

УДК 549.322.21

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ АТОМОВ ПРИМЕСИ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛА

**Онуфриенок В.В.**

*Институт горного дела, геологии и геотехнологий СФУ, Красноярск,  
e-mail address: VOnufriynok@yandex.ru*

На основе анализа электронной конфигурации примесных атомов в минералах, обладающих кристаллической структурой типа NiAs (например, пирротин), установлена корреляция плотности примесных атомов и катионных вакансий с электропроводностью и удельной намагниченностью минералов. Плотность катионных вакансий возрастает при увеличении суммарной плотности примесных атомов, при этом уменьшается электропроводность кристалла. Показано, что природа этих явлений – уменьшение концентрации электронов в зоне проводимости в результате захвата примесными атомами электрона вакансии. На основе расчетов плотности примеси исследованы свойства анионных примесных атомов и проанализирован механизм их изоморфного замещения ионов серы в структуре пирротина. Установлена связь магнитных свойств пирротина и содержанием золота в породе.

**Ключевые слова:** катионы, изоморфизм, кристаллическая структура, точечные дефекты, пирротин

## IDENTIFICATION OF IMPURITY ON THE BASIS OF CRYSTALS – PHYSICAL PROPERTIES OF THE MINERAL

**Onufrienok V.V.**

*Institute of Mining, Geology and Geotechnology, SFU, Krasnoyarsk,  
e-mail addresses: VOnufriynok@yandex.ru*

Based on analysis of the electronic configuration of the impurity in minerals have a crystalline structure such as NiAs (eg. pyrrhotite), a correlation of electrical conductivity, density impurity atoms, and the density cation vacancies. The density cation vacancies increases with the total density of the impurity atoms increases, thus reducing the conductivity of the crystal decrease. Shown that the nature of these phenomena – decrease in the concentration of electrons in the conduction zone as a result of the capture of an electron vacancy impurity atoms. On the basis of calculations of the density impurity investigated the properties of anionic impurity atoms and analyzed the mechanism of isomorphic substitution of sulfur ions in the structure of pyrrhotite. The connection between the magnetic properties of pyrrhotite and gold content in rock.

**Keywords:** cations, isomorphism, crystal structure, point defects, pyrrhotite

В геологоразведочной практике на разных стадиях работ широко используются типоморфные признаки главных и примесных минералов руд для оценки уровня эрозийного 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.

Практически все природные минералы содержат в кристаллической структуре примесные атомы различной природы, влияние которых на физико-химические свойства минералов исследовано фрагментарно [1, 3, 4]. Действительно, при геологоразведочных работах на золото широко используется магниторазведка, неотъемлемой составной частью которой является изучение магнитных свойств пород и руд месторождений. Зональное распределение ферромагнетиков на месторождениях золота как результат рудогенерирующих процессов широко исследуется в настоящее время [2, 3, 5]. В более магнитных породах, при прочих равных условиях формируются бо-

лее 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, 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 [2, 3, 6].

Рудное поле месторождения Наталка в Яно-Колымской складчатой области отображается отрицательными аномалиями естественного электрического поля, локальной положительной аномалией магнитного поля, в геохимических полях – аномалиями мышьяка и золота. В процессе изучения распределе-

ния петрофизических параметров и золотого оруденения установлено, что рудная залежь и окружающие ее вмещающие породы обладают повышенной плотностью и магнитной восприимчивостью, а сами рудные зоны фиксируются локальными аномалиями пониженных значений этих параметров и зонами их градиентов [6]. Месторождение Титимухта в Енисейском кряже расположено в пределах локального максимума в аномальном магнитном поле, контролирующего подстилающий оруденение пирротиновый объект [5].

Отличительной особенностью пирротина в руде месторождения «Панимба» от многих других месторождений является содержание золота в кристаллической структуре пирротина [4]. Ранее также была предпринята попытка выявить зависимость геохимических свойств и особенностей распределения золота в руде, проявляющиеся в химическом составе и кристаллической структуре пирротина месторождения «Благодатный», кристаллическая структура которых не содержала атомов золота в виде точечных дефектов внедрения [10].

