

УДК 548.736

**КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ
АПАТИТА И ТУРМАЛИНА:
ПРАВИЛА МАКСИМАЛЬНОЙ СИММЕТРИЗАЦИИ И КОГЕРЕНТНОЙ СБОРКИ**

С.В. Борисов¹, Н.В. Первухина^{1,2}, С.А. Магарилл¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: borisov@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 16 января 2017 г.

Следуя принципу максимальной симметризации — максимальному сокращению степеней свободы образующих структуру атомов — обсуждаются результаты кристаллографического анализа структур весьма популярного типа апатита ($P6_3/m$), редкого минерала крашенинниковита ($P6_3/mct$) и также популярного турмалина ($R3m$). Конфигурация позиций, определяющих структуру катионов в первых двух, создается комплексом "скелетных" плоскостей кубических и гексагональных подрешеток, в турмалине же присутствует только кубическая — при большом сходстве с первыми в геометрии катионного остова.

DOI: 10.26902/JSC20170822

Ключевые слова: кристаллографический анализ, катионные подрешетки, когерентная сборка, механизм кристаллизации, принцип максимальной симметризации.

ВВЕДЕНИЕ

Результат кристаллографического анализа структур турмалинов показал, что их стабильность объясняется наличием катионного "скелета" в виде несколько деформированной кубической гранецентрированной решетки [1]. При этом совпадающая с главным элементом симметрии пространственной группы $R3m$ трансляция $c \approx 7,200 \text{ \AA}$ — это объемная диагональ катионной подъячейки. Представляло интерес разобраться с высокой стабильностью среди неорганических соединений структурного типа апатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH})$ ($P6_3/m$, $Z=2$, $a_a = 9,367$, $c_a = 6,884 \text{ \AA}$ [2]), элементарная ячейка которого геометрически составляет 1/3 от ячеек турмалина: $a_a \approx a_r/\sqrt{3}$ ($a_r \approx 16,0 \text{ \AA}$) и $c_a \approx c_r$ — при существенно отличающейся симметрии. В структурах турмалина зеркальные плоскости симметрии пересекаются по оси 3, что имеет место в кубических структурах, в апатите же они перпендикулярны к соответствующей оси, а это в кубических структурах запрещено. Детали механизма упорядочения атомов при образовании высоко-симметричной типовой структуры апатита будут предметом данной работы.

Анализ соотношения структур турмалина и апатита дополнен анализом уникальной — по утверждению авторов [3] — структуры минерала крашенинниковита с симметрией $P6_3/mct$ и параметрами ячейки, близкими к турмалинам. В качестве главной тенденции, определяющей стабильность, а значит, и популярность атомных конструкций в кристаллических структурах, взято стремление к максимальной симметризации, т.е. к максимальному сокращению степеней свободы образующих структуру атомов. Уже на первой стадии кристаллизации при компоновке

Т а б л и ц а 1

Апатит, максимальные расчетные F_{hkl} для всех атомов структуры (F_{Σ}) и только для катионов (F_{κ})

hkl	d_{hkl}	F_{Σ}	F_{κ}	$(hkl)_{r,h}$	hkl	d_{hkl}	F_{Σ}	F_{κ}	$(hkl)_{r,h}$
002	3,44	322	162	$(001)_h$	140	1,77	74	74	$\{\bar{1}\bar{1}0\}_r$
$\bar{1}31$	2,80	158	129	$\{100\}_r$	410	1,77	97	72	
030	2,70	129	117	$\{100\}_h$	004	1,72	158	77	$(002)_h$
123	1,84	—	101		114	1,62	82	87	

Примечание. Здесь и далее в первом столбце приводятся hkl для одного из связанных симметрией отражений; в последнем столбце в фигурных скобках также одно из связанных симметрией отражений, в простых скобках — единственное для соответствующих подрешеток.

