать, сколько катионных позиций осталось вакантными, и т.д. Если химический состав пирротина отличается от рассмотренного выше примера ($S/Fe=1,106$), то и концентрация катионных вакансий будет другая.

Как уже отмечалось, различное расположение точечных дефектов в кристаллической структуре приводит к образованию различного типа сверхструктур с различным типом элементарной ячейки [14]. Например, пирротин состава Fe_7S_8 , в структуре которого содержатся катионные вакансии, обладает элементарной ячейкой 4С, размер которой вдоль оси «с» в четыре раза больше, чем в элементарной ячейке базисной структуры 1С типа В-8 [18].

На основе представленного выше алгоритма расчета и с учетом метода расчета концентрации точечных дефектов, предложенного в работе Е.В. Кузьмина [21], процентное содержание никеля в пирротине при внедрении его во все вакантные позиции кристаллической структуры можно рассчитать по формуле

$$Y = \frac{(5,871x - 5,871) \cdot 10^3}{(90,774x - 2,863)}, \quad (1)$$

где x есть отношение серы к железу в образце.

Кривая 2 (рис. 3) представляет эту зависимость для $1 < x < 1,2$.

Таблица 3. Результаты расчета дефектов в структуре пирротинов месторождения «Благодатное»

№ п/п	Среднее число атомов на один узел кристаллической решетки					Точечные дефекты	Катионные вакансии
	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		
1	0,904	0	0,002178	0,000209	0	0,095841	0,092787
2	0,903	0	0,002914	0	0	0,096658	0,093744
3	0,852	0,00105	0,00015	0	0,000137	0,147485	0,146148
4	0,899	0	0,001427	0,000167	0	0,100719	0,099125
5	0,868	0	0,001474	0,000126	0	0,131944	0,130344
6	0,862	0,001199	0,000602	0,00042	0	0,137187	0,134966
7	0,892	0	0,001578	0,000321	0	0,107143	0,105244
8	0,860	0	0,001128	0,000042	0	0,139415	0,138000
9	0,858	0	0,002046	0,000182	0	0,141631	0,139403
10	0,881	0	0,001563	0	0	0,118943	0,117380
11	0,871	0,001349	0,000752	0	0,000136	0,128160	0,125923
12	0,848	0,002700	0,003461	0,000841	0	0,151824	0,144822
13	0,867	0,003897	0,003609	0,00126	0	0,132697	0,123931
14	0,861	0,000300	0,00015	0	0	0,138674	0,138224
15	0,857	0,004798	0,00361	0,00098	0	0,142367	0,132979
16	0,851	0,004199	0,005266	0,001261	0	0,148936	0,138210
17	0,877	0,001348	0,00015	0	0,000136	0,122037	0,120403
18	0,882	0,000749	0,00015	0	0,000136	0,117387	0,116352
19	0,872	0,00015	0,00015	0	0	0,127400	0,127100
20	0,854	0,001349	0,001204	0,00028	0	0,145299	0,142466
21	0,859	0,002399	0,002557	0,00014	0	0,140155	0,135059
22	0,883	0,0003	0,00015	0	0	0,116608	0,116158

Примечание: номера по порядку (№ п/п) в таблице соответствуют № п/п таблицы 1; порядок расчета параметров приведены в тексте.

Вместо никеля кристаллическая структура пирротина может содержать, например, атомы хрома или цинка. В этом случае при их расположении во всех вакантных позициях процентное содержание в образце этих элементов можно рассчитать по формулам для хрома

$$Y = \frac{(5,200x - 5,200) \cdot 10^3}{(84,064x + 3,847)} \quad (2)$$

и для цинка

$$Y = \frac{(6,537x - 6,537) \cdot 10^3}{(97,434x - 9,523)} \quad (3)$$

Кривые 3 и 1 представляют соответственно графические зависимости для хрома и цинка (рис. 3). Отметим, что ионы железа имеют близкие радиусы Гольдшмидта с элементами Cr, Zn. Для меди и благородных металлов радиусы Гольдшмидта отличаются от радиусов ионов желе-

