

УДК 548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $(\text{Pb}_{4.8}\text{Na}_{1.2})[\text{Si}_8(\text{Si}_{1.2}\text{B}_{0.8})\text{O}_{25}]$ С НОВЫМ ДВОЙНЫМ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИМ СЛОЕМ И ЕЕ СОПОСТАВЛЕНИЕ С ХИТТШЕЙТОМ, БАРИСИЛИТОМ, БЕНИТОИТОМ И ЛАНГАСИТОМ

© 2011 г. Е. Л. Белоконева, О. В. Димитрова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Email: elbel@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 07.06.2010 г.

В гидротермальных условиях синтезирован новый боросиликат свинца и натрия $(\text{Pb}_{4.8}\text{Na}_{1.2})[\text{Si}_8(\text{Si}_{1.2}\text{B}_{0.8})\text{O}_{25}]$, $a = 9.5752$, $c = 42.565$ Å, пр. гр. $R\bar{3}c$, и определена кристаллическая структура без предварительного знания химической формулы. Анионный радикал нового типа представляет собой двойной слой, в котором один из трех независимых Si-тетраэдров содержит изоморфную примесь бора. По своей топологии он имеет родство с радикалами в структурах бенитоита, лангасита, а также силикатов свинца барисилита и хиттшеита при выделении в них блока из октаэдра и шести тетраэдров. Это позволяет считать новый слой производным от слоя хиттшеита с заменой октаэдра на два тетраэдра и увеличением относительной доли кремния. Атомы свинца расположены между слоями в межпакетном пространстве, однако достаточно прочно связаны с кремнекислородными слоями. Данный структурный тип – коллектор тяжелых металлов

ВВЕДЕНИЕ

Силикаты представляют собой самый многочисленный класс минералов земной коры. Некоторые их представители получены синтетическим путем и находят применение в самых разных отраслях техники (пьезокварц и др.). В то же время силикатов свинца природных и синтетических известно немного. Вхождение в кристаллы атомов Pb, обладающих неподеленной электронной парой, при условии полярности структуры может привести к проявлению нелинейно-оптических свойств, поэтому исследование соединений со свинцом представляет интерес. Среди известных силикатов свинца имеются соединения со всеми типами анионного радикала, от изолированных тетраэдров до конденсированных в каркас: орторадикал – в $\text{Pb}_4[\text{SiO}_4]\text{Cl}_4(\text{Br}_4)$ [1], орто- и диортогруппировки, присутствующие одновременно, – в $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ [2], диорторадикал – в $\text{Pb}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ [3] и изоструктурном барисилите $(\text{Pb}_8\text{Mn})[\text{Si}_2\text{O}_7]_3$ [4], четверное кольцо – в $\text{Pb}_2[\text{SiO}_3]\text{O}$ [5,6], девятичленная витая цепочка – в алмаозите $\text{Pb}[\text{SiO}_3]$ [7], трубчатый алюмосиликатный радикал, подобный нарсарсукитовому – в $\text{Pb}_6\text{O}[(\text{Si}_8\text{Al}_2)\text{O}_{20}]$ [8], слой – в плюмбофиллите $\text{Pb}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [9] и полевошпатовый алюмосиликатный каркас – в $\text{Pb}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ [10].

Настоящая работа посвящена синтезу в гидротермальных условиях и исследованию структуры нового силиката свинца с примесью натрия и изоморфным вхождением бора в один из тетраэдров, а также кристаллохимическому сопоставлению с

минералами хиттшеитом, барисилитом, бенитоитом и пьезоэлектриком – синтетическим лангаситом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Синтез и свойства кристаллов. Монокристаллы (I) получили при исследовании фазообразования в системе $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. Синтез проводили в стандартных автоклавах объемом 5–6 см³, футерованных фторопластом, при $t = 270-280^\circ\text{C}$ и $p \sim 70$ атм. Нижний предел температуры ограничен кинетикой гидротермальных реакций, верхний – возможностями аппаратуры. Продолжительность опытов (18–20 сут) отвечала полному завершению реакции. Весовые соотношения оксидов $\text{PbO} : \text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 3:1:1$. Соотношение твердой и жидкой фазы 1:5. В растворе присутствовали минерализаторы NaCl и Na_2CO_3 , взятые в равных соотношениях, концентрация минерализаторов в растворе составляла 20 мас. %.