**Цель исследования:** на примере пирротина различного химического состава установить: какими свойствами атомов и почему определяется вид примеси в минералах, а также, исследовать взаимодействия 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 с распределением электронной плотности в кристалле, а, следовательно, с его кристаллофизическими свойствами. Установить природу взаимодействия вакансий.

#### **Материал и методы исследования**

Исследовался пирротин месторождения «Панимба» в Енисейском кряже (Красноярский край). Химический состав изучаемых пирротинов определялся рентгеноспектральным методом (XRS) на установке «Сamebaх-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 Онуфриенка и др. [4, 10]. При расчете плотности примесных атомов сурьмы в формулы были внесены соответствующие поправки.

#### **Результаты исследования и их обсуждение**

До настоящего времени нет единого понимания роли катионных вакансий в кри-

сталлохимических превращениях. Важно то, что при возникновении вакансии удаляется из кристалла не катион железа, а весь атом, который электронейтральный.

В книге академика Добрецова и членкор. Кренделева [1] на с. 139 отмечено – «в работах, посвященных изоморфным замещениям в сульфидах, при интерпретации результатов необходимо учитывать специфику сульфидов как минералов-полупроводников, обладающих преимущественно ковалентным типом связи». Последуем этому совету.

Любой полупроводник обладает собственной проводимостью, т.е. часть электронов находятся в зоне проводимости и не участвуют в ковалентных связях, а положительно заряженные «дырки» 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 вакансии приводит к дефициту электронов связи с соседними узлами кристаллической матрицы в вакантной позиции. Точно так же, как примесный атом меньшей валентности забирает для связи электроны из зоны проводимости, катионная вакансия (аналог атома нулевой валентности), поступает точно также, поэтому на ней индуцируется отрицательный заряд. В литературе описан прямой эксперимент на основе метода ЭПР, доказывающий факт наличия электронов в вакантных позициях [9].

При этом совершенно нет необходимости перехода 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.

При возникновении катионных вакансий, они, 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 ЯГР или методом рентгеноструктурного анализа, сверхструктуры трехвалентного железа не фиксируются. Все геологи считают, что они есть, но никто не знает их позиции в структуре пирротина. Например, в магнетите или грейгите, в структуре которого есть ионы двухвалентного и трехвалентного железа, позиции трехвалентного и двухвалентного железа хорошо известны.

Итак, в структуре пирротина (тип NiAs) формируются катионные вакансии с отрицательным зарядом, т.е. наличие электрона в вакантной позиции. Между вакансиями возникает кулоновское взаимодействие [7, 9]. Энергия этого взаимодействия достигает своего максимума ( $E_{\text{макс}}$ ) при определенной критической плотности катионных вакансий [7]. При этом наблюдается эффект упорядочения вакансий в четных (нечетных) базисных плоскостях. Природа этого явления аналитически описана в работе Кузьмина – Онуфриенка [7]. Если  $E > E_{\text{макс}}$ , то реализуется фазовый переход пирротина – пирит. Следует отметить, что исследования в данной работе проводились на синтетических образцах, поэтому влияние атомов примеси было практически исключено. Синтетические гомогенные образцы, как показали дальнейшие исследования, через 20 лет распались на 5 отдельных фазовых областей с достаточно узкими интервалами гомогенности. Этот факт объясняется наличием конечного числа (в данном случае оно равно 5) равновесных конфигураций отрицательно заряженных вакансий в кристаллической структуре. При отсутствии взаимодействия наблюдались бы широкие области гомогенности составов, как у минерала брейтгауптит (NiSb), также, как и  $\text{Fe}_{1-n}\text{S}$ , изоструктурного с NiAs, но катионные вакансии которого электронейтральны.

Нестехиометрический пирротин может понизить энергию  $E_{\text{макс}}$  при внедрении в вакантные позиции примесных двухвалентных ионов близкого к ионам железа радиуса, например, кобальта или никеля. 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, тем 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 в образцах отношения S/Fe (плотность всех видов точечных дефектов  $n$  в структуре определяется уравнением  $n = 1 - \text{Fe}/\text{S}$ ). До настоящего времени было не ясно, почему состав пирротина, не содержащего примеси, ограничивался отношением  $\text{S}/\text{Fe} \leq 1,15$  [7], в то время, как для пирротина, содержащего в структуре примесные атомы, это соотношение возросло до  $\text{S}/\text{Fe} \leq 1,18$  [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.

