

*Acta Cryst.* (1977). B33, 633–634

**Localisation de l'ion Ba dans une hectorite à l'état '0 couche'.** Par MOUHYDDINE KADI-HANIFI, *Centre de Recherche sur les Solides à Organisation Cristalline Imparfaite, rue de la Férollerie, 45100-Orléans, France*

(Reçu le 9 juillet 1976, accepté le 26 octobre 1976)

From an 00/ Fourier synthesis of Ba-hectorite in the '0 layer' state the  $z$  coordinate of barium has been determined. The Ba ion is in a hexagonal hole of the sheet, 4.18 Å from the octahedral layer.

### Introduction

L'hectorite est un minéral argileux à structure lamellaire (smectite du type 2/1 trioctaédrique), équivalent magnésien de la montmorillonite. Il dérive du talc par des substitutions isomorphiques entre Mg et Li, le déficit de charge ainsi créé étant compensé par des cations compensateurs en couche interfoliaire. L'hectorite appartient au groupe plan  $C2mm$  et les dimensions de la maille plane sont:  $a = 5,26$ ;  $b = 9,11$  Å.

La formule structurale de l'échantillon utilisé s'écrit:



$M_{0,7}$  ( $M$  étant un cation monovalent).

Cet échantillon provient d'Hector (Californie).

Nous avons préparé une hectorite saturée au baryum (0,35 Ba par maille) à l'état dit '0 couche' afin de localiser l'ion compensateur. L'état '0 couche' ou anhydre est obtenu après un chauffage à 200°C pendant 2 h et en maintenant l'échantillon sous  $P_2O_5$  au cours des mesures.

### Méthode expérimentale

L'échantillon utilisé est constitué par un empilement de lamelles d'hectorite de dimensions  $8 \times 4 \times 0,04$  mm, ces lamelles ayant été découpées sur des films orientés obtenus par sédimentation. Cela nous permet d'observer au diffractomètre (montage en transmission) avec un faisceau de rayons X monochromatisé (radiation  $K\alpha$  du molybdène) 11 réflexions 00/. Les effets d'absorption sur les intensités sont corrigés avec précision en utilisant ce montage expérimental (Pezerat & Mering, 1974).

### Résultats et discussion

L'échelle absolue des facteurs de structure observés est calculée par la coïncidence du pic expérimental relatif à la couche de  $(5,3Mg + 0,7Li)$  situé à  $z = 0$ , avec le pic calculé à l'aide des facteurs de diffusion des deux atomes.

Les signes des  $F_{00l}$  ont été déterminés d'après une structure approchée [en attribuant au Ba la même cote que celle qu'il a dans la montmorillonite (Mering & Brindley, 1967)]. Dans l'évaluation des  $F_{00l}$  calculés, la correction relative à l'agitation thermique n'était pas nécessaire par suite de la largeur des réflexions de Bragg qui 'intégraient' la diffusion produite par les ondes thermoélastiques; comme le montre la Fig. 1, chaque réflexion 00/ s'étale sur environ  $1^\circ$ ; cette largeur étant causée par la faible épaisseur des cristallites qui est de  $8 \pm 1$  feuillettes. L'épaisseur des cristallites est deter-

minée à partir de la réflexion 003 qui est suffisamment intense et relativement bien séparée des autres réflexions.

Sur la Fig. 2, nous avons représenté la projection de densité électronique pour l'hectorite '0 couche' en utilisant les valeurs de  $(F_{obs} - F_{calc})$ ,  $F_{obs}$  étant la valeur du facteur de

