УДК 549.322.21

АНАЛИЗ ПОЗИЦИЙ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ В СТРУКТУРЕ ПИРИТА**Онуфриенок В.В.***Институт горного дела, геологии и геотехнологий СФУ, Красноярск,
e-mail: VOnufriynok@sfu-kras.ru*

Методами микрозондового анализа (EPMA) исследовался минеральный состав пирита месторождения «Панимба» (Красноярский край). Показано, что примесные атомы могут находиться в структуре пирита в трех различных состояниях – а) в позициях катионных вакансий; б) в междоузлиях кристаллической структуры; в) изоморфно замещать ионы базисной матрицы в узлах кристаллической решетки. Получено аналитическое выражение для расчета плотности примесных атомов, участвующих в изоморфном замещении атомов железа в структуре пирита. На основе анализа экспериментальных данных и результатов проведенных вычислений показано, что изоморфно замещать железо могут только те атомы, плотность которых превышает определенное значение, в противном случае атомы рассеяны в междоузлиях кристаллической решетки. Для исследуемых образцов изоморфное замещение атомов железа в структуре пирита наблюдалось только для атомов никеля, плотность которых превосходила плотность других атомов примеси.

Ключевые слова: пирит, атомы примеси, позиции в структуре, изоморфное замещение, расчет

ANALYSIS OF THE POSITION IMPURITY ATOMS IN THE STRUCTURE OF PYRITE**Onufrienok V.V.***Institute of Mining, Geology and Geotechnology SFU, Krasnoyarsk, e-mail: VOnufriynok@sfu-kras.ru*

On the basis of micro-probe analysis (EPMA) of the mineral composition pyrite deposit «Panimba» (Krasnoyarsk region) was investigated. The impurity atoms can be located in structure of pyrite in three different states been determined – a) in the positions of cationic vacancies, b) in interstitial positions of the crystal structure, c) is isomorphic to replace the basic matrix ions in the crystal lattice. The analytical expression for calculation of the density impurity atoms involved in the isomorphic substitution of iron atoms in the structure of pyrite was obtained. On the basis of experimental data and the results of the calculations is defined that iron can isomorphically substitute only those atoms whose density exceeds a certain value, otherwise atoms was scattered in interstitial positions of the crystal lattice. For the samples under study only nickel atoms with a density greater than that of other impurity atoms can isomorphically substitute iron atoms in the structure of pyrite is established.

Keywords: pyrite, impurity atoms, isomorphic substitution, calculation, position in the structure

Геологическими исследованиями многочисленных золоторудных месторождений установлены ассоциирующие с золотом минералы, одним из которых является пирит. Пирит с различной плотностью примесных атомов часто встречается в золотосодержащей руде. Этот минерал, как правило, содержит примеси, например, кобальта, никеля, меди, а также золота, концентрация которых в структуре может достигать значительных величин [6, 7].

В работе [2] исследована плотность атомов примеси Co, Ni, Cu и Au в структуре пирита месторождения Панимба с различным соотношением S/Fe в образцах. Показано, что для пирита состава S/Fe = 1,98 плотность примесных атомов максимальна, а составы с соотношением S/Fe < 1,92 и S/Fe > 2,08 не содержали в структуре примесных атомов. Отметим, что анализ примесных атомов в работе [2] осуществлялся без уточнения характера положений примесных атомов в структуре, а таких возможных положений примесных атомов в структуре может быть не менее трех, каждое из которых имеет особенности, требующее детального рассмотрения. Примесные атомы металла в структуре минералов могут находиться:

а) в позициях катионных вакансий;

б) располагаться в междоузлиях кристаллической структуры;

в) изоморфно замещать ионы базисной матрицы, расположенные в узлах кристаллической решетки.

