

УДК 549.322.21

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ НА ПЛОТНОСТЬ КАТИОННЫХ ВАКАНСИЙ (НА ПРИМЕРЕ ПИРРОТИНА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПАНИМБА)

В.В. Онуфриенок

Институт горного дела, геологии и геотехнологий, г. Красноярск  
E-mail: VOnufriyok@yandex.ru

*Исследованы особенности взаимодействия примесных атомов и катионных вакансий в структуре пирротина месторождения «Панимба». На основе анализа электронного строения катионных вакансий в кристаллической структуре типа NiAs доказана корреляция плотности примесных атомов и катионных вакансий в структуре пирротина: возрастание плотности катионных вакансий при увеличении суммарной плотности примесных атомов. Установлены причины этой зависимости – уменьшение энергии вакансионного взаимодействия в результате захвата примесными атомами электрона вакансии. Предложено объяснение природы внедрения в структуру примесных двухвалентных атомов (кобальта, никеля и т. д.), во многом сходных по своей электронной структуре и ионным радиусам с ионами базисной кристаллической матрицы пирротина. На основе проведенных расчетов плотности примеси сурьмы исследованы свойства анионных примесных атомов и проанализирован механизм их изоморфного замещения ионов серы. Показано, что природа этого явления заключается в захвате примесным ионом электрона катионной вакансии для насыщения ковалентной связи.*

**Ключевые слова:**

*Катионы, изоморфизм, кристаллическая структура, точечные дефекты, пирротин.*

**Key words:**

*Cations, isomorphism, crystal structure, point defects, pyrrhotite.*

Экспериментально не исследованы в достаточной степени процессы взаимодействия точечных дефектов различной природы в минералах нестехиометрического состава. Свойства нестехиометрических минералов отличаются рядом особенностей, обусловленных катионными вакансиями в структуре [1, 2]. Катионные вакансии, как правило, представляют собой активные центры, определяющие ряд не изученных пока специфических физико-химических свойств.

В настоящее время возрос интерес к соединениям, содержащим точечные дефекты различной природы в структуре [3, 4].

Природные сульфиды железа семейства пирротина являются широко распространенными минералами, образующимися, как правило, при гидротермальных процессах и подвергающимся активному преобразованию в экзогенных условиях. Характерной особенностью пирротина является его химическая и структурная неоднородность, в его кристаллической решетке содержатся катионные вакансии [1–6]. Влияние температу-

ры, давления, концентрации вакансий на свойства нестехиометрических сульфидов железа широко исследуется [1, 4, 6], однако практически нет работ по изучению кристаллохимических процессов, обусловленных взаимодействиями точечных дефектов. Кроме катионных вакансий в структуре пирротина обычно встречаются атомы внедрения (примесные элементы), искажающие структуру основной кристаллической матрицы. Их влияние на свойства минералов исследовано фрагментарно.

Отличительной особенностью пирротина в руде месторождения «Панимба» от многих других месторождений является содержание золота в кристаллической структуре пирротина [6]. Ранее также была предпринята попытка выявить зависимость геохимических свойств и особенностей распределения золота в руде, проявляющихся в химическом составе и кристаллической структуре пирротина месторождения «Благодатный», кристаллическая структура которого не содержала атомов золота в виде точечных дефектов внедрения [4].

Цель настоящей работы – на примере пирротина различного химического состава месторождения «Панимба» Енисейского кряжа исследовать взаимодействие точечных дефектов различной природы в его структуре, показать особенности трансформации пирротина при внедрении примесных атомов различной природы в его кристаллическую структуру, изучить корреляцию между плотностью катионных вакансий и примесными ионами различного ионного радиуса и с различной электронной оболочкой, установить природу взаимодействия вакансий.

Исследовался пирротин рудника Михайловский месторождения «Панимба» в Енисейском кряже (Красноярский край, Россия). Химический состав изучаемых пирротинов определялся рентгеноспектральным методом (by X-ray spectral analysis – XRS) на установке «Camebax-Micro» в лаборатории микронзондового анализа СО РАН. Кристаллическая структура и фазовый состав образцов контролировались на дифрактометре XRD-7000S фирмы Shimadzu. Расчет плотности точечных дефектов в структуре пирротина осуществлялся по формулам, предложенным в работах В.В. Онуфриенка и др. [4, 6, 7]. При расчете плотности примесных атомов сурьмы в расчетные формулы были внесены соответствующие поправки.