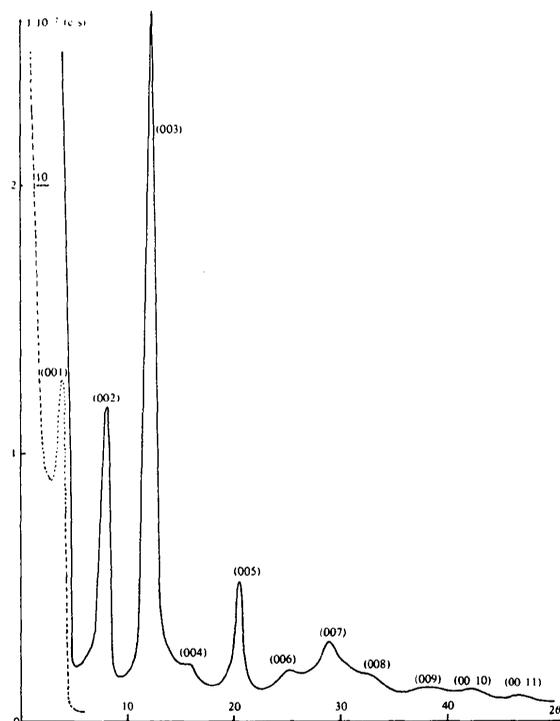


Fig. 1. Réflexions 00/ de l'hectorite-Ba '0 couche'.

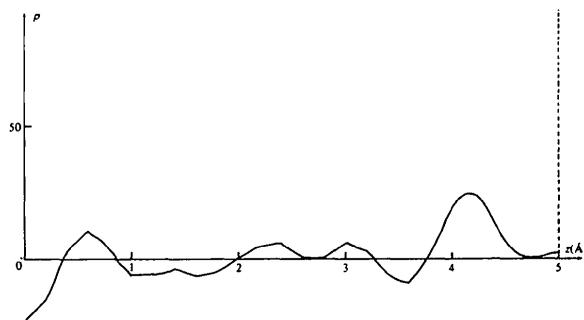


Fig. 2. Densité électronique du baryum.

structure observé et  $F_{\text{calc}}$  le terme obtenu avec la contribution du feuillet d'hectorite seul c'est à dire à l'exclusion du cation échangeable. Avant d'effectuer la série différence  $F_{\text{obs}}$  a été corrigé (facteur correctif multiplicatif  $\beta = 0,84$ ) de façon à ce que la densité électronique du feuillet (notamment le pic à 2,71 Å dû aux Si) soit la même selon qu'on utilise  $F_{\text{obs}}$  ou  $F_{\text{calc}}$  pour son calcul. Cette correction affaiblit les valeurs de  $F_{\text{obs}}$  et donne notamment dans la série différence un écart important en  $z = 0$ .

Dans le calcul de  $F_{00l}$ , nous avons utilisé les cotes des couches atomiques déterminées dans un travail précédent (Kadi-Hanifi & Mering, 1972); cette série différence fait apparaître un pic résiduel à 4,18 Å, dont le contenu en électrons est de 11,7 pour  $\frac{1}{2}$  maille, les 0,35Ba contribuant à la densité électronique par 9,5 e par demi-maille, ce pic ne peut être attribué qu'au Ba. La cote  $z$  du Ba est donc à 4,18 Å du plan des cations octaédriques.

On calcule la transformée de Fourier du feuillet élémentaire (plus de baryum) dans la direction perpendiculaire à son plan, qui est un facteur de structure  $F_{00s}$  fonction continue de  $s = (2 \sin \theta)/\lambda$ . La Fig. 3 montre le résultat de ces calculs et les points représentant les  $F_{00l}$  mesurés pour  $s = l/d_{001}$ ,  $d_{001}$  étant l'espacement élémentaire qui correspond à l'épaisseur apparente du feuillet:  $d_{001} = 10,0 \pm 0,1$  Å.

Pour des raisons d'encombrement l'ion Ba ne peut se placer que dans la cavité hexagonale du feuillet. Il y serait légèrement enfoncé, tandis que le feuillet supérieur se présenterait avec une certaine rotation et une translation arbitraire de façon à obtenir une structure turbostratique.