Актуальность исследований атомов примеси в каждом из этих трех возможных положений в структуре очевидна, поскольку тип вхождения в структуру примеси может по-разному влиять на свойства минерала. Например, примесные элементы, расположенные в междоузлиях, искажают кристаллическую структуру основной структурной матрицы. Роль структурных искажений может оказаться, в ряде случаев, доминирующей, при исследовании влияния на свойства минерала тех или иных факторов [4, 8]. Например, частицы сульфидов железа размером менее 80 Å практически все имеют структурные искажения (в результате относительно высокой поверхностной энергии), которые могут проявляться в специфических магнитных свойствах таких образцов [1].

В работе [3], на примере нестехиометрического пирротина месторождения «Панимба», исследовались примесные атомы, расположенные в вакантных позициях кристаллической структуры. Установлено, что плотность примесных атомов, а также

плотность катионных вакансий возрастают с увеличением содержания серы в пирротине, причем показано, что зависимость плотности катионных вакансий от плотности примесных атомов не линейна. Примесные атомы в исследуемых образцах появлялись только тогда, когда плотность катионных вакансий превышала 0,092 ($n > 0,092$). Отношение S/Fe в образцах при такой плотности вакансий превышает 1,10 ($S/Fe > 1,10$). В работе [5] теоретическое обобщение полученных экспериментальных результатов позволило сделать вывод, что плотность катионных вакансий в структуре имеет насыщение, т.е. существует некоторое критическое значение плотности катионных вакансий n_k , превышение которого (т.е. если $n > n_k$) приводит к фазовому переходу пирротина в пирит.

В случае изоморфного замещения пирит образует, в зависимости от рода атомов примеси, другие минералы. Если минерал содержит примесь кобальта, никеля, меди, то возможно, например, образование минералов вилламанинит (Cu, Ni, Co, Fe) S_2 , бравоит (Fe, Ni) S_2 , и, при полном замещении атомов железа никелем и кобальтом, вазсит NiS_2 и катьерит CoS_2 соответственно [9]. Все эти минералы образуют изоструктурную группу, представляемую пространственной группой $Ra3$. В общем случае полного изоморфного замещения, минералы группы пирита можно представить в виде AX_2 , где A могут обозначать такие химические элементы, как Au, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Ru. Под символом X в предложенной формуле могут быть As, Bi, S, Sb, Se, Te. Атомы «A» занимают узлы гранецентрированной кубической решетки и окружены связанными в «гантель» «X» атомами [10].

Влияние типа вхождения примесных атомов в структуру на свойства минералов исследовано фрагментарно, поэтому необходимы исследования положений примесных атомов в структуре пирита. Необходимо отыскание критерия, показывающего, каким образом входят те или другие примесные атомы в кристаллическую структуру минерала, поскольку его свойства во многом определяются характером вхождения примесных атомов в структуру.

Цель исследования:

а) методами микрозондового анализа проанализировать минеральный состав пирита месторождения «Панимба»;

б) на основе данных ЕРМА получить расчетные формулы плотности примесных атомов, изоморфно замещающие атомы базисной матрицы;

в) анализируя полученные численные значения плотности различного рода при-

месных атомов установить, в каких случаях реализуется изоморфное замещение и примесные атомы расположены в узлах кристаллической решетки, а какие примесные атомы рассеяны в междоузлиях;

г) сопоставить полученные результаты с содержанием золота в кристаллической структуре пирита.

Материал и методы исследования

Исследовался пирит из участка Михайловский месторождения «Панимба» в Енисейском крае (Красноярский край, Россия). Химический состав изучаемых пиритов определялся рентгеноспектральным методом (XRS) на установке «Camebax-Micro» в лаборатории микрозондового анализа СО РАН.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты исследований минерального состава минералов методами микрозондового анализа (ЕРМА) представлены в табл. 1 и 2.

Результаты микрозондового анализа, выраженные в весовых или массовых процентах, мало подходят для анализа кристаллографических свойств минерала, поскольку в таком случае полученные данные зависят от двух параметров – номера исследуемого элемента примеси в периодической таблице и процента таких примесных атомов в структуре анализируемого образца.