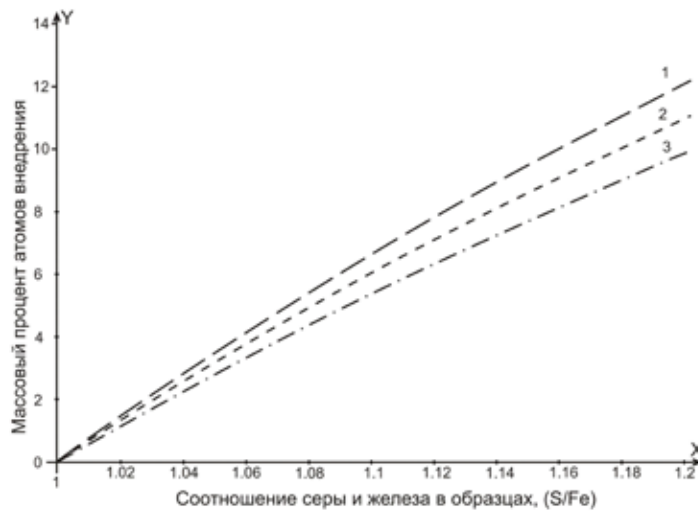


Рис. 3. Процентное содержание (y , ат. %) цинка (кривая 1), никеля (кривая 2) и хрома (кривая 3) в пирротине при внедрении этих атомов во все вакантные позиции кристаллической структуры пирротина различного химического состава ($x = S/Fe$). (А. М. Сазонов, В. В. Онуфриенко)

за более значительно. Соответственно, расчетные формулы процентного содержания для меди в рассматриваемом примере при аналогичной схеме внедрения представляются в следующем виде:

$$Y = \frac{(6,3546x - 6,3546) \cdot 10^3}{(96,610x - 7,699)} \quad (4)$$

для серебра:

$$Y = \frac{(10,787x - 10,787) \cdot 10^3}{(139,934x - 52,023)}, \quad (5)$$

для золота:

$$Y = \frac{(19,697x - 19,697) \cdot 10^3}{(229,034x - 141,123)}. \quad (6)$$

Эти зависимости представлены кривыми 3, 2 и 1 соответственно (рис. 4). Из анализа последней кривой можно, например, рассчитать максимально возможное процентное содержание золота в пирротинсодержащих рудах.

В общем случае для нестехиометрических минералов, содержащих катионы с атомным весом M_k и анионы с атомным весом M_a , максимальное процентное содержание атомов внедрения при их полном заполнении всех вакантных позиций в структуре можно рассчитать по формуле

$$Z = \varphi \frac{(x-1)y10^2}{y(x-1) + (M_a x + M_k)}, \quad (7)$$

где y – атомный вес катионов внедрения.

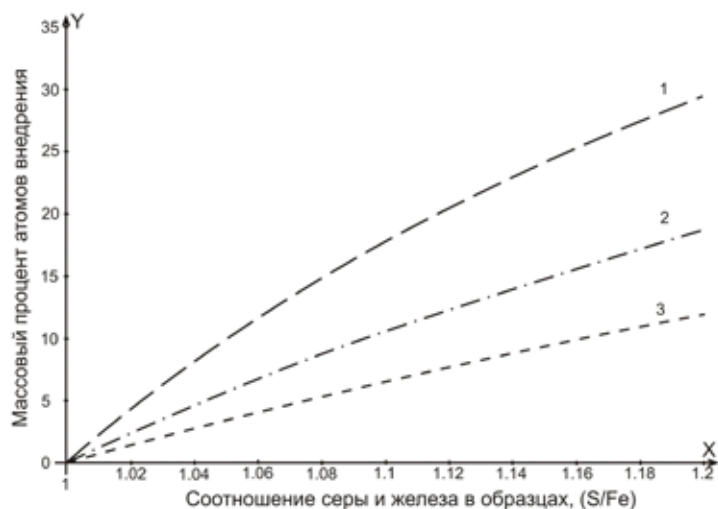


Рис. 4. Процентное содержание (y , ат. %) золота (кривая 1), серебра (кривая 2) и меди (кривая 3) в пирротине при внедрении этих атомов во все вакантные позиции кристаллической структуры пирротина различного химического состава ($x = S/Fe$) (А. М. Сазонов, В. В. Онуфриенко)

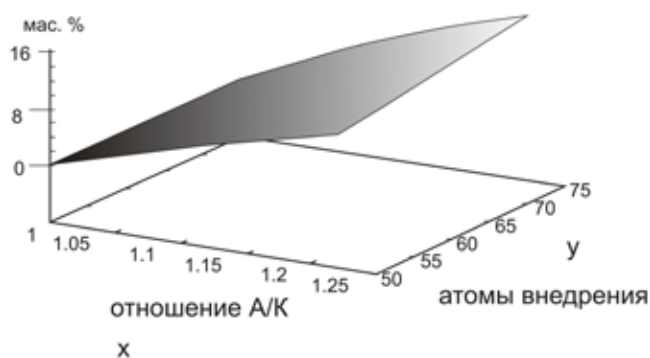


Рис. 5. Максимальное процентное содержание (ат. %) атомов внедрения (y) в нестехиометрических минералах, содержащих катионы с атомным весом M_x и анионы с атомным весом M_a , при их полном заполнении всех вакантных позиций в кристаллической структуре (А. М. Сазонов, В. В. Онуфриенко)

Графическое отображение этой функции представлено на рис. 3. Для определенности отношение $x = A/K$ выбрано такое же, как и у пирротинов, т. е. $1 < x < 1,2$. Заметим, что для пирротинов A – сера, а K – железо. Очевидно, что в общем случае A и K могут быть другие элементы и другое их соотношение в минерале.

