

УДК 548.32

**ИЗОМОРФИЗМ В МИНЕРАЛАХ СЕМЕЙСТВА СТАННИНА**

Т.Л. Евстигнеева

*Институт Геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, Москва, evst@igem.ru*

В.С. Русаков

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, rusakov@moss.phys.msu.ru*

Ю.К. Кабалов

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, kabalov@geol.msu.ru*

Приведены результаты комплексного изучения особенностей структур соединений семейства станнина и механизма изоморфных замещений. В качестве объектов исследования были выбраны 10 членов серии курамит – станнин,  $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$  ( $0 < x < 1$ ), синтезированных через ~ 0.1 ф.е., и минералы станнин и кестерит. Использован комплекс методов: микрорентгеноспектральный, профильный анализ (метод Ритвельда), мессбауэровская спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Промежуточные члены ряда курамит – станнин представляют собой структурно однотипные гомогенные фазы тетрагональной симметрии с закономерно меняющимися параметрами элементарных ячеек ( $c/a \sim 2$ ). По результатам структурного анализа четыре соединения ряда  $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$  с  $x = 0.3, 0.6, 0.8$  и  $1.0$  характеризуются тетрагональными структурами, отличающимися от станниновой более низкой симметрией ( $\bar{1}4$ ) и распределением атомов металлов по тетраэдрическим позициям.

По данным мессбауэровского анализа в соединениях ряда присутствуют атомы железа в двух- и трехвалентном состоянии. Существует предельная концентрация атомов Fe ( $x$ ) ~ 0.5, ниже которой эти атомы находятся только в трехвалентном состоянии в октаэдрическом окружении атомов S. При  $0 < x < 0.5$  процессы замещения и изменения структурного положения и валентного состояния атомов происходят по схеме  $2\text{Cu}^{2+}(\text{Td}) \rightarrow \text{Cu}^{1+}(\text{Td}) + / (\text{Td}) + \text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ , а формула промежуточных соединений соответствует  $\text{Cu}^{1+}_2\text{Cu}^{2+}_{1-2x}\text{Fe}^{3+}_x\text{Cu}^{1+}_x\text{Sn}^{4+}_4\text{S}_4$ . Конечная фаза процесса отвечает  $\text{Cu}^{1+}_2\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{Sn}^{4+}_4\text{S}_4$ . Выше предельной концентрации  $x \sim 0.5$  схема изоморфизма меняется:  $\text{Cu}^{1+}(\text{Td}) + \text{Fe}^{3+}(\text{Oh}) + / (\text{Td}) \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}(\text{Td})$ , и конечной фазой этого процесса будет  $\text{Cu}^{1+}_2\text{Fe}^{2+}_2\text{Sn}^{4+}_4\text{S}_4$ .

На основании данных мессбауэровского анализа была уточнена структура промежуточной фазы  $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$  с  $x \sim 0.6$ . Показано, что  $\text{Fe}^{3+}$  занимает октаэдрические позиции, свободные в «нормальной» упорядоченной структуре сфалерита.

В кестерите с низким содержанием железа установлено распределение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (высокоспиновое состояние) по октаэдрическим позициям, вакантным в структуре чистого  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , что согласуется со сложной схемой изоморфизма в  $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$ .

В статье 2 таблицы, 3 рисунка, в списке литературы 11 названий.

**Введение**

По сравнению с заметным прогрессом в изучении структур силикатов и многоатомных соединений (органических веществ, металлоорганических соединений, полупроводников нового типа и т.д.) уровень знаний особенностей структур относительно простых соединений практически не изменился за последние 20 – 30 лет. Это прежде всего относится к интерметаллидам ( $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $\text{CuAu}$ ), близким им по свойствам фазам ( $\text{NiAs}$ ,  $\text{MnP}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ), сульфидам ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ,  $\text{FeS}_2$ ) и их аналогам. Первая причина такого состояния – отсутствие материала достаточно хорошего качества для структурного исследования. Вторая – широко распространенное мнение о «простоте» кристаллических структур для постановки серьезной проблемы.