Полученные кристаллы I бесцветные, блестящие с перламутровым отливом, изометричные, очень мелкие (максимальный размер до ~0.1 мм), мутные. Для отдельных прозрачных индивидов наблюдалась тригональная огранка в виде призмы и пинакоида. Кристаллы образовывали сростки в виде щеток и гроздьев. Порошковые дифрактограммы для I, идентичные для разных опытов, не имели аналогов в базе данных PDF. Состав кристаллов I был определен рентгеноспектральным анализом, выполненным в лаборатории ло-

кальных методов исследования вещества МГУ на микронзондовом комплексе на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV. Он показал присутствие атомов Pb, Si и Na.

Рентгеноструктурное исследование. Первоначально определение параметров проводилось на дифрактометре XcaliburS с CCD-детектором на четырех кристаллах. Индексирование отражений давало два возможных варианта выбора ячейки: моноклинной и тригональной. Рассмотрение соотношений векторов показывало, что они взаимосвязаны, и можно перейти от тригональной ромбоэдрической к моноклинной по известным правилам, однако однозначного ответа о симметрии получено не было. Для проведения съемки был выбран самый совершенный прозрачный почти изометричный кристалл размером $\sim 0.1 \times 0.1 \times 0.075$ мм. Окончательное определение и уточнение параметров ячейки, а также получение полного набора экспериментальных данных выполнены на дифрактометре с координатным детектором Bruker Apex II с использованием при последующей обработке программ APEX2 и SAINT. Истинной для наилучшего по качеству кристалла оказалась тригональная ячейка с большим параметром c (табл. 1). Набор данных был получен в полной сфере обратного пространства, и практически все рефлексы отвечали выбранным параметрам, т.е. образец являлся монокристаллом. Из-за малого размера кристалла поправка на поглощение не вводилась. Систематические погасания рефлексов общего типа $-h + k + l = 3n$ отвечали R -решетке, а рефлексов зоны $h-h0l$: $l = 2n$ — наличию плоскости c . Рефлексы были усреднены до независимых в дифракционном классе $\bar{3}m$ с усреднением фриделевых пар. В структурной расшифровке была выбрана центросимметричная пр. гр. $R\bar{3}c$, которая и подтвердилась в дальнейшем. Структура расшифрована методом тяжелого атома с использованием комплекса программ CSD. Анализ распределения межатомных векторов (программа PATS) выявил позицию одного атома Pb в общем положении пространственной группы, уточнение позиционных и тепловых параметров которого дало $R \sim 0.2$. На разностном синтезе Фурье выявились три сильных пика и четыре слабых, отождествленных соответственно с атомами Si и O. Два дополнительных атома O были получены на следующем синтезе, причем все шесть независимых кислородов входили в тетраэдрическую координацию атомов Si. Три атома в структуре располагались в частных позициях на тройных осях, а один атом O4 — на оси 2 (табл. 2). Однако для найденной модели структуры с формулой Pb₆Si₁₀O₂₅ имелся избыток в два положительных заряда. Уточнение позиционных и тепловых параметров атомных смещений показало, что тепловая поправка атома

Таблица 1. Характеристики эксперимента и уточнения структуры I

Химическая формула	(Pb _{4.8} Na _{1.2})[Si ₈ (Si _{1.2} B _{0.8})O ₂₅]
M	1689.2
Сингония, пр. гр., Z	Тригональная, $R\bar{3}c$, 6
a , Å	9.5752(17)
c , Å	42.565(7)
V , Å ³	3380(1)
D_x , г/см ³	4.980
Излучение	MoK α , 0.71073
μ , мм ⁻¹	36.38
T , К	293
Размер образца, мм	0.1 × 0.1 × 0.075
Дифрактометр	Bruker Apex II
Тип сканирования	ω
θ_{\max}	29.35
Пределы hkl	$-12 \leq h \leq +13$, $-13 \leq k \leq +22$, $-58 \leq l \leq +58$
Кол. рефл. изм./рефл. независ./рефлексов с $I \geq 1.96\sigma(I)/R_{int}$	10626/1040/823/0.071
Метод уточнения	$F^2(hkl)$
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.0323P)^2 + 150P]$, $P = [\max(F_o)^2 + 2(F_c)^2] / 3$
Число параметров	63
R_{all}	0.0505
R_{gt} , R_{wg}	0.0349, 0.0743
S	1.068
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, э/Å ³	-2.55/+3.08
Программы	SHELXL, CSD

