

На правах рукописи

Онуфриенок Виктор Васильевич

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В
НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ МИНЕРАЛАХ, ИНДУЦИРУЕМЫЕ
ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ**

Специальность 25.00.05 – Минералогия, кристаллография

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Томск 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», Красноярск.

Научный консультант: Сазонов Анатолий Максимович,
доктор геолого-минералогических наук,
профессор.

Официальные оппоненты: Петровский Виталий Александрович,
доктор геолого-минералогических наук, профессор, Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (г. Сыктывкар), главный научный сотрудник.

Коровкин Михаил Владимирович,
доктор физико-математических наук, профессор, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, профессор кафедры геологии и разведки полезных ископаемых

Шибистов Борис Всеволодович,
доктор геолого-минералогических наук, ОАО «Гравиметрическая экспедиция» (г. Красноярск), главный геолог.

Ведущая организация: Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов Российской академии наук, г. Москва.

Защита состоится «29» мая 2012 г. в 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета ДМ 212.269.03 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина 2, строение 5, 20 корпус ТПУ, ауд.504.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО НИ ТПУ (634050, г. Томск, ул. Белинского, д. 55).

Автореферат разослан _____ 2012 г.

Ученый секретарь совета

Лепокурова Олеся Евгеньевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Значение роли полезных ископаемых в наше время трудно переоценить – нехватка их стало проблемой многих, в том числе развитых стран. Очевидна актуальность изучения генезиса минералов в гидротермальных условиях, что само по себе является одной из главных задач геологии – изучение процессов формирования минералов. Минералов с идеальной кристаллической структурой в природе практически не встречается, поэтому актуальность данной тематики для геологии и практической минералогии очевидна. Особый интерес представляет тот факт, что точечные дефекты очень чувствительны к внешнему воздействию: температуре, давлению, различного рода внешним полям, в том числе и гравитационному. Поскольку сами дефекты являются следствием истории образования минералов, то, сопоставляя физические свойства с различного рода дефектами и, в свою очередь, моделируя дефекты при синтезе минералов, можно прогнозировать с определенной степени точности условия формирования парагенетических ассоциаций, содержащих тот или иной минеральный вид с дефектами кристаллической структуры. Влияние атомов внедрения и влияние вакансий на физические свойства минералов изучено недостаточно. С точки зрения зонной теории возникновение точечных дефектов в структуре приводит к возникновению примесных уровней в запрещенной зоне. При определенных условиях точечные дефекты могут влиять на уровень Ферми и на ширину запрещенной зоны. Явления различного рода искажений энергетической структуры объясняются взаимодействием между точечными дефектами. Это взаимодействие, накладываясь на межатомные взаимодействия, изменяют в итоге энергетический спектр. В свою очередь, изменяется распределение электронной плотности в кристалле, и, следовательно, изменяются и физические свойства минерала. Очевидно, что физические свойства таких минералов находятся в непосредственной зависимости от концентрации дефектов и характера их взаимодействия. Без знания особенностей кристаллического строения образца,

обладающего дальним магнитным порядком, невозможно понять природу магнитных превращений. Среди веществ, обладающих дальним магнитным порядком, широкий класс образует нестехиометрические соединения. Нестехиометрические соединения содержат, как правило, вакансии в кристаллической структуре. В зависимости от концентрации вакансии могут изменять физические и химические свойства этих соединений.

При геологоразведочных работах на золото широко используется магниторазведка, неотъемлемой составной частью которой является изучение магнитных свойств пород и руд месторождений. 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 Центральном 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.

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.

Месторождение Титимухта в Енисейском кряже расположено в пределах локального максимума в аномальном магнитном поле, контролирующего подстилающий оруденение пирротиновый объект.

На распределение вакансий, а, следовательно, и на магнитные свойства

твёрдого тела, могут влиять внешнее давление, температура и концентрация вакансий в структуре. Знание закономерностей поведения вакансий в структуре нестехиометрических соединений позволит предсказывать физические свойства новых нестехиометрических соединений. Нестехиометрические магнитные соединения обладают специфическими свойствами, которые привлекают интерес многих исследователей. Тем не менее, до настоящего времени отсутствует теория, описывающая состояние вакансий в магнитоупорядоченных кристаллах и объясняющая на этой основе их магнитные свойства и превращения. Поэтому важны тщательные экспериментальные исследования магнитных свойств нестехиометрических соединений, на основе которых можно было бы предложить теоретическую модель, описывающую состояния вакансий в твёрдых телах. Удобными модельными объектами подобных исследований являются эквиатомные халькогениды переходных металлов и, в частности, метастабильные сульфиды железа FeS_x ($1.00 < x < 1.14$), характеризующиеся широкой областью гомогенности и обладающие специфическими магнитными свойствами. Целесообразность изучения состояния вакансий в нестехиометрических соединениях следует из того факта, что изменение распределения вакансий может обуславливать в свою очередь полиморфные превращения, вызывая искажения в структуре соединений. В результате этого могут изменяться физические свойства твёрдых тел.

Структура работы. Диссертация содержит введение, пять глав, 40 рисунков, 1 таблицу, заключение и список литературы.

Цель работы. Установить влияние плотности точечных дефектов (в том числе атомов золота) на физико-химические свойства нестехиометрических ферромагнитных минералов типа пирротин. Из-за важности в геофизическом аспекте, установить влияние точечных дефектов на магнитные свойства пирротина.

Исследовать синтетический пирротин, не содержащего в структуре атомы внедрения, и, на основе сравнения свойств природных и синтетических пирротинов, установить влияние катионных вакансий на атомы внедрения различного ионного

радиуса. На примере анализа точечных дефектов в структуре пирротина месторождения Благодатное (не содержит в структуре атомы золота) и Панимба (пирротины этого месторождения содержат в кристаллической структуре атомы золота) исследовать влияние точечных дефектов на содержание золота в породе.

Основные задачи исследований:

а) на примере пирротинов в метастабильном состоянии (непосредственно после их синтеза) провести исследование особенностей изменения магнитных свойств и кристаллической структуры в зависимости от плотности катионных вакансий и температуры;

б) изучение полиморфных превращений у нестехиометрических соединений под воздействием внешнего гидростатического давления и температуры;

в) исследовать природу явления упорядочения катионных вакансий в структурах нестехиометрических соединений;

г) в рамках теории молекулярного поля предложить квантовую модель магнитных превращений у минералов, обладающих дальним магнитным порядком и содержащих точечные дефекты в кристаллической структуре;

д) сопоставить свойства, фазовый состав и кристаллическую структуру пирротинов, синтезированных лабораторными методами, не содержащих атомов внедрения в кристаллической матрице, с природными пирротинами, в структуре которых атомы внедрения являются правилом, а не исключением;

г) на основе разработанной автором методики расчета плотности точечных дефектов установить закономерности, обусловленные атомами внедрения в структуру пирротина;

д) исследовать отдельно особенности влияния на физико-химические свойства пирротина золота, как атома внедрения в структуру;

е) сопоставить исследования пирротинов из золотосодержащей породы месторождений «Панимба» и «Благодатный» Енисейского края – пирротины месторождения «Панимба» содержат золото как атомы внедрения в кристаллической структуре, а пирротины месторождения «Благодатный» атомы золота в

кристаллической структуре не имеют.

Научная новизна работы. Экспериментально установлены причины, вызывавшие магнитные превращения в минералах типа пирротин. Определен характер зависимости температуры полиморфного превращения в нестехиометрических пирротинах от давления.

Сделаны принципиальные уточнения фазовой диаграммы сульфидов, железа: показано, что гексагональные сульфиды железа следует разделять на две области - ферромагнитные образцы с упорядоченным состоянием вакансий и антиферромагнитные образцы с разупорядоченным состоянием вакансий в структуре. Уточнена фазовая диаграмма сульфидов железа; гексагональные сульфиды железа надо разделять на две области - антиферромагнитные сульфиды железа с разупорядоченным в структуре состоянием вакансий и ферромагнитные сульфиды железа с упорядоченным в структуре состоянием вакансий. Этот результат следует из того факта, что при γ - превращении структура сульфидов железа остается гексагональной, а сульфид железа Fe_7S_8 может обладать не только моноклинной структурой, но и гексагональной, оставаясь при этом ферромагнитными.

Из анализа теории молекулярного поля предложена модель многоподрешеточного ферромагнетика на основе состояния вакансий в структуре нестехиометрических соединений, качественно объясняющая специфические магнитные свойства магнитоупорядоченных нестехиометрических минералов (упорядочение вакансий при изменении их концентрации в структуре, магнитные превращения). На основе этой модели можно объяснять свойства нестехиометрических минералов и предсказывать свойства новых синтезированных соединений.

На примере пирротина определена экспериментальная зависимость намагниченности нестехиометрических минералов от концентрации вакансий в структуре (т.е. от их химического состава). Установлено, что под воздействием давления намагниченность таких минералов уменьшается.

На основе проведенных экспериментов установлены причины γ - превращения в сульфидах железа состава $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$. Определено, что давление увеличивает температуру

γ - превращения на $14 \cdot 10^{-3}$ %Па. Установлено, что уменьшение содержания серы в образцах приводит к увеличению температуры γ – превращения. Детально исследовано полиморфное превращение моноклинный - гексагональный пирротин и определена зависимость температуры этого превращения от приложенного внешнего давления. Построена фазовая диаграмма Р-Т равновесного сосуществования моноклинного и гексагонального пирротинов.

Показано, что при определенных условиях вакансии могут индуцировать инверсию спина на узле.

Предложена модель, описывающая состояние вакансий в нестехиометрических соединениях, качественно объясняющая следующие свойства минералов, содержащих точечные дефекты:

- а) упорядочение вакансий в структуре при увеличении их концентрации;
- б) уменьшение намагниченности ферромагнитных сульфидов железа при воздействии на них высокого давления;
- в) магнитные превращения в минералах, индуцированные точечными дефектами и влияние на температуру этих превращения внешнего давления и изменение концентрации дефектов в структуре;
- г) полиморфные превращения в минералах типа пирротин в результате воздействия давления и температуры, а также зависимость температуры этих превращения от внешнего давления.

Исследованы фазовые переходы, индуцированные точечными дефектами, в пирротинах в гидротермальных условиях, а именно, пирротин – гетит; пирротин – сомольнокит, пирротин - парабутлерит.

Показано, что вакансии в кристаллической структуре нестехиометрических минералов могут находиться не только в упорядоченном или разупорядоченном состоянии, образуя различные сверхструктуры стабильных и метастабильных фазовых состояний, но и занимать такие позиции, которые уже нельзя описывать при помощи сверхструктур. Это происходит в том случае, когда концентрация вакансий в отдельных микрообластях минерала значительно превосходит среднюю по образцу. В этом случае микрообласти с высокой концентрацией вакансий могут приобретать

физические свойства, отличные от свойств остальной кристаллической матрицы. В определенном смысле эти микрообласти можно рассматривать как некоторые области структурного включения в минерал другого соединения, с отличными от основного физическими свойствами. Ясно, что такого рода состояния могут быть только метастабильными. Окружающая микрообласти кристаллическая матрица временно стабилизирует данное состояние, поэтому она является необходимым условием образования такого соединения.

Предложена модель состояния вакансий в структуре нестехиометрических соединений, качественно объясняющая специфические магнитные свойства сульфидов железа. На основе этой модели можно объяснять уже известные свойства нестехиометрических ферромагнетиков и предсказывать свойства минералов и новых синтетических соединений, содержащих точечные дефекты.

Практическая ценность.

Предложенная в работе модель, описывающая состояния точечных дефектов, является полезной для описания физических свойств и кристаллографических превращений широкого класса других нестехиометрических соединений. Например, формирование пород выветривания из нестехиометрических пирротинов, а также магнитные превращения, индуцированные катионными вакансиями, включены в различные гранты НАСА (Гарвард, США). Даны рекомендации по связи между содержанием золота в породе и плотностью катионных вакансий в кристаллической структуре пирротина.

На основе полученных экспериментальных результатов уточнена фазовая диаграмма системы Fe - S и предложены фазовые соотношения метастабильных сульфидов железа в широком интервале температур и составов.

Предложен механизм формирования тонкодисперсного золота в породе и объяснены геологические особенности золоторудных пластов.

Полученные в данной работе результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов синтеза новых нестехиометрических соединений и целенаправленного изменения методики синтеза уже известных соединений для получения веществ с заданными физическими свойствами, которые

определяются концентрацией и типом распределения точечных дефектов в структуре.

Предложенная в работе интерпретация магнитных свойств нестехиометрических ферримагнетиков на основе модели молекулярного поля полезна для описания магнитных свойств широкого класса других соединений.

Обращено внимание на свойства сульфидов железа, которые зависят от условий их образования и могут быть использованы для практической геологии.