При анализе кристаллической структуры часто необходимо знать среднее значение атомов примеси на узле кристаллической решетки, а для этого необходима последующая математическая обработка результатов микрозондового анализа, т.е. перевода массовых (весовых) процентов в атомные. Впрочем, иногда удобнее полученные результаты окончательных вычислений не выражать в процентах, например, в случае формульного представления состава минерала. Формулу, связывающую результаты микрозондового анализа со средними значениями атомных долей примесных атомов на узле кристаллической решетки, можно представить в виде:

$$x = \frac{\alpha(a + 2c)}{(100b + \alpha(a - b))}, \quad (1)$$

где, α – результаты микрозондового анализа, x можно представить в виде x_z для примесных Z атомов, параметры a, b, c равны, соответственно, μ_{Fe}, μ_z и μ_s , т.е. выражены в молекулярном (или атомном весе) элемента. В случае примесных атомов Cu, Ni, Au, Co, x_z можно представлять как $x_{Cu}, x_{Ni}, x_{Au}, x_{Co}$ соответственно. Изменится в этом случае и значение b в представленной формуле (1). Отметим, что под « β » в табл. 1 и 2 понимается именно рассчитанное по представленной выше формуле (1) значение « x ».

Таблица 1

Результаты микрозондового анализа (α) и расчетов (β)
плотности примесных атомов Co и Ni

S/Fe эксперт- ные	Co					Ni				
	S/Fe расчет		$\beta \cdot 10^{-2}$		α , масс. %	S/Fe расчет		$\beta \cdot 10^{-2}$		α , масс. %
EPMA	«1,95»	«2,00»	«1,95»	«2,00»	EPMA	«1,95»	«2,00»	«1,95»	«2,00»	EPMA
2,05	1,9526	2,0027	0,136	0,138	0,068	1,953	2,0032	0,161	0,163	0,080
1,93	1,9519	2,0020	0,100	0,102	0,050	1,956	2,0061	0,305	0,309	0,151
2,01	1,9513	2,0014	0,070	0,071	0,035	1,951	2,0003	0,016	0,016	0,008
2,01	1,9525	2,0026	0,132	0,135	0,066	1,952	2,0022	0,109	0,111	0,054
1,99	1,9524	2,0025	0,124	0,127	0,062	1,954	2,0043	0,215	0,221	0,107
2,00	1,9531	2,0031	0,156	0,159	0,078	1,952	2,0022	0,113	0,114	0,056
2,00	1,9533	2,0033	0,166	0,171	0,083	1,953	2,0031	0,155	0,159	0,077
1,98	1,9531	2,0031	0,156	0,160	0,078	1,952	2,0018	0,091	0,092	0,045
2,07	1,9536	2,0038	0,188	0,191	0,094	1,957	2,0073	0,361	0,366	0,179
1,97	1,9524	2,0025	0,124	0,127	0,062	1,953	2,0026	0,131	0,134	0,065
1,99	1,9528	2,0029	0,144	0,148	0,072	1,953	2,0033	0,167	0,172	0,083
2,02	1,9519	2,0019	0,098	0,101	0,049	1,950	2,0002	0,014	0,014	0,007
1,98	1,9527	2,0028	0,142	0,145	0,071	1,953	2,0031	0,153	0,156	0,076
1,95	1,9516	2,0017	0,086	0,087	0,043	1,950	2,0000	—	—	—
1,95	1,9520	2,0021	0,106	0,108	0,053	1,958	2,0080	0,395	0,401	0,196
2,01	1,9517	2,0018	0,090	0,092	0,045	1,951	2,0007	0,036	0,037	0,018
1,99	1,9521	2,0022	0,112	0,114	0,056	1,951	2,0004	0,024	0,024	0,012
2,03	1,9534	2,0036	0,178	0,182	0,089	1,950	2,0000	—	—	—
1,99	1,9516	2,0016	0,082	0,084	0,041	1,951	2,0004	0,022	0,022	0,011
2,03	1,9511	2,0012	0,060	0,061	0,030	1,950	2,0002	0,014	0,014	0,007
2,04	1,9512	2,0012	0,060	0,061	0,030	1,952	2,0015	0,078	0,079	0,039
2,01	1,9539	2,0040	0,198	0,205	0,099	1,970	2,0206	1,021	1,053	0,506
1,99	1,9525	2,0026	0,131	0,135	0,065	1,953	2,0035	0,173	0,179	0,086
1,98	1,9519	2,0019	0,096	0,099	0,048	1,955	2,0053	0,262	0,271	0,130
2,00	1,9521	2,0021	0,106	0,107	0,053	1,950	2,0001	0,080	0,081	0,004
1,98	1,9527	2,0028	0,139	0,140	0,069	1,951	2,0008	0,042	0,043	0,021
1,98	1,9519	2,0020	0,102	0,105	0,051	1,950	2,0000	—	—	—
1,98	1,9519	2,0019	0,098	0,099	0,049	1,950	2,0002	0,012	0,012	0,006
1,95	1,9520	2,0021	0,104	0,106	0,052	1,950	2,0000	—	—	—
1,95	1,9522	2,0023	0,115	0,116	0,057	1,950	2,0000	—	—	—
1,95	1,9517	2,0018	0,090	0,091	0,045	1,950	2,0000	—	—	—
1,97	1,9515	2,0016	0,080	0,081	0,040	1,950	2,0003	0,016	0,016	0,008
1,95	1,9508	2,0008	0,044	0,045	0,022	1,950	2,0000	—	—	—
2,04	1,9607	2,0110	0,546	0,563	0,272	1,993	2,0445	2,199	2,264	1,090