Т а б л и ц а 2

Апатит, максимальные расчетные F_{hkl} для всех атомов структуры (F_{Σ}) и только для анионов (F_a)

hkl	d_{hkl}	F_{Σ}	F_a	$(hkl)_{r,h}$	hkl	d_{hkl}	F_{Σ}	F_a	$(hkl)_{r,h}$
002	3,44	322	160	$(001)_h$	132	1,88	85	88	$\{100\}_r$ $\{101\}_h$
130	2,25	77	110	$\{100\}_h$	004	1,72	158	81	$(002)_h$

строительных блоков из химически стабильных атомных групп (например, SO_4 -, PO_4 -тетраэдров и т.п.) такой блок, организуя предельно возможную локальную симметрию, будет приоритетно устойчив к флуктуациям энергии и, следовательно, будет ядром (темплатом) образующейся структуры, внедряя в нее, по возможности, свою симметрию [4].

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АПАТИТА

Исходными данными для кристаллографического анализа структуры апатита послужили результаты работы [2]: $Ca_5(PO_4)_3F$, $P6_3/m$, $Z = 2$, $a_a = 9,367(1)$, $c_a = 6,884(1)$ Å. В табл. 1, 2 приведены значения максимальных структурных амплитуд, рассчитанных для всех атомов структуры (F_{Σ}), отдельно для катионов (F_{κ}) и отдельно для анионов (F_a) в интервале до $d_{hkl} \geq 1,6$ Å. Максимальное упорядочение наблюдается для плоскости (002), что демонстрирует ведущую роль зеркальных плоскостей симметрии, концентрирующих на себе значительную часть как катионов, так и анионов и вынуждающих остальные атомы располагаться посередине между зеркальными плоскостями. Для катионов плоскость (002) вместе с двумя связанными осью 3 плоскостями (030) и $(\bar{3}30)$ свидетельствует о катионной подрешетке с 18 узлами в объеме элементарной ячейки ($\det\{030/\bar{3}30/002\}$) и с параметрами гексагональной подъячейки $a_h = b_h = 3,12$ Å, $c_h = 3,44$ Å, $\gamma_h = 120^\circ$ [5]. Матрица перехода к ней $\{1/3 \ 1/3 \ 0 // -1/3 \ 0 \ 0 // 0 \ 0 \ 1/2\}$. Другая катионная подрешетка образуется на трех связанных осью 3 плоскостях $(\bar{1}31)$, $(\bar{2}\bar{1}1)$, $(\bar{3}21)$ с детерминантом 21 и с параметрами $a_r = b_r = c_r = 3,07$ Å, $\alpha_r = \beta_r = \gamma_r = 70,34^\circ$ [5] и с матрицей перехода $\{1/21 \ 5/21 \ 1/3 // -5/21 \ -4/21 \ 1/3 // 4/21 \ -1/21 \ 1/3\}$. Этот остроугольный ромбоэдр с длинной диагональю, совпадающей с трансляцией c апатитовой структуры, означает, что конфигурацию расположения катионов можно рассматривать как гранецентрированную решетку с параметрами $a_F = b_F = c_F = 4,69$ Å, $\alpha_F = \beta_F = \gamma_F = 98,08^\circ$ [6] и с объемной диагональю, равной c . Кроме тройки отражений $\{\bar{1}31\}$ подрешетка имеет в активе тройку плоскостей $\{140\}$ (см. табл. 1). Таким образом, в упорядочении позиций катионов определяющую роль играют две группы "скелетных" кристаллографических плоскостей со своими подрешетками, имеющими общим элементом симметрии тройную ось и сопрягающимися в рамках истинной трансляционной