Большинство названных соединений и структурно подобных им обладает высокой

«изоморфной емкостью» и постоянным присутствием изоморфных примесей (иногда до десятков атомных процентов). Все они являются соединениями с ковалентным или смешанным (ионно-ковалентным, ковалентно-металлическим и т.д.) типом химической связи. Наличие вакансий во многих структурных типах, а также различная степень упорядоченности в распределении изоморфных компонентов по структурным позициям также характерны для этих соединений.

Проблема изоморфизма элементов в рудных минералах, прежде всего, сульфидах, весьма актуальна, т.к. в настоящее время многие ценные элементы добываются из минералов-носителей и знание формы их нахождения необходимо для выяснения причин потерь полезных компонентов при переработке руд и разработки современной технологии переработки природного сырья. Изучение особенностей распределе-

Таблица 1. Минералы группы станнина

Название	Формула	Пр.гр.	a (Å)	b(Å)	c(Å)	Z	Ссылка
Станнин	Cu <sub>2</sub> FeSnS <sub>4</sub>	$\bar{I}42m$	5.449	5.449	10.757	2	(Hall <i>et al.</i> , 1978)
Кестерит	Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub>	$\bar{I}4$	5.427	5.427	10.871	2	(Hall <i>et al.</i> , 1978; Kissin, 1989)
Сакураит	Cu <sub>2</sub> Zn(In,Sn)S <sub>4</sub>	$\bar{I}42m^*$	5.45	5.45	10.91	2	(Чвилева и др., 1988)
Окартит	Ag <sub>2</sub> FeSnS <sub>4</sub>	$\bar{I}42m$	5.72	5.72	10.98	2	—«—«—«
Бриартит	Cu <sub>2</sub> FeGeS <sub>4</sub>	$\bar{I}42m$	5.32	5.32	10.51	2	—«—«—«
Черниит	Cu <sub>2</sub> CdSnS <sub>4</sub>	$\bar{I}42m$	5.487	5.487	10.848	2	(Szymanski, 1978)
Великит	Cu <sub>2</sub> HgSnS <sub>4</sub>	$\bar{I}4$	5.5749	5.5749	10.882	2	(Евстигнеева и др., 1998)
Курамит	Cu <sub>3</sub> CuSnS <sub>4</sub>	$\bar{I}42m (\bar{I}4)$	5.445	5.445	10.75	2	(Коваленкер и др., 1979)

ния различных элементов в кристаллических структурах, возможностей изоморфных замещений атомов и, как следствие, упорядоченного распределения их в структуре, также необходимо для ответа на вопрос о причинах различного поведения атомов в природе, дальнейшего развития кристаллохимии и получения новых соединений. Это относится ко многим металлам, как благородным (Au, Ag, ЭПГ), так и к широко распространенным (Fe, Zn, Cu, Cd, Pb и др.).

Считается, что теория изоморфизма достаточно разработана. Широко известны работы Л.Полинга, Г.Гольдшмидта, Н.Белова, Г.Бокия, В.Франк-Каменецкого и многих других. При обсуждении химического состава минералов, особенно рудных, минералогии обычно используют термины «изоморфизм замещения», «компенсационный изоморфизм», «изоморфизм внедрения», «изоморфизм ионов одного элемента, но со сменой заряда». Однако в подавляющем большинстве случаев нет детальных данных о структуре конкретных соединений и о положении «примесных» элементов в структуре, поэтому используются эмпирические правила Полинга или интерполируются результаты изучения близких соединений, что зачастую делает декларативными многие представления об изоморфизме элементов в сульфидах. Особенно это относится к минералам, в составе (МРСА) которых устанавливается много примесей, а формула не всегда соответствует стехиометрии — например, блеклым рудам, минералам семейства станнина и близким производным. Благодаря совершенствованию методов рентгеновского анализа и различным спектроскопическим методам в настоящее время появилась возможность попытаться проверить существующие представления и получить данные о том, как реально происходит изоморфное замещение.