Si3 завышена в 4 раза по сравнению с Si1 и Si2, а межатомные расстояния укорочены. Это говорило о том, что в позицию тетраэдра Si3 входит бор, что вероятно с учетом состава системы при кристаллизации. Задание в данный тетраэдр только атомов B показало, что поправка становится отрицательной и данная позиция может быть занята только изоморфно обеими сортами атомов. Одновременно можно было констатировать, что тепловая поправка атома Pb также была велика для данного достаточно тяжелого атома. Было предположено, что в позицию с атомами Pb входят изоморфно атомы Na, имевшиеся в системе: высокая концентрация щелочного катиона Na¹⁺ в растворе может привести к его вхождению в структуру. Одновременное варьирование заселенностей в позициях Pb (Pb²⁺ + Na¹⁺) и Si3 (Si⁴⁺ + B³⁺) по схеме гетеровалентного изоморфизма позволяло снизить положительный заряд и получить электронейтральную формулу. Задание первого варианта составов с соотношениями (0.75 Pb :

Таблица 2. Координаты базисных атомов и тепловые эквивалентные изотропные параметры для структуры I

Атом	g, кратность позиции*	f, заселенность	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}, \text{Å}^2$
Pb1(Pb)	36 (1)	0.8	0.88128(5)	0.33420(5)	0.469773(9)	0.0190(1)
Pb1(Na)	36(1)	0.2	0.88128	0.33420	0.469773	0.0190(1)
Si1	12(0.33)	1	0.0000	0.0000	0.06260(9)	0.0137(8)
Si2	36(1)	1	0.3448(3)	0.0877(3)	0.54961(5)	0.0146(5)
Si3(Si)	12(0.33)	0.6	0.0000	0.0000	0.2980(1)	0.0100(1)
Si3(B)	12(0.33)	0.4	0.0000	0.0000	0.2980	0.0100
O1	12(0.33)	1	0.0000	0.0000	0.1645(2)	0.011(2)
O2	36(1)	1	0.1818(7)	0.0824(7)	0.0476(1)	0.015(1)
O3	36(1)	1	0.1745(7)	0.0606(7)	0.7858(1)	0.018(1)
O4	18(0.5)	1	0.3242(9)	0.0000	0.2500	0.020(2)
O5	36(1)	1	0.3515(7)	0.0446(7)	0.1885(1)	0.017(1)
O6	12(0.33)	1	0.0000	0.0000	0.4003(2)	0.016(2)

* В скобках дана кратность, приведенная к единице.

Таблица 3. Основные межатомные расстояния (d) в структуре I

Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å
Pb(Na)—O1	2.372(4)	Si1—O6	1.580(10)	Si2—O4	1.616(6)
Pb(Na)—O5	2.449(6)	Si1—O2 × 3	1.639(6)	Si2—O2	1.622(6)
Pb(Na)—O5'	2.502(6)	среднее	1.624	Si2—O3	1.624(7)
Pb(Na)—O6	2.580(6)	Si(B)—O3 × 3	1.558(6)	Si2—O5	1.609(6)
Pb(Na)—O5''	2.762(6)	Si(B)—O1	1.600(10)	среднее	1.618
среднее	2.533	среднее	1.568		
Pb(Na)—O3'	2.900(6)				
Pb(Na)—O2'	3.030(6)				

Таблица 4. Баланс валентных усилий на анионах в структуре I

Катионы Анионы	Pb, Na +1.8/5	Si1 +1.32/4	Si2 +4/4	Si, B +1.19/4	$\Sigma_{\text{теор}}$	$\Sigma_{\text{эксп}}$
O(1) × 0.33	0.36			0.297	0.66	0.657
O(2) × 1		0.33 × 3 = 1.	1		2	2.0
O(3) × 1			1	0.297 × 3 = 0.891	2	1.891
O(4) × 0.5			1		1	1
O(5) × 1.	0.36 × 3 = 1.08		1		2	2.08
O(6) × 0.33	0.36	0.33			0.66	0.69

: 0.25 Na) и (0.25 B : 0.75 Si) в обеих позициях существенно понизило фактор расходимости. Для получения более точного результата заключительное уточнение было выполнено в программе SHELXL с варьированием весовой схемы, что было важно для данного эксперимента. Пошаговое варьирование заселенностей позиций с уточнением модели структуры и использованием в качестве критерия близости тепловых параметров для тетраэдрических позиций и минимальных факто-

ров расходимости показало, что оптимальный результат отвечает соотношениям (0.8 Pb : 0.2 Na) и (0.4 B : 0.6 Si) при нейтральной формуле $(\text{Pb}_{4.8}\text{Na}_{1.2})[\text{Si}_8(\text{Si}_{1.2}\text{B}_{0.8})\text{O}_{25}]$. Два слабых рефлекса (−3 4 8) и (−8 12 22), имеющих высокую погрешность, были удалены из массива. Баланс валентных усилий по Полингу для полученной электро-нейтральной модели структуры показал, что с учетом частных позиций как анионов, так и катионов, все атомы O — действительно оксоатомы O²⁻.