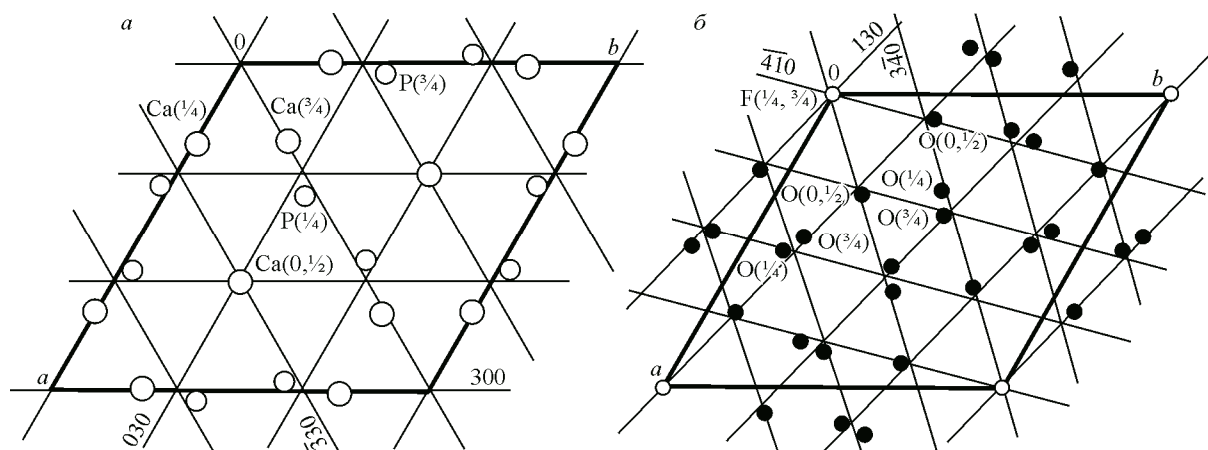


Рис. 1. Структура апатита ($P6_3/m$): xy -проекция позиций катионов Ca и P и ее сечения "скелетными" катионными плоскостями, связанными симметрией (ось 3) (а); xy -проекция позиций анионов и ее сечения "скелетными" анионными плоскостями, связанными симметрией (ось 3) (б)

решетки структуры. Степень согласованности позиций катионов и узлов гексагональной подъячейки можно видеть на рис. 1, а.

Аналогичная ситуация имеет место с упорядочением анионов. Тройка плоскостей (130) , $(\bar{4}10)$, (002) определяет гексагональную анионную подрешетку с параметрами $a'_h = b'_h = 2,60 \text{ \AA}$, $c'_h = 3,44 \text{ \AA}$, $\gamma'_h = 120^\circ$ с 26 узлами в объеме элементарной ячейки и с матрицей перехода $\{1/13 \ 4/13 \ 0 \ // \ -3/13 \ 1/13 \ 0 \ // \ 0 \ 0 \ 1/2\}$. А тройка связанных осью 3 других "скелетных" анионных плоскостей (132) , $(\bar{4}12)$, $(3\bar{4}2)$ (см. табл. 2) характеризует примитивную псевдокубическую подрешетку с параметрами $a_p = b_p = c_p = 1,89 \text{ \AA}$, $\alpha_p = \beta_p = \gamma_p = 86,92^\circ$ [6]. Матрица перехода к ней $\{5/39 \ 7/39 \ 1/6 \ // \ -7/39 \ -2/39 \ 1/6 \ // \ 2/39 \ -5/39 \ 1/6\}$, в объеме элементарной ячейки 78 узлов на 26 анионов структуры, т.е. степень заполнения всего $1/3$. Совпадающая с осью z пространственная диагональ этой P -ячейки равна $c/2 = 3,44 \text{ \AA}$. Если удвоить линейные размеры этой анионной подъячейки, то ее диагональ будет равна трансляции c , как у подъячейки катионов. На рис. 1, б показана xy -проекция позиций анионов и ее сечения "скелетными" плоскостями гексагональной анионной подрешетки. В качестве главного итога сопоставления структурных типов турмалина и апатита отметим, что катионный скелет турмалина имеет подрешетку с ромбоэдрической ячейкой с параметрами $a_r = 3,03 \text{ \AA}$, $\alpha_r = 63,64^\circ$ [1], а катионный скелет апатита — ромбоэдр с $a_r = 3,07 \text{ \AA}$, $\alpha_r = 70,34^\circ$. В обеих подрешетках имеются вакантные узлы, длинные диагонали остроугольных ромбоэдров равны трансляциям c гексагональных ячеек. В структуре турмалина это единственная подрешетка катионов, определяющая их конфигурацию и полностью согласованная с симметрией и R -ячейкой. В структуре же апатита ромбоэдрическая катионная подъячейка одна из двух, определяющих катионный остов структуры. На рис. 1, а можно видеть, что в расположении катионов имеется псевдоплоскость симметрии $(1\bar{1}0)$ — ее след это короткая диагональ ромба — аналог зеркальных плоскостей турмалина, пересекающихся по тройным осям. Зеркальные плоскости симметрии, перпендикулярные трансляции c апатита, как уже говорилось выше, фактор, не совместимый с ромбоэдрической подъячейкой, которая имеет три уровня своих вершин по координате z и, следовательно, по этой координате катионы существенно отклоняются от узлов. Фактически имеет место двумерное упорядочение, что подтверждается наличием сильных рефлексов $\{140\}$ — отражений от диагональных плоскостей ромбоэдра, пересекающихся по длинной диагонали (см. табл. 1).