Основные положения, вынесенные на защиту:

На защиту выносятся:

1. Неотъемлемой частью формирования химического состава нестехиометрических минералов являются катионные вакансии. На примере пирротина экспериментально получены зависимости, связывающие структурные и физические характеристики с плотностью вакансий в структуре. Предложена фазовая диаграмма пирротина в метастабильном фазовом состоянии, обладающая широкими областями гомогенности составов. Спектр равновесных фазовых состояний уменьшается по мере выдержки синтетического пирротина. Установлено наличие антагонизма между некоторыми равновесными фазовыми состояниями в нестехиометрических минералах.
2. Природа магнитных превращений в нестехиометрических магнитоупорядоченных соединениях обусловлена катионными вакансиями. Упорядочение точечных дефектов в кристаллической структуре нестехиометрических соединений при изменении температуры и концентрации катионных вакансий, объясняется квантовой моделью упорядочения.
3. При формировании нестехиометрических минералов в кристаллической структуре соединений образуются нанообласти с высокой концентрацией катионных вакансий, обладающих уникальными физическими свойствами. В рамках модели молекулярного поля предложен расчет спонтанной намагниченности при различных температурах четырехподрешеточного ферримагнетика, на основе которой дано объяснение магнитных свойств нестехиометрических магнитоупорядоченных минералов типа пирротин.

4. Установлены неизвестные ранее особенности образование гидрооксидов железа из нестехиометрических сульфидов железа типа пирротин, индуцированное точечными дефектами. На примере кристаллохимического превращения пирротин – сомольнокит доказано, что рудогенные элементы на определенном этапе развития системы «вода – порода» способны формировать вторичные минералы даже из атмосферной воды. На основе указанного превращения Предложена квантовая модель формирования минералов из метастабильных пирротинов.
5. Предложен метод расчета плотности дефектов в кристаллических структурах типа NiAs. Обоснованы закономерности взаимосвязи плотности катионных вакансий и атомов внедрения в структуре нестехиометрических минералов. Разработаны рекомендации по использованию в геологической практике зависимости между содержанием золота в породе и плотностью катионных вакансий в кристаллической структуре пирротина. Рассмотрен один из вероятных механизмов формирования тонкодисперсного золота в породе при фазовых изменениях золотосодержащего пирротина.

Личный вклад автора в работы, выполненные в соавторстве, состоял в формировании направлений исследований, активном участии во всех этапах исследования от постановки задач, их экспериментального решения до обсуждения экспериментальных данных и разработки теоретических моделей.

Достоверность результатов. Достоверность основных научных положений и выводов обосновывается тем, что измерения физических величин проводились на аттестованных приборах, в синхронном режиме и на идентичных образцах. Экспериментальные данные получены с помощью общепринятых рентгеноструктурных методов исследования и методик анализа фазового состава минералов, разработанных в Сибирском Федеральном университете в лаборатории рентгенофазового анализа (РФА). Выдвинутые в работе научные положения базируются на анализе большого количества воспроизводимых экспериментальных результатов, полученных с использованием современных приборов и взаимодополняющих методов исследования. Результаты физически обоснованы, имеют устойчивую повторяемость, соответствуют литературным данным,

модельным экспериментам и расчетам и не противоречат фундаментальным положениям физики минералов, физики твердого тела и физики магнитных явлений.

Апробация работы. Основные результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 41 научной работе, из них: 28 статей – в российских и зарубежных ведущих рецензируемых периодических изданиях, 12 статьи в сборниках докладов на конференциях, опубликована одна монография. Всего 83 научных публикации.

Основные результаты работы в период выполнения докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и симпозиумах: the 5th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, 2011, Singapore; 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM), Trondheim, Norway, -2011; the twentieth Croatian-Slovenian crystallographic meeting, Baška, Croatia, 2011; XVII International conference on Crystal Chemistry, X-ray diffraction and Spectroscopic studies of mineral, St. Petersburg, Russia, 2011; 21st V.M. Goldschmidt Conference, Prague, 2011; Всероссийская научно-практическая конференция «Уникальные геологические объекты Кольского полуострова: Пирротиновое ущелье». Апатиты. Россия, – 2011; 20th V.M. Goldschmidt Conference, Tennessee, USA, 2010; 19th V.M. Goldschmidt Conference, Davos, Switzerland, 2009; 20th General Meeting of the International Mineralogical Association, Budapest, Hungary, 2010; European Geosciences Union (EGU), Vienna, Austria, 2010; XI Съезд РМО «Современная минералогия: от теории к практике» и Федоровская сессия, С - Пб., Russia, 2010; the 10th Conference of the Asian Crystallographic Association, Busan, Korea, 2010; Всероссийская (с международным участием) научная конференция "Золото Кольского полуострова и сопредельных регионов", Апатиты, 2010; the 16th International Conference on Crystal Growth (ICCG-16) & The 14th International Conference on Vapor Growth and Epitaxy (ICVGE-14), Beijing, China, 2010; International conference «CMLM2009», Zvenigorod, Russia, 2009; 18th V.M. Goldschmidt Conference, Canada, 2008, Surface and Interface Processes at the Molecular Level, II Ciocco Conference Centre, Barga, Italy, 2008; Shaping the Future Deep-Sea Minerals and Mining, Aachen – Germany, 2008, 17th V.M. Goldschmidt Conference, Cologne, Germany, 2007; Материалы 4 –й Международной научно-технической конф., Красноярск, 2006; Материалы 5 Международной научно -

технической конференции, СФУ, Красноярск, 2007; Международной научно-практической конференции, Красноярск, 2006., The materials of the second International scientific and practical conference, Prague, 2005, Всероссийской научно - техн. конф. с международным участием, ФИГУПС, Красноярск, 2005; VI международной конференции АПЭП, НГТУ, Новосибирск, 2002; 4th IAGA Scientific Assembly. Edinburgh - England, 1981; Всесоюзной конференции по физике магнитных явлений в Харькове, 1979; У1 Всесоюзном совещании по исследованиям физических свойств горных пород при высоких Р и Т (Ташкент, 1981); II Всес. съезд “Постоянное геом. поле, магнетизм горных пород и палеомагнетизм”, Тбилиси, 1981; IV Всес. съезд по геомагнетизму, Владимир – Суздаль, 1991.

В первой главе представленной работы рассматриваются энергетические состояния катионных вакансий в структуре нестехиометрических минералах типа пирротин и на основе этой модели объясняются некоторые физико-химические явления, ранее не вполне понятные.

Рассмотрено также влияние дефектов на магнитные свойства на примере нестехиометрического халькогенида – пирротина (магнитный колчедан). Магнитные свойства пирротинов имеют сложную зависимость от температуры и содержания серы. Так, например, при нагревании пирротина определенного состава при температуре $\sim 250^{\circ}\text{C}$ обнаруживается аномальная зависимость намагниченности насыщения от температуры (γ -превращение). На природных и искусственных пирротинах после нагрева образцов до 350°C наблюдается температурный магнитный гистерезис, который проявляется в виде изменения намагниченности образцов после термообработки. В литературе также указывается на несовпадение температур Кюри пирротина в процессе цикла нагрев - охлаждение.

На рис.1 представлены наиболее характерные физические свойства пирротина различного состава.

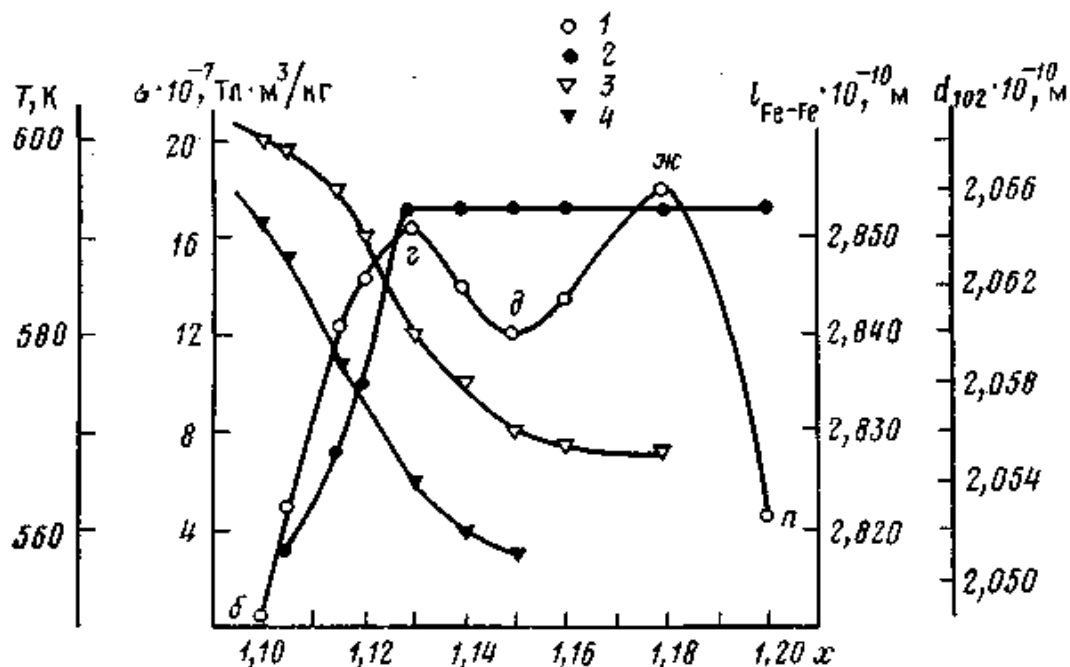


Рис.1. Зависимости удельной магнитной индукции σ (1), температуры Кюри (2), межатомного расстояния Fe — Fe (3) и межплоскостного расстояния d_{102} (4) от содержания серы в системе Fe-S(x).

Для экспериментальных исследований были получены образцы, обладающие всеми описанными выше свойствами. Методика эксперимента и выбор образцов для исследований изложены в начале первой главы.

Образцы получены сухим способом в результате спекания серы и железа в вакууме ($\sim 10^{-2}$ Па) при 1000°C . Магнитные измерения проводились в магнитном поле напряженностью 1 кЭ.

Причины, вызывающие аномальные терромагнитные свойства пирротинов, нельзя объяснить без анализа энергетических состояний катионных вакансий.

На основе метода вторичного квантования предлагается модель энергетического спектра неравновесных состояний катионных вакансий.

В общем случае гамильтониан состояния вакансий в нестехиометрических соединениях типа пирротин можно представить:

$$H = \sum_f \varepsilon_f a_f^+ a_f + \sum_{f,m} B_{fm} a_f^+ a_f + \sum_{fm} V_{fm} n_f n_m + \sum_f (\varphi a_f^+ + \varphi^* a_f)$$

где a_f^+ (a_f) - оператор рождения (уничтожения) вакансии в f -ом узле кристаллической решетки, $n_f = a_f^+ a_f$ - оператор числа вакансий в f -ом узле,

V_{fm} , - интеграл переноса вакансий между узлами f и m , V_{fm} - потенциал взаимодействия вакансий, расположенных в узлах f и m , ϕ - амплитуда вероятности образования в кристаллической структуре катионной вакансии.

Отметим, что, ε_f - собственные значения оператора потенциальной энергии вакансий, численно равные энергии, необходимой для уничтожения различного рода взаимодействий в f узле кристаллической структуры. Плотность вакансий - аналог главного квантового числа в атомной физике. Она определяет основной энергетический уровень кристалла. Следовательно, в значение полной энергии минерала в данном представлении основной вклад вносит концентрацией (плотностью) катионных вакансий. Эта энергия в общем случае представляется в виде суперпозиции различных видов энергий, из которых наибольший интерес представляет энергия магнитного взаимодействия, на которую в диссертации обращено особое внимание.

Физический смысл первой суммы в гамильтониане можно рассмотреть более детально, выделив магнитное взаимодействия в минерале.

Гамильтониан магнитного взаимодействия для стехиометрического соединения можно записать:

$$H = - \sum_{jm} I_{fm} S_f S_m$$

Если в кристаллической структуре имеются вакансии магнитных катионов, то гамильтониан магнитного взаимодействия примет следующий вид:

$$H = - \sum_{jm} I_{fm} p_f S_f p_m S_m$$

$p_f = 1$, если нет вакансии в узле f , $p_f = 0$, если есть вакансия в узле f , I_{fm} - интеграл обменного взаимодействия, S_f - оператор спина в f -ом узле кристаллической решетки.

Из представленных выше формул следует, что при изменении плотности вакансий изменяется его магнитная энергия, а, следовательно, и полная энергия. Если в кристалле нет вакансий, то энергия магнитного взаимодействия некоторого иона железа, расположенного в узле f , будет равна: $\varepsilon_f^0 = S_f^x \sum_{jm} I_{fm} S_m^x$

Если в этом узле f образовалась вакансия, то энергия магнитного (и полного) взаимодействия изменится на величину $\Delta\varepsilon_f^0 = S_f^x \sum_{jm} I_{fm} S_m^x = \varepsilon_f$

На основе анализа даже только первого члена предложенного

гамильтониана уже можно объяснять целый ряд магнитных превращений в кристаллах. Действительно, магнитные свойства минералов находятся в непосредственной зависимости от направления спинов на узлах магнитных подрешеток. Направление спина зависит от величины локального магнитного поля. Наличие в кристаллической структуре точечных дефектов может существенно влиять на величину локального магнитного поля, а значит и на направление спина. Поскольку возможно со временем самопроизвольное перераспределение точечных дефектов, следовательно, возможно и изменение магнитных свойств со временем без дополнительного внешнего воздействия.

Направление спина однозначно связано со знаком локального поля. В рамках рассматриваемой модели (пирротин) имеется конечное число типов локальных полей, характеризующихся различным типом распределения вакансий вокруг данного узла f . Если выбранный узел f окружен вакансиями, то спин в этом случае будет находиться в «парамагнитном» состоянии.