Таблица 2

Результаты микрозондового анализа и расчетов примесных атомов
Cu и Au в структуре пирита

S/Fe экс- пер	Au					Cu				
	S/Fe расчет		$\beta \cdot 10^{-3}$		α , масс. %	S/Fe расчет		$\beta \cdot 10^{-3}$		α , масс. %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
EPMA	«1,95»	«2,00»	«1,95»	«2,00»	EPMA	«1,95»	«2,00»	«1,95»	«2,00»	EPMA
2,05	1,9504	2,0005	0,241	0,244	0,040	1,9500	2,0000	—	—	—
1,93	1,9507	2,0007	0,343	0,347	0,057	1,9505	2,0005	0,279	0,284	0,015
2,01	1,9505	2,0005	0,241	0,244	0,040	1,9500	2,0000	—	—	—
2,01	1,9505	2,0006	0,295	0,300	0,049	1,9511	2,0011	0,577	0,589	0,031

Окончание табл. 2

1	2		3		4	5		6		7
1,99	1,9503	2,0003	0,151	0,154	0,025	1,9507	2,0007	0,372	0,382	0,020
2,00	1,9506	2,0006	0,301	0,305	0,050	1,9500	2,0000	—	—	—
2,00	1,9502	2,0002	0,078	0,081	0,013	1,9502	2,0002	0,093	0,095	0,005
1,98	1,9501	2,0001	0,072	0,073	0,012	1,9501	2,0001	0,018	0,019	0,001
2,07	1,9501	2,0001	0,061	0,061	0,010	1,9502	2,0002	0,075	0,076	0,004
1,97	1,9502	2,0002	0,121	0,123	0,020	1,9500	2,0000	—	—	—
1,99	1,9502	2,0002	0,108	0,110	0,018	1,9500	2,0000	—	—	—
2,02	1,9504	2,0004	0,211	0,214	0,035	1,9500	2,0000	—	—	—
1,98	1,9501	2,0001	0,031	0,031	0,005	1,9500	2,0000	—	—	—
1,95	1,9504	2,0004	0,211	0,212	0,035	1,9500	2,0000	—	—	—
1,95	1,9503	2,0004	0,174	0,176	0,029	1,9503	2,0003	0,131	0,132	0,007
2,01	1,9507	2,0008	0,403	0,408	0,067	1,9501	2,0000	0,018	0,019	0,001
1,99	1,9504	2,0004	0,204	0,207	0,034	1,9506	2,0006	0,317	0,322	0,017
2,03	1,9506	2,0006	0,295	0,300	0,049	1,9504	2,0004	0,205	0,209	0,011
1,99	1,9507	2,0007	0,355	0,361	0,059	1,9500	2,0000	—	—	—
2,03	1,9505	2,0005	0,247	0,250	0,041	1,9500	2,0000	—	—	—
2,04	1,9500	2,0000	—	—	—	1,9500	2,0000	—	—	—
2,01	1,9500	2,0001	0,048	0,049	0,008	1,9500	2,0000	—	—	—
1,99	1,9504	2,0004	0,186	0,192	0,031	1,9507	2,0007	0,335	0,346	0,018
1,98	1,9502	2,0002	0,120	0,124	0,020	1,9500	2,0000	—	—	—
2,00	1,9502	2,0002	0,078	0,079	0,013	1,9505	2,0006	0,279	0,281	0,015
1,98	1,9505	2,0005	0,253	0,255	0,042	1,9502	2,0002	0,075	0,075	0,004
1,98	1,9502	2,0002	0,102	0,104	0,017	1,9500	2,0000	—	—	—