Результаты экспериментальных исследований содержания примеси в образцах и результаты расчетов их плотности в структуре пирротина представлены в табл. 1. Для анализа полученных результатов необходим детальный анализ катионных вакансий в кристаллической структуре.

До настоящего времени нет единого понимания у исследователей, что такое катионные вакансии в нестехиометрических минералах, обладающих кристаллической структурой типа NiAs. Без понимания этого невозможно правильно интерпретировать многие экспериментальные факты – откуда, например, возникает взаимодействие между вакансиями [2, 8–10] или почему примесным атомам энергетически выгодно занять вакантную позицию в кристаллической матрице [1, 4, 6], какими свойствами атомов и почему определяется вид примеси в минералах и т. п.

Важно то, что при возникновении вакансии удаляется из кристалла не катион железа, а весь атом, который и так нейтральный. Поэтому система в целом остается электронейтральной. В противном случае при удалении из структуры положительно заряженного катиона кристалл приобрел бы отрицательный заряд, а в этом случае никакими внутренними процессами перераспределения зарядов электронейтральность восстановить невозможно по закону сохранения суммарного заряда системы.

В книге под редакцией академика Н.Л. Добрецова и член-кор. Ф.П. Кренделева отмечено: «...в работах, посвященных изоморфным замещениям в сульфидах, при интерпретации результатов необходимо учитывать специфику сульфидов как ми-

нералов-полупроводников, обладающих преимущественно ковалентным типом связи» [1. С. 139]. Последуем этому совету и сделаем небольшой экскурс в физику полупроводников.

Любой полупроводник обладает собственной проводимостью, т. е. часть электронов находятся в зоне проводимости и не участвуют в ковалентных связях, а положительно заряженные «дырки» («дырка» – отсутствие электрона в направленной связи) перемещаются по кристаллу, создавая проводимость р-типа. Если валентность примесного атома больше валентности атомов материнской матрицы, то проводимость смещается в сторону электронной (n-типа), если валентность меньше – то в сторону дырочной (р-типа).

Вакансию можно до определенной степени рассматривать как примесный атом нулевой валентности, и, следовательно, проводимость кристалла смещается в сторону р-типа. Это значит, образование вакансий приводит к дефициту электронов связи с соседними узлами кристаллической матрицы в вакантной позиции. Известно, что примесный атом меньшей валентности забирает для связи электроны из зоны проводимости, катионная вакансия (в определенном смысле аналог атома нулевой валентности) поступает точно также, поэтому на ней индуцируется отрицательный заряд. В литературе описан прямой эксперимент на основе метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), доказывающий факт наличия электронов в вакантных позициях [5].

При этом совершенно нет необходимости в переходе части ионов железа из двух- в трехвалентное состояние. Точно так же, как атом примеси меньшей валентности в полупроводниковой матрице не индуцирует в ней возникновение ионов большей валентности, возникновение катионных вакансий в структуре пирротина не сопровождается переходом части ионов железа в трехвалентное состояние.

Если сульфид железа имеет стехиометрический состав FeS (троилит), то структура не содержит катионных вакансий. Ионы железа и серы в такой структуре имеют валентность равную двум. Катионные вакансии при возникновении, как правило, упорядочиваются, образуя различные типы сверхструктур. Логично предположить, что и ионы трехвалентного железа также как-то упорядочиваются в структуре, однако никакими прямыми экспериментальными методами, например ядерного гамма-резонанса (ЯГР) или методом рентгеноструктурного анализа, позиции трехвалентного железа не фиксируются. Многие геологи считают, что они есть, но никто почему-то не знает их позиции в структуре пирротина. Например, в магнетите, в структуре которого также есть ионы двухвалентного и трехвалентного железа, позиции трехвалентного и двухвалентного железа хорошо известны. Ионы двух- и трехвалентного железа хорошо различаются по своим свойствам – у них различен ионный радиус (табл. 2), локальное магнитное поле на ядре и т. д. Следует заметить, что позиции

трехвалентного железа в структуре не определены, в то время как позиции катионных вакансий в различных сверхструктурах пирротина описаны более пятидесяти лет назад [2].