Минерал станнин обладает структурой, производной от структуры ZnS (сфалерита), и характеризуется пр.гр.  $\bar{I}42m$ , и тетрагональной элементарной ячейкой, удвоенной по «с» по сравнению с ZnS:  $a = 5.449$ ,  $c = 10.757$  (4) Å,  $Z = 2$ . Атомы металлов занимают

все позиции в обращенных в одну сторону тетраэдрах кубической плотнейшей упаковки из атомов серы: Fe — 2a (000), Sn — 2b ( $1/2$   $1/2$  0), Cu — 4d (0  $1/2$   $1/4$ ), S — 8i (xxx,  $x = 0.7551$ ,  $z = 0.8702$ ) (Hall *et al.*, 1978).

Группа станнина объединяет минералы с общей формулой A<sub>2</sub>BSnS<sub>4</sub>, где A = Cu, Ag; B = Fe, Cu, Zn, Cd, Ge, Hg и др. (Табл. 1). Среди минералов этого семейства — курамит (Cu<sub>3</sub>SnS<sub>4</sub>) (Коваленкер и др., 1979), кестерит (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) (Kissin, 1989), окартит (Ag<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub>) (Чвилева и др., 1988), великит (Cu<sub>2</sub>HgSnS<sub>4</sub>) (Евстигнеева и др., 1998), черниит (Cu<sub>2</sub>CdSnS<sub>4</sub>) (Szymanski, 1978) и др. Минералы группы станнина занимают важное место среди природных и синтетических сульфидов. К ним относятся многие распространенные и характерные минералы колчеданных, золоторудных, медно-никелевых, серебряных и др. месторождений. Эти соединения, как и структурно близкие к ним, обладают необычайно разнообразным составом: они содержат элементы I, II, III, IV, V, VI и VIII групп Периодической системы.

Состав минералов семейства станнина обычно характеризуется наличием большого числа изоморфных примесей, среди которых наиболее типичными являются железо в курамите (Cu<sub>3</sub>SnS<sub>4</sub>) (Коваленкер и др., 1979) и кестерите (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) (Kissin, 1989). Структуры всех этих соединений являются производными от кубической структуры сфалерита (ZnS) и отличаются пространственной симметрией ( $\bar{I}42m$ ,  $\bar{I}4$ ), распределением атомов металлов в слоях, перпендикулярных оси четвертого порядка, и различной степенью искажения координационных полиэдров из атомов серы.

Монокристалльным методом исследовались лишь структуры кестерита (Kissin, 1989) и черниита (Szymanski, 1978). Оказалось, что они отличаются от станниновой распределением атомов металлов по тетраэдрическим позициям и отсутствием диагональных зеркальных плоскостей симметрии, что приводит к понижению симметрии до  $\bar{I}4$ .

В результате изучения синтезированных соединений систем Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> — Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub>

было установлено, что во всем интервале составов существует поле твердого раствора замещения Fe-Zn (Springer, 1979). Благодаря близости размеров двухвалентных ионов железа и цинка считалось, что в структуре кестерита железо замещает атомы цинка. Однако позже было высказано предположение (Kissin, 1989) что изоморфный ряд существует между кестеритом и полиморфной модификацией станнина со структурой кестерита. Таким образом, вопрос о механизме замещений в ряду  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4 - \text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  остается открытым (Bernardini *et al.*, 1979).

На основании сопоставления составов, рентгенограмм и свойств курамита и станнина предполагалось, что существует ряд станнин-курамит (ограниченный?), и в курамите двухвалентное железо замещает двухвалентную медь (Коваленкер и др., 1979). Однако, как известно, электронное строение ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  различно, поэтому было интересно выяснить, происходит ли на самом деле замещение Fe-Cu. И если происходит, то каков его механизм.

