

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

Б.С. Русаков

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

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, $Cu_{3-x}Fe_xSnS_4$ ($0 < x < 1$), 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 $Cu_{3-x}Fe_xSnS_4$ с $x = 0.3, 0.6, 0.8$ и 1.0 характеризуются тетрагональными структурами, отличающимися от станниновой более низкой симметрией ($T\bar{4}$) 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 ($x \sim 0.5$), 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 $2Cu^{2+}(Td) \rightarrow Cu^{1+}(Td) + / (Td) + Fe^{3+}(Oh)$, а формула промежуточных соединений соответствует $Cu^{1+}{}_2Cu^{2+}{}_{1-2x}Fe^{3+}{}_xCu^{1+}{}_xSn^{4+}S_4$. Конечная фаза процесса отвечает $Cu^{1+}{}_2.5Fe^{3+}{}_{0.5}Sn^{4+}S_4$. Выше предельной концентрации $x=0.5$ схема изоморфизма меняется: $Cu^{1+}(Td) + Fe^{3+}(Oh) + / (Td) \rightarrow 2Fe^{2+}(Td)$, и конечной фазой этого процесса будет $Cu^{1+}{}_2Fe^{2+}Sn^{4+}S_4$.

На основании данных мессбауэровского анализа была уточнена структура промежуточной фазы $Cu_{3-x}Fe_xSnS_4$ с $x \sim 0.6$. Показано, что Fe^{3+} занимает октаэдрические позиции, свободные в «нормальной» упорядоченной структуре сфалерита.

В кестерите с низким содержанием железа установлено распределение ионов Fe^{3+} (высокоспиновое состояние) по октаэдрическим позициям, вакантным в структуре чистого Cu_2ZnSnS_4 , что согласуется со сложной схемой изоморфизма в $Cu_{3-x}Fe_xSnS_4$.

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 (Cu_3Au , $CuAu$), близким им по свойствам фазам ($NiAs$, MnP , Fe_2P , Ni_2Si), сульфида姆 (ZnS , $CuFeS_2$, Cu_2FeSnS_4 , 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 распределения

Таблица 1. Минералы группы станина

Название	Формула	Пр.гр.	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>Z</i>	Ссылка
Станин	Cu ₂ FeSnS ₄	<i>I</i> 42 <i>m</i>	5.449	5.449	10.757	2	(Hall <i>et al.</i> , 1978)
Кестерит	Cu ₂ ZnSnS ₄	<i>I</i> 4	5.427	5.427	10.871	2	(Hall <i>et al.</i> , 1978; Kissin, 1989)
Сакураит	Cu ₂ Zn(In _x Sn _{1-x})S ₄	<i>I</i> 42 <i>m</i> *	5.45	5.45	10.91	2	(Чвилев и др., 1988)
Окартит	Ag ₂ FeSnS ₄	<i>I</i> 42 <i>m</i>	5.72	5.72	10.98	2	—«—«—«
Бриарит	Cu ₂ FeGeS ₄	<i>I</i> 42 <i>m</i>	5.32	5.32	10.51	2	—«—«—«
Черният	Cu ₂ CdSnS ₄	<i>I</i> 42 <i>m</i>	5.487	5.487	10.848	2	(Szymanski, 1978)
Великит	Cu ₂ HgSnS ₄	<i>I</i> 4	5.5749	5.5749	10.882	2	(Евстигнеева и др., 1998)
Курамит	Cu ₂ CuSnS ₄	<i>I</i> 42 <i>m</i> (<i>I</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, минералоги 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 частично 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 станина и близким производным. Благодаря совершенствованию методов рентгеновского анализа и различным спектрометрическим методам в настоящее время появилась возможность попытаться проверить существующие представления и получить данные о том, как реально происходит изоморфное замещение.