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты и тепловые параметры атомов — в табл. 2, основные межатомные расстояния — в табл. 3, баланс валентных усилий — в табл. 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В кристаллической структуре I атомы Pb координированы пятью ближайшими атомами O на расстояниях до 2.762 Å при среднем 2.533 Å (табл. 3) и двумя дополнительными на расстояниях 2.90 и 3.03 Å. Заметная разница в расстояниях характерна для атомов Pb, имеющих неподеленную пару, однако в данном случае это связано и с вхождением в одну позицию кроме атомов Pb атомов Na. Более мелкий Na (ионный радиус 0.97 Å) координирован, видимо, лишь пятью ближайшими атомами O, в то время, как более крупный Pb (ионный радиус 1.20 Å) при к.ч. = 7 имеет сложный полиэдр с пентагональной пирамидальной шапкой одной стороны и с тремя гранями другой, из которых одна горизонтальная. Крупные полиэдры объединены по общим ребрам: вертикальному O1-O6 и наклонным O1-O5, O6-O5, в тройки осями 3 (рис. 1а). Тройки не связаны между собой на одном уровне по оси *c*, но в результате действия центров инверсии они объединяются по ребрам O5-O5' в двойной гофрированный слой, параллельный *ab*. Он повторяется в ячейке (рис. б) на шести уровнях 0, 1/6, 1/3, 1/2, 2/3, 5/6 по оси *c*.

Анионная часть структуры представлена атомами Si в тетраэдрической координации с типичными межатомными расстояниями Si-O для Si1 и Si2 (табл. 3). Тетраэдр Si3 со слегка укороченными расстояниями занят статистически изоморфно в соотношении 0.6 : 0.4 атомами Si и B и совместно с другими тетраэдрами формирует анионный радикал структуры, в котором каждый мостиковый кислород принадлежит двум тетраэдрам, как это характерно для силикатов. Доля атомов B на весь анионный радикал составляет ~0.08, т.е. невелика. Для боросиликатов известны случаи изоморфного заселения тетраэдрической позиции лишь для двух представителей [11]. Как видно из боковой проекции, представленной на рис. 1б, слой нового типа с формулой $[\text{Si}_8(\text{Si}_{1.2}\text{B}_{0.8})\text{O}_{25}]_{\infty}^{-10.8}$ двойной. Он составлен из диортогрупп Si_2O_7 (атомы в позиции Si2). Они расположены почти вер-