Вторая сумма в гамильтониане описывает процессы перемещения вакансий в структуре. Важно отметить, что учет перемещения вакансий в структуре приводит к расщеплению первоначальных уровней энергии ε_f в некоторую энергетическую зону, а также возникновению примесных уровней у дна этой зоны. Таким образом, первая глава описывает процессы, обусловленные именно вторым членом гамильтониана.

Вакансии распределяются по разрешенным энергетическим уровням в пределах зоны, однако вакансии, индуцирующие переворот спина, оказываются ниже дна энергетической зоны, т.е. располагаются на примесном уровне вблизи дна зоны, образуя пару «катион-вакансия». Действительно, катион, после инверсии спина, переходит (рис. 2) на энергетический уровень с меньшей энергией, поскольку ориентация спина, после инверсии, совпадает с осью квантования (рис. 2). Обратный переход катиона с данной позиции должен сопровождаться поглощением энергии, поэтому вакансия и катион стабилизируются в этом состоянии, образуя пару "катион - вакансия". Это состояние энергетически более выгодное, чем состояние вакансии вблизи

катиона с не инвертируемым спином. Таким образом, инверсия спина катиона, расположенного на узле вблизи вакансии во второй координационной сфере, переводит вакансию на примесный уровень с образованием относительно стабильной пары «вакансия- катион».

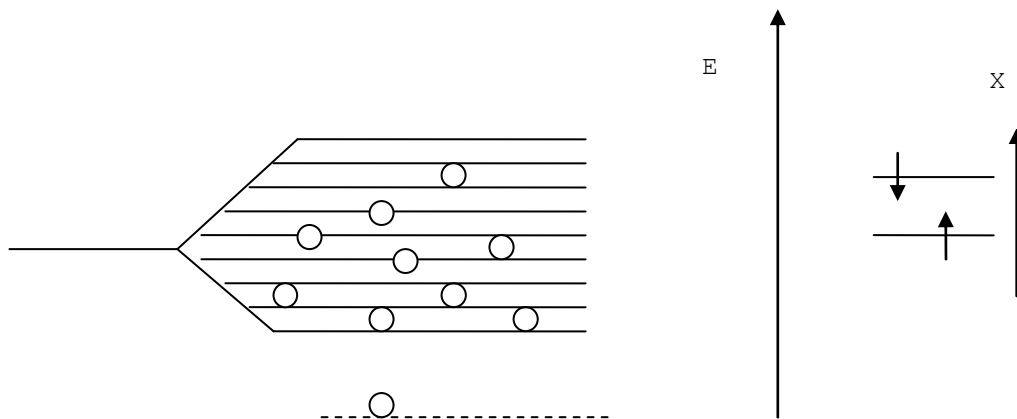


Рис. 2. Энергетическая структура катионных вакансий (слева от оси энергии E) и катиона (справа от оси энергии E) в процессе спиновой инверсии.

Необходимо отметить, что если катионные вакансии находятся в кристаллической структуре в равновесном состоянии, то переход их в неравновесные позиции маловероятен, и, как результат этого, диффузионные процессы перестают играть какую-то существенную роль. Теоретически это означает, что в гамильтониане для стабильного фазового состояния кристалла, второй член достаточно мал по сравнению с суммой ряда, поэтому им можно пренебречь. Следствием этого является то, что энергетические уровни катионных вакансий не расщепляются в зону, и, значит, не реализуются необходимые условия для инверсии спина. Таким образом, в кристаллических структурах, находящихся в стабильном фазовом состоянии, процесс инверсии спина маловероятен. Следовательно, образование пары "катион – вакансия" реализуется преимущественно в метастабильных структурах, в которых катионные вакансии находятся в неравновесном состоянии.

Третья сумма отвечает за взаимодействия вакансий. Действительно, кристаллическая структура любого нестехиометрического соединения устойчива до определенного числа вакансий в единичном объеме.

Обозначим N_0 - предельное число вакансий в некотором объеме V_0 кристалла. При $N_1 > N_0$ этот кристалл перестраивается в новую структуру, т.е. происходит разовый переход. Естественно предположить, что в кристаллической структуре не может произойти локальный фазовый переход, если выбранный объем V_0 достаточно мал (например, если выбрали одну элементарную ячейку). Отсюда следует, что энергия перехода некоторого объема V_0 в новую структуру должна превосходить энергию выталкивания лишней вакансии, если в соседнем объеме V_1 число вакансий меньше критического. Таким образом, если в результате флуктуации в соседнем объеме V_1 вещества $N < N_0$, а в данном объеме $N > N_0$, то вакансии диффундируют в соседний объем V_1 . Факт, что вакансии "чувствуют" наличие других вакансий в элементарном объеме, позволяет ввести взаимодействие между вакансиями, смоделировав определенным образом потенциал этого взаимодействия. В третьей главе диссертации показано, что взаимодействие вакансий также может расщепить энергетический уровень в зону, однако второму и третьему члену гамильтониана отвечают разный набор собственных значений энергий. Соответственно, явления, обусловленные расщеплением этих энергетических уровней, будут различны. Дальнедействующее и осциллирующее взаимодействие катионных вакансий приводит к тому, что узлы кристаллической решетки для вакансий становятся энергетически не эквивалентными. В результате, как показано в третьей главе диссертации, возможны эффекты упорядочения вакансий. Практически большинство предложенных положений применимо не только к катионным вакансиям, но и к точечным дефектам другой природы (например, атомам включения).

Четвертая сумма в гамильтониане описывает процессы образования (уничтожений) вакансий, обусловленных различными причинами. Например, плотность катионных вакансий зависит, как показано в пятой главе, от плотности атомов включения или, как рассмотрено в четвертой главе, от процессов захвата катионными вакансиями гидроксильной группы. Связанная вода в кристаллической структуре обуславливает формирование минералов,

отличных по кристаллическому строению от исходных.

В первой главе дается также описание приборов, методики эксперимента а также выбор образцов для исследований.

Метастабильные пирротины с неравновесным состоянием катионных вакансий в структуре синтезировались методом сухого синтеза в кварцевых ампулах в вакууме (~ 1 Па) при температурах от 850 К до 1270 К. Получены образцы с различным отношением серы к железу S/Fe. Синтез проводили в течение 20 ч с последующим различным режимом охлаждения образцов. Часть образцов серии А закалялась от температуры синтеза в жидком азоте, а другая часть медленно охлаждалась со скоростью $1^\circ/\text{мин.}$ до температуры 20°C . После синтеза образцы прокаливались при различных температурах

Исследованы природные пирротины из руд участка Михайловский месторождения "Панимба" в Енисейском кряже (Красноярский край) и пирротины месторождения "Благодатное", расположенного в Северо-Енисейском рудном районе, в 25 км. от месторождения Олимпиада.

Химический состав изучаемых пирротинов определялся рентгеноспектральным методом (XRS) на установке «Camebax-Micro» в лаборатории микронзондового анализа СО РАН. Кристаллическая структура и фазовый состав образцов контролировались методами РФА на дифрактометре XRD-7000S фирмы Shimadzu с использованием излучения $\text{Cu}(K_\alpha)$.

Во второй главе описываются влияние катионных вакансий на обменные процессы. По существу – это анализ первого члена гамильтониана. Рассмотрено несколько примеров кристаллохимических превращений, обусловленных именно влиянием на обменные процессы плотности катионных вакансий. К ним относятся:

- а) возникновение в пирротине фазы, обладающей высокотемпературным магнитным упорядочением. Температура Неля этой фазы равна $\sim 580^\circ\text{C}$,
 - б) зависимость температуры Кюри от плотности катионных вакансий,
 - г) аномальный рост намагниченности вблизи температуры Кюри ($\sim 300^\circ\text{C}$).
- Пирротин обладают кристаллическим строением типа NiAs, в котором часть

катионных позиций вакантна. Анализ спектров ЯГР пирротина состава Fe_7S_8 позволяет заключить, что катионные вакансии упорядочены в четных базисных плоскостях. Катионы в такой структуре имеют соответственно 0, 2 и 4 вакансии во второй координационной сфере. Такие позиции соответствуют локальным магнитным полям 305, 275 и 225 кЭ на ядрах.

Обработка спектра антиферромагнитного пирротина заставляет предположить в этом спектре наличие дополнительных секстетов. Удовлетворительной оказалась аппроксимация спектра пятью секстетами с величинами полей: 310, 280, 260 и 247 кЭ. Катионы в такой структуре имеют соответственно 0, 1, 2 и 3 вакансии во второй координационной сфере.

Анализ спектров ЯГР заставляет внести коррективы в модель двухподрешеточного ферримагнетика, каковым является пирротин. Действительно, катионы в кристаллической структуре находятся в четырех различных позициях с разными значениями напряженности магнитного поля, а, следовательно, и с различным значением обменного взаимодействия. Таким образом, необходимо в данном случае расчет модели для четырехподрешеточного ферримагнетика.

Для анализа поведения намагниченности рассмотрим отдельно обменное взаимодействие между катионами в нестехиометрическом ферримагнетике. В данном случае необходимо учитывать два фактора: в какой плоскости находится атом и вторую координационную сферу кристаллической структуры данного атома. Следовательно, надо рассмотреть, по крайней мере, четыре типа обменного взаимодействия.

Обозначим через f, g, k, l узлы первой, второй, третьей и четвертой подрешетки; величины, относящиеся к первой, второй, третьей и четвертой подрешеткам, - 1, 2, 3 и 4; N_i, S_i, μ_i - число атомов в подрешетке, величину спина и магнитный момент атома сорта i .

В общем случае

$N_1 \neq N_2 \neq N_3 \neq N_4, \quad S_1 \neq S_2 \neq S_3 \neq S_4, \quad \mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3 \neq \mu_4, \quad \text{т. е.}$
магнитные моменты подрешеток различны.

Запишем гамильтониан системы в виде

$$\begin{aligned}\tilde{H} = & -\mu_1 \sum (H, S_f) - \mu_2 \sum (H, S_g) - \mu_3 \sum (H, S_k) - \\ & -\mu_4 \sum (H, S_l) - \frac{1}{2} \sum I(f_1 - f_2)(S_{f_1}, S_{f_2}) - \frac{1}{2} \sum I(g_1 - g_2)(S_{g_1}, S_{g_2}) - \\ & - \frac{1}{2} \sum I(k_1 - k_2)(S_{k_1}, S_{k_2}) - \frac{1}{2} \sum I(l_1 - l_2)(S_{l_1}, S_{l_2}) - \\ & - \sum I(f - g)(S_f, S_g) - \sum I(k - l)(S_k, S_l) - \sum I(g - k)(S_g, S_k) - \\ & - \sum I(f - k)(S_f, S_k) - \sum I(f - l)(S_f, S_l) - \sum I(g - l)(S_g, S_l).\end{aligned}$$

где S_f , S_g , S_k , S_l - спиновые операторы атомов первой, второй, третьей, четвертой подрешеток.

Принимая во внимание условие минимума свободной энергии и применяя представления Гольдштейна – Примакова - Изюмова спиновых операторов через операторы вторичного квантования, получим систему уравнений

$$\left. \begin{aligned}\alpha_1 &= \mu_1 H + J_{11} S_1 \sigma_1 + |J_{12}| S_2 \sigma_2 + |J_{13}| S_3 \sigma_3 + |J_{14}| S_4 \sigma_4 \\ \alpha_2 &= \mu_2 H + J_{22} S_2 \sigma_2 + |J_{12}| S_1 \sigma_1 + |J_{23}| S_3 \sigma_3 + |J_{24}| S_4 \sigma_4 \\ \alpha_3 &= \mu_3 H + J_{33} S_3 \sigma_3 + |J_{32}| S_2 \sigma_2 + |J_{13}| S_1 \sigma_1 + |J_{34}| S_4 \sigma_4 \\ \alpha_4 &= \mu_4 H + J_{44} S_4 \sigma_4 + |J_{42}| S_2 \sigma_2 + |J_{43}| S_3 \sigma_3 + |J_{14}| S_1 \sigma_1\end{aligned}\right\}$$

Система уравнений – это и есть искомые уравнения молекулярного поля для четырехподрешеточного изотропного ферримагнетика:

$$\sigma_i = 1 - S_i^{-1} B_{Si} \left(\frac{\alpha_i}{Q} \right)$$

Результирующая намагниченность:

$$M^z = M_1^z + M_2^z + M_3^z + M_4^z, \quad M_i = N_i S_i \mu_i \sigma_i$$

σ_i - относительная намагниченность на один узел в подрешетке i ($i = 1, \dots, 4$).

Для объяснения кривой относительной намагниченности $J/J_0(T)$ 4^x - подрешеточного ферримагнетика напомним, что результирующий магнитный момент всех подрешеток $\sum M_i$ отличен от нуля только в том случае, если число вакансий на подрешетках различно. В противном случае образец

является антиферромагнетиком и суммарный магнитный момент его равен нулю. Для определенности будем считать, что плотность вакансий в четных базисных плоскостях больше. Разработана авторская программа расчета намагниченности каждой из подрешеток для 4^x - подрешеточного ферримагнетика, каковыми могут быть нестехиометрические минералы типа пирротина.