Гексагональные подрешетки как катионов, так и анионов в структуре апатита полностью согласуются с симметрией, точнее они ею и созданы. Таким образом, структура апатита представляет собой гибрид с признаками как псевдокубической трехслойной упаковки катионов,

Т а б л и ц а 3

Крашенинниковит,
максимальные расчетные F_{hkl}
для всех атомов структуры (F_{Σ})
и только для катионов (F_{κ})

hkl	d_{hkl}	F_{Σ}	F_{κ}	$(hkl)_{r,h}$
040	3,61	162	116	
002	3,45	460	285	$(001)_h$
140	3,15	304	267	$\{100\}_h$
022	3,11	149	108	
222	2,66	228	278	$\{100\}_r$
060	2,41	122	199	$\{10\bar{1}\}_r$
142	2,33	—	106	$\{101\}_h$
440	2,08	290	185	

Т а б л и ц а 4

Крашенинниковит,
максимальные расчетные F_{hkl}
для всех атомов структуры (F_{Σ})
и только для анионов (F_a)

hkl	d_{hkl}	F_{Σ}	F_a	$(hkl)_{r,h}$
002	3,45	460	174	$(001)_h$
060	2,41	122	77	
340	2,37	102	163	$\{100\}_h$
142	2,33	—	108	$\{100\}_r$
123	2,12	—	99	
440	2,08	290	105	

так и однослойной гексагональной, генерируемой симметрией $P6_3/m$, в то время как турмалин — однозначно псевдокубическая трехслойная [1].

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРАШЕНИННИКОВИТА

Пространственные группы симметрии с зеркальными плоскостями, перпендикулярными к гексагональным или тройным осям ($\bar{6}$), достаточно часто реализуются, в том числе и среди минералов [7]. Для кристаллографического анализа был взят минерал крашенинниковит, по параметрам решетки близкий к турмалину, а по симметрии — к апатиту: $\text{KNa}_2\text{CaMg}(\text{SO}_4)_3\text{F}$, $P6_3/mc$, $a = 16,6682$, $c = 6,9007 \text{ \AA}$, $Z = 6$ [3]. Информация о "скелетных" плоскостях для катионов и анионов представлена в табл. 3 и 4. Для катионов, как в апатите, есть "скелетные" плоскости с гексагональной подъячейкой на плоскостях (140) , $(\bar{5}10)$, (002) с матрицей перехода к подъячейке $\{1/21 \ 5/21 \ 0// -4/21 \ 1/21 \ 0// 0 \ 1/2\}$ с 42 узлами в элементарной ячейке (на 48 катионных позициях) и с параметрами $a_h = b_h = 3,64 \text{ \AA}$, $c_h = 3,45 \text{ \AA}$, $\gamma_h = 120^\circ$. В проекции xu сетку узлов и позиции катионов можно видеть на рис. 2, а. Только шесть Mg оказываются в центрах подъячеек, остальные узлы достаточно близки к позициям катионов. Вторая подрешетка на связанных тройной осью плоскостях (222) , $(\bar{4}22)$, $(2\bar{4}2)$ с 72 узлами в элементарной ячейке