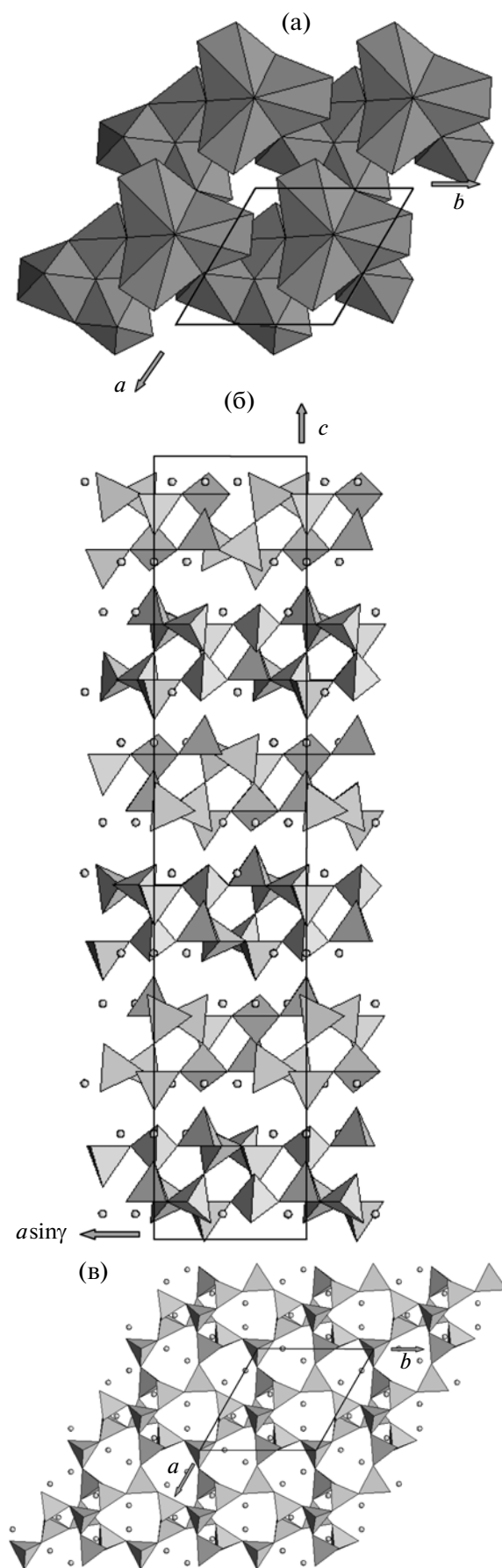


Рис. 1. Кристаллическая структура I: двойной слой из троек полиэдров атомов свинца в проекции *ab* (а); далее показаны тетраэдры и атомы Pb, изображенные кружками, боковая проекция *ac* со слоями “в торец” на 6-ти уровнях *R*-ячейки (б), двойной тетраэдрический слой в проекции *ab* (в).

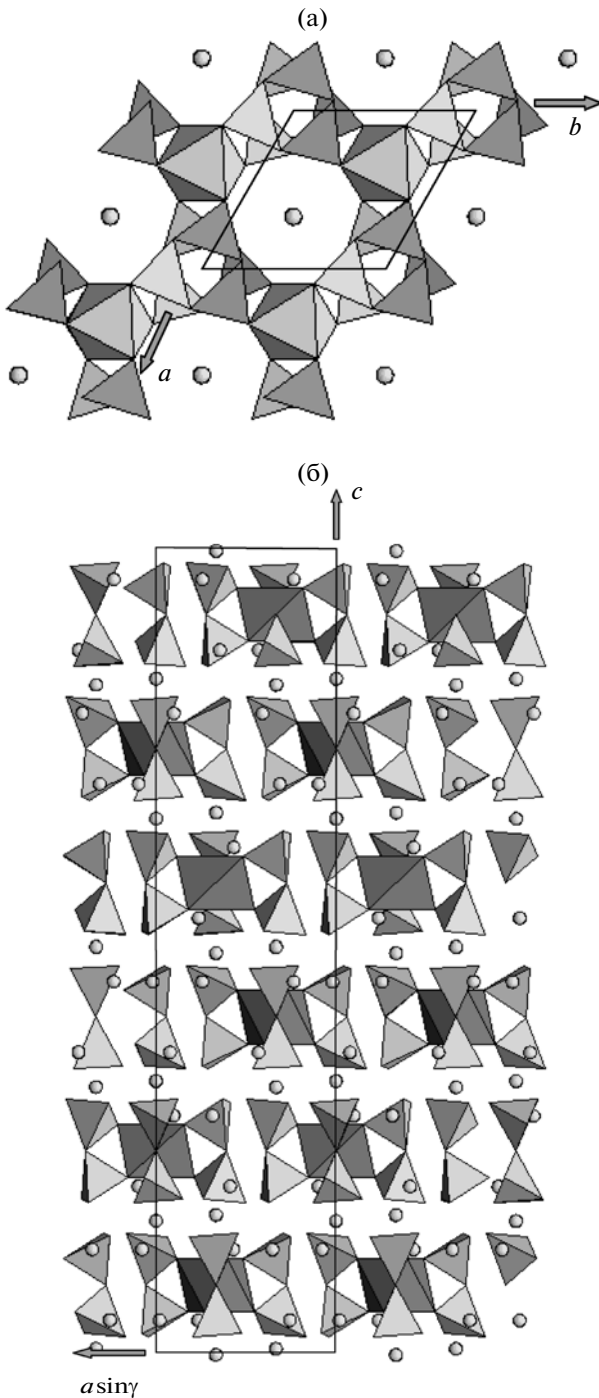


Рис. 2. Кристаллические структуры из блоков октаэдр – шесть тетраэдров, кружки – крупные катионы: бенитоит, проекция ab (а), барисилит, боковая проекция ac , видны блоки на шести уровнях R -ячейки, как в **I** (б).