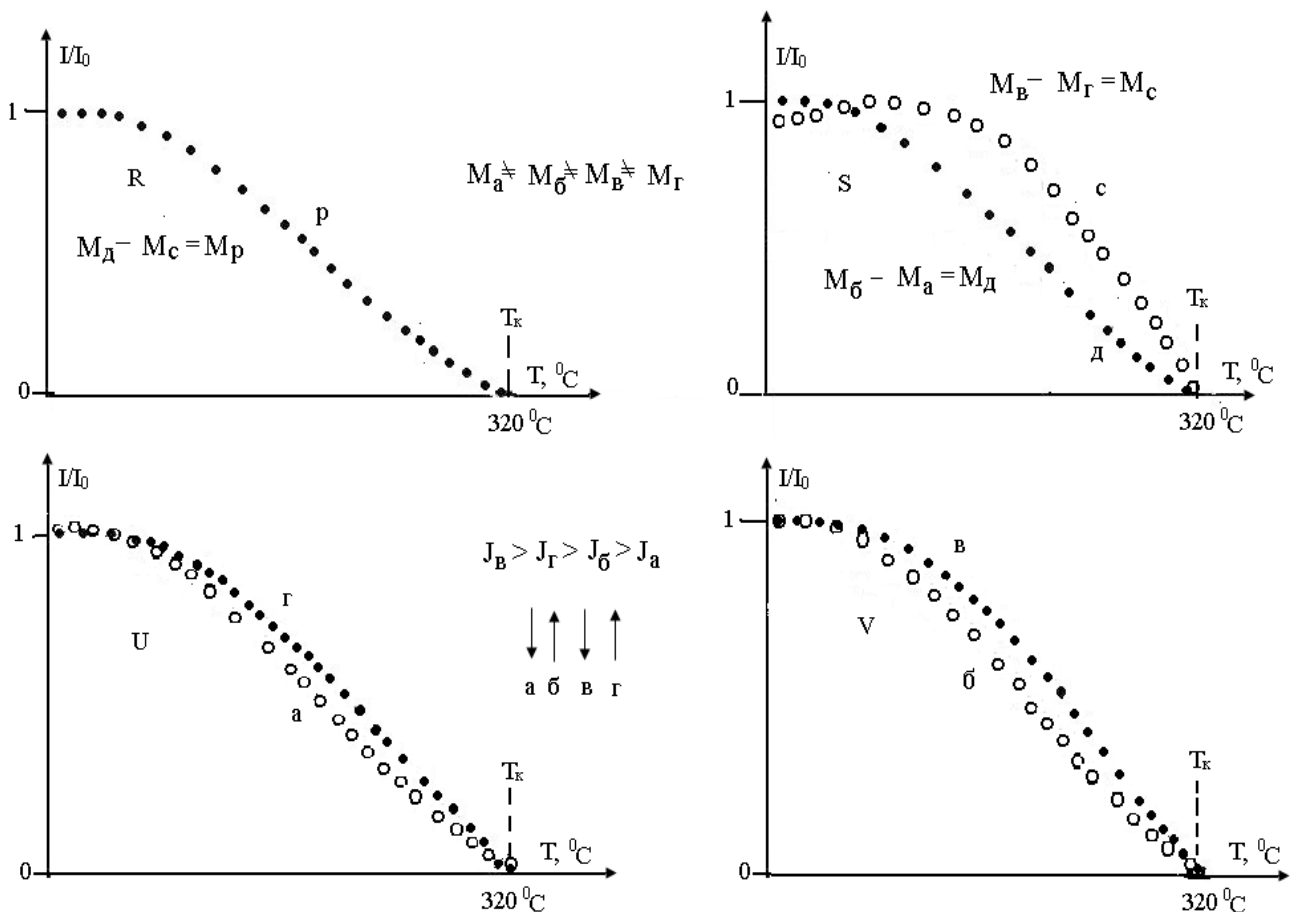


Рис.3. Зависимость относительной намагниченности I/I_0 каждой из четырех подрешеток – в, б (V) и а, г (U), также результирующие магнитные моменты двух подрешеток (S) и суммарный магнитный момент ферримагнетика.-(R).

Пример расчета намагниченности для 4^x - подрешеточного ферримагнетика на основе полученных уравнений представлен на рис.3, на котором показано поведение намагниченности при изменении температуры отдельно для каждой из четырех подрешеток (рис. 3 V и U), а также результирующая намагниченность ферримагнетика (рис. 3 R). Поскольку

между базисными плоскостями реализуется антиферромагнитное спиновое упорядочение, то на рис.3 S отдельно показаны кривые намагниченности для двух пар соседних базисных плоскостей, но с различным обменным взаимодействием внутри каждой плоскости. Результирующая намагниченность двух подрешеток с большими (кривая *c*) и с меньшими (кривая *d*) интегралами обменного взаимодействия показана на рис. 3 S.

Результирующая намагниченность четырехподрешеточного ферримагнетика представлена кривой *p* – рис. 3 R. Между подрешетками *a*, *b*, *v*, *z* реализуется антиферромагнитное спиновое упорядочение. На данном рисунке обозначены интегралы обменных взаимодействий - J_a , J_b , J_v , J_z в подрешетках *a*, *b*, *v*, *z* соответственно; M_a , M_b , M_v , M_z – магнитные моменты этих подрешеток в каждой из которых реализуется ферромагнитное спиновое упорядочение.

В третьей главе анализируются процессы взаимодействия катионных вакансий. Эти процессы описываются третьим членом гамильтониана.

Доказано, например, что именно эти взаимодействия ответственны за упорядочения вакансий в кристаллической структуре нестехиометрических минералов. В работе представлена экспериментально полученная зависимость I/I_0 для сульфидов железа с различной концентрацией вакансий в структуре. Эта кривая может описываться с хорошей точностью аналитической формулой

$$I/I_0 = \frac{n_\alpha - n_\beta}{n_\alpha + n_\beta} = \sqrt{\frac{58,2}{(10.13)^2} + \frac{26.566}{n \cdot (10.13)^2} - \frac{3.7}{(n \cdot 10.13)^2}}$$

Отметим, что гамильтониан, при выводе представленной зависимости применялся в упрощенном виде, т.е. учитывались только два первых члена:

$$H = \sum_p \varepsilon_p a_p^+ a_p + \sum_{p,q} V_{pq} \hat{n}_p \hat{n}_q$$

где, как уже отмечалось, первая сумма описывает независимые вакансии, вторая – их взаимодействие. Учитывая перестановочные соотношения операторов Паули, после применения спектральной теоремы, получили выражение для среднего значения оператора числа частиц:

$$\langle a_p^+ a_p \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f_B(E) \text{Im} \langle a_p | a_g^+ \rangle_{\mathbb{B}+i0} dE = f_B \left(\varepsilon_p + \sum_q V_{pq} \langle n_q \rangle \right),$$

где f_B - функция Бозе-Эйнштейна.

Заметим, что оператор числа вакансий на узле решетки может иметь собственные значения, равные либо нулю, либо единице, что соответствует статистике Ферми - Дирака. Распределение вакансий по разным узлам может быть любым, так что статистика вакансий должна быть паулиевской. На основе предложенной модели получены возможные типы кривых относительной намагниченности I/I_0 образцов (рис. 4) при изменении плотности вакансий в структуре. Предполагается, что плотность вакансий у образцов в исходном состоянии на подрешетках одинакова (рис.4б) или больше в базисных плоскостях α (рис.4а) или β (рис. 4в). Отметим, что упорядочиваются вакансии в четных базисных плоскостях.

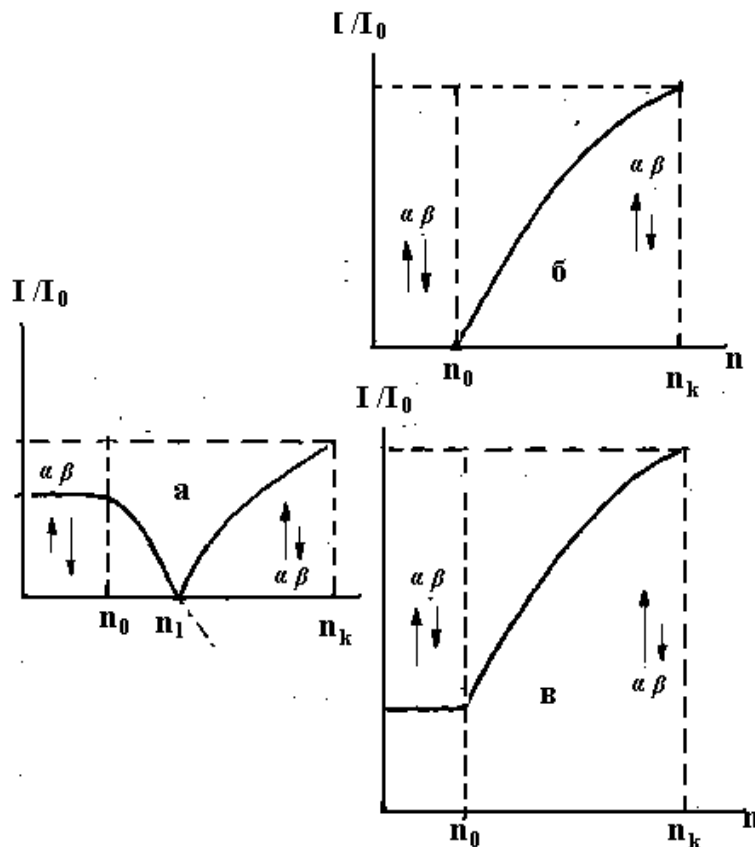


Рис. 4. Возможные типы кривых, описывающих поведение относительной намагниченности I/I_0 ферромагнитных образцов при изменении плотности вакансий в структуре.

В результате экспериментальных исследований фазовых соотношений сульфидов железа композиционного ряда $\text{FeS—Fe}_7\text{S}_8$ в координатах X—T (состав—температура) предложена фазовая диаграмма (рис. 5), которая имеет ряд особенностей. Отметим эти отличия от известных ранее диаграмм:

1. Зависимость превращения пирротин (β_6)—пирротин плюс пирит ($\beta_6+\gamma$) от

химического состава. Как показано на фазовой диаграмме, кривая не является изотермой, как считалось ранее. Действительно, в противном случае у образцов, обладающих фазой β_6 при температуре 290 °С 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 °С у соединений Fe_7S_8 .

2. Разделение ферромагнитных 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).
3. При температурах 1000° С в интервале 48-47 ат. % Fe реализуется не гомогенный твердый раствор $\text{Fe-S-V}_{\text{Fe}}$ (V_{Fe} — вакансии 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 $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ — Fe_7S_8 . Однако не все эти соединения стабильны, и со временем реализуются, как считают некоторые исследователи, только пирротины составов $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$, $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$, Fe_9S_{10} , Fe_7S_8 . Эти соединения обладают структурой с определенной симметрией расположения катионных вакансий. Следовательно, предлагаемая диаграмма является диаграммой метастабильных состояний. Структурные фазовые переходы типа «порядок-порядок» возможны в результате изменения типа распределения катионных вакансий на подрешетках

в структуре нестехиометрических соединений. Это может реализоваться при воздействии внешних факторов (P-T). Рассмотрим это на примере кристаллографического превращения моноклинный – гексагональный пирротин.

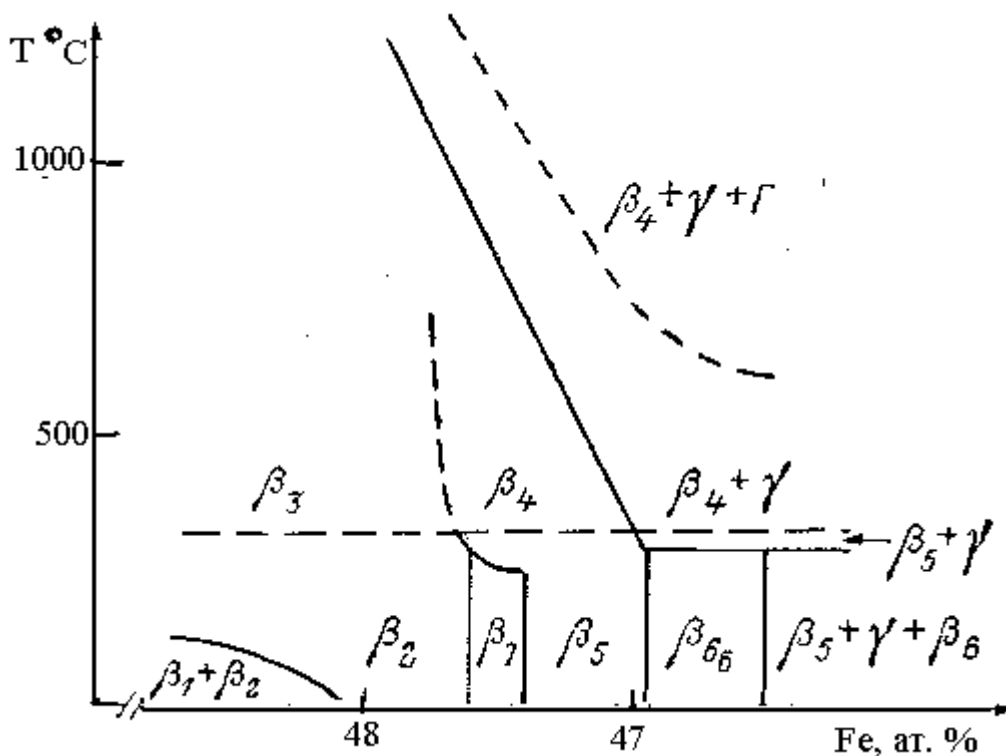


Рис. 5. Диаграмма фазовых соотношений сульфидов железа в метастабильном состоянии. (Γ — газообразная сера).