Соответственно, атомный вес атомов внедрения также располагается вблизи атомов железа, т. е. y изменяется от 50 до 75 (рис. 5). Таким образом, выбор y включает наиболее часто встречаемые элементы внедрения в составе пирротина. Поскольку в данном случае A – сера, а K – железо, то представленные кривые 1-3 (рис. 2 и 3) являются сечениями перпендикулярной плоскостью 3D-графика (рис. 4), при этом y принимает значения, равные атомным весам Ni, Cr, Zn, а также Ag, Au, Cu соответственно. Как уже отмечалось, атомы основной матрицы (железа и серы) выбраны для примера. В общем случае атомы кристаллической матрицы могут быть хромом и никелем, никелем и селеном, серой и хромом и т.д.

На основе анализа химического состава природных минералов следует, что атомы внедрения занимают обычно не все вакантные позиции, а только определенную их часть. Тогда для расчета концентрации атомов внедрения необходимо знать массовый процент внедренных элементов, определяемый для минералов обычно аналитическим путем.

В этом случае концентрацию атомов внедрения (т.е. число атомов, приходящееся в среднем на один узел кристаллической решетки) можно рассчитать по формуле

$$\beta = \alpha_{\text{табл}} \left[\frac{(1 - 1/x)}{f(x)} \right]. \quad (8)$$

Из представленной схемы расчета точечных дефектов следует, что любое нестехиометрическое соединение может быть записано в виде химической формулы



где A и K – соответственно анионы и катионы основной кристаллической матрицы, а B – катионы внедрения в вакантные позиции этой матрицы, $\gamma = 1/x$. Число вакантных позиций, нормированных на один узел кристаллической структуры, определяется из уравнения

$$v = 1 - \gamma - \beta. \quad (10)$$

Поскольку $\gamma = 1/x$, где x есть соотношение A/K , то на основе формулы (10) можно формулы (1)(7) представить как функции не от значения $x = A/K$, а от концентрации вакансий v . В этом случае на рис. 1–3 вместо отношения A/K ось абсцисс будет представлять v . Таким образом, в данном случае возможно представление функциональных зависимостей содержания атомов внедрения (Ni, Cr, Zn и др. атомов) от концентрации катионных вакансий в структуре.

Отражение уровня золотоносности руд в структуре пирротина

Очевидно, что в пирротине катионные позиции могут занимать в основном только те атомы, размеры которых близки атомам железа. Примером могут служить цинк, кобальт, никель, медь. Если при формировании пирротина вакантную катионную позицию занимает атом, размеры которого значительно превышают размеры иона железа, то, очевидно, кристаллическая решетка в этом месте будет сильно деформироваться. Система, стремясь минимизировать потенциал Гиббса и занять состояние с минимумом свободной энергии, будет стремиться вытолкнуть из структуры такие атомы, например золота. В таких породах образуется золото в свободной самородной форме. В кристаллической структуре пирротина при этом возрастает концентрация катионных вакансий. Ясно, что чем больше атомов тяжелых металлов (в нашем примере – золота), вытолкнуто кристаллической структурой, тем больше катионных вакансий будет содержать пирротин. Из данной модели следует предположить, что если в золотоносной породе пирротин содержит относительно большую концентрацию вакантных катионных позиций, то и свободного золота в такой породе должно быть больше. На основе анализа полученных результатов построен график зависимости концентрации катионных вакансий от содержания золота в породе (рис. 6). Отметим, что при построении графика учтены только те образцы, которые содержали золото. Известно, что содержание золота в руде зависит и от многих других

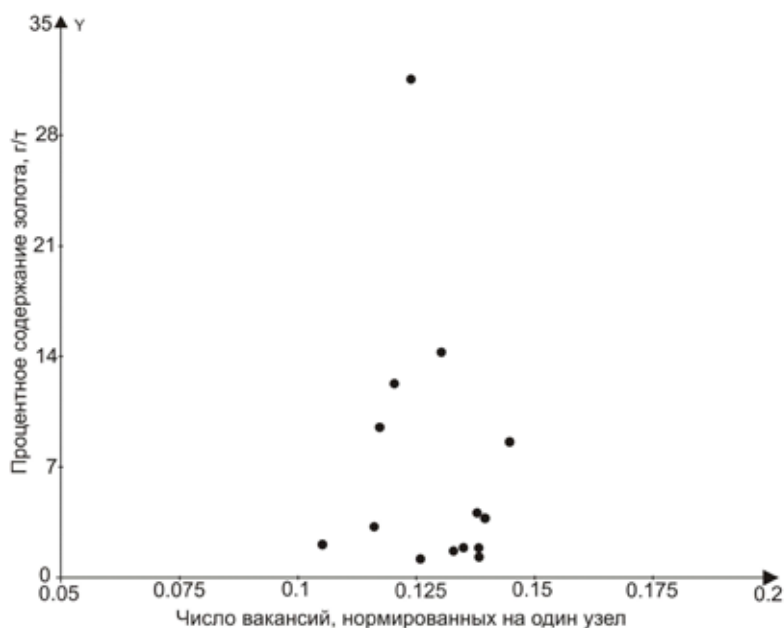


Рис. 6. Зависимость концентрации катионных вакансий от содержания золота в породе (А.М. Сазонов, В.В. Онуфриенко)