Рассмотрим корреляцию примесных атомов и катионных вакансий, установленную экспериментально в ряде работ [3, 11]. Природа этого факта до настоящего времени остается до конца неясной. Если бы примесные атомы и катионные вакансии не зависели друг от друга, пирротины с малой плотностью дефектов могли бы содержать высокую плотность примесных атомов, и наоборот, однако многочисленные эксперименты это опровергают [4, 6, 12, 13]. Например, пирротины с соотношением  $S/Fe < 1,1$  не имеют примесных атомов в структуре (табл. 1).

**Таблица 1.** Результаты XRS анализа ( $\alpha$ ) и расчетов плотности атомов примеси ( $\beta$ ) в структуре пирротина. Точность результатов эксперимента составляет  $\sim 10^{-3}$

S/Fe	Au, г/т	Дефекты $\beta, \Sigma$	Cu		Au		Sb	
			$\alpha$ , мас. %	$\beta \cdot 10^{-3}$	$\alpha$ , мас. %	$\beta \cdot 10^{-3}$	$\alpha$ , мас. %	$\beta \cdot 10^{-3}$
1,16	0,3	0,137	0,004	0,056	0,048	0,262	0,003	0,021
1,15	0,3	0,130	0,014	0,196	0,004	0,021	–	–
1,17	1,0	0,145	–	–	0,012	0,066	0,022	0,158
1,16	1,0	0,137	–	–	0,017	0,092	0,006	0,043
1,16	1,0	0,137	0,019	0,266	–	–	0,022	0,158
1,17	0,9	0,145	–	–	0,045	0,248	0,007	0,050
1,16	0,9	0,137	–	–	0,026	0,142	0,021	0,151
1,17	0,9	0,145	–	–	0,036	0,198	0,004	0,028
1,16	0,9	0,137	–	–	0,035	0,191	0,018	0,129
1,17	0,9	0,145	–	–	–	–	0,018	0,129
1,14	0,1	0,122	0,022	0,308	0,013	0,069	0,001	0,072
1,14	0,1	0,122	–	–	0,038	0,203	0,004	0,028
1,15	0,1	0,130	0,002	0,028	0,045	0,243	0,001	0,072
1,12	0,5	0,107	–	–	0,032	0,167	0,003	0,021
1,13	0,5	0,115	0,012	0,168	0,012	0,063	–	–
1,13	0,5	0,115	0,007	0,097	0,031	0,164	0,016	0,115
1,14	0,5	0,122	0,009	0,126	0,035	0,187	0,004	0,028
1,16	0,5	0,137	0,004	0,056	0,047	0,256	0,043	0,310
1,16	0,5	0,137	0,002	0,028	0,041	0,224	–	–
1,12	0,5	0,107	0,029	0,405	0,059	0,309	–	–
1,14	0,5	0,122	0,009	0,126	0,067	0,358	0,012	0,086
1,14	0,5	0,122	0,021	0,294	0,039	0,208	–	–
1,14	0,5	0,122	0,037	0,517	0,054	0,289	0,014	0,101
1,13	0,1	0,115	–	–	0,009	0,047	0,011	0,079
1,14	0,1	0,122	–	–	0,002	0,010	0,001	0,007
1,15	0,1	0,130	0,012	0,168	0,022	0,119	0,025	0,180
1,17	1,4	0,145	–	–	0,015	0,082	0,003	0,021
1,16	1,4	0,137	0,002	0,028	0,023	0,125	–	–
1,17	1,4	0,145	–	–	0,031	0,171	0,003	0,021
1,16	1,4	0,137	0,007	0,098	0,022	0,120	–	–
1,17	1,4	0,145	0,016	0,224	0,055	0,303	–	–
1,16	0,5	0,137	0,014	0,196	0,024	0,131	–	–
1,16	0,5	0,137	0,007	0,098	0,007	0,038	–	–
1,17	0,5	0,145	0,017	0,238	0,04	0,220	–	–
1,13	1,3	0,115	–	–	0,024	0,127	0,009	0,064
1,13	0,5	0,115	–	–	0,002	0,011	0,008	0,057
1,16	0,5	0,137	–	–	0,023	0,125	0,009	0,064
1,14	0,5	0,122	0,014	0,196	0,011	0,059	–	–
1,15	0,5	0,130	0,002	0,028	0,035	0,189	–	–