Поскольку катионная вакансия захватывает электрон, то 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. 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. Необходимый третий электрон для заполнения своей электронной оболочки трехвалентный анион получит, как и во втором случае, от катионной вакансии, которая окажется электронейтральной. Максимальная плотность

катионных вакансий в этом случае возрастет несмотря на то, что 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. 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 рост предельно допустимой плотности вакансий.

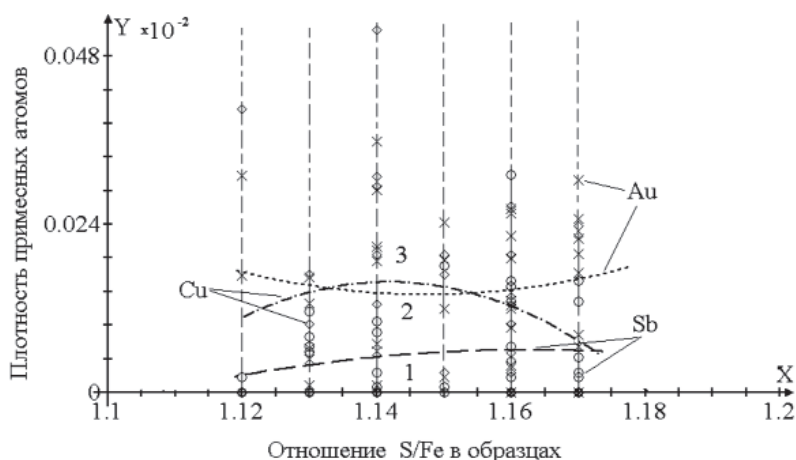


Рис. 1. Зависимость плотности ионов меди, сурьмы и золота от соотношения серы и железа в образцах. Кривая 1 – усредненные значения плотности ионов сурьмы, кривая 2 – усредненные значения плотности ионов золота, кривая 3 – усредненные значения плотности ионов меди в структуре пирротина месторождения «Панимба»

На рис. 1 графически представлены результаты расчетов плотности примесных атомов сурьмы, золота и меди соответственно в структуре пирротина месторождения «Панимба».

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

$$\varphi_2 = 4,274 \cdot x^2 - 9,808 \cdot x + 5,641$$

(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 пирротинов.

Анализ примесных атомов на рис. 1 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>мак</sub> соответствует составу Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> и объясняется 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.

Корреляция между плотностями примесных ионов и вакансиями находит экспериментальное подтверждение не только здесь, но и в ряде других исследованиях [4, 10], изменения же электропроводности минералов вытекают из представленной в работе модели и являются одним из ее предсказанных свойств нестехиометрических минералов, содержащих в структуре примесные атомы.

Кроме электрических свойств, представляет интерес сопоставить различного рода примесные атомы (прежде всего, золота) с магнитными свойствами минерала, поскольку связь магнитной индукции пирротина с золотоносностью руд применяется на практике.

На месторождении Благодатном изучено распределение магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) пород и руд минерализованной

зоны по керну 28 скважин по 8 поисковым линиям. На каждом метре керна через равные промежутки проводилось от 3 до 5 замеров. Всего выполнено 15870 замеров  $\chi$ . Во всех разрезах магнитная восприимчивость характеризуется значениями 20–40·10<sup>-5</sup> ед. СИ для вмещающих пород, а для руд – 100–500·10<sup>-5</sup> ед. СИ. Таким образом, качественная и количественная оценки золотоносности магнитных образований показывают наличие тесной связи между золотоносностью и магнитной восприимчивостью в рудах и околорудных породах [3]. Магнитная восприимчивость руд связана с содержанием моноклинного пирротина, так как других ферромагнетиков в рудах не обнаружено. Моноклинный пирротин, как правило, встречается вместе с антиферромагнитным, образуя двух – трехфазные системы, что подтверждает распад первоначально гомогенного состава на ряд дискретных стабильных фаз. В связи с этим, нам представляется интересным проследить связь между магнитной индукцией, степенью упорядочения катионных вакансий в пирротине и золотоносностью руд.