тикально и связаны в слой двумя дополнительными тетраэдрами Si1 и Si3(Si,B), располагающимися на осях 3. Тетраэды в позиции Si3 попарно расположены вершинами вверх и вниз от слоя. Не исключено, что именно вхождение атомов В изо-

морфно в данную тетраэдрическую позицию приводит к образованию слоя нового типа.

Треугольные основания Si3-тетраэдров параллельны ab -плоскости, развернуты на 60° друг относительно друга (рис. 1в) и образуют не занятый в структуре октаэдр, с которым по вершинам могли быть связаны диортогруппы. Подобная группировка из центрального октаэдра и связанных с ним по вершинам тетраэдров впервые была выделена как составная часть смешанных каркасов в [12]. Она известна для ряда силикатов, германатов, фосфатов и имеет разновидности по своей топологии и симметрии, рассмотренные в [13]. Группировки из восьми тетраэдров в структуре **I**, топологически близкие к блоку их октаэдра и шести тетраэдров, соединены в слой дополнительными тетраэдрами Si1, вершины которых ориентированы попеременно в верх и в низ слоя. Двойные боросиликатные слои переслаиваются с двойными Pb-слоями и, как и те, находятся на шести уровнях вдоль оси c , будучи размноженными плоскостями c , центрами инверсии и R -трансляциями (пакет с двумя двойными слоями утроен). В каждом тетраэдрическом двойном слое в проекции ab видны псевдотригональные окна, под и над которыми располагаются пары атомов Pb. Особенность нового слоя состоит в переходе тетраэдров на два разных уровня наподобие спирали вокруг оси 3, так что выделить те или иные замкнутые кольца, как это обычно делается при описании слоев, невозможно.

Рассмотрим структуры, содержащие структурный блок – группировку из октаэдра и шести тетраэдров. Они выделяются, например, в таком классическом структурном типе, как бенитоит $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$. Результирующий кремнекислородный радикал в бенитоите – тройное кольцо, получающееся при конденсации октаэдра и шести тетраэдров по вершинам (рис. 2а). Хотя тетраэдры не образуют диортогрупп, топология группировки идентична с таковой в **I** (рис. 1в). Подобная картина имеет место и в структуре илерита. Наиболее близок рассматриваемый структурный фрагмент в **I** к блоку в синтетическом $\text{Pb}_9[\text{Si}_2\text{O}_7]_3$ и изоструктурном барисилите $\text{Pb}_8\text{Mn}[\text{Si}_2\text{O}_7]_3$. Сходство данных двух структур с **I** проявляется и в метриках ячеек ($a = 9.82$, $c = 38.678$ Å, Pb-силикат), и в той же пр. гр. $R\bar{3}c$. В них блоки с диортогруппами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, присоединенными к центральному октаэдру по вершинам, изолированы друг от друга (рис. 2б). Переход от этого структурного типа к **I** можно представить как введение дополнительного тетраэдра (позиция Si1) на свободную позицию и замену октаэдра на два тетраэдра (позиция Si3), как это рассмотрено выше. Увеличение параметра c в **I** до 42.56 Å обусловлено заменой октаэдра на два обращенных вовне тетраэдра, что сопровождается небольшим увеличением толщины

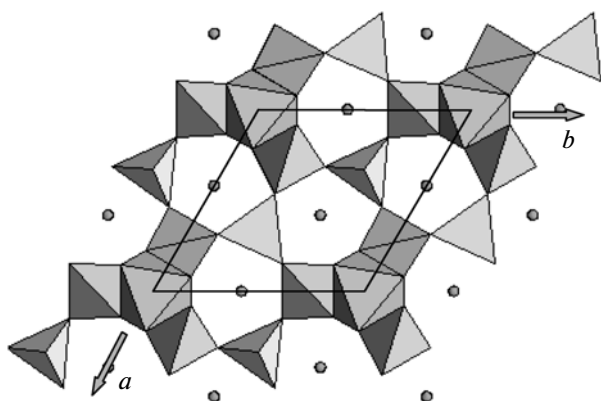


Рис. 3. Кристаллическая структура лангасита, проекция ab , показаны тетраэдры и октаэдры блоков, кружки – атома La.

слоя. Во всех структурах двойные “слои” из тетраэдров чередуются с двойными слоями из атомов Pb. Вхождение дополнительного тетраэдра в слой известно для структуры лангасита $\text{LaGa}_5\text{SiO}_{14}$ [14] (рис. 3), но в ней, как и в бенитоите, окружающие октаэдр тетраэдры не образуют диортогрупп, и в структуре имеется одинарный тетраэдрический слой.