### Объекты и методы исследования

С целью уточнения особенностей структур некоторых фаз и схем изоморфных замещений на базе вышеизложенного было проведено комплексное исследование соединений семейства станнина. В качестве объектов исследования были выбраны система курамит-станнин и минерал кестерит. Десять членов серии курамит-станнин,  $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$  при  $0 < x < 1$  с интервалом  $x \sim 0.1$  ф.е., были синтезированы из чистых элементов в вакуумированных кварцевых ампулах (нагрев до  $1150^\circ\text{C}$ , отжиг при  $400^\circ\text{C}$ , 960 час.; закалка в ледяной воде). Состав кестерита из месторождения Кестер (образец О.Ставрова) (среднее из 10 анализов, мас.%): Cu – 28.79–28.98; Zn – 12.06–12.21; Fe – 2.28–2.21; Sn – 27.09–27.15; S – 28.96–28.29;  $\Sigma$  – 99.18–98.84, что соответствует  $\text{Cu}_{2.00-2.03}(\text{Zn}_{0.81-0.83}\text{Fe}_{0.18})\text{Sn}_{1.00-1.03}\text{S}_{3.99-3.94}$ .

Для определения валентного состояния и координации окружения атомов в структурах был использован комплекс методов: микрорентгеноспектральный [MS-46 Cameca (ИГЕМ РАН) Camebax Microbeam (Институт вулканологии ДО РАН), 20 kV-10 nA; эталоны –  $\text{CuFeS}_2$  (Cu, Fe),  $\text{Sn}_{\text{met}}$  (Sn),  $\text{FeS}_2$  (Fe)]; профильный анализ (метод Ритвельда) – ADP-2 дифрактометр (CuK $\alpha$ , Ni фильтр), расчеты велся по программе WIRIET (версия 3.3); мессбауэровская спектроскопия (MS1001E;  $^{57}\text{Co}$  в Rh и  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  в  $\text{BaSnO}_3$ ; про-

граммный комплекс MStools); сканирующая (JSM-5300 + Link ISIS) и просвечивающая (JEM-100C + KeveX 5100 EDD) электронная микроскопия; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [LAS-3000 «Ribeg» + OPX-150 полусферический фотоэлектронный анализатор, AlK $\alpha$  (1486.6 eV) при  $U = 12$  kV и  $I = 20$  mA, калибровка – по линии 1s углерода (энергия связи = 285 kV)]. Применение современных возможностей этих методов и программного обеспечения для идентификации и расшифровки экспериментального материала позволяет решать проблемы координационных и валентных характеристик атомов железа и олова в структурах распространенных и редких сульфидов.

### Результаты

Согласно данным СЭМ и просвечивающей электронной микроскопии все промежуточные члены изученного ряда курамит – станнин представляют собой структурно однотипные гомогенные фазы тетрагональной симметрии с закономерно меняющимися параметрами элементарных ячеек ( $c/a \sim 2$ ).

В результате определения структуры четырех соединений ряда  $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$ , с  $x = 0.3, 0.6, 0.8$  и  $1.0$  методом Ритвельда установлено, что они являются тетрагональными и отличаются от станнина ( $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ,  $I 42m$ ) более низкой симметрией ( $I 4$ ) и распределением атомов металлов по тетраэдрическим позициям. Конечный член ряда является, по-видимому, синтетической полиморфной модификацией станнина. Следует отметить, что в промежуточных соединениях ряда курамит-станнин попытки установить, как происходит замещение меди в различных тетраэдрических позициях, приводили к неоднозначным результатам при хороших значениях R-фактора (3.2 – 3.8%) (Evstigneeva *et al.*, 2001a).

По данным мессбауэровского анализа удалось установить, что в соединениях ряда присутствуют атомы железа в двух- и трехвалентном состоянии (Рис. 1). Выявлена и предельная концентрация атомов Fe ( $x$ )  $\sim 0.5$ , ниже которой железо находится только в трехвалентном состоянии в октаэдрическом окружении атомов S.