Минерал станин обладает структурой, производной от структуры ZnS (сфалерита), и характеризуется пр.гр. *I* 42*m*, и тетрагональной элементарной ячейкой, удвоенной по «*c*» 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 станина объединяет минералы с общей формулой A₂BSnS₄, где A = Cu, Ag; B = Fe, Cu, Zn, Cd, Ge, Hg и др. (Табл. 1). Среди минералов этого семейства – курамит (Cu₃SnS₄) (Коваленкер и др., 1979), кестерит (Cu₂ZnSnS₄) (Kissin, 1989), окартит (Ag₂FeSnS₄) (Чвилев и др., 1988), великит (Cu₂HgSnS₄) (Евстигнеева и др., 1998), черният (Cu₂CdSnS₄) (Szymanski, 1978) и др. Минералы группы станина 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 станина обычно характеризуется наличием большого числа изоморфных примесей, среди которых наиболее типичными являются железо в курамите (Cu₃SnS₄) (Коваленкер и др., 1979) и кестерите (Cu₂ZnSnS₄) (Kissin, 1989). Структуры всех этих соединений являются производными от кубической структуры сфалерита (ZnS) и отличаются пространственной симметрией (*I* 42*m*, *I* 4), распределением атомов металлов в слоях, перпендикулярных оси четвертого порядка, и различной степенью искажения координационных полизидров из атомов серы.

Монокристальным методом исследовались лишь структуры кестерита (Kissin, 1989) и черниита (Szymanski, 1978). Оказалось, что они отличаются от станиновой распределением атомов металлов по тетраэдрическим позициям и отсутствием диагональных зеркальных плоскостей симметрии, что приводит к понижению симметрии до *I* 4.

В результате изучения синтезированных соединений систем Cu₂ZnSnS₄ – Cu₂FeSnS₄

было установлено, что во всем интервале составов существует поле твердого растворения 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 станини 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 станини предполагалось, что существует ряд станинн-курамит (ограниченный?), и в курамите двухвалентное железо замещает двухвалентную медь (Коваленкер и др., 1979). Однако, как известно, электронное строение ионов Fe^{2+} и 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 станинина. В качестве объектов исследования были выбраны система курамит-станинн и минерал кестерит. Десять членов серии курамит – станинн, $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$ при $0 < x < 1$ с интервалом $x \sim 0.1$ ф.е., были синтезированы из чистых элементов в вакуумированных кварцевых ампулах (нагрев до 1150°C , отжиг при 400°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; Σ – 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 – CuFeS_2 (Cu, Fe), Sn_{met} (Sn), FeS_2 (Fe)]; профильный анализ (метод Ритвельда) – ADP-2 дифрактометр ($\text{CuK}\alpha$, Ni фильтр), расчеты велись по программе WIRIET (версия 3.3); мессбауэрсовская спектроскопия (MS1001E; ^{57}Co в Rh и ^{119m}Sn в 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 «Riber» + ORX-150 полусферический фотоэлектронный анализатор, AlK_α (1486.6 eV) при $U = 12 \text{ kV}$ и $I = 20 \text{ mA}$, калибровка – по линии $1s$ углерода (энергия связи = 285 eV)]. 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 – станинн 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 станинина ($\text{Cu}_3\text{FeSnS}_4$, $I\bar{4}2m$) более низкой симметрией ($I\bar{4}$) и расположением атомов металлов по тетраэдрическим позициям. Конечный член ряда является, по-видимому, синтетической полиморфной модификацией станинина. Следует отметить, что в промежуточных соединениях ряда курамит-станинн 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) ~ 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

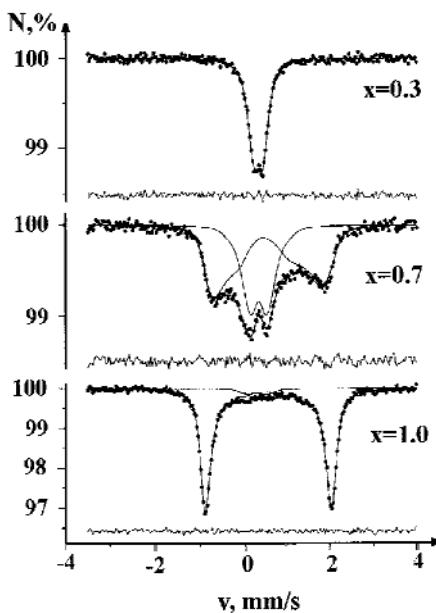


РИС. 1. Типичные мессбауэровские спектры ^{57}Fe соединений ряда $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$

атомов железа степень ковалентности связей Fe^{2+} -S и Sn^{4+} -S падает, а связей Fe^{3+} -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 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