Таблица 4. Составы пирротинов некоторых месторождений Средней Сибири

Месторождения	<i>n</i> (Кол-во опред.)	S/Fe
Олимпиадинское	48	0,99 – 1,17
Ведугинское	322	1,105 – 1,154
Панимба	124	1,115 – 1,18
Герфед	7	1,108 – 1,114
Благодатное	31	1,106 – 1,179
Саралинское	16	1,101 – 1,162

факторов, тем не менее выявленная зависимость весьма вероятна и может использоваться в геологоразведочной практике, так как подтверждается теоретически и экспериментально.

Рентгеноспектральное определение главных и примесных минералообразующих элементов пирротина ряда золоторудных месторождений Средней Сибири показывает значительное разнообразие его химического состава даже в пределах одного зерна (табл. 4). В качестве показателя состава минерала нами использовано отношение S/Fe.

Наиболее широкий диапазон состава пирротина отмечен на месторождении «Олимпиада» в Енисейском крае, где он является преобладающим рудным минералом среди гидротермальных образований.

Минерал отлагался на всем протяжении многостадийного гидротермального процесса, из которых выделяются три генерации в безрудных ассоциациях и три генерации в составе руд-

ных (арсенопиритовая, полисульфидная и антимонит-бертьеритовая), в которых золото часто отмечается в пирротине в виде включений и сростаний с ним.

Пирротин образует микроскопическую сыпь метазерен и их агрегатов, а также жилки и линзы мощностью от миллиметров до сантиметров субсогласных сланцеватости сланцевой матрицы руд. Под микроскопом у минерала отмечаются катакластические структуры, механические двойники, грануляция зерен, межзерновая и трещинная рекристаллизация.

Химический состав пирротина месторождения «Олимпиада» характеризуется по результатам микрозондового анализа из 8 шламовых проб в 48 точках наблюдения. Концентрации главных минералообразующих элементов в пирротине месторождения изменяются в пределах (%): Fe – 59,86-63,73; S – 36,12-40,01. Кроме главных элементов в минерале обнаружены Co, Ni, Cu, Zn, Sb и Pb. По отношению S/Fe в изучаемой выборке анализов выделены девять химических классов минерала: I – 0,99-1,01 ($n = 8$); II – 1,01-1,03 ($n = 3$); III 1,03-1,05 ($n=0$); IV – 1,05-1,07 ($n = 0$); V – 1,07-1,09 ($n = 0$); VI – 1,09-1,11 ($n = 2$); VII – 1,11-1,13 ($n = 10$); VIII – 1,13-1,15 ($n = 22$); IX – 1,15-1,17 ($n = 3$) (табл. 5).

Преобладающее количество изученных зерен пирротина принадлежит I (β_1), VII (β_4) и VIII (β_6) классам, из которых минералы I и VII классов гексагональные и не обладают магнитностью. Наиболее золотоносными участками рудных тел являются интервалы, в которых развиты пирротины VII и VIII классов. Следует отметить, что та же закономерность характерна для месторождений «Благодатное», «Ведугинское», «Панимба», «Герфед» в Енисейском кряже и «Саралинское» в Кузнецком Алатау. Пирротины состава III, IV и V классов (табл. 5), возможно, отсутствуют в природе, в экспериментальных условиях они имеют метастабильные состояния.

Таким образом, состав пирротина (S/Fe) может использоваться в качестве типоморфного признака богатых и бедных золотоносных руд. Выявленную закономерность необходимо исследовать на большем статистическом аналитическом материале и в других золоторудных районах.