Наиболее близка структура I к структуре минерала хиттшеита $\text{Ba}_2\text{Ca}_5\text{Mn}_2\text{Fe}_2\text{Pb}_{18}[\text{Si}_{30}\text{O}_{96}]\text{Cl}\cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, охарактеризованного в [15] как силикат свинца, содержащий уникальный двойной кремнекислородный слой. При близком для всех рассмотренных Pb-силикатов параметре $a = 9.865 \text{ \AA}$, параметр $c = 79.450 \text{ \AA}$ в хиттшеите удвоен, а пр. гр. $R\bar{3}$ является подгруппой пр. гр. $R\bar{3}c$. Понижение симметрии и увеличение параметра c связано с усложнением чередований атомов в самих двойных слоях и в межпакетном пространстве при наличии наиболее близкого к I кремнекислородного слоя. В нем есть диортогруппы, присоединенные к центральному октаэдру, а также дополнительные тетраэдры, как в слое лангасита и I. Однако в каждом двойном слое они ориентированы в одну сторону по оси c , а в соседнем слое – в другую, будучи размножены центрами инверсии (рис. 4а, 4б). Главное отличие состоит в том, что в I вместо октаэдра впервые имеем два противоположно ориентированных тетраэдра и соответственно новый тип двойного чисто тетраэдрического слоя (в

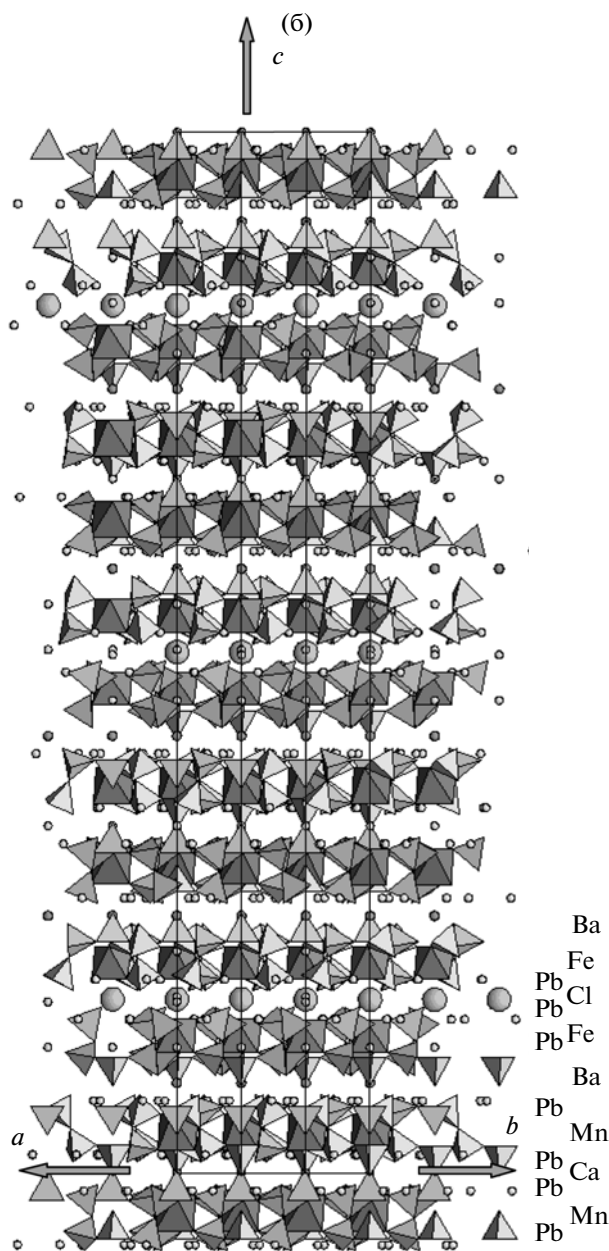
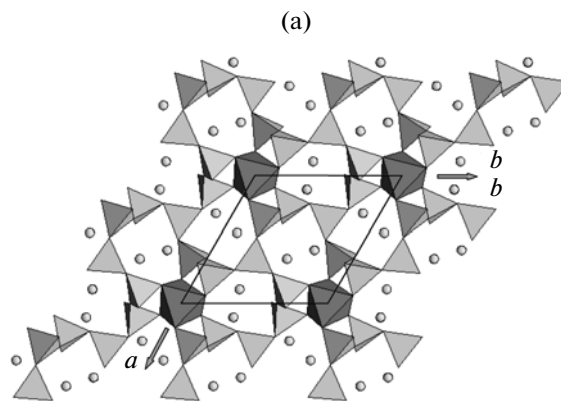


Рис. 4. Кристаллическая структура хиттшеита, показаны тетраэдры, октаэдры, кружками атомы Ba, Ca, Cl, Pb: двойной тетраэдрический слой в проекции ab (а), боковая диагональная проекция со слоями “в торец” на 12-ти уровнях ячейки (б); в независимом пакете из четырех слоев, утроенном R -трансляцией, подписаны атомы, заселяющие октаэдры и межслоевое пространство.