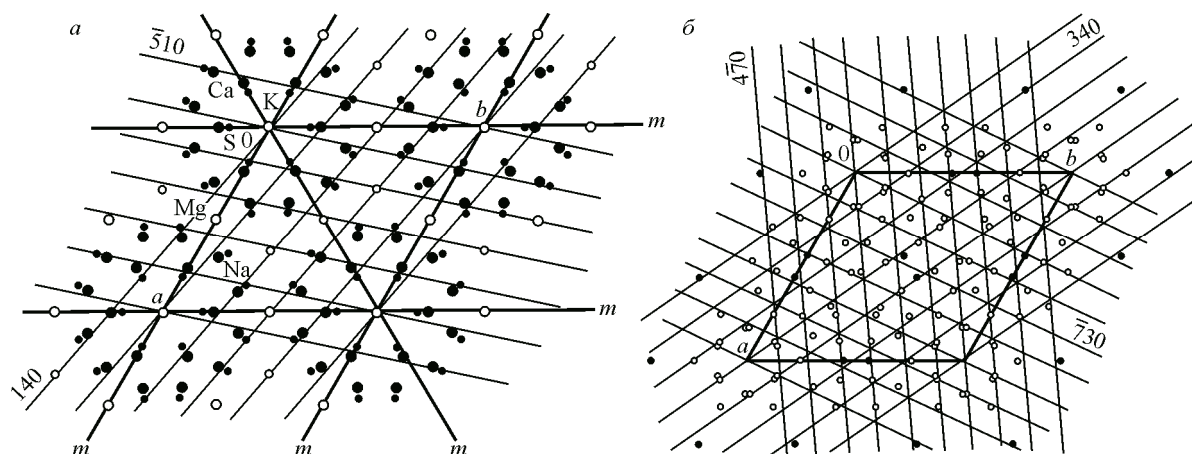


Рис. 2. Структура крашенинниковита ($P6_3/mc$): xu -проекция позиций катионов и ее сечения "скелетными" катионными плоскостями (а); xu -проекция позиций анионов (F — черный кружок) и ее сечения "скелетными" анионными плоскостями (б)

и с матрицей перехода к ее осям $\{1/6 \ 1/6 \ 1/6 // -1/6 \ 0 \ 1/6 // 0 \ -1/6 \ 1/6\}$ имеет параметры ромбоэдрической ячейки $a_r = b_r = c_r = 3,01 \text{ \AA}$, $\alpha_r = \beta_r = \gamma_r = 106,29^\circ$ [5]. Близкий к $109,5^\circ$ угол ромбоэдра означает, что можно трансформировать R -ячейку в объемноцентрированную с параметрами $a_1 = b_1 = c_1 = 3,61 \text{ \AA}$, $\alpha_1 = \beta_1 = \gamma_1 = 83,68^\circ$, объемная диагональ которой совпадает с трансляцией c структуры.

В анионной матрице структуры также выделяются (см. табл. 4) две лидирующие подрешетки: гексагональная на плоскостях (340), $(\bar{7}30)$, (002) с 74 узлами в ячейке с параметрами $a'_h = b'_h = 2,74$, $c'_h = 3,45 \text{ \AA}$, $\gamma'_h = 120^\circ$, матрицей перехода $\{3/37 \ 7/37 \ 0 // -4/37 \ 3/37 \ 0 // 0 \ 0 \ 1/2\}$ и ромбоэдрическая на связанных осью 3 плоскостях (142), $(\bar{5}12)$, $(4\bar{5}2)$ с параметрами $a'_r = b'_r = c'_r = 2,39 \text{ \AA}$, $\alpha'_r = \beta'_r = \gamma'_r = 98,85^\circ$ с матрицей перехода $\{4/42 \ 6/42 \ 1/6 // -6/42 \ -2/42 \ 1/6 // 2/42 \ -4/42 \ 1/6\}$, образующая 126 узлов в элементарной ячейке на 78 анионов. При удвоенных параметрах этой подъячейки ее объемная диагональ совпадает с трансляцией c структуры. Степень упорядочения позиций анионов плоскостями гексагональной подрешетки демонстрирует рис. 2, б. Результаты кристаллографического анализа структуры крашенинниковита показывают ее сходство с апатитом, т.е. такой же гибридный характер — сочетание кубического и гексагонального мотивов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При обсуждении полученной информации необходимо смотреть на кристаллическую структуру как на результат упорядочения позиций атомов в процессе кристаллизации семействами параллельных плоскостей, стремящихся сконцентрировать атомы на этих плоскостях. Только они создают структуру, причем разные по размерам, массе, зарядам атомы могут быть упорядочены разными наборами таких плоскостей. Также надо иметь в виду, что стабильность кристаллической структуры тем выше, чем меньше степеней свободы остается у образующих ее атомов. И здесь выявляется особая энергетическая роль элементов симметрии, сокращающих эти степени свободы (за которые в первом приближении можно принять незафиксированные частными позициями координаты базисных атомов [8]). В наших примерах весьма эффективным (в этом смысле) элементом симметрии выступают зеркальные плоскости, закрепляющие на себе значительную часть атомов, лишаящие их одной из трех степеней свободы. Расчет по [8] показывает, что структура турмалина с 50 атомами в примитивной ячейке имеет 31 степень свободы, структура апатита с 42 атомами в ячейке — 11 степеней свободы, структура сложного по составу крашенинниковита на 126 атомов имеет 17 степеней свободы. Последовательность $31/50 > 11/42 > 17/126$ качественно подтверждает выгоду перехода к гексагональному варианту симметрии, хотя в плотности упаковки он может уступать псевдокубическому. Фактором, как способствующим, так часто и противодействующим тенденциям симметризации, оказываются химические взаимодействия между атомами, определяющие ближний порядок и локальную симметрию в окружении конкретных катионов и анионов. В результате каждая кристаллическая структура — это компромисс двух типов сил.