Таблица 5. Состав пирротина месторождения «Олимпиада»

Химические элементы	Состав пирротина по классам отношения S/Fe, масс. %								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Содержание Au в руде, г/т	1,2	0,73	-	-	-	0,3	3,41	2,61	0,27
Fe	63,34	63,33	-	-	-	60,95	60,78	60,35	60,12
Co	0,11	0,081	-	-	-	0,14	0,10	0,09	0,11
Ni	0,06	0,07	-	-	-	0,19	0,12	0,08	0,08
Cu	0,01	0,01	-	-	-	0,02	0,01	0,001	0
Zn	0,002	0	-	-	-	0,002	0,01	0,01	0,01
Sb	0,03	0,02	-	-	-	0,02	0,02	0,02	0,05
Pb	0,03	0,04	-	-	-	0,06	0,04	0,08	0,05
S	36,44	36,8	-	-	-	38,39	39,09	39,46	39,74

Природа связи магнитной индукции пирротина с золотоносностью руд

При геологоразведочных работах на золото широко используется магниторазведка, неотъемлемой составной частью которой является изучение магнитных свойств пород и руд месторождений. Зональное распределение ферромагнетиков на месторождениях золота как результат рудогенерирующих процессов рассматривается в работах [22-24]. В более магнитных породах при прочих равных условиях формируются более мощные рудные тела. Постоянная связь золотооруденения с величиной намагниченности пород прослеживается и дальше: в пределах одного и того же рудного тела наибольшие концентрации золота отмечаются в тех местах, где вмещающие породы имеют большую намагниченность. Так, на месторождении «Центральное» в Кузнецком Алатау, по данным Л.В. Алабина и А.М. Матюшина, содержание благородного металла существенно увеличивается на тех участках, где жильная трещина пересекает более основные разности пород – слабогранитизированные останцы пород рамы и дайки основного состава. Подобная же картина имеет место на Дарасунском месторождении. Исследователи, изучавшие здесь характер распределения золота, отмечают, что богатые золотом жилы на выходе из сильномагнитных габброидных пород снижают продуктивность [25].

Рудное поле месторождения «Наталка» в Яно-Колымской складчатой области отображается отрицательными аномалиями естественного электрического поля, локальной положительной аномалией магнитного поля, в геохимических полях – аномалиями мышьяка и золота. В процессе изучения распределения петрофизических параметров и золотого оруденения установлено, что рудная залежь и окружающие ее вмещающие породы обладают повышенной плотностью и магнитной восприимчивостью, а сами рудные зоны фиксируются локальными аномалиями пониженных значений этих параметров и зонами их градиентов [26].

Месторождение «Титимухта» в Енисейском кряже расположено в пределах локального максимума в аномальном магнитном поле, контролирующем подстилающий оруденение пирротинный объект [27].

Нами на месторождении «Благодатное» изучено распределение магнитной восприимчивости (χ) пород и руд минерализованной зоны по керну 28 скважин по 8 поисковым линиям. На каждом метре керна через равные промежутки проводили от 3 до 5 замеров. Всего выполнено 15 870 замеров χ . Во всех разрезах магнитная восприимчивость характеризуется значениями $20-40 \cdot 10^{-5}$ ед. СИ для вмещающих пород, а для руд – $100-500 \cdot 10^{-5}$ ед. СИ. Таким образом, качественная и количественная оценки золотоносности магнитных образований показывают наличие тесной связи между золотоносностью и магнитной восприимчивостью в рудах и околорудных породах [28, 29]. Магнитная восприимчивость руд связана с содержанием моноклинного пирротина, так как других ферромагнетиков в рудах не обнаружено. В связи с этим нам представляется интересным проследить связь между магнитной индукцией, степенью упорядочения катионных вакансий в пирротине и золотоносностью руд.

Известно, что магнитные моменты в кристаллической структуре пирротина имеют антиферромагнитное спиновое упорядочение в соседних базисных плоскостях и ферромагнитное упорядочение в самой базисной плоскости. Если катионные вакансии расположены преимущественно в четных базисных плоскостях, то возникает нескомпенсированный магнитный момент, в результате этого намагниченность образца возрастает [8, 13, 20, 30]. Таким образом,