хиттшеите слой фактически гетерополиэдрический, смешанный, так как октаэдры в нем лежат). Если в структуре I пакет, размноженный R-трансляцией, содержит два двойных слоя, то в хиттшеите их четыре. Это и определяет увеличение параметра *c* примерно вдвое. Разнообразие слоев в пакетах хиттшеита связано с различным заселением октаэдров (Mn или Fe) и межслоевого пространства (Ca, Ba и Cl). Что касается расположения атомов Pb, то оно в структурах аналогично — вблизи слоев в их нишах (рис. 4б).

Таким образом, в условиях гидротермально-го синтеза получен новый боросиликат $(\text{Pb}_{4.8}\text{Na}_{1.2})[\text{Si}_8(\text{Si}_{1.2}\text{B}_{0.8})\text{O}_{25}]$, близкий по своему строению к минералам хиттшеиту и барисилиту. Оригинальный двойной тетраэдрический слой имеет родство с радикалами в рассмотренных структурах, найденное с использованием при топологическом анализе структурного фрагмента — блока из октаэдра и шести тетраэдров. Это позволяет сделать вывод, что новый слой — производный от слоя хиттшеита с заменой октаэдра на два тетраэдра и увеличением относительной доли тетраэдров (силификация) в формуле радикала от $[\text{Si}_{30}\text{O}_{96}]$ (~0.3) в хиттшеите до $[\text{Si}_{32}(\text{Si}_{4.8}\text{B}_{3.2})\text{O}_{100}] = \text{T}_{40}\text{O}_{100}$ (~0.4) в I. Нахождение минерала со структурой I не исключено в природе при обеспечении необходимой по химизму среды и условий образования. Примечательной особенностью данной группы силикатов является то, что все рассмотренные структуры являются коллекторами крупных катионов металлов (Pb, Ba) в межпакетном пространстве, которые достаточно прочно связаны с кремнекислородными слоями.

Авторы выражают благодарность К.А. Лысенко за помощь в получении прецизионных экспериментальных данных для расшифровки структу-

ры с большой ячейкой, а также сотрудникам лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ за определение состава образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00193а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Riebe H.J., Keller H.I.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1989. В. 574. С. 182.
2. *Kato K.* // *Acta Cryst.* В. 1982. V. 38. P. 57.
3. *Petter W., Harnik A.B., Kepple I.U.* // *Z. Krist.* 1971. В. 133. С. 445.
4. *Lajzerovich J.* // *Acta Cryst.* 1966. V. 20. P. 357.
5. *Dent Glasser L.S., Howie R.A., Smert R.M.* // *Acta Cryst.* В. 1981. V. 37. P. 303.
6. *Kato K.* // *Acta Cryst.* В. 1980. V. 36. P. 2539.
7. *Boucher M.L., Peacor D.R.* // *Z. Krist.* 1968. В. 126. С. 98.
8. *Сийдра О.И., Кривовичев С.В., Денмайер В.* // *Физика и химия стекла.* 2009. Т. 35. С. 406.
9. *Kampf A.R., Rossman G.R., Housley R.M.* // *Am. Mineral.* 2009. V. 94. P. 1198.
10. *Benna P., Tribaudino M., Bruno E.* // *Am. Mineral.* 1996. V. 81. P. 1337.
11. *Гурбанова О.А., Белоконева Е.Л.* // *Кристаллография.* 2007. Т. 52. С. 219.
12. *Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В.* // *Кристаллография.* 1975. Т. 20. С. 556.
13. *Гурбанова О.А., Белоконева Е.Л.* // *Кристаллография.* 2006. Т. 51. С. 618.
14. *Белоконева Е.Л., Бутахин А.В., Миль Б.В., Белов Н.В.* // *Докл. РАН СССР.* 1980. Т. 255. № 5. С. 1099.
15. *Grew E.S., Peacor D.R., Rouse R.C. et al.* // *Am. Mineral.* 1996. V. 81. P. 743.