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;

β_3 -высокотемпературная парамагнитная фаза антиферромагнитных фаз β_1 и β_2 ;

β_4 - высокотемпературная парамагнитная фаза ферромагнитных фаз β_5 и β_6

На экспериментально полученной фазовой диаграмме (рис.6) P-T равновесного существования моноклинного - и гексагонального пирротинов состава $\text{FeS}_{1,14}$ (Fe_7S_8) видно, что при увеличении давления температура полиморфного превращения МП - ГП уменьшается. При температуре 20°C превращение МП - ГП происходит при давлении $8,5 \cdot 10^8$ Па.

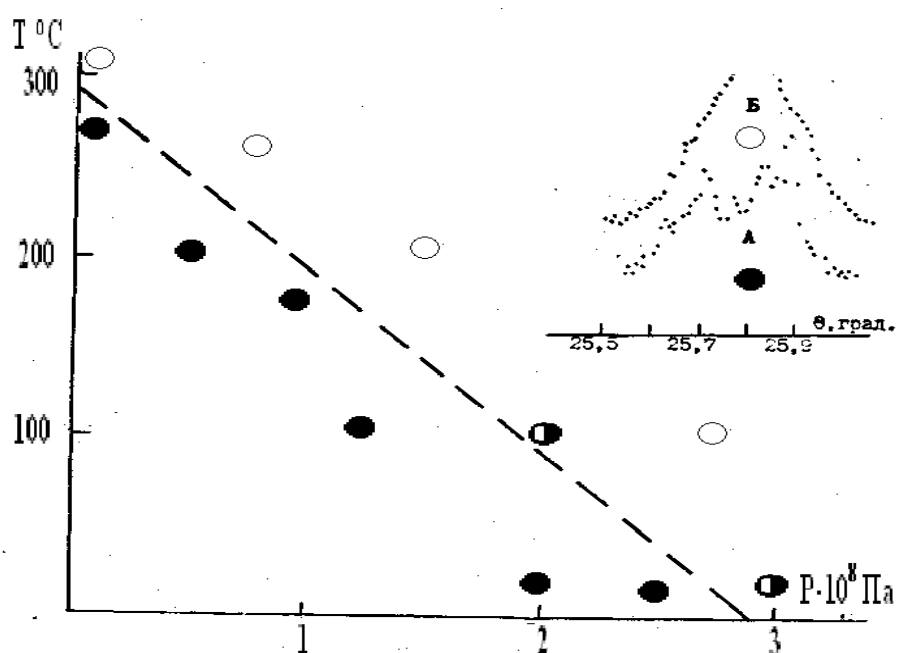


Рис. 6. Диаграмма P-T состояний пирротина с моноклинной (А) и с гексагональной (Б) ячейкой.

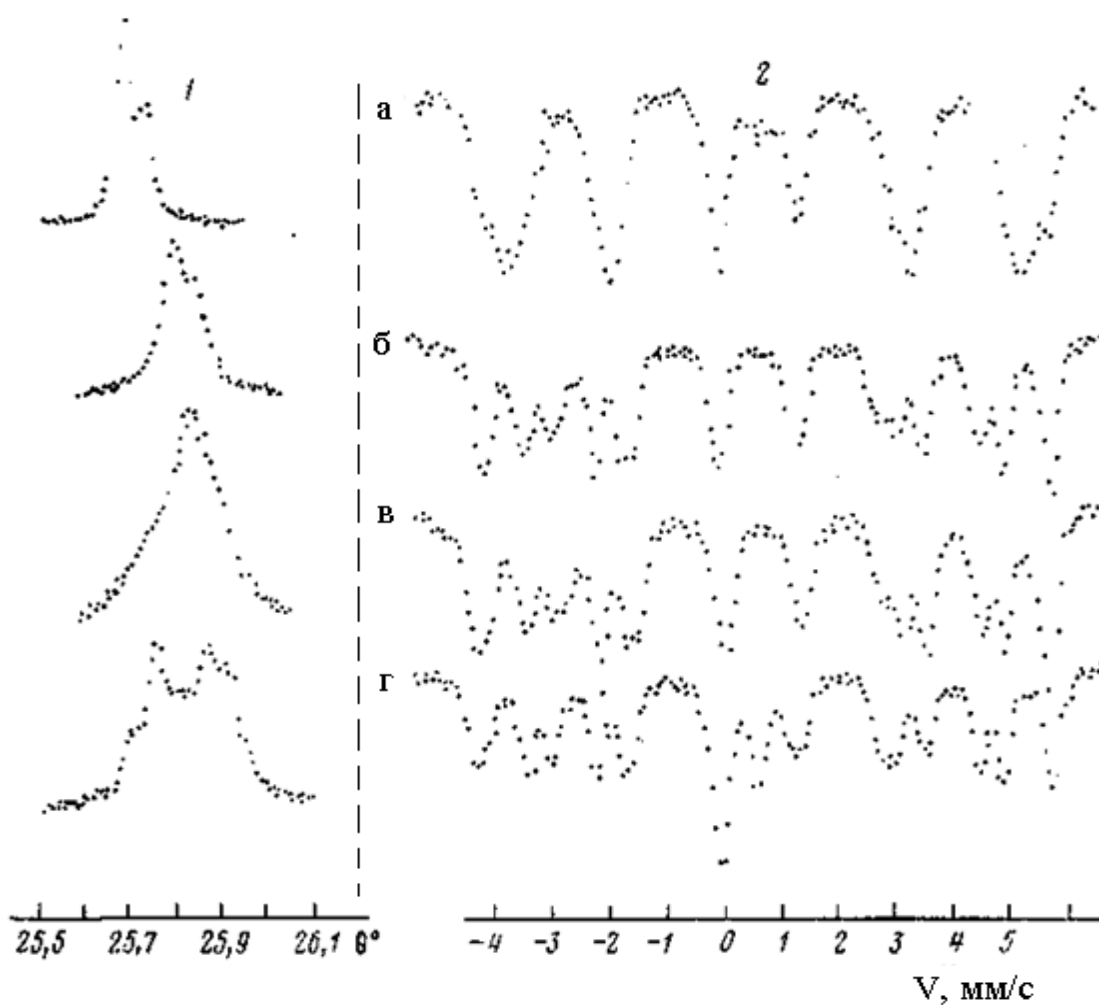


Рис. 7. Дифрактограммы рефлекса (102) (1) и спектры ЯГР (2) пирротинов различного состава.

Переход гексагонального пирротина в моноклинную структуру можно наблюдать и при изменении соотношения серы и железа в образцах. На рис. 7 представлены спектры ЯГР и профили характерного рентгеновского рефлекса (102) пирротина при этом превращении.

Авторские исследования этих же синтетических пирротинов, но выдержанных в лабораторных условиях в течение 29 лет позволили получить интересные результаты, которые скорее можно уже отнести к деталям фазовой диаграммы пирротинов в стабильном фазовом состоянии. Характерной особенностью в данном случае является появление на фазовой диаграмме минералов (например - сомольнокит), в структуру которых входит связанная вода. Более подробно система «вода-порода» анализируется в четвертой главе диссертации, обратим внимание только на стабильные фазовые состояния сульфидов железа на представленной диаграмме. В результате рентгеновских исследований структуры и фазового состава, как исходных образцов, так и выдержанных в течение 29 лет, установлены стабильные фазовые составы пирротинов. Никаких примесей в структуре этих пирротинов не было и не могло быть. Интересно, что за прошедший интервал времени чистое железо не подверглось окислению. Этот факт у скептиков вызывает изумление, но против экспериментальных результатов возражать трудно. В рентгенограммах, где оставалось непрореагировавшее чистое железо, ни магнетита, ни других окислов железа обнаружено не было. Отметим, что пирротины, непосредственно после синтеза, образовывали гомогенный ряд практически вдоль всего композиционного ряда $\text{FeS} - \text{Fe}_7\text{S}_8$. Содержание троилита FeS и гетита $\text{FeO}(\text{OH})$ уменьшается с увеличением содержания серы в образцах, а содержание пирита практически линейно при этом возрастает. При $\text{S/Fe}=1$ содержание троилита достигает 97,4%, т.е. такие образцы можно до определенной степени считать гомогенными. Отметим своеобразное поведение моноклинного пирротина состава $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$. Его первоначальный рост при малых “X” сопровождается последующем резким спадом. При этом возникает увеличение процентного содержания в образцах состава $\text{Fe}_{0,950}\text{S}$, обладающего

гексагональной структурой. При максимальном процентном содержании фазы $\text{Fe}_{0,950}\text{S}$, которое достигает 100%, моноклинного пирротина нет. Получаем гомогенный образец состава $\text{Fe}_{0,950}\text{S}$.

При дальнейшем увеличении содержания серы в образцах моноклинный пирротин состава $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ опять возникает, и процентное его содержание увеличивается, а содержание пирротина состава $\text{Fe}_{0,950}\text{S}$ резко падает, причем в конце спада кривой гексагональный пирротин $\text{Fe}_{0,950}\text{S}$ переходит в гексагональный пирротин состава $\text{Fe}_{0,909}\text{S}$. Анализ процентного содержания $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ и $\text{Fe}_{0,950}\text{S}$ в образцах показал, что рост одной из этих фаз приводит к линейному спаду другой фазы. Следовательно, процентное содержание каждой из этих фаз находится в зависимости от содержания в образце другой фазы. Заметим, что это явление ранее в литературе не отмечалось, поэтому представляет интерес его дальнейшие исследования. Стабильными могут быть пирротины и других составов, однако взаимосвязи между их фазовыми состояниями не обнаружено.

В четвертой главе показано, что катионные вакансии могут быть определяющим фактором в целом ряде кристаллохимических превращений в системе «вода-порода». Эта проблема не теряет своего актуального значения уже несколько десятилетий, в основе которой лежат работы гениального химика Онуфриенка И.П.. Современные термодинамические методы исследований позволили достичь революционных успехов в исследованиях взаимодействия вод с горными породами. Одним из лидеров этих разработок, а именно теоретического обоснования научного направления - "Геологическая эволюция системы вода-порода" является профессор Шварцев С.Л.. Развитие теоретических положений о системе позволяет утверждать, что она является базовой для организации всего окружающего мира, обладает многими фундаментальными свойствами и механизмами.

В представленной диссертации рассматривается система «вода-порода» с новых позиций. Известные превращения пирротина в такие минералы, как гетит, парабутлерит, сомольнокит, розенит, ромбоклазит и т.д. исследуются в

таких условиях, когда кислород атмосферы себя практически не проявляет, а сами эти превращения определяются взаимодействием вакансий с молекулами воды. И хотя в этих превращениях не образуются новых, ранее не известных, минералов, однако сами условия их превращения уникальны и ранее не были известны.

Распределение образовавшихся в процессе 29-и летней выдержки гидроксилсодержащих фаз в образцах характеризуется неоднородностью. Установлен ряд закономерностей в фазовом составе выдержанных образцов:

1. Максимальное процентное содержание гидроксильной группы OH достигло 10,79 % в образце $S/Fe=1,48$ (рис. 8). С уменьшением S/Fe содержание гидроксильной группы в образцах также уменьшалось до значения 1,7 ($S/Fe = 1,138$), а затем возрастало до значения 3,74% ($S/Fe = 1,039$). При этом справа от минимума наблюдалась фаза ромбоклазита ($S/Fe = 1,137$, табл. 2), а слева - отмечена фаза парабутлерита ($S/Fe = 1,104$, табл. 2).

2. Содержание сомольнокита максимально для образца с $S/Fe = 1,48$ и составляет 56,13 % . Процентное содержание этой фазы уменьшается как с увеличением S/Fe , так и с его уменьшением. Например, для $S/Fe = 1,684$ сомольнокита в образце составило 12,92 % , а для $S/Fe = 1,039$ - 12,52 % (табл. 2). Следует также отметить, что вблизи максимума концентрации OH в образцах наблюдается фаза гидрониума $Fe(SO_4)_2(OH)_5H_2O_2$. Например, для $S/Fe = 1,563$ гидрониума в образце составило 6,83 % , а для $S/Fe = 1,571$ - 4,92 % (табл. 2).

3. Вблизи стехиометрической фазы FeS ($S/Fe = 1,039$) содержание гетита максимально (11,13%, табл.2). При увеличении отношения S/Fe в исследуемых образцах содержание гетита экспоненциально уменьшается. Например, для образца с $S/Fe = 1,157$ концентрация гетита составляет уже 3,29 % (табл. 2).

4. Вблизи минимума концентрации OH в образцах с относительно высоким содержанием серы ($S/Fe = 1,63$) наблюдается фаза розенита. Процентное содержание розенита в данном случае составляет 3,24 %.