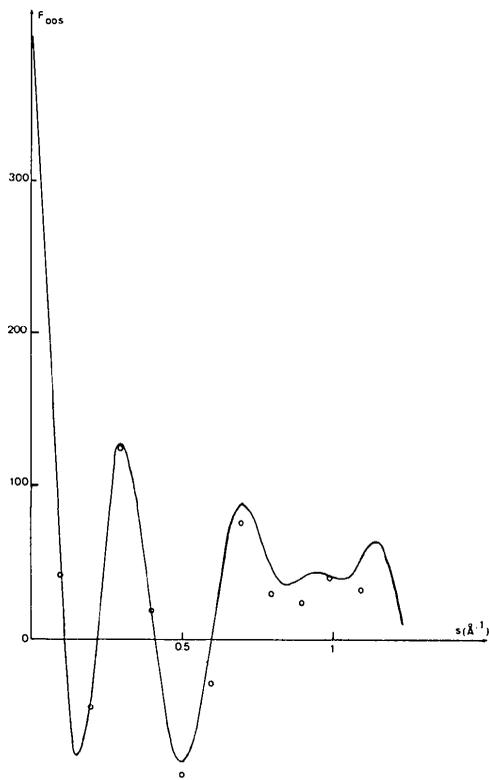


Fig. 3. Facteurs de structure.

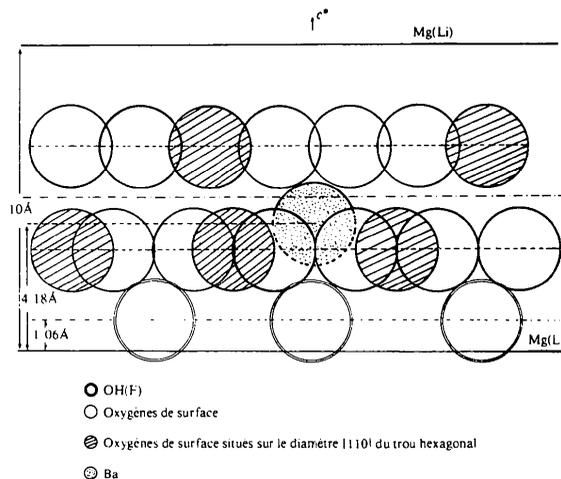


Fig. 4. Projection sur le plan (110).

Tableau 1. Distances calculées

Atomes voisins, $V$	Distances Ba- $V$ (Å)
O surface	2,79
Si	3,38
OH (F)	3,12
Mg (Li)	4,45

La Fig. 4 représente une projection sur le plan (110) des oxygènes de surface du demi-feuillet supérieur (supposé arbitrairement en rotation de 30° autour de l'axe passant par le centre du trou hexagonal et avec une faible translation par rapport au feuillet inférieur) et des oxygènes de surface plus les OH(F) à 1,06 Å du demi-feuillet inférieur. L'ion Ba est à 3,12 Å de l'OH(F) situé au fond de la cavité hexagonale.

Le Tableau 1 donne les distances calculées entre Ba et ses plus proches voisins appartenant au feuillet dans lequel il s'enfoncé légèrement (en considérant l'hexagone formé par les oxygènes de surface, non déformé).

Les distances sont prises centre à centre des atomes et les rayons des atomes sont ceux donnés par Goldschmidt.

La valeur déterminée pour la cote du Ba (4,18 Å) renforce l'analogie de l'hectorite avec la montmorillonite. En effet la cote du baryum est 4,26 Å pour la montmorillonite (Mering & Brindley, 1967).

Puisque l'ion Ba s'enfoncé légèrement dans la cavité hexagonale, cela signifie que probablement il se trouve au-dessus de F et non d'un hydroxyle.

#### Références

- KADI-HANIFI, M. & MERING, J. (1972). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **274**, 149-151.  
 MERING, J. & BRINDLEY, G. W. (1967). *Clays Clay Miner.* **51**-59.  
 PEZERAT, H. & MERING, J. (1954). *Clay Miner. Bull.* **2**, 156-161.