На рис. 3, а—в показаны проекции позиций катионов на плоскость xy для турмалина, крашенинниковита и в утроенной по объему ячейке апатита. Округленные значения z -координат катионов, важные для дальнейшего обсуждения, указаны возле их позиций. Руководствуясь принципом главенствующей роли симметрии, исходным строительным блоком структуры турмалина следует считать плоский фрагмент из тройки связанных ребрами Mg-октаэдров в окружении шести Al-полиэдров с плоским кольцом из шести Si-тетраэдров на другом уровне по z . Блок имеет высшую локальную симметрию $3m$ (см. рис. 3, а). Далее происходит когерентная сборка блоков R -решеткой, причем соотношение трансляций $c/a = 2,21$ весьма близко к 2,25 для идеального совпадения F -кубических и гексагональных R -ячеек [6]. В ориентированной объемной диагональю вдоль оси c псевдокубической F -ячейке катионы образуют три плоских слоя, соответствующих плоскостям $(111)_F$ с тригонными сетками на уровнях $z \approx 0, 1/3, 2/3$. Все катионы, кроме малочисленного Na, укладываются в эти сетки (рис. 4 [1]).

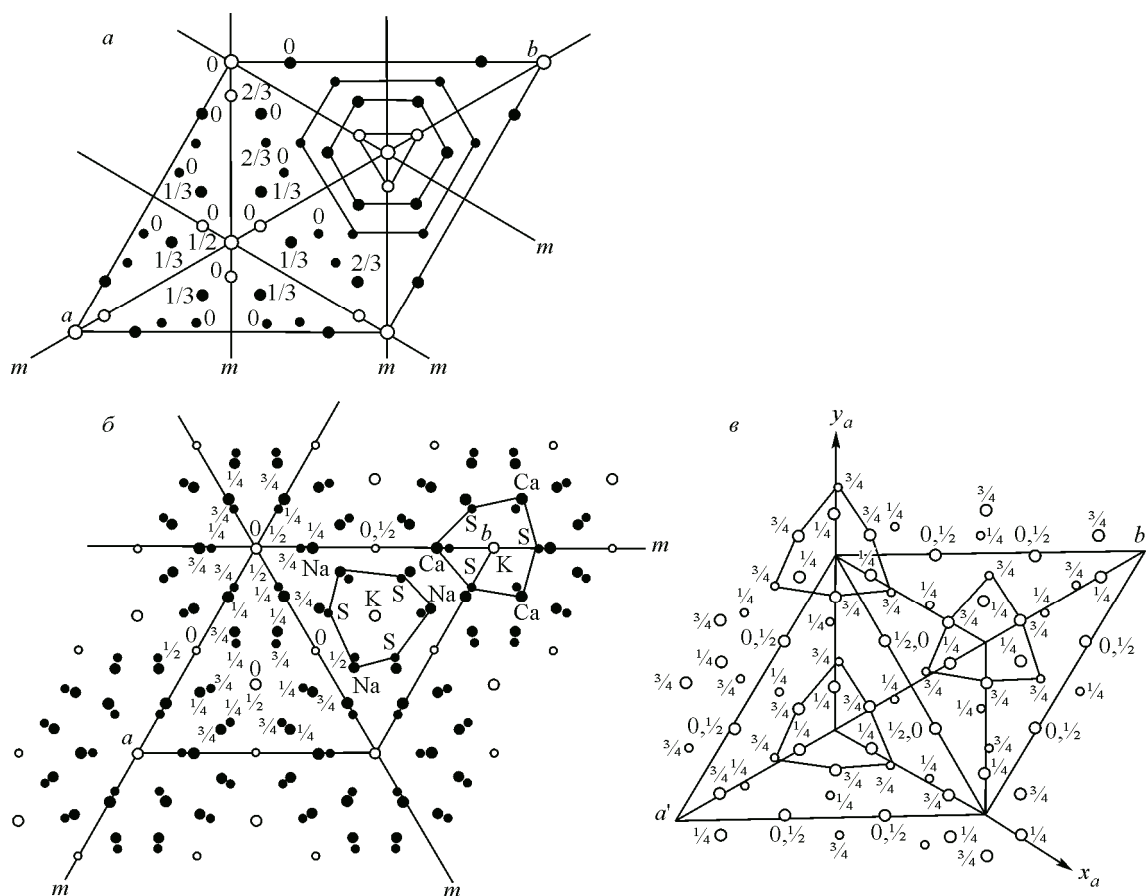


Рис. 3. Проекция позиций катионов на плоскость xy : турмалин ($R3m$), пустые кружки Na и Mg, черные Si (крупные) и Al. В правой половине ячейки катионы одного уровня по z -координате связаны в циклы (а); крашенинниковит ($P6_3/mcm$), пустые кружки — К (крупный) и Mg, черные S (мелкий), Na и Ca (крупный). В правой половине ячейки выделены два вида циклов (Ca—S—Ca—... и Na—S—Na—...) (б); апатит ($P6_3/m$), проекция в утроенной ячейке $a' = a\sqrt{3} \approx 16,2 \text{ \AA}$, $c' = c_a$, Ca — большой кружок, выделены циклы Ca—P—Ca—... (катионов на одном уровне по z) (в)