Зафиксированы узкие интервалы составов в серии образцов, не содержащих

фаз с гидроксильной группой. Эти области расположены слева от $S/Fe = 1,143$ (рис. 8). К ним, прежде всего, относится пирротин состава Fe_7S_8 ($Fe_{0,875}S$). Образец данного химического состава выдержан 29 лет после синтеза в атмосфере лаборатории при температуре 15...25 град. С и не протерпел изменений ($S/Fe = 1,147$ в табл.1). При незначительном уменьшении S/Fe образцы содержат две фазы: пирротин состава $Fe_{0,875}S$, и пирротин состава $Fe_{0,905}S$ ($S/Fe = 1,135$ табл.1). Отметим, что пирротин состава $Fe_{0,905}S$ присутствует в довольно узком интервале $\Delta S/Fe$, т.к. уже при соотношении $S/Fe = 1,131$ он отсутствует, при этом в равновесии с $Fe_{0,875}S$ отмечается другая стабильная фаза - троилит (табл. 1). С уменьшением S/Fe содержание троилита увеличивается, а содержание пирротина состава $Fe_{0,875}S$ уменьшается ($S/Fe = 1,124$, табл. 1). Для $S/Fe = 1,052$ наблюдается практически гомогенный образец, содержащий 97,25 % пирротина состава $Fe_{0,950}S$. Этот образец содержит также 2,75 % самольнокита ($S/Fe = 1,108$ табл. 1). Замыкают эту серию три образца с высоким содержанием троилита. В двух из них есть примесь пирротина состава $Fe_{0,905}S$ ($S/Fe = 1,022$) и $Fe_{0,975}S$ ($S/Fe = 1,001$). Особенностью всей серии образцов является то, что в ней отсутствует пирит, а также то, что составы FeS и $Fe_{0,875}S$ способны формировать различные количественные фазовые соотношения. Пирротины в стабильных фазовых состояниях не захватывали в кристаллическую структуру группу ОН, т.о. не реализовывалась их гидратация. После адсорбции воды метастабильные сульфиды железа образуют соединения, в структуре которых содержится гидроксильная группа. Количественное распределение самольнокита и пирротина в исследованных образцах с различным соотношением серы и железа, зафиксированное по рентгеновским рефлексам, соответствует обратно - пропорциональной зависимости (рис. 9). Из анализа графической зависимости содержания самольнокита и пирротина в образцах можно записать аналитическое выражение для полученной зависимости: $y = 56.12 \exp(-0.058x)$, где x и y соответствуют процентному содержанию в образцах самольнокита и пирротина.

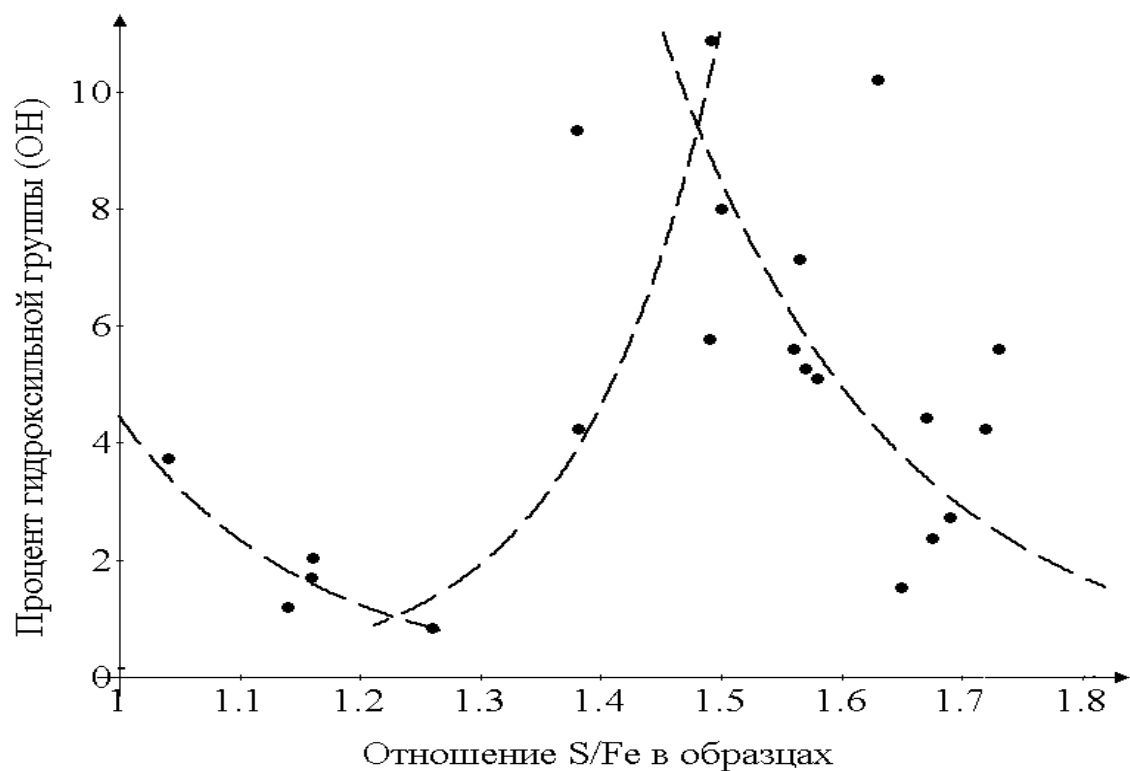


Рис.8. Зависимость процентного содержания гидроксильной группы ОН в образцах от отношения S/Fe (x).

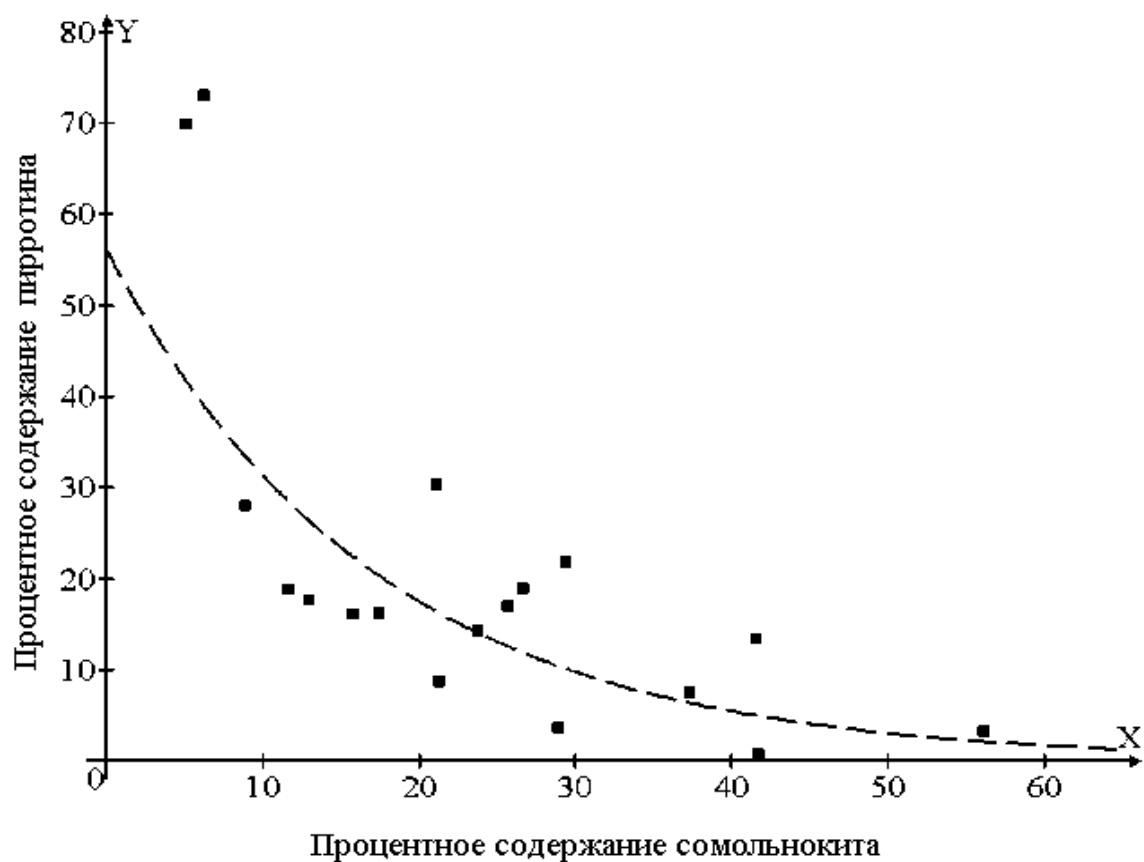


Рис. 9. Зависимость процентного содержания пирротина (Y) от процентного содержания сомальнокита (X) в образцах.

Таблица 1. Фазовый состав образцов, не содержащих группы ОН.

S/Fe	Элементный состав, %		Фазовый состав образца, %						Сумма фаз
	S	Fe	Fe _{0,875} S	FeS	Fe _{0,95}	Fe(SO ₄)(H ₂ O)	Fe _{0,905} S	Fe _{0,975}	%
1,14	39,6	60,3	100,0	0,0	-	-	-	-	100,0
1,13	41,7	58,2	79,71	0,00	-	-	20,29	-	100,0
1,13	39,9	59,9	96,34	3,28	-	-	-	-	99,62
1,12	39,1	60,8	86,60	13,4			-	-	100,0
1,05	36,2	60,7	-	0,00	97,25	2,75	-	-	100,0
1,02	36,9	63,0	11,85	75,2	11,82	-	-	-	98,82
1,01	36,5	63,2	7,62	92,3	-	-	-	-	100,0
1,00	28,6	71,3	1,44	95,8	-	-	-	2,70	100,0

Таблица 2. Фазовый состав образцов, содержащих в структуре группы ОН.

S/Fe	Примесные фазы в образце		Фазовый состав образца, %						Сумма фаз
	Химический состав	%	FeS ₂ ,	FeOOH	Fe S	Fe ₇ S ₈	FeSO ₄ H ₂ O	%	
1,490	-	-	46,1	2,05	-	21,91	29,32		99,38
1,497	-	-	44,10	0,85	-	13,50	41,55		100,00
1,684	-	-	68,02	1,27	-	17,78	12,92		99,99
1,039	-	-	7,15	11,13	-	69,20	12,52		100,00
1,567	-	-	53,18	1,88	-	7,67	37,27		100,00
1,563	Fe(SO ₄) ₂ (OH)5H ₂	6,83	58,22	3,14	-	16,12	15,69		100,00
1,571	Fe(SO ₄) ₂ (OH)5H ₂	4,92	58,49	2,93	-	16,30	17,36		100,00
1,134	Fe ₉ S ₁₁	9,57	11,87	8,34	-	70,19	-		99,97
1,740	-	-	67,02	0,4	-	3,73	28,84		99,99
1,630	Fe(SO ₄)4(H ₂ O)	3,24	54,22	-	-	0,84	41,70		100,00
1,157	FeH(SO ₄) ₂ 4(H ₂ O)	3,90	5,91	3,29	-	86,90	-		100,00
1,003	Fe(SO ₄)(OH)2H ₂ O	1,59	-	-	96,8	-	-		99,99
	Fe _{0,975} S	1,60							
1,104	Fe(SO ₄)(OH)2H ₂ O	1,68	-	-	-	-	-		99,98

В пятой главе рассмотрены взаимодействия в системе «катионная вакансия-атом внедрения».

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, лежащий, висячий бок рудного тела или месторождения), степени промышленной рудоносности и других геометрических, технологических и экономических параметров по единичным наблюдениям. В пятой главе рассматриваются типоморфные кристаллохимические свойства пирротина золоторудного месторождений "Панимба" и "Благодатное" в Енисейском кряже (Красноярский край). Известно, что практически все природные минералы содержат в кристаллической структуре точечные дефекты различной природы. Концентрация этих дефектов может достигать 10 % и более. Относительно высокая концентрация точечных дефектов в структуре, несомненно, отражается в типоморфизме минералов. Типоморфные свойства минералов, их парагенетические ассоциации определяются РТХ – параметрами их образования, однако, природные вариации количественных значений этих параметров, зависят от многих факторов, 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. Пирротин различного химического состава часто встречается в золотосодержащей руде. Интерес представляет количественное сопоставление концентраций точечных дефектов, а также их упорядочение в кристаллической структуре, с процентным содержанием золота в кристаллической структуре пирротина.

Интерес представляет выявить зависимость геохимических свойств и

особенностей распределения золота в руде, проявляющиеся в химическом составе и кристаллической структуре пирротинов месторождения «Благодатный», кристаллическая структура которых не содержала атомов золота в виде точечных дефектов внедрения. Отличительной особенностью пирротинов месторождения «Панимба» является содержание золота в кристаллической структуре.

Исследовались пирротины из участка Михайловский месторождения " Панимба " в Енисейском кряже (Красноярский край, Россия). Химический состав пирротинов определялся рентгеноспектральным методом (РСА) на установке «Camebax-Micro» в лаборатории микронзондового анализа СО РАН.

Природные пирротины имеют, как правило, не только вакантные катионные позиции, но и различного рода включения в кристаллическую структуру. Например, атомы Co, Ni, Cu и Au. Если известно, например, процентное содержание никеля в пирротине и известна концентрация вакансий, то можно рассчитать, какая часть катионных вакантных позиций занята атомами никеля. Например, в образце никеля содержится 0,07 %. Это соответствует плотности дефектов никеля в структуре пирротина 0,0011. Оставшиеся вакантными катионные позиции могут занимать атомы другого металла, например, кобальта. Если установить процентное содержание кобальта в пирротине, то можно вычислить, сколько вакантных позиций занято атомами кобальта, и т.д.