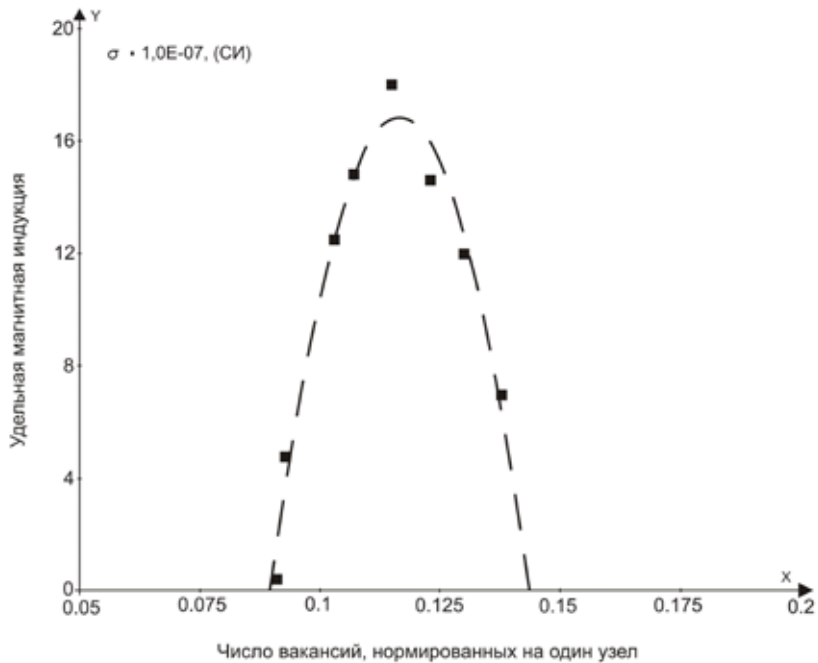


Рис. 7. Зависимость удельной магнитной индукции пирротинов с различной концентрацией катионных вакансий в структуре (А. М. Сазонов, В. В. Онуфриенко)

степень упорядочения катионных вакансий в структуре можно изучать по величине магнитной индукции пирротинов и наоборот. Удельная магнитная индукция пирротинов и концентрация катионных вакансий в структуре связаны отрицательной параболической зависимостью при максимальной удельной индукции – $18 \cdot 10^{-7}$ Тл· м³/кг (рис. 7). Следует отметить, что удельная индукция пирротинов измерялась в магнитном поле 1 кЭ на термобаллистической установке. Кривая удельной магнитной индукции пирротина достигает максимума при значении $n = 0.120$, а затем спадает (рис. 7). Значение n в данном случае равно числу вакансий, приходящемуся на один узел кристаллической решетки. Концентрация катионных вакансий, равная 0.120, соответствует приблизительно химическому составу Fe₇S₈. Следовательно, для этого состава наблюдается полное упорядочение вакансий в четных (нечетных) базисных плоскостях, что и подтверждается данными других исследований [20]. При дальнейшем увеличении содержания серы в образцах (что соответствует повышению концентрации катионных вакансий в кристаллической структуре) удельная индукция спадает, а значит, степень упорядочения вакансий также уменьшается. Итак, максимальное значение удельной индукции соответствует полному упорядочению катионных вакансий в базисных плоскостях структуры типа NiAs. Если максимальное упорядочение принять равным единице, то степень упорядочения будет лежать в интервале от нуля до единицы. Зависимость степени упорядочения катионных вакансий от их концентрации (т.е. от числа, нормированного на узел базисной ячейки кристаллической структуры) графически отражена на рис. 8. Базисная ячейка структуры типа NiAs содержит два катиона и два аниона, поэтому при нормировании не на узел, а на базисную ячейку значение концентрации катионных вакансий будет ровно в два раза больше, чем при нормировании на

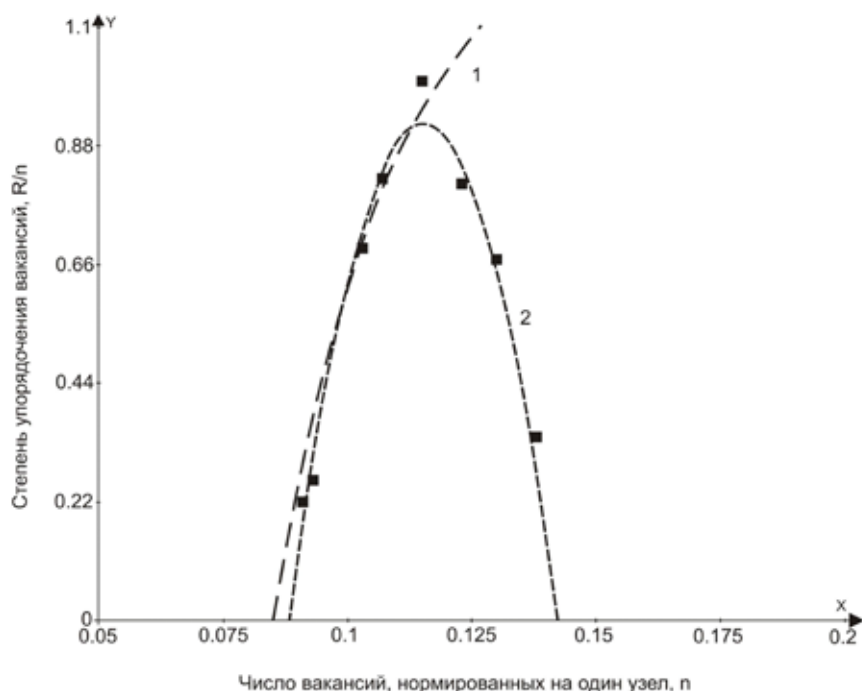


Рис. 8. Зависимость степени упорядочения катионных вакансий от их концентрации (т.е. от числа вакансий, нормированного на узел базисной ячейки кристаллической структуры) (А.М. Сазонов, В.В. Онуфриенко)

один узел структуры. Действительно, максимальное число катионов на узле равно единице, а в базисной ячейке равно двум. Кривая 2 на рис. 7 соответствует экспериментальным значениям, а кривая 1 – расчетным. Расчеты производились методами квантовой механики с применением статистики Паули. Более детально этот метод расчета степени упорядочения вакансий в структуре описан в работе Е.В. Кузьмина [21]. Отметим, что расчеты в работе Е.В. Кузьмина выполнены для базисной элементарной ячейки.