Итак, в структуре пирротина формируются катионные вакансии с отрицательным зарядом, т. е. наличие электрона в вакантной позиции. Между вакансиями возникает кулоновское взаимодействие [8, 10], которое пропорционально квадрату плотности вакансий. Как отмечалось в литературе [9], энергия этого взаимодействия достигает своего максимума ( $E_{\max}$ ) при определенной критической плотности катионных вакансий. При этом наблюдается эффект упорядочения вакансий в четных (нечетных) базисных плоскостях. Природа этого явления, в основе которого лежит взаимодействие вакансий, аналитически описана в работе [9]. Если  $E > E_{\max}$ , то реализуется фазовый переход пирротин–пирит.

Нестехиометрический пирротин может понизить энергию  $E_{\max}$  при внедрении в вакантные позиции примесных двухвалентных ионов близкого к ионам железа радиуса, например кобальта или никеля (табл. 2). В этом случае плотность вакансий уменьшается при неизменном отношении S/Fe. Следовательно, уменьшается энергия их взаимодействия. В такой структуре в принципе возможно увеличение плотности вакансий до критического значения. Поскольку вакансия имеет нулевой ионный радиус, а ионный радиус примесного иона достаточно близок по значению к радиусу иона базисной матрицы, то внедрение примесного иона уменьшает энергию деформации кристаллической структуры, поэтому критическое значение плотности вакансий возрастает. Таким образом, максимальная плотность вакантных позиций тем больше, чем лучше примесный ион приближается по своим характеристикам к ионам базисной структуры. Это означает, что примесные атомы увеличивают максимальную плотность всех видов точечных дефектов в структуре пирротина – вакансий и ионов примеси. Это эквивалентно изоморфному замещению части ионов железа атомами примеси, максимально возможная плотность катионных вакансий при этом возрастает, а следовательно, возрастает соотношение S/Fe в образцах (плотность всех видов точечных дефектов  $n$  в структуре определяется уравнением  $n=1-Fe/S$ ). До настоящего времени было не ясно, почему состав пирротина, не содержащего примеси, ограничивался отношением  $S/Fe \leq 1,15$  [2], в то время как для пирротина, содержащего в структуре примесные атомы, это соотношение возрастало до  $S/Fe \leq 1,18$  [4]. Этот факт можно использовать как индикатор примесных атомов в природном пирротине.

Таким образом, при наличии примесных ионов максимально возможная плотность катионных вакансий в структуре увеличивается, поскольку максимальная энергия складывается не только из энергии кулоновского взаимодействия вакансий, но и из энергии деформации структуры атомами примеси и катионными вакансиями. Предложенная модель качественно объясняет корреляцию плотности примесных атомов и вакансий.

**Таблица 2.** Ионный радиус и электронная оболочка ионов примеси

	Электронная оболочка		Электронная оболочка		Ионный радиус, нм
He	1s <sup>2</sup>	Ni	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	Cu <sup>2+</sup>	0,073
Ne	[Ne]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	As	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	Fe <sup>2+</sup>	0,078
S	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	Kr	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>	Fe <sup>3+</sup>	0,064
Ar	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	Sb	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	Co <sup>2+</sup>	0,074
Cu	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	Ag	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	Au <sup>2+</sup>	0,126
Fe	[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	Xe	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	Ni <sup>2+</sup>	0,069
Co	[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	Au	[Xe]5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	S <sup>2-</sup>	0,184

Поскольку катионная вакансия захватывает электрон, возможно внедрение в вакантную позицию одновалентного атома и заполнение неполной ковалентной связи электроном из вакантной позиции. Хотя природа взаимосвязи плотности атомов примеси и катионных вакансий во многом аналогична описанной выше, принципиальное отличие состоит в том, что в первом случае концентрация электронов в зоне проводимости не меняется, а во втором случае — уменьшается. Действительно, электроны в данном случае уже нужны не только вакансиям, но и примесным атомам. Максимальная энергия при такой схеме внедрения примеси будет соответствовать, как и в рассмотренном выше случае, большой плотности катионных вакансий, поскольку также складывается из энергии кулоновского взаимодействия вакансий и энергии деформации структуры атомами примеси и катионными вакансиями. Примером примеси такого рода могут служить атомы меди, серебра, золота (табл. 2). Поскольку такого рода примеси уменьшают концентрацию электронов в зоне проводимости, индикатором примеси благородных металлов в структуре пирротина может служить пониженная электрическая проводимость минералов по сравнению с пирротинами, содержащими в структуре примесные двухвалентные ионы. Отметим также, что чем меньше ионный радиус примесного атома отличается от ионного радиуса базисной структуры, тем больше предельно допустимая плотность вакансий в структуре.