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 определяется уравнением:

$$\varphi = \{(x-1)y100\} / \{y(x-1) + (M_a x + M_k)\} ,$$

где y – атомный вес катионов внедрения. Заметим, что для пирротинов A – это сера, а K – железо, т.е. $x = S/Fe$.

На основе РСА химического состава природных минералов следует, что атомы внедрения занимают не все вакантные позиции, а только определенную их часть. Для расчета плотности атомов внедрения необходимо знать массовый

процент внедренных элементов. В этом случае, плотность атомов внедрения можно рассчитать по формуле: $\beta = \alpha \{ (1 - 1/x) / \varphi(x) \}$.

Любое нестехиометрическое соединение может быть записано в виде химической формулы: $K_\gamma V_\beta A$, где A и K соответственно анионы и катионы основной кристаллической матрицы, а V – катионы внедрения в вакантные позиции этой матрицы, $\gamma = 1/x$. Число вакантных позиций, нормированных на один узел, легко определить из уравнения: $v = 1 - \gamma - \beta$.

В общем случае, атомы базисной матрицы могут быть хром и никель, никель и селен, и т.д.

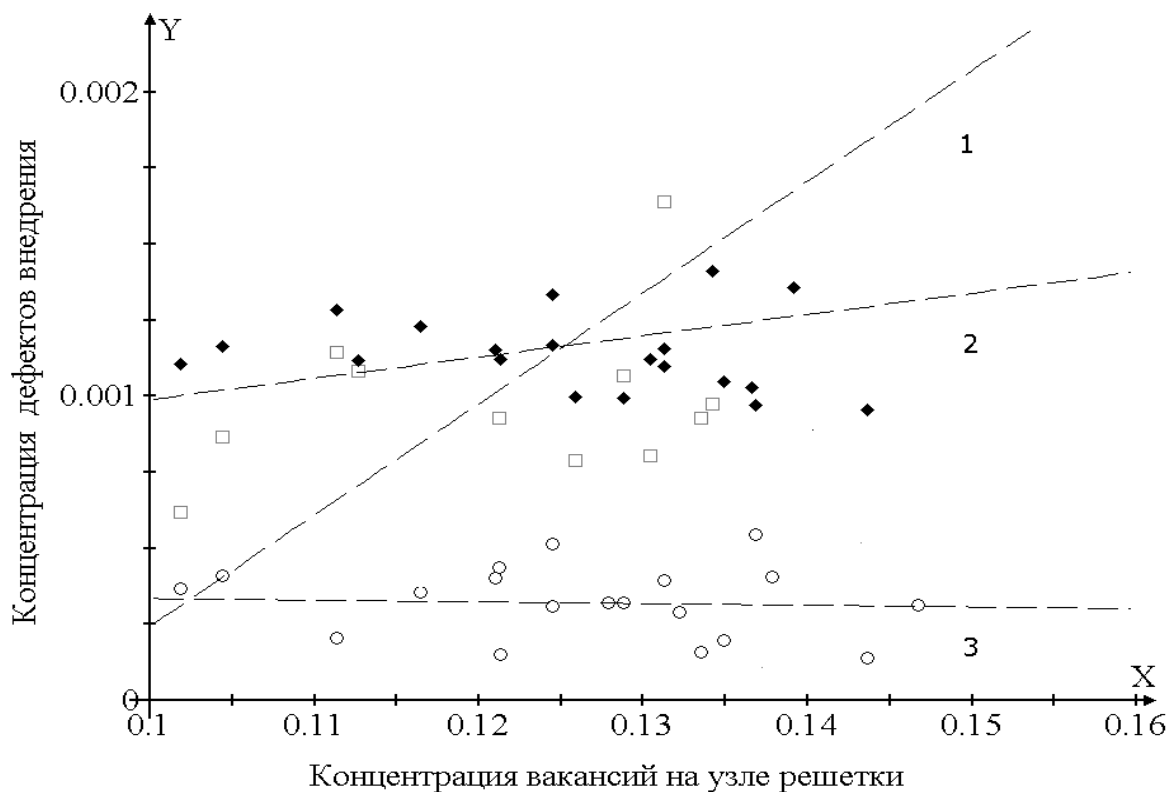


Рис.10. Зависимость концентрации внедренных атомов от концентрации катионных вакансий. 1- концентрация атомов никеля; 2- концентрация атомов кобальта; 3- концентрация атомов золота.

Рост концентрации этих атомов в кристаллической структуре должен сопровождаться возрастанием числа вакантных позиций, а рост числа вакансий сопровождается ростом числа суммарных точечных дефектов. Эти зависимости и представлены на рис.10 (кривые 1 и 2).

Анализируя эти зависимости можно отметить, что с увеличением ионного радиуса внедренных атомов уменьшается угловой коэффициент. Угловой коэффициент представляет собой спадающую функцию от ионного радиуса внедренных атомов: $y = 0.925 \cdot x^2 - 1.869 \cdot x + 0.889$.

Если при формировании пирротина вакантную катионную позицию занимает атом, размеры которого значительно превышают размеры иона железа, то кристаллическая решетка в этом месте будет сильно деформироваться. Система, стремясь занять состояние с минимумом свободной энергии, будет стремиться вытолкнуть из структуры такие атомы (например, золота). В кристаллической структуре пирротина при этом возрастет концентрация вакансий. Ясно, что чем больше атомов тяжелых металлов (например, Au) вытолкнуто кристаллической структурой, тем больше катионных вакансий будет содержать пирротин и тем меньше концентрация золота в пирротине. Из данной модели следует, что если в золотоносной породе пирротин содержит относительно большую концентрацию вакантных катионных позиций, то и атомов золота в кристаллической структуре пирротина должно быть меньше. На основе анализа полученных результатов построен график зависимости содержания золота в кристаллической структуре пирротина от концентрации катионных вакансий (рис.10, кривая 3). Кривая 3 на рис.10 подтверждает изложенные выше выводы, т.е. концентрация золота в структуре действительно имеет тенденцию спада.

Выявленная зависимость может использоваться в геологоразведочной практике, так как подтверждается теоретически и экспериментально. Следует отметить, что концентрация суммарных дефектов носит практически линейный характер, а зависимость концентрации катионных вакансий не линейна. Из характера полученных зависимостей можно заключить, что концентрация катионных вакансий имеет насыщение, т.е. существует некоторое критическое значение концентрации катионных вакансий n_k , после которого (т.е. если $n > n_k$) реализуется фазовый переход (например, в пирит).

Можно предположить, что критическая концентрация атомов внедрения

существенно превышает n_k , этим и объясняется различный характер поведения функций. На основе предложенного метода произведен расчет плотности точечных дефектов. Плотность дефектов рассчитывалась отдельно по дефектам включения (Co, Ni, Cu и Au) и по катионным вакансиям в кристаллической структуре.

На месторождении Благодатном изучено распределение магнитной восприимчивости (χ) пород и руд минерализованной зоны по керну 28 скважин по 8 поисковым линиям. Качественная и количественная оценки золотоносности магнитных образований показывают наличие тесной связи между золотоносностью и магнитной восприимчивостью в рудах и околорудных породах. В связи с этим, представляется интересным проследить связь между магнитной индукцией, степенью упорядочения катионных вакансий в пирротине и золотоносностью руд.

В лабораторных условиях установлено, что удельная магнитная индукция пирротинов и концентрация катионных вакансий в структуре связаны отрицательной параболической зависимостью, при максимальной удельной индукции - $18 \cdot 10^7 \text{ Тл} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$ в магнитном поле 1 кЭ . Кривая удельной магнитной индукции пирротина достигает максимума при значении $n=0.120$ (соответствует приблизительно химическому составу Fe_7S_8), а затем спадает (см. рис. 6). Значение « n » в данном случае равно плотности вакансий.

Для подтверждения выдвинутого заключения приводим рисунок, на котором представлены нормированные на единицу графики магнитной индукции и содержания золота в образцах с различной концентрацией вакансий в структуре (рис.11). 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 прямых связей S-S, подобных связям серы в структуре пирита. Деформация приводит к разупорядочению вакансий. В результате этих процессов и возникает резкий спад намагниченности образца. Функциональный пик содержания золота в руде соответствует именно максимально неуравновешенному (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 намагниченности, превращается в область с нулевой намагниченностью и, поэтому в природе участки рудных тел с повышенными концентрациями золота окаймляют области максимумов магнитных аномалий, руды которых содержат магнитный колчедан.

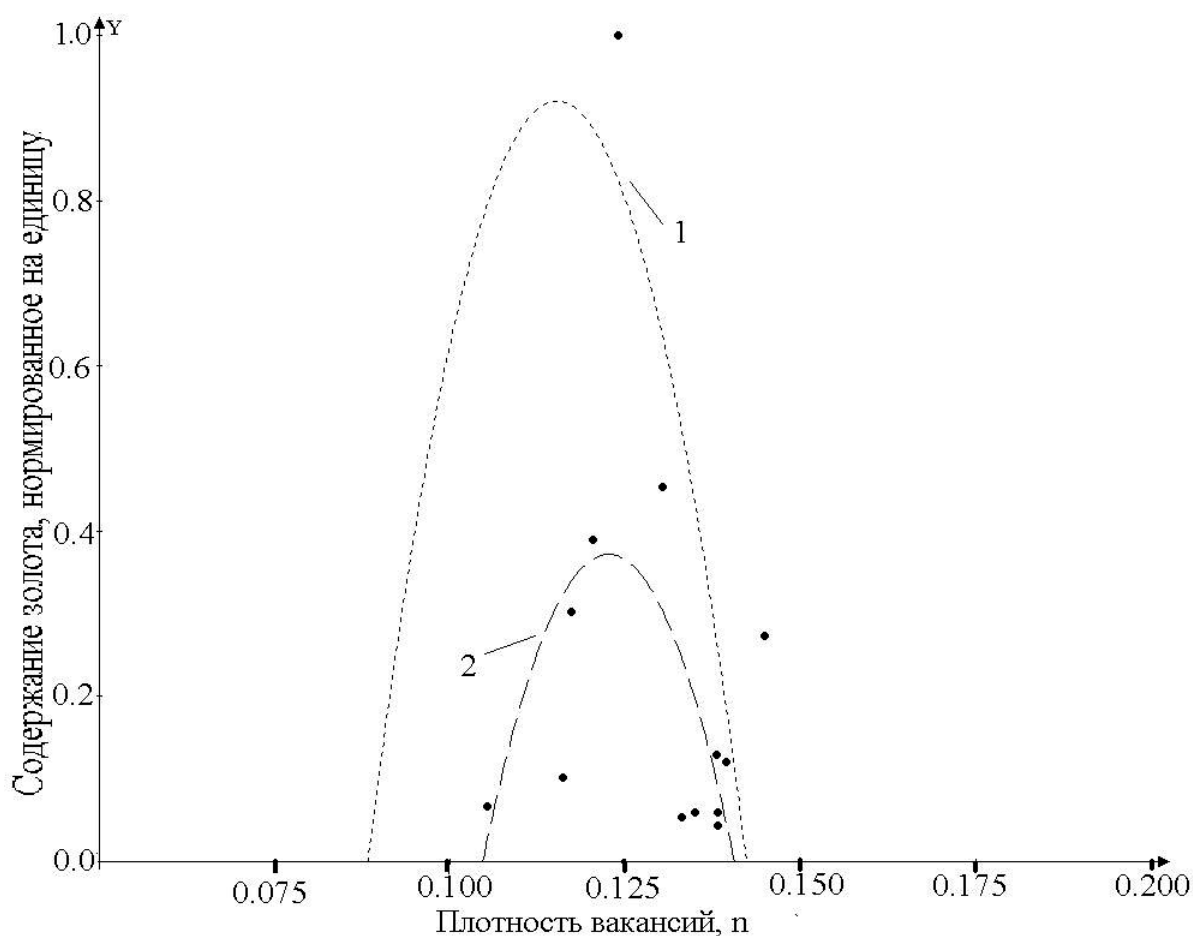


Рис.11. Нормированные на единицу графики магнитной индукции (кривая 1) и содержания золота (кривая 2) в образцах с различной плотностью вакансий.

Факт локализации золота в областях с сильной неоднородностью свободной энергии объясняется стремлением элементов к реакциям в таких зонах в период формирования золотоносных руд. Таким образом, при формировании руд золото вытесняется из областей стабильных минералов в области нестабильных структур. Отметим, что степень упорядочения вакансий, их концентрация в структуре и величина магнитной индукции имеют достоверную корреляцию с содержанием золота в породе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложена модель упорядочения вакансий в нестехиометрических структурах типа NiAs при различных температурах. На основе предложенной модели произведены расчеты энергетических состояний вакансий с учетом их взаимодействия и доказана возможность спиновой инверсии.
2. Уточнены и дополнены диаграммы фазовых соотношений метастабильных пирротинов. Например, установлена корреляция в образцах между пирротинном состава $\text{Fe}_{0.95}\text{S}$ и $\text{Fe}_{0.88}\text{S}$.
3. В рамках модели молекулярного поля показано, что высокотемпературное магнитное упорядочение возможно только при наличии в гексагональной структуре пирротина ионов трехвалентного железа. Это возможно при образовании в кристаллической структуре областей с неравновесной плотностью вакансий. На основе этой модели произведен расчет намагниченности отдельных магнитных подрешеток с различной локальной плотностью катионных вакансий и объяснены неясные ранее особенности терромагнитных свойств пирротина.
4. Выявлены неизвестные ранее термодинамические условия кристаллохимических превращений фазового перехода пирротина в сомольнокит и гетит. На основе предложенной квантовой модели

определены энергии взаимодействия элементарных ячеек различных структур (пирротина, гетита, сомольнокита) при этих превращениях.