Для подтверждения этого заключения приводим рисунок, на котором представлены нормированные на единицу графики магнитной индукции и содержания золота в образцах с различной концентрацией вакансий в структуре (рис. 9). Спад намагниченности с увеличением концентрации катионных вакансий (< 0.115) обусловлен двумя причинами: образованием парамагнитного пирита (FeS_2) и наряду с фазой β_4 (Fe_7S_8) образованием метастабильного пирротина с повышенным содержанием серы. Возникает система в сильно неуравновешенном состоянии с минимальной энтропией. Избыточные анионы индуцируют образование дополнительных катионных вакансий, которые уже не упорядочены в четных базисных плоскостях из-за возникающей деформации кристаллической структуры. Деформация структуры обусловлена в том числе и образованием из-за повышенной концентрации катионных вакансий прямых связей S-S, подобных связям серы в структуре пирита. Деформация приводит, в свою очередь, к разупорядочению вакансий, которые были ранее упорядочены в четных базисных плоскостях. В результате этих процессов и возникает резкий спад намагниченности образца. Функциональный пик содержания золота в руде соответствует именно максимально неуравновешенному

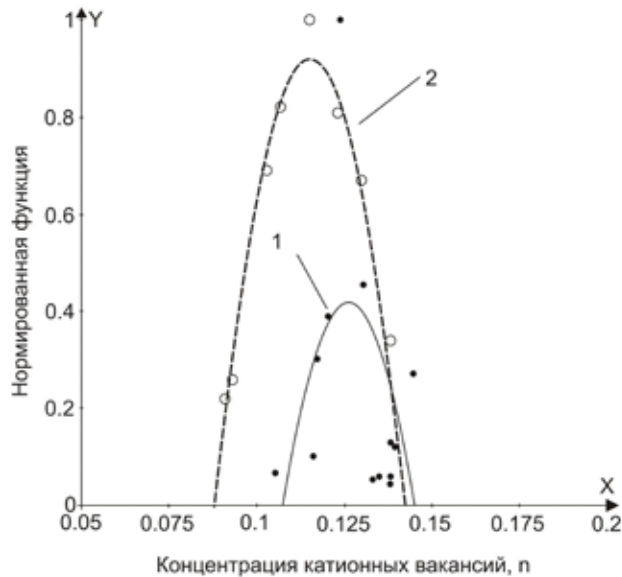


Рис. 9. Аналитический вид нормированных функций для намагнитченности (кривая 2) образца и содержания в нем золота (кривая 1), в зависимости от концентрации катионных вакансий: $Y = -1191.642x^2 + 300.798x - 18.564$ – функция (1) для золота; $Y = -1262.757x^2 + 291.145x - 15.861$ – функция (2) намагнитченности (А. М. Сазонов, В. В. Онуфриенко)

(метастабильному) состоянию кристаллической структуры пирротина. Со временем пирротин переходит в стабильное состояние – при этом содержание серы в структуре пирротина уменьшается. Следовательно, область с отношением анион/катион, где был максимальный спад намагнитченности, превращается в область с нулевой намагнитченностью, поэтому в природе участки рудных тел с повышенными концентрациями золота окаймляют области максимумов магнитных аномалий, руды которых содержат магнитный колчедан. Факт локализации золота в областях с сильной неоднородностью свободной энергии объясняется стремлением элементов к реакциям в таких зонах в период формирования золотоносных руд. Стремление к реакции элементов понимается как стремление полностью заполнить свои электронные оболочки. Таким образом, при формировании руд золото вытесняется из областей стабильных минералов в области нестабильных структур.

Выводы

На примере пирротина месторождения «Благодатное» получено аналитическое выражение для расчета концентрации дефектов в нестехиометрических минералах. Сделан расчет концентрации точечных дефектов в кристаллической структуре природных пирротинов различного химического состава и сопоставлен с содержанием золота в образцах. Концентрация точечных дефектов рассчитывалась отдельно по дефектам внедрения (Co, Ni, Cu, Zn и т.д.) и по катионным вакансиям в кристаллической структуре. Установлена зависимость концентрации точечных дефектов и их упорядочения в кристаллической структуре от содержания золота в руде. Максимальное содержание золота соответствует пирротинам, в которых вакансии полностью упорядочены в четных (нечетных) базисных плоскостях структуры типа $NiAs$.