Во всем изученном ряду атомы Sn находятся в четырехвалентном состоянии в тетраэдрических позициях структуры с высокой степенью ковалентности связей с атомами S. С увеличением концентрации

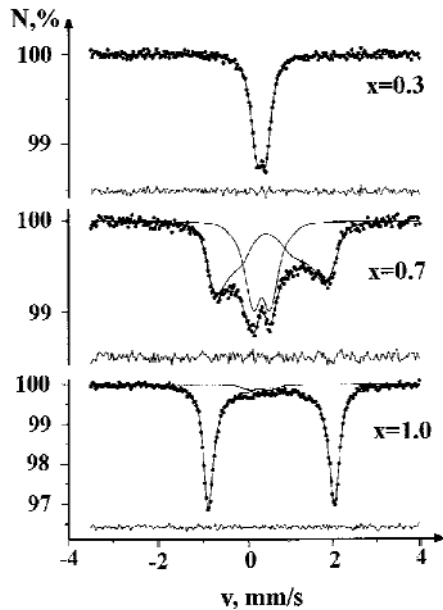


Рис. 1. Типичные мессбауэровские спектры  $^{57}\text{Fe}$  соединений ряда  $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$

атомов железа степень ковалентности связей  $\text{Fe}^{2+}\text{-S}$  и  $\text{Sn}^{4+}\text{-S}$  падает, а связей  $\text{Fe}^{3+}\text{-S}$  — растет. Величина эффективного заряда атомов Sn в тетраэдрических позициях структуры составляет  $Q_{\text{Sn}} = 3.38 \pm 0.08$  (Evstigneeva *et al.*, 2001a).

На основании данных мессбауэровского анализа была уточнена структура промежуточной фазы  $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$  с  $x \sim 0.6$ . Наилучшие результаты ( $R = 2.69\%$ ) получены при распределении  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрических позициях, свободных в «нормальной» упорядоченной структуре сфалерита:  $8j - \text{xxz}$  ( $x\text{Fe}^{3+} \sim 1/4$ ,  $z\text{Fe}^{3+} \sim 0.126 - 0.128$ ,  $z\text{Fe}^{3+} = z\text{S}/3 + 5/12$ ,  $z\text{S} - z$  атомов S в структуре) (Рис. 2). При этом  $\text{Me}_{\text{Oh}} - \text{Me}_{\text{Td}} = 2.31 - 2.34 \text{ \AA}$ , что сопоставимо с

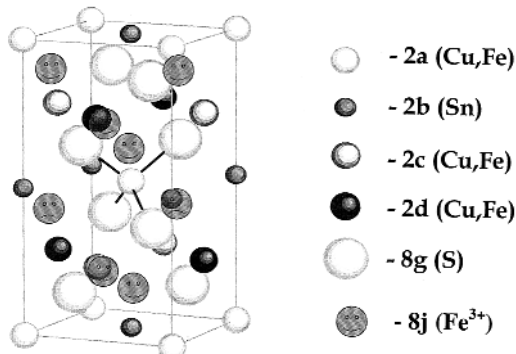


Рис. 2. Структура промежуточного члена ряда куртит-станнын

Таблица 2. Состав (мас.%) синтезированных фаз в системе  $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$

x	Cu	Fe	Sn	S	$\Sigma$
0.08	41.74	1.08	34.11	24.72	101.65
0.14	42.71	1.56	31.04	23.85	99.16
0.29	39.68	3.79	29.62	29.32	102.41
0.40	40.50	4.83	28.96	23.36	97.65
0.51	39.16	6.60	29.39	26.31	101.46
0.58	35.28	7.88	30.00	29.33	102.49
0.71	35.89	8.89	28.96	27.07	100.81
0.84	32.03	11.18	29.65	29.70	102.56
0.97	33.77	11.52	28.21	25.69	99.16
0.96	29.80	12.88	26.5	29.9	98.1

Примечание: MS-46 Самеса (ИГЕМ РАН); Аналитик — Г.Н.Муравичка; Условия съемки: 20 кВ-10 нА; эталоны —  $\text{CuFeS}_2$  (Cu,Fe),  $\text{Sn}_{\text{мет}}$  (Sn),  $\text{FeS}_2$  (Fe)

расстояниями  $\text{Me}_{\text{Td}}\text{-S}$ , но меньше, чем  $\text{Me}_{\text{Oh}}\text{-S}$  ( $2.57 - 2.81 \text{ \AA}$ ) (Td и Oh — соответственно тетраэдрические и октаэдрические позиции).