5. Установлена корреляция между содержанием пирротина и сомольнокита в образцах после их 29 - летней выдержки в атмосфере Земли. Предложена теоретическая модель превращения метастабильного пирротина в сомольнокит. На основе этой модели определены энергии образования элементарных ячеек пирротина и сомольнокита.
6. На примере анализа точечных дефектов в структуре пирротина месторождения Благодатное и Панимба получено аналитическое выражение для расчета плотности дефектов в нестехиометрических минералах. Предложена химическая формула для представления состава нестехиометрических минералов, содержащих внедренные атомы. В результате теоретического анализа точечных дефектов установлена зависимость их плотности, а также их упорядочения в структуре от содержания золота в породе. Доказано, что с увеличением плотности вакансий уменьшается концентрация атомов золота в пирротине. Золото «выталкивается» из кристаллической структуры минерала, образуя тонкосамородную форму
7. Доказано, что степень упорядочения вакансий, их концентрация в структуре и величина магнитной индукции имеют достоверную корреляцию с содержанием золота в породе. На основе анализа полученной корреляции предложен вариант интерпретации природы несовпадения положения максимумов золотоносности пирротинсодержащих руд и магнитных полей в пределах месторождений золота.
8. На основании теоретических и экспериментальных исследований пирротинов месторождения «Панимба» и «Благодатное» установлено, что если ионные радиусы внедренного атома (Co, Ni) и атома материнской кристаллической матрицы (Fe) близки по значению, то с увеличением концентрации катионных вакансий концентрация внедренных атомов

возрастает. Доказано, что концентрация внедренных атомов, концентрация катионных вакансий, а также суммарная концентрация всех точечных дефектов возрастают с увеличением содержания серы в пирротине, причем, если концентрация суммарных дефектов в зависимости от состава носит практически линейный характер, то линейная зависимость концентрации катионных вакансий от S/Fe нарушается при определенных значениях S/Fe. Например, установлено, что для пирротина эта величина равна 1,155.

Основное содержание диссертации отражено в следующих работах:

Монографии

1. Онуфриенок В.В. Физические свойства минералов, индуцированные точечными дефектами / А.В. Машуков, В.В. Онуфриенок - Красноярск: Изд. СФУ, 2007. – 224 с.

Статьи в ведущих рецензируемых научных изданиях журналах

2. Онуфриенок В.В. Влияние времени термообработки гидроокиси алюминия на поверхность получившихся активных окислов / О.Д. Ткач, В.В. Онуфриенок // Журнал прикладной химии. – 1979. – Т. 52. – № 1. – С. 30–32.
3. Онуфриенок В.В. Температурный магнитный гистерезис пирротинов / В.В. Онуфриенок, А. Г. Звегинцев // Геомагнетизм и аэрономия, – 1981. – Т. 21. – № 3. – С.575-577.
4. Онуфриенок В.В. Особенности магнитных свойств пирротинов, образовавшихся в результате разложения пирита / А.Г. Звегинцев, В.В. Онуфриенок // Геомагнетизм и аэрономия. – 1981. – Т.21. – № 4. – С.763-765.
5. Онуфриенок В.В. Высокотемпературное магнитное упорядочение в гексагональном пирротине / В.В. Онуфриенок, А.Г. Звегинцев // Геомагнетизм и Аэрономия. – 1981. – Т.21. – № 5. – С. 898-902.
6. Онуфриенок В. В. Полиморфное превращение у сульфидов железа состава $\text{Fe}_{0.88}\text{S}$ / В.В. Онуфриенок, А. Г. Звегинцев // Неорганические материалы. –

1981–. Т. 17. – № 8. – С. 1483-1484.

7. Онуфриенок В.В. Магнитные свойства и фазовые превращения грейгита / В.В. Онуфриенок, П.И. Гранкин // Библиографический указатель ВИНТИ «Депонированные рукописи». – 1981. – № 8. – б/о 426.- 5 с.- № 1955-81.
8. Онуфриенок В.В. Магнитные превращения в пирротине в районе точки Кюри / В.В. Онуфриенок // Физика Твёрдого Тела. – 1981. – Т.23. – № 10, – С. 3193-3196.
9. Онуфриенок В.В. Магнитные свойства и кристаллическая структура сульфидов железа в интервале составов $\text{FeS} - \text{FeS}_{1.18}$ / В.В. Онуфриенок, А. Г. Звезгинцев // Известия академии наук СССР, сер. Неорганические материалы. – 1982. – Т. 18. – № 3. – С. 366 -371.
10. Онуфриенок В.В. Влияние условий синтеза и режима термообработки на магнитные свойства сульфидов железа с температурой Кюри 570°C / А.Г. Звезгинцев, В.В. Онуфриенок, Петров М.И. // Физика Земли. – 1982. – № 4. – С. 82-89.
11. Онуфриенок В.В. Намагниченность нестехиометрических соединений типа пирротин с различной концентрацией вакансий в структуре / Е.В. Кузьмин, В.В. Онуфриенок // Физика Твёрдого Тела. – 1983. – Т.25. – № 8. – С. 2321-2325.
12. Onufrienok V.V. Temperature dependence of magnetization of pyrrhotines in a metastable phase state / V.V. Onufrienok // Soviet Physics Journal. – 1989. - V. 32. - № 4. – С.56 -61.
13. Онуфриенок В.В. Фазовые соотношения сульфидов железа в метастабильном состоянии / В.В. Онуфриенок // Физика Твёрдого Тела. - 1991. – Т. 33. – №. 7. – С. 2213-2215.
14. Onufrienok V.V. Metastable iron sulfides / V.V. Onufrienok // Inorganic Materials. - 2005. - V. 41. - № 6. – С.744-747.
15. Онуфриенок В.В. Магнитные превращения в нестехиометрических минералах типа пирротина / А.В. Машуков, В.В. Онуфриенок // Вестник

Сибирского государственного аэрокосмического университета им. М. Ф.

Решетнева. Вып. 5 (12) . СГАУ. Красноярск. – 2006. – С.145-149.

16. Онуфриенко В.В. Ферримагнитные пирротины в метастабильном состоянии / А.В. Машуков, В.В. Онуфриенко, С.А. Сименчук // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. М. Ф. Решетнева, Вып.5(12), СГАУ. Красноярск. – 2006. – С.150-155.
17. Онуфриенко В.В. Особенности перехода ферримагнитных сульфидов железа в парамагнитное состояние / А.В. Машуков, В.В. Онуфриенко // Известия Сибирского отделения РАН, Секция наук о Земле - Геология, поиск и разведка рудных месторождений, – 2007. – Т. 30. – № 4. – С. 77-81
18. Onufrienok V.V. The model of the four-sub-grate ferrimagnetic / A. V. Mashukov, V.V. Onufrienok, A. E. Mashukova // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – V. 71. – № 15S. – 2007. – P. A632.
19. Onufrienok V. V. The influence of the cation vacancies on the minerals formation processes / A. V. Mashukov, V.V. Onufrienok, A. E. Mashukova // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – V.72. – № 12S. – 2008. – P. A601.
20. Onufrienok V. V. The model of the conversion pyrrhotine – czomolnokite / A. V. Mashukov, V.V. Onufrienok, A. E. Mashukova // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – V. 73 (13). – 2009. – P. A843.
21. Onufrienok V.V. Magnetization of a Pyrrhotite of Composition $\text{Fe}_{0.847}\text{S}$ in Area of a Curie Point / V.V. Onufrienok, A.M. Sazonov // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*, – V. 3. – №3. – 2010. – С. 253-264.
22. Onufrienok V. V. Isothermal transition of pyrrhotines into goethite in the atmosphere of the Earth / A. V. Mashukov, V.V. Onufrienok, A. E. Mashukova // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – V.74. – № 11S. – 2010. – P. A674.
23. Onufrienok V.V. Time Deviations of Physical Properties of Natural Minerals / V.V. Onufrienok // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. – 2010. – V. 3. – № 2. — P.147-154.

24. Onufrienok V. V. The Role of Cation Vacancies in Forming Minerals in the Atmosphere / A. V. Mashukov, V.V. Onufrienok, A. E. Mashukova // Geophysical Research Abstracts. – V. 12. – 2010. – EGU2010-5740.
25. Онуфриенок В.В. Изотермическое образование сомольнокита из метастабильного синтетического пирротина / V.V. Onufrienok, A.M. Sazonov // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. – Т. 4. – № 3. – 2011. – С.263-275.
26. Onufrienok V.V. The role of hydroxyl group (OH) in forming minerals / V.V. Onufrienok, A.M.Sazonov, A.V. Terehova, A.G. Nikiforov. // Mineralogical Magazine. - V. 75 (3). – 2011. – P.1571.
27. Onufrienok V.V. Transition of a pyrrhotites to antiferromagnetic state induced by cation vacancies / A.V. Terehova, V.V. Onufrienok, A.M. Sazonov // Mineralogical Magazine. - V. 75 (3). – 2011. – P.2000.
28. Onufrienok V.V. Pilot Study of Isothermal Crystallization of Goethite from Metastable Synthetic Pyrrhotite / V.V. Onufrienok, A.M. Sazonov // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – V.4. – № 2. – 2011. – P.23-132.
29. Onufrienok V.V. The role of impurity atoms in forming cation vacancies in the pyrrhotite / A.M. Sazonov, V.V. Onufrienok // Mineralogical Magazine. - V. 75 (3). – 2011. – P. 1805.

Материалы докладов на международных и всероссийских конференциях, статьи в тематических сборниках

30. Онуфриенок В.В. Взаимодействие между катионными вакансиями в нестехиометрических ферримагнетиках / В.В. Онуфриенок // Материалы VI международной конференции АПЭП –2002, Новосибирск. – 2002. – Т.2. – С.46-47.
31. Онуфриенок В.В. Особенности перехода пирротинов в парамагнитное состояние /А.В. Машуков, В.В. Онуфриенок // Материалы 2 Международной научно-практической конференции, Прага,– Т.26. – 2005. – С.31-35.

32. Онуфриенок В.В. Высокотемпературное магнитное упорядочение у сульфидов железа / В.В. Онуфриенок // Материалы Всероссийской научно - технической конференции (с международным участием), Красноярск. – 2005. – Т.2. – С.486-491.
33. Онуфриенок В.В. Элементный состав и мессбауэровские спектры пирротинов / А.В. Машуков, В.В. Онуфриенок, С.А. Сименчук // Материалы Международной научно-практической конференции «Стратегические приоритеты и инновации в производстве цветных металлов и золота». Красноярск. – 2006. – С. 37 – 40.
34. Онуфриенок В.В. Элементный состав и мессбауэровские спектры руд норильского типа / А.В. Машуков, В.В. Онуфриенок, С.А. Сименчук // Материалы 4 –й Международной научно-технической конференции «Современные технологии освоения минеральных ресурсов». Красноярск. – 2006. – С. 88 – 90.
35. Онуфриенок В.В. Влияние времени на процессы распределения вакансий в метастабильных пирротинах / А.В. Машуков, П.С. Дубинин, В.В. Онуфриенок // Материалы 5 Международной научно - технической конференции «Современные технологии, освоение минеральных ресурсов», СФУ, Красноярск. – 2007. – С.58-62
36. Onufrienok V.V. The temperature stability of quaternary precipitations remanence / A. V. Mashukov, V.V. Onufrienok, A.E. Mashukova // j. Acta Mineralogica-Petrographica, V.6. – 2010. – P. 665.
37. Онуфриенок В.В. Фазовый состав пирротинов через 29 лет после синтеза / В.В.Онуфриенок, А.М. Сазонов // XI Съезд РМО «Современная минералогия: от теории к практике». Материалы конференции. С - Пб., – 2010. – С.119-120.
38. Онуфриенок В.В. Анализ точечных дефектов в золотосодержащей горной породе на примере пирротинов рудника «Благодатный»/ В.В. Онуфриенок, А.М Сазонов // Труды Всероссийской (с международным участием) научной

конференции «Золото Кольского полуострова и сопредельных регионов», Апатиты. – 2010. – С. 117-122.

39. Онуфриенко В.В. Особенности атомов внедрения в структуре пирротинов месторождения “Панимба”/ В.В. Онуфриенко, А.М. Сазонов // Труды Всерос. научно-практ. конф. «Уникальные геологические объекты Кольского полуострова: Пирротиновое ущелье», Апатиты. – 2011. – С. 51-57.
40. Onufrienok V.V. Weathering of pyrrhotite to szomolnokite./ A.G. Nikiforov, , V.V. Onufrienok, A.M. Sazonov, A.V. Terehova // Materials of 10th International Congress for Applied Mineralogy, Trondheim, Norway. -2011. - P. 463-471
41. Onufrienok V.V. Influence of the phase composition of pyrrhotites on gold content in rocks / V.V. Onufrienok, A.M. Sazonov, A.V. Terehova // Materials of 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM). Trondheim, Norway. - 2011. - P. 487-495.