1,98	1,9508	2,0008	0,391	0,393	0,065	1,9500	2,0000	—	—	—
1,95	1,9507	2,0007	0,349	0,354	0,058	1,9500	2,0000	—	—	—
1,95	1,9504	2,0004	0,211	0,212	0,035	1,9503	2,0003	0,131	0,132	0,007
1,95	1,9504	2,0004	0,217	0,218	0,036	1,9500	2,0000	—	—	—
1,97	1,9502	2,0002	0,091	0,091	0,015	1,9501	2,0000	0,018	0,019	0,001
1,95	1,9500	2,0000	—	—	—	1,9500	2,0000	—	—	—
2,04	1,9506	2,0006	0,289	0,283	0,048	1,9510	2,0011	0,521	0,529	0,028

Пирит обычно представляется формулой FeS_2 и обладает полупроводниковыми свойствами, однако на основе анализа результатов микрозондового анализа природного пирита, его состав практически всегда является нестехиометрическим, поэтому состав природного пирита лучше представлять химической формулой $\text{Fe}_{1-x}\text{Z}_x\text{S}_2$, поскольку в образцах варьируется соотношение (S)/Fe даже в пределах одного месторождения. Отметим, что значения «x» в предложенном выше представлении состава пирита, равно отношению Z/Fe.

Как определить, замещает ли атом примеси атом материнской матрицы или нет, т.е. расположен ли примесный атом в узле кристаллической решетки или он расположен в междоузлии? Проанализировав химическую формулу пирита, можно изоморфное замещение атомами Z атомов Fe в узлах кристаллической структуры пирита выразить соотношением:

$$\frac{S}{(Fe + Z)} = 2,00. \quad (2)$$

Это соотношение следует из того факта, что в формульном представлении состава пирита суммарное значение долей примесного атома и атома железа должно равняться единице, а суммарное значение серы – двум. Из представленной формулы (2) нетрудно получить уравнение:

$$S/Fe = 2 + 2(Z/Fe) = 2(1 + x), \quad (3)$$

связывающее отношение S/Fe, обычно определяемое экспериментально методом ЕРМА, и значение x, рассчитываемое на основе результатов микрозондового анализа. Таким образом, вычислив для примесного атома значение x, можно определить, какое должно быть соотношение S/Fe в образце при изоморфном замещении атома материнской матрицы. Если расчетное значение S/Fe и экспериментальное совпадает, то примесный атом расположен в узле кристаллической решетки, в противном случае его позиция находится в междоузлии.