В структуре крашенинниковита при близких параметрах элементарной ячейки, но при более высокой симметрии, центром строительного блока с максимальной локальной симметрией $\bar{3}m$ оказывается позиция крупного катиона К, ниже и выше которого в зеркальных плоскостях симметрии (перпендикулярных c -трансляции) оказываются деформированные плоские катионные шестиугольники с чередующимися S(1) и Ca-вершинами (см. рис. 3, б). Понятно, что S^{6+}

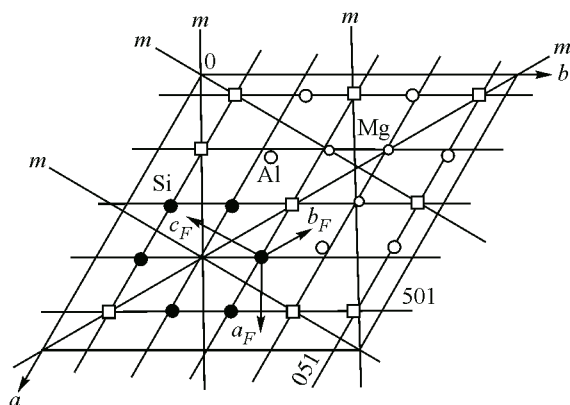


Рис. 4. Турмалин, позиции катионов с $z \approx 1/3$ и сетка сечений координатными плоскостями r -подъязычки, □ — вакантный узел [1]

не может дать кольцо из связанных вершинами (SO_4)-тетраэдров, как кремний в турмалине. Поэтому катионы в кольце кислородных полиэдров наполовину разбавлены двухвалентным Са, так что средняя валентность их также $4+$.

В другой позиции с высокой точечной симметрией 32 — на тройных осях внутри ячейки — организуется подобный блок, где в плоском шестиугольнике чередуются катионы $\text{S}(2)$ и Na (см. рис. 3, б). Поскольку средняя валентность катиона здесь меньше, часть кислородных атомов полиэдров замещается фтором. В когерентной сборке этих двух типов фрагментов участвуют как общая гексагональная катионная подрешетка (см. рис. 2, а), так и псевдокубическая, в отношении которой можно сказать, что она "сдвоена" зеркальными плоскостями, перпендикулярными оси c структуры, и поэтому содействует преимущественно двумерному упорядочению, о чем говорилось выше.