Изучение состава пирротина золоторудных месторождений Сибири свидетельствует о высокой достоверности теоретических и экспериментальных исследований. Предложена химическая формула для представления состава нестехиометрических минералов, содержащих в кристаллической структуре атомы, отличные от атомов минералообразующей матрицы. Степень упорядочения вакансий, их концентрация в структуре и величина магнитной индукции имеют достоверную корреляцию с содержанием золота в породе. Предложен вариант интерпретации природы незначительного пространственного разблещения положения максимумов золотоносности пирротинсодержащих руд и магнитных полей в пределах месторождений золота.

Список литературы

- [1] Сазонов А.М., Кременецкий А.А. // Геохимия. 1994. № 10. С. 1451–1465.
- [2] Сазонов А.М., Звягина Е.А., Кривоуцкая Л.М., Свердлова В.Г. // Минералогия кварца. Сыктывкар. 1992. С. 45–46.
- [3] Сазонов А.М., Звягина Е.А., Кривоуцкая Л.М. и др. // Геология и геофизика. 1992. № 8. С. 87–95.
- [4] Вотяков С.Л., Куприянова И.И., Кукушкина О.А., Галахова О.Л. // Записки Российского минералогического общества. 2003. Т. 132. № 4. С. 78–95.
- [5] Доливо-Добровольский В.В. // Записки Российского минералогического общества. 2002. Т. 131. № 6. С. 111–112.
- [6] Гусев А.А. // Успехи физических наук. 2000. Т. 170. № 1. С. 340.
- [7] Ивановский А.Л., Медведева Н.И., Окатов С.В. // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 5. С. 552–559.
- [8] Onufrienok V.V. // Soviet Physics Journal. 1989. V. 32(4). P. 283–286.
- [9] Mashukov A.V., Onufrienok V.V., Mashukova A.E. // J. Geochimica et Cosmochimica acta. 2008. V. 72 (12). P. A601.
- [10] Румпель А.А. // Успехи физических наук. 1996. Т. 166. № 1. С. 33–62.
- [11] Петровская Н.В. Самородное золото. М.: Недра, 1973. 347 с.
- [12] Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. Спб.: Наука. 2005. 581 с.
- [13] Онуфриенок В.В. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 10. С. 3193–3196.
- [14] Онуфриенок В.В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 7. С. 2213–2215.
- [15] Сазонов А.М., Звягина Е.А., Леонтьев С.И. и др. // Магматические, метасоматические формации и связанное с ними оруденение: Материалы научной конференции. Ташкент: Изд-во Fan va texnologiya. 2005. С. 321–325.
- [16] Sazonov A.M., Gertner I.F., Zvyagina E.A. etc. // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 2 (2009 2). С. 203–220.
- [17] Сазонов А.М., Полева Т.В., Звягина Е.А. и др. // Магматизм и метаморфизм в истории Земли: Труды XI Всерос. петрографического совещания с участием зарубежных ученых. Екатеринбург: УГГУ, 2010. С. 201–202.
- [18] Onufrienok V.V., Zvegintsev A.G. // J. Inorganic materials. 1982. V. 18(3). P. 301–304.
- [19] Машуков А.В., Онуфриенок В.В. Физические свойства минералов, индуцированные точечными дефектами. Красноярск: СФУ, 2007. 224 с.

- [20] *Ward J.C.* // Solid State Communication. 1971. V. 9. P. 357–361.
- [21] *Кузьмин Е.В., Онуфриенок В.В.* //ФТТ. 1983. Т. 25. № 8. С. 2321–2325.
- [22] *Ерофеев Л.Я., Номоконова Г.Г., Орехов А.Н.* // Геофизика XXI века – прорыв в будущее: Матер. междунар. геофизической конф. М.: ГЕРС, 2003. С. 203–208.
- [23] *Sandrin A., Elming Sten-Ake.* // Ore geology revives. 2006. № 29. P. 118.
- [24] *Direen N.G., Pfeiffer K.M., Schmidt Ph.W.* // Precambrian Research. 2008. Vol. 165. P. 96–106.
- [25] *Ерофеев Л.Я.* Магнитное поле и природа аномалий на месторождениях золота. Томск: Изд-во ТПИ, 1989. 158 с.
- [26] *Шарафутдинов В.М., Хасанов И.М., Михалицына Т.И.* // Тихоокеанская геология. 2008. Т. 27. № 5. С. 89–103.
- [27] *Пустозёров М.Г.* // Разведка и охрана недр. 2008. № 1. С. 11–16.
- [28] *Колмаков Ю.В., Сазонов А.М., Пинсон А.Ю. и др.* // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 2. С. 46–53.
- [29] *Колмаков Ю.В., Сазонов А.М., Врублевский В.В. и др.* // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317. № 1. С. 87–91.
- [30] *Onufrienok V.V.* // J. Inorganic materials. 2005. V. 41(6) P. 744–747.