На рис. 1, 2, 3 и 4 графически представлены расчетные значения $\beta(Y)$ для при-

меси никеля, кобальта, золота и суммарной примеси в структуре пирита с различным отношением S/Fe (X) в образце. Кривая 1 и кривая 2 на всех рисунках представляют значения β для расчетных отношений S/Fe при изоморфном замещении железа в структуре примесным атомом Z. Кривая 1 на этих

рисунках соответствует изменению отношения S/Fe при изоморфном замещении железа в структуре пирита стехиометрического состава (S/Fe = 2), а кривая 2 соответствует изменению отношения S/Fe при изоморфном замещении железа в структуре пирита нестехиометрического состава (S/Fe = 1,95).

Рис. 1. Зависимость плотности никеля от соотношения серы и железа в пирите. Белые кружки и крестики – расчетные значения β (Ni) для пирита состава FeS_2 и $\text{FeS}_{1.95}$ соответственно

Рис. 2. Зависимость плотности кобальта от соотношения серы и железа в пирите. Белые кружки и ромбики – расчетные значения β (Co) для пирита состава FeS_2 и $\text{FeS}_{1.95}$ соответственно

При изоморфном замещении железа примесными атомами отношение S/Fe в образце должно возрастать. Этот факт следует, в частности, из анализа формулы (1). Таким образом, для пирита стехиометрического состава, должно выполняться отношение $\text{S/Fe} \geq 2$, т.е. это отношение не должно быть меньше двух. Анализ результатов микрозондового анали-

за показывает, что это требование может не выполняться, т.е. есть образцы, для которых выполняется неравенство $S/Fe \leq 2$.

Первый случай соответствует дефициту ионов железа, что естественно при изоморфном их замещении, второй случай соответствует дефициту ионов серы в структуре. Поскольку по результатам микронзондового анализа таких образцов достаточно много, поэтому расчеты производились как для пирита стехиометрического состава FeS_2 , так и для состава $FeS_{1,95}$, который наиболее

часто фиксировался методом ЕРМА. После этого осуществлялся сравнительный анализ, позволяющий учитывать фактор стехиометрии образцов при анализе изоморфных замещений в структуре. При расчетах параметра β примесных атомов отношение S/Fe фигурирует в качестве одного из немаловажного фактора, однако, как видно из рис. 1–4, для выбранных составов FeS_2 и $FeS_{1,95}$ влияние стехиометрии незначительно и его можно практически не учитывать при дальнейшем анализе.

Рис. 3. Зависимость плотности золота от соотношения серы и железа в пирите. Квадратики и ромбики – расчетные значения β (Au) для пирита состава FeS_2 и $FeS_{1,95}$ соответственно

Рис. 4. Зависимость суммарной плотности примесных атомов от отношения S/Fe в пирите. Круги и квадратики – расчетные значения $\sum \beta_i$ для пирита состава FeS_2 и $FeS_{1,95}$ соответственно

Для объяснения дефицита серы в образцах проанализируем, прежде всего, влияние примеси золота в структуре. Действительно, золото может иметь степень окисления не только +1, +2 или +3, но также и –1 (например, в ауридах CsAu или Na_3Au), а может вообще не образовывать ковалентных связей, однако корреляцию между соотношением S/Fe в образцах с дефицитом серы и содержанием золота в них обнаружить не удалось. Практически одинаковое количество золота фиксировалось методом ЕРМА как в образцах, для которых выполняется соотношение $\text{S/Fe} \geq 2$, так и в образцах с соотношением $\text{S/Fe} \leq 2$. Хотя статистический анализ и показывает большую вероятность вхождения золота в образцы с дефицитом серы в структуре, однако прямой взаимосвязи между дефицитом серы в пирите и содержанием золота в их структуре нет, во всяком случае, не атомы золота обуславливают дефицит серы в пирите.

Ионы серы в структуре связаны парами в «гантели», причем отдельный ион серы, так же, как и гантель из двух ионов серы, двухвалентны. Можно предположить, что, при дефиците в структуре связанных пар, возможен разрыв части гантелей, поэтому вакантные анионные позиции заняты одиночными двухвалентными ионами серы. В этом случае для образца будет выполняться неравенство $\text{S/Fe} \leq 2$.