Известно, что магнитные моменты в кристаллической структуре пирротина имеют антиферромагнитное спиновое упорядочение в соседних базисных плоскостях и ферромагнитное упорядочение в самой базисной плоскости. Если катионные вакансии расположены преимущественно в четных базисных плоскостях, то возникает нескомпенсированный магнитный момент, в результате этого намагниченность образца возрастает. Удельная магнитная индукция пирротинов и концентрация катионных вакансий в структуре связаны отрицательной параболической зависимостью. Кривая удельной магнитной индукции пирротина достигает максимума при значении  $n = 0,120$ , а затем спадает. Концентрация катионных вакансий, равная 0,120, соответствует приблизительно химическому составу Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>. Следовательно, для этого состава наблюдается полное упорядочение вакансий в четных (нечетных) базисных плоскостях. При дальнейшем увеличении содержания серы в образцах (что соответствует повышению концентрации катионных вакансий в кристаллической структуре), удельная индукция спадает, а значит, степень упорядочения вакансий также уменьшается. Итак, максимальное значение удельной индукции соответствует полному упорядочению катионных вакансий в базисных плоскостях структуры типа NiAs.

Для подтверждения этого заключения приводим рисунок, на котором представлены нормированные на единицу графики магнитной индукции и содержания золота в образцах с различной концентрацией вакансий в структуре (рис. 2). Спад намагниченности с увеличением концентрации катионных вакансий ( $< 0,115$ ) обусловлен двумя причинами – образованием парамагнитного пирита ( $\text{FeS}_2$ ) и, наряду с фазой  $\beta_4$  ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ), образованием метастабильного пирротина с повышенным содержанием серы. Возникает система в сильно неуравновешенном состоянии, с минимальной энтропией. Избыточные анионы индуцируют образование дополнительных катионных вакансий, которые уже не упорядочены

в четных базисных плоскостях из-за возникающей деформации кристаллической структуры. Деформация структуры обусловлена, в том числе, и образованием, из-за повышенной концентрации катионных вакансий, прямых связей S–S, подобных связям серы в структуре пирита. Деформация приводит, в свою очередь, к разупорядочению вакансий, которые были ранее упорядочены в четных базисных плоскостях. В результате этих процессов и возникает резкий спад намагниченности образца. Функциональный пик содержания золота в руде соответствует именно максимально неуравновешенному (метастабильному) состоянию кристаллической структуры пирротина.

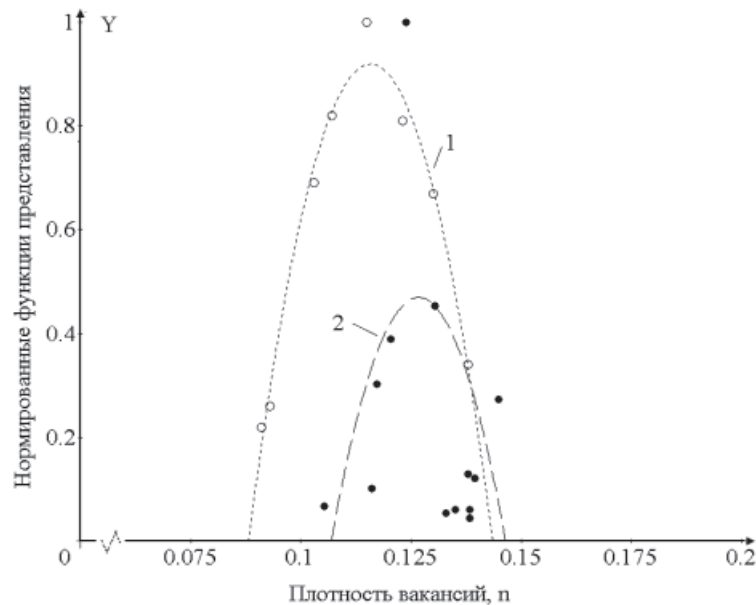


Рис. 2. Аналитический вид нормированных функций для намагниченности (кривая 1) образца и содержания в нем золота (кривая 2), в зависимости от концентрации катионных вакансий:

$$Y = -1191,642x^2 + 300,798x - 18,564 - \text{функция (1) для золота};$$

$$Y = -1262,757x^2 + 291,145x - 15,861 - \text{функция (1) намагниченности}$$

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. Факт локализации золота в областях с сильной неоднородностью свободной энергии объясняется стремлением элементов к реакциям в таких зонах в период

формирования золотоносных руд. Стремление к реакции элементов понимается как стремление полностью заполнить свои электронные оболочки. Таким образом, при формировании руд золото вытесняется из областей стабильных минералов в области нестабильных структур.

### Выводы

На 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 вакансии.

Предложено объяснение природы внедрения примесных двухвалентных атомов (кобальта, никеля и т.д.) в структуру, 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 рост плотности вакансий в образцах и уменьшение электронной проводимости.

Внедрением в кристаллическую матрицу пирротина ионов благородных металлов и их взаимодействием с катионными вакансиями в структуре проявляется в уменьшении электронной проводимости и увеличении плотности катионных вакансий.

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.

Установлена зависимость концентрации точечных дефектов и их упорядочением в кристаллической структуре от содержания золота в руде. Максимальное содержание золота соответствует пирротинам, в которых вакансии полностью упорядочены в четных (нечетных) базисных плоскостях структуры типа NiAs. Предложен вариант интерпретации природы незначительного

пространственного разбегания положения максимумов золотоносности пирротинсодержащих руд и магнитных полей в пределах месторождений золота

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. Добрецова Н.Л., Кренделева Ф.П. Экспериментальные исследования геохимии золота с помощью метода радиоизотопных индикаторов. – Новосибирск, Наука, 1989. – 299 с.
2. Ерофеев Л.Я. Магнитное поле и природа аномалий на месторождениях золота. – Томск: Изд-во ТПИ, 1989. – 158 с.
3. Колмаков Ю.В., Сазонов А.М., Врублевский В.В., Потехина Е.В., Боярко Г.Ю. Вариации фугитивности серы в рудообразующем растворе: фактор магнитной зональности золотосульфидных месторождений // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 1. – С. 87–91.
4. Онуфриенок В.В., Сазонов А.М. Особенности атомов внедрения в структуре пирротинов месторождения «Панимба» // Уникальные геологические объекты Кольского полуострова: Пирротинное ущелье: Всероссийская научно-практическая конференция. Апатиты, Россия. – 2011. – С. 51–58.
5. Пустозёров М.Г. Современные геофизические технологии при золотопроисковых работах в ЗАО «Полос» // Разведка и охрана недр. – 2008. – № 1. – С. 11–16.
6. Шарафутдинов В.М., Хасанов И.М., Михалицына Т.И. Петрофизическая зональность Наталкинского рудного поля // Тихоокеанская геология. – 2008. – Т. 27. – № 5. – С. 89–103.
7. Kuzmin E.V., Onufrienok V.V. Magnetization of nonstoichiometric compounds of pyrrhotine type with different concentrations of vacancies // Soviet Physics, Solid State. – 1983. – Vol. 25, – Iss. 8, – P. 1333–1339.
8. Loftus-Hills G., Solomon M. Cobalt, nickel, and selenium in sulfides as indicators of ore genesis // Mineral. Deposita. – 1967. – Vol. 2. – P. 228–242.
9. Nowok J., Stenberg I. Virgil. Fe(III) ESR-signal splitting in unoxidized and oxidized semimagnetic pyrrhotite,  $Fe_7S_8$  // Solid State Communications. – 1988. – Vol. 66. – Iss. 8. – P. 835–840.
10. Onufrienok V.V., Sazonov A.M., Terehova A.V. Influence of the phase composition of pyrrhotites on gold content in rocks. // Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM). Springer. – 2012. – P. 487–495.