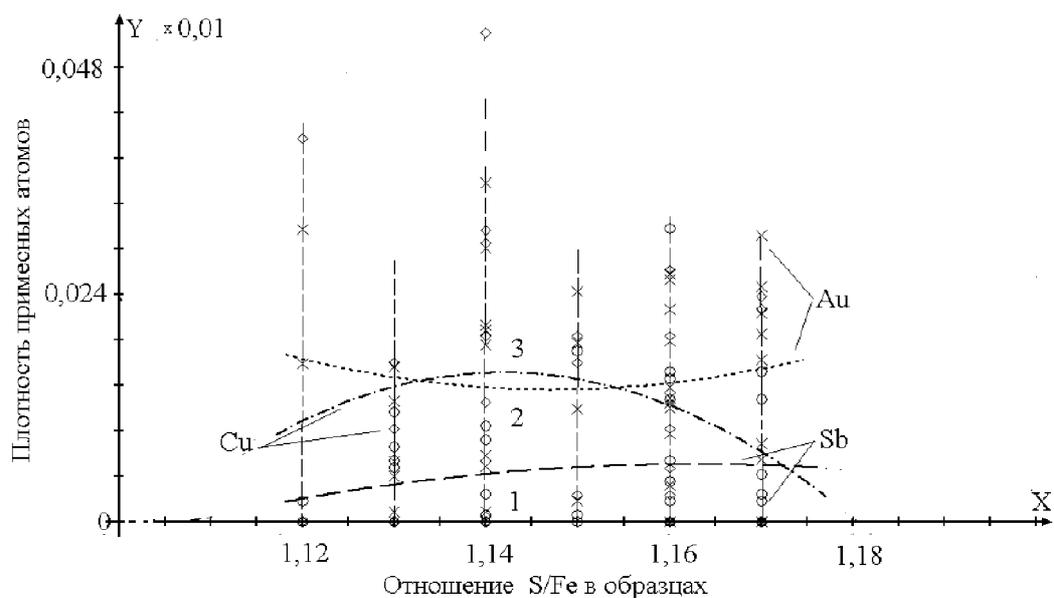
Возможен и третий вариант понижения энергии вакансионного взаимодействия — изоморфное замещение двухвалентных анионов серы трехвалентными атомами, например мышьяка или сурьмы (табл. 2). Необходимый третий электрон для заполнения своей электронной оболочки трехвалентный анион получит, как и во втором случае, от катионной вакансии, которая окажется электронейтральной и сможет захватить электрон из зоны проводимости. Максимальная плотность катионных вакансий и в этом случае практически не меняется, поскольку искажения структуры вносит не примесный катион, а изоморфно замещенный анион большего радиуса. Несомненно, энергию структурных искажений необходимо принимать во внимание и в данном случае, ведь чем больше ионный радиус примесного атома, тем больше и энергия деформации кристаллической решетки, однако

в данном случае атом примеси не понижает энергию деформации, а увеличивает. Следовательно, предельно допустимая плотность вакансий либо остается неизменной, либо уменьшается. Таким образом, анионная примесь понижает энергию кулоновского взаимодействия вакансий и увеличивает энергию деформации. Тем не менее, корреляция плотности примесных атомов и катионных вакансий и в этом случае очевидна. Заметим, что примесные атомы, изоморфно замещающие анионы, достаточно мало изучены, поскольку исследователи пирротина значительно больше обращают внимание в своих работах на катионные примеси. Отметим их особенности: уменьшение проводимости из-за уменьшения концентрации электронов в зоне проводимости и незначительный спад предельно допустимой плотности вакансий.