Как уже отмечалось выше, для параметра β атомы примеси расчетное значение S/Fe и экспериментально полученное должны совпадать, только тогда можно полагать, что примесный атом расположен в узле кристаллической решетки, в противном случае его позиция находится в междоузлии. Достаточно хорошее совпадение демонстрируют в данном случае только атомы никеля с достаточно высокой плотностью в кристаллической структуре. Плотность никеля превышает плотность всех остальных примесных атомов в структуре пирита, однако изоморфно замещать железо могут только те атомы, плотность которых превышает 0,01 ($\beta \geq 0,01$). Таким образом, пока плотность примесных атомов не превышает некоторого критического значения, они рассеяны в междоузлиях кристаллической структуры. Изоморфное замещение, а, следовательно, образование новых минералов реализуется при превышении критического значения плотности какого – то примесного атома.

Выводы

Показано, что примесные атомы могут находиться в структуре пирита в трех различных состояниях:

а) в позициях катионных вакансий;
б) в междоузлиях кристаллической структуры; г) изоморфно замещать ионы базисной матрицы в узлах кристаллической решетки.

Получено аналитическое выражение для расчета плотности примесных атомов, участвующих в изоморфном замещении атомов железа в структуре пирита.

На основе анализа экспериментальных данных и результатов проведенных вычислений (табл. 1–2 и рис. 1–4) можно заключить, что изоморфно замещать железо могут только те атомы, плотность которых превышает определенное значение, в противном случае атомы рассеяны в различных позициях кристаллической решетки. Установлено, что для исследуемых образцов только атомы никеля, плотность которых больше, чем у других примесных атомов, могут изоморфно замещать атомы железа в структуре пирита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Звегинцев А.Г., Онуфриенко В.В., Петров М.И. Влияние условий синтеза и режима термообработки на магнитные свойства сульфидов железа с температурой Кюри 570°C // Физика Земли. – 1982. – № 4. – С. 82–89.
2. Онуфриенко В. В. Пирит месторождения «Панимба»: состав, примесные атомы, распределение золота // Современные наукоемкие технологии. РАЕ. – 2013. – № 4. – С. 47–52.
3. Онуфриенко В.В., Сазонов А.М. Особенности атомов внедрения в структуре пирротинов месторождения «Панимба» // Уникальные геологические объекты Кольского полуострова: Пирротиновое ущелье. Апатиты. Россия: Всероссийская научно-практическая конференция. – 2011. – С. 51–58.
3. Bayliss P. Crystal structure refinement of a weakly anisotropic pyrite // *American Mineralogist*. – 1977. – Vol. 62. – P. 1168–1172.
4. Kuzmin, E.V.; Onufrienok, V.V. Magnetization of non-stoichiometric compounds of pyrrhotine type with different concentrations of vacancies // *Soviet Physics, Solid State*. – 1983. – Vol. 25. – P. 1333–1339.
5. Larocque A.C.L., Hodgson C.J., Cabri L.J., Jackman J.A. Ion-microprobe analysis of pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite from the Mobrun VMS deposit in northwestern Quebec: evidence for metamorphic remobilization of gold // *The Canadian Mineralogist*. – 1995. – Vol. 33. – P. 373–388.
6. Gait R. I., Dumka D. Morphology of pyrite from the Nanisivik mine, Baffin Island, Northwest Territories. // *The Canadian Mineralogist*. – 1986. – Vol. 24. – P. 685–688.
7. Manning P.G., Ash L.A. Mössbauer spectral studies of pyrite, ferric and high-spin ferrous distributions in sulfide-rich sediments from Moira Lake, Ontario, // *The Canadian Mineralogist*. – 1979. – Vol. 17. – P. 111–115.
8. Nowack E. Schwarzenbach D. Hahn T. Charge densities in CoS_2 and NiS_2 (pyrite structure) // *Acta Crystallographica*. – 1991. – Vol. B47. – P. 650–659.
9. Rickard D., Luther G. Chemistry of Iron Sulfides // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107. – P. 514–565.