Для объяснения полученных результатов предлагаются две схемы изоморфизма в ряду  $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$ :

При  $0 < x < 0.5$  процессы замещения и изменения структурного положения и валентного состояния атомов происходят по схеме  $2\text{Cu}^{2+}(\text{Td}) \rightarrow \text{Cu}^{1+}(\text{Td}) + / (\text{Td}) + \text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ , а формула промежуточных соединений соответствует  $\text{Cu}^{1+}_2\text{Cu}^{2+}_{1-2x}\text{Fe}^{3+}_x\text{Cu}^{1+}_x\text{Sn}^{4+}_4\text{S}_4$ . При полном исчерпании  $\text{Cu}^{2+}$  формула соединения —  $\text{Cu}^{1+}_{2.5}\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{Sn}^{4+}_4\text{S}_4$ .

Выше предельной концентрации  $x = 0.5$  схема изоморфизма меняется:  $\text{Cu}^{1+}(\text{Td}) + \text{Fe}^{3+}(\text{Oh}) + / (\text{Td}) \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}(\text{Td})$ , и конечной фазой этого процесса будет  $\text{Cu}^{1+}_2\text{Fe}^{2+}_2\text{Sn}^{4+}_4\text{S}_4$  (Evstigneeva *et al.*, 2001b).

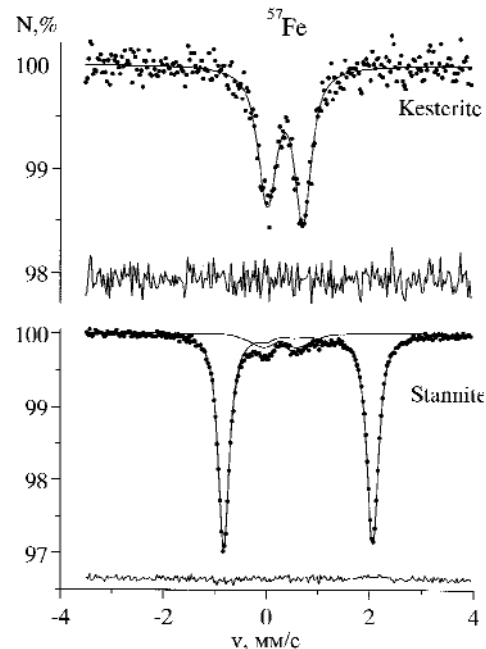


Рис. 3. Мессбауэровские спектры  $^{57}\text{Fe}$  в природных кестерите и станныне

Предложенный механизм изморфизма косвенно подтверждается результатами РФЭС: наблюдается уменьшение содержания двухвалентной меди по отношению к одновалентной с ростом содержания железа в соединениях ряда.

Присутствие трехвалентного железа (высокоспиновое состояние) в октаэдрическом окружении атомов серы в структуре кестерита с небольшим содержанием железа,  $\text{Cu}_{2.00-2.03}(\text{Zn}_{0.81-0.83}\text{Fe}_{0.18})\text{Sn}_{1.00-1.03}\text{S}_{3.99-3.94}$ , доказано при изучении минерала методами мессбауэровской спектроскопии (Рис. 3) (Русаков и др., 2001). Это противоречит результатам структурного анализа кестерита, согласно которым железо замещает цинк в тетраэдрических позициях (Kissin, 1989).

Поскольку присутствие ионов трехвалентного железа в октаэдрических позициях хорошо согласуется со схемой изоморфных замещений для бедных железом членов изоморфного ряда  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4 - \text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ , для бедного железом кестерита предлагается аналогичная схема изморфизма с освобождением тетраэдрических позиций в структуре:  $\text{Cu}^{1+}(\text{T}_d) + \text{Zn}^{2+}(\text{T}_d) \rightarrow / (\text{T}_d) + \text{Fe}^{3+}(\text{O}_h)$  и, соответственно, формулой промежуточных фаз —  $\text{Cu}^{1+}_{2-x}\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}^{3+x}\text{Sn}^{4+}\text{S}_4$ .