В наиболее простой структуре апатита с минимальным объемом элементарной ячейки и потому, видимо, наиболее популярной в природе, начальным блоком кристаллизации, задающим общую конфигурацию и симметрию, будет октаэдр из катионов $\text{Ca}(2)$, центр которого это — частное положение с точечной симметрией $\bar{3}$ в начале координат. Кроме зеркальных плоскостей, перпендикулярных к трансляции c , для всех катионов имеются псевдоплоскости симметрии, пересекающиеся по оси b_3 (см. рис. 3, б). По аналогии с предыдущей структурой, лежащие в одних зеркальных плоскостях катионы кальция и фосфора со своими полиэдрами также образуют замкнутые "кольца" в этом строительном блоке (см. рис. 3, в). Когерентная сборка блоков осуществляется плоскостями гексагональной катионной подрешетки. Находящиеся на других тройных осях ячейки катионы $\text{Ca}(1)$ также попадают в пересечения этих плоскостей в проекции xy . По z -координате они образуют свои два слоя при $z \approx 0, 1/2$ (см. рис. 3, в).

Сопоставляя проекции катионных матриц рассмотренных структур, нельзя не видеть их подобия при всем различии в кристаллохимических деталях: в форме и характере связей координационных полиэдров, в вариациях составов и в других топологических тонкостях, подробно описанных в литературе [9, 10]. Причиной подобия следует считать результат действия двух основных тенденций, обеспечивающих энергетически стабильные атомные конструкции в кристаллах: стремление к плотной упаковке и к минимальному числу степеней свободы у образующих структуру атомов. Данную тенденцию можно трактовать и как стремление к минимизации объема информации, характеризующей структуру. В этом ключе факт псевдотрансляционного упорядочения разных сортов катионов единими семействами кристаллографических плоскостей, т.е. игнорирование при упорядочении индивидуальных различий катионов в общей катионной подрешетке (что было показано в наших структурах) — это материальная реализация данной тенденции.

Ранее уже было рассмотрено влияние локальной симметрии образованных на первой стадии кристаллизации строительных блоков на конечную симметрию структуры [4]. В наших примерах экономия информации о строении или, что то же самое, — симметризация — начинается с возникновения локально-симметричных атомных фрагментов с набором элементов симметрии, свойственных упаковке кубической плотнейшей (турмалин) или гексагональной однослойной, частично совместимой с кубической. Уже при образовании этих группировок устанавливается баланс химических взаимодействий с тенденцией к максимальной симметризации. На следующем этапе — этапе когерентной сборки — осуществляется сокращение степеней свободы системы за счет организации трансляционной симметрии, в которой реализуется согласование локальных упорядочений всех групп атомов. В этой работе анализировались главным образом катионные матрицы как имеющие преимущества при упорядочении из-за превосходящей массы катионов над анионами [11].

Кристаллографический анализ популярных структурных типов — необходимый этап изучения механизма кристаллизации, процессов коллективной перестройки упругих колебаний атомов при постепенной потере ими кинетической энергии. Феномен популярности — следствие высокой энергетической стабильности данной пространственной конфигурации атомов (с ее симметричными связями, параметрами ячейки) при вариациях атомных составов. И, конечно, структурные типы апатита и турмалина представляют такие конфигурации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, № 4. – С. 848 – 851.
2. Sudarsanan K., Mackie P.E., Young R.A. // Mat. Res. Bull. – 1972. – **7**, N 11. – P. 1331 – 1338.
3. Pekov I.V., Zelenski M.E., Zubkova N.V., Ksenofontov D.A., Kabalov Y.K., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Zadov A.E., Pushcharovsky D.Y. // Am. Mineral. – 2012. – **97**. – P. 1788 – 1795.
4. Borisov S.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A. // Struct. Chem. – 2016. – **27**. – P. 1673 – 1683.
5. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1013 – 1018.
6. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Кристаллография. – 2012. – **57**, № 5. – С. 735 – 739.
7. Николаев С.М. Статистика современной минералогической информации. – Новосибирск: Изд-во СО РАН "ГЕО", 2009.
8. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1995. – **36**, № 6. – С. 1156 – 1157.
9. Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C., Pekov I.V., Rakovan J., White T.J. // Eur. J. Mineral. – 2010. – **22**. – P. 163 – 179.
10. Bosi F., Lucchesi S. // Am. Mineral. – 2007. – **92**. – P. 1054 – 1063.
11. Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V. // Russ. Chem. Rev. – 2015. – **84**. – P. 393 – 421.