На рисунке графически представлены результаты расчетов плотности примесных атомов сурьмы, золота и меди соответственно в структуре пирротина месторождения «Панимба» Енисейского кряжа.

Аналитически эти зависимости в указанных на рисунке интервалах можно представить в виде формул. Так, например, кривая 1, представляемая функцией  $\varphi_1 = -2,0027x^2 + 4,6575x - 2,7018$  (стандартное отклонение  $\delta_n = 0,0068$ ;  $R^2 = 0,0208$ ), возрастает при увеличении отношения S/Fe в образцах, а кривая 2, представляемая в виде функции  $\varphi_2 = 4,274x^2 - 9,808x + 5,641$  (стандартное отклонение  $\delta_n = 0,009$ ;  $R^2 = 0,009$ ), демонстрирует параболическую зависимость плотности ионов золота в структуре пирротина при увеличении отношения S/Fe в образцах. Кривая 3, представленная функцией  $\varphi_3 = -10,625x^2 + 24,266x - 13,839$  ( $\delta_n = 0,019$ ;  $R^2 = 0,024$ ), показывает в среднем функциональный спад плотности ионов меди при увеличении отношения S/Fe в образцах на представленном участке составов пирротин.

Анализ примесных атомов на рисунке позволяет отметить две их особенности: а) практически отсутствуют примесные атомы в структуре пирротина с соотношением S/Fe < 1,12; б) максимальное внедрение примесных атомов (в том числе золота) соответствует составу Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> (S/Fe = 1,14). По обе стороны от этого соотношения наблюдается спад суммарной плотности примесных атомов. В структуру пирротина при соотношении S/Fe > 1,17 примесные атомы не могут внедриться из-за предельно высокой энергии кулоновского взаимодействия, обусловленной максимально возможной плотностью вакантных позиций. Этим же объясняется спад суммарной плотности примесных атомов в интервале составов 1,14...1,17 — энергия кулоновского взаимодействия вакансий увеличивается при внедрении примеси в вакантную позицию. Рост суммарной плотности примесных атомов в интервале 1,12...1,14 объясняется уменьшением кулоновского взаимодействия между катионными вакансиями при внедрении примесных атомов. Если пирротин не содержит примесных атомов в структуре, то E<sub>max</sub> соответствует составу Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> и объясня-



**Рисунок.** Зависимость плотности ионов меди, сурьмы и золота (Y) от соотношения серы и железа в образцах (X). Кривая 1 – усредненные значения плотности ионов сурьмы, кривая 2 – усредненные значения плотности ионов золота, кривая 3 – усредненные значения плотности ионов меди в структуре пирротина месторождения «Панимба»

ется взаимодействием вакансий и энергией деформации кристаллической структуры катионными вакансиями. Для состава  $S/Fe=1,17$  максимальная энергия включает также энергию деформации кристаллической структуры, которая уменьшается при наличии примесных атомов.

В заключение отметим, что корреляция между плотностями примесных ионов и вакансиями находит экспериментальное подтверждение не только здесь, но и в других исследованиях [3, 4, 6], изменения же электропроводности минералов вытекают из представленной в работе модели и являются одним из предсказанных свойств нестехиометрических минералов, содержащих в структуре примесные атомы.

#### Выводы

На основе анализа электронного строения катионных вакансий в кристаллической структуре типа NiAs доказана корреляция плотности примесных атомов и катионных вакансий в структуре пирротина: возрастание плотности катионных вакансий при увеличении суммарной плотности примесных атомов. Установлены причины этой зависимости – увеличение энергии вакансионного взаимодействия в результате захвата примесными атомами электрона вакансией.

Предложено объяснение природы внедрения в структуру примесных двухвалентных атомов (кобальта, никеля и т. д.), во многом сходных по своей электронной структуре и ионным радиусам с ионами базисной кристаллической матрицы пирротина. Основной особенностью в этом случае является возрастание в образцах соотношения  $S/Fe$  при неизменной электронной проводимости.

На основе проведенных расчетов плотности примеси сурьмы в кристаллической структуре пирротина, исследованы свойства анионных примесных атомов и проанализирован механизм их изоморфного замещения двухвалентных ионов серы. Показано, что природа этого явления заключается в захвате примесным ионом электрона катионной вакансии для насыщения ковалентной связи. Основной особенностью в этом случае является небольшой спад плотности вакансий в образцах и уменьшение электронной проводимости.