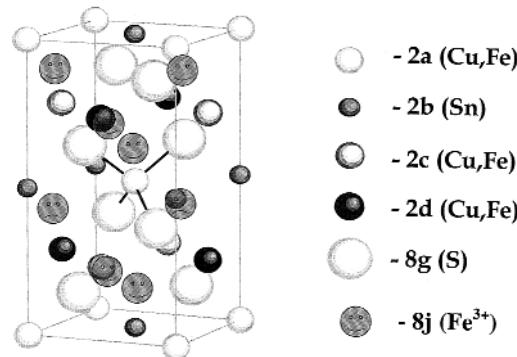


РИС. 2. Структура промежуточного члена ряда куратим-станинин

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

x	Cu	Fe	Sn	S	Σ
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.Муравицкая; Условия съемки: 20 кВт-10 нА; эталоны – CuFeS_2 (Cu, Fe), $\text{Sn}_{\text{мет}}$ (Sn), 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 $2\text{Cu}^{2+}(\text{T}_d) \rightarrow \text{Cu}^{1+}(\text{T}_d) + / (\text{T}_d) + \text{Fe}^{3+}(\text{O}_h)$, а формула промежуточных соединений соответствует $\text{Cu}^{1+}{}_2\text{Cu}^{2+}{}_{1-2x}\text{Fe}^{3+}{}_x\text{Cu}^{1+}{}_x\text{Sn}^{4+}\text{S}_4$. При полном исчерпании Cu^{2+} формула соединения – $\text{Cu}^{1+}{}_2\text{Fe}^{3+}{}_{0.5}\text{Sn}^{4+}\text{S}_4$.

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

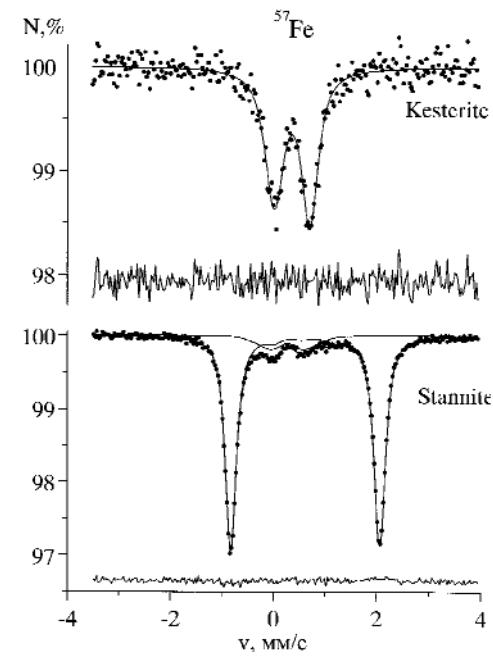


РИС. 3. Мессбауэровские спектры ^{57}Fe в природных кестерите и с танините

Предложенный механизм изоморфизма 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 изоморфизма 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 станини имеет комплексный характер и включает образование тетраэдрических вакансий, заполнение вакантных октаэдрических пустот и смену валентности атомов меди.

В ряду куримит-станин 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 Fe^{3+} и Cu^{1+} растет, а число ионов Cu^{2+} падает. Выше предельного значения x появляются ионы Fe^{2+} , с увеличением концентрации x растет их число, при этом уменьшается число ионов Fe^{3+} и 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

- Bernardini 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 21st 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., Tschebol'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, $\text{Cu}_2(\text{Zn},\text{Fe})\text{SnS}_4$, 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 великата. //Кристаллография. 1998. т.43, №1, с.1–7.
 Коваленкер В.А., Евстигнеева Т.Л., Тронева Н.В., Вяльсов Л.Н. Куримит, Cu_3SnS_4 , новый минерал группы станини. //ЗВМО, 1979, Ч.108, №5, 564–569.
 Русаков В.С., Евстигнеева Т.Л., Бурковский И.А. (J. Мессбауэровская спектроскопия кестерита, $\text{Cu}_2(\text{Zn},\text{Fe})\text{SnS}_4$. //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.
 Чилева Т.Н., Безсмертная М.С., Спиридонов Э.М. и др., Справочник – определитель рудных минералов в отраженном свете. М.: Недра, 1988. 504 с.