### Выводы

Механизм изоморфного замещения с участием атомов железа в соединениях группы станнина имеет комплексный характер и включает образование тетраэдрических вакансий, заполнение вакантных октаэдрических пустот и смену валентности атомов меди.

В ряду курамит-станнин существует предельная концентрация атомов железа  $x \sim 0.5$ , ниже которой атомы Fe находятся только в трехвалентном состоянии. В этой области концентраций с ростом  $x$  число ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{1+}$  растет, а число ионов  $\text{Cu}^{2+}$  падает. Выше предельного значения  $x$  появляются ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , с увеличением концентрации  $x$  растет их число, при этом уменьшается число ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{1+}$ .

Присутствие трехвалентного железа в октаэдрической позиции отмечается также в железистых кестеритах ( $\text{Fe} < 0.5$  ф.е.), что свидетельствует об аналогичном механизме замещения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных Исследований (Проект 00—05—64609).

### Литература

- Bernardibi G.P., Bonazzi P., Corazza M., Corsini F., Mazetti G., Poggi L., Tanelli G. New data on the  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4 - \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  pseudobinary system at 750 degrees and 550 degrees C. //Eur.J.Mineral., **1990**, 2(2), pp.219—225
- Evstigneeva T., Rusakov V., Burkovsky I., Kabalov Y. New data on the isomorphism Cu-Fe in sulphides of stannite family. Mineral Deposits at the Beginning of the 21<sup>st</sup> Century (Piestrzynski et al. eds.). Zwets & Zeitlinger B.V., Lisse, The Netherlands, **2001**, pp.1075—1078.
- Evstigneeva T., Rusakov V., Kabalov Y., Trubkin N., Burkovsky I., Tschegol'kov Y. The complex study of Fe-Cu isomorphous replacement in the  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4 - \text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  series. //Bull.Soc. Fr. Miner. Crist., **2001**, vol.13, n.3, p.71.
- Hall S.R., Szymanski J.T. & Stewart J.M. Kesterite,  $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ , and stannite,  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ , structurally similar but distinct minerals. //Canad.Mineral. **1978**. V.16, P. 131—137.
- Kissin S.A. A reinvestigation of the stannite ( $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ )—kesterite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) pseudobinary system. //Canad. Mineral. **1989**. v.27, n.4, P.689—697
- Springer G. The pseudobinary system  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4 - \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , and its mineralogical significance. //Canad.Mineral., **1972**, v.11, pp.535—541
- Szymanski J.T. The crystal structure of cernyite,  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ , a cadmium analogue of stannite. //Canad.Mineral. **1978**. V.16. P.147—151.
- Евстигнеева Т.Л., Кабалов Ю.К., Спиридонов Ф.М. Кристаллическая структура  $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$  — синтетического аналога минерала великита. //Кристаллография. **1998**. т.43, №1, с.1—7.
- Коваленкер В.А., Евстигнеева Т.Л., Тронева Н.В., Вяльсов Л.Н. Курамит,  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ , новый минерал группы станнина. //ЗВМО, **1979**, Ч.108, №5, 564—569.
- Русаков В.С., Евстигнеева Т.Л., Бурковский И.А. (). Мессбауэровская спектроскопия кестерита,  $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ . //Традиционные и новые направления в минералогических исследованиях. Труды годичной сессии МО ВМО. (Ред.В.В.Матиас, В.Л.Русинов, Р.А.Амосов). М. ИГЕМ РАН, ВИМС МПР РФ. **2001**. С.132.
- Чвилева Т.Н., Безсмертная М.С., Спиридонов Э.М. и др., Справочник — определитель рудных минералов в отраженном свете. М.: Недра, **1988**. 504 с.