Примесные атомы золота, меди и серебра проявляются в уменьшении электронной проводимости минерала и увеличении плотности катионных вакансий в его структуре.

Таким образом, в двух случаях из трех увеличение плотности примесных атомов в структуре приводит к возрастанию плотности катионных вакансий, однако в зависимости от сорта атома примеси проводимость может либо уменьшаться, либо увеличиваться. В третьем случае проводимость уменьшается при практически неизменной (или небольшом спаде) плотности вакантных позиций.

Предложены рекомендации для практической минералогии: индикатором примеси благородных металлов в структуре пирротина может служить пониженная электрическая проводимость минералов по сравнению с проводимостью пирротина такого же состава, но содержащим в структуре примесные двухвалентные ионы (например,  $Ni^{2+}$  или  $Co^{2+}$ ). Следует заметить, что золото может находиться в структуре, и не образуя ковалентную связь, однако это достаточно малая часть всех атомов золота, принципиально не влияющая на характер зависимости электропроводности минерала.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экспериментальные исследования геохимии золота с помощью метода радиоизотопных индикаторов / под ред. Ф.П. Кренделева, Н.Л. Добрецова. – Новосибирск: Наука, 1989. – 299 с.
2. Онуфриенок В.В. Магнитные свойства и кристаллическая структура сульфидов железа: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Красноярск, 1983. – 22 с.
3. Sazonov A.M., Onufrienok V.V. The role of impurity atoms in forming cation vacancies in the pyrrhotite // *Mineralogical Magazine*. – 2011. – V. 75 (3). – P. 1805–1806.
4. Onufrienok V.V., Sazonov A.M., Terehova A.V. Influence of the phase composition of pyrrhotites on gold content in rocks // *Proceedings of the X International Congress for Applied Mineralogy (ICAM)*. – Trondheim, Norway, 1–5 August 2011. – Berlin: Springer, 2012. – P. 487–495.
5. Nowok J., Virgil St.I. Fe (III) ESR-signal splitting in unoxidized and oxidized semimagnetic pyrrhotite,  $Fe_7S_8$  // *Solid State Communications*. – 1988. – V. 66. – Iss. 8. – P. 835–840
6. Онуфриенок В.В., Сазонов А.М. Особенности атомов внедрения в структуре пирротинов месторождения «Панимба» // Уникальные геологические объекты Кольского полуострова: Пирротиновое ущелье: Всеросс. научно-практ. конф. – Апатиты, 27–29 июня 2011. – Апатиты: Изд-во K&M, 2011. – С. 51–58.
7. Onufrienok V.V., Sazonov A.M. The method of calculating defect densities // *Book of Abstracts of the XX Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting*. – Baska, Croatia, 2011. – P. 60–61.
8. Онуфриенок В.В. Взаимодействие между катионными вакансиями в нестехиометрических ферримагнетиках // Актуальные проблемы электронного приборостроения АПЭП-2002: Матер. VI Междунар. конф. – Новосибирск, 23–26 сентября 2002. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – Т. 2. – С. 46–47.
9. Kuzmin E.V., Onufrienok V.V. Magnetization of nonstoichiometric compounds of pyrrhotine type with different concentrations of vacancies // *Soviet Physics. Solid State*. – 1983. – V. 25. – Iss. 8. – P. 1333–1339.
10. Ward J.C. Interaction between cation vacancies in pyrrhotite // *Solid State Communication*. – 1971. – V. 9. – P. 357–361.
11. Онуфриенок В.В. Кристаллохимические превращения в минералах, индуцируемые катионными вакансиями (на примере пирротина): Монография. – М.: Изд. дом «Экономическая газета», 2012. – 200 с.
12. Loftus-Hills G., Solomon M. Cobalt, nickel, and selenium in sulfides as indicators of ore genesis // *Mineralium Deposita* – 1967. – V. 2. – P. 228–242.
13. Hawley J.E., Nichol I. Trace elements in pyrite, pyrrhotite and chalcopyrite of different ores // *Econ. Geol.* – 1961. – V. 56. – P. 467–487.

*Поступила 20.02.2013 г.*