

Acta Cryst. (1977). B33, 2349–2350

Influence de l'eau sur la position de l'ion Ba dans une hectorite. Par MOUHYDDINE KADI-HANIFI, *Centre de Recherche sur les Solides à Organisation Cristalline Impairfaite, CNRS, rue de la Fêrolierie, 45045 Orléans Cédex, France*

(Reçu le 14 décembre 1976, accepté le 25 février 1977)

NMR and X-ray diffraction are used to show that in '1 layer' Ba-hectorite the Ba cation leaves the 'hexagonal' hole in order to associate with the hydration layer.

Introduction

Dans un travail précédent (Kadi-Hanifi, 1977) nous avons localisé l'ion compensateur Ba dans une hectorite à l'état anhydre (état dit '0 couche'). Rappelons que l'hectorite est un minéral argileux à structure lamellaire de formule $[Mg_{5,3}(Li_{0,7} \rightarrow Ba_{0,35})]Si_8O_{20}(OH)_2F_2$ et que l'ion Ba compense le déficit de charge du feuillet.

Nous avons étudié une hectorite à l'état hydraté dit '1 couche', cet état étant caractérisé par un espacement élémentaire de 12,7 Å. Nous avons observé par diffraction aux rayons X (radiation $K\alpha_1$ du molybdène) neuf réflexions 00l. Aux 11 réflexions 00l obtenues pour $d_{001} = 10$ Å, correspondraient 14 réflexions quand $d_{001} = 12,7$ Å si l'échantillon avait une périodicité dans la direction c^* aussi rigoureuse qu'à l'état anhydre. D'autre part, comme le montre la Fig. 1, les réflexions 00l sont larges et certaines se recouvrent. La détermination des facteurs de structure est alors trop imprécise et il n'est pas possible d'appliquer la synthèse de Fourier. Ainsi, pour localiser l'atome Ba, nous avons utilisé une méthode indirecte: la résonance magnétique nucléaire du proton 1H en ondes continues.

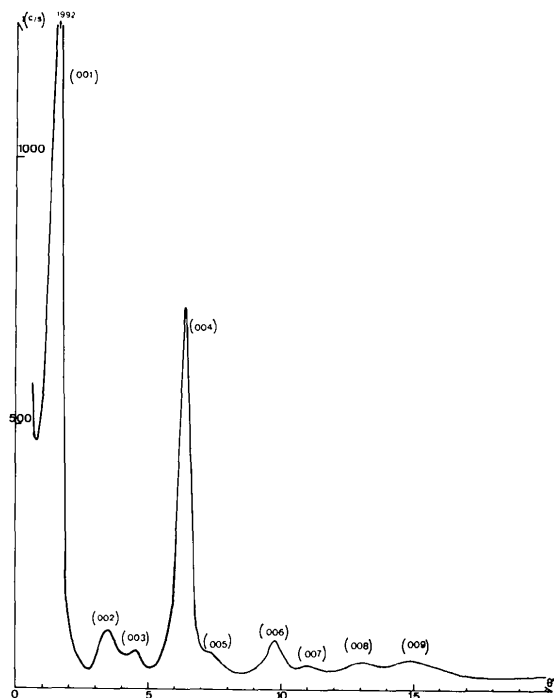


Fig. 1. Réflexions 00l de l'hectorite-Ba '1 couche'.

Méthode expérimentale

L'échantillon utilisé dans le cas de l'état anhydre a servi à l'enregistrement des réflexions 00l de l'hectorite-Ba hydratée; celui utilisé en résonance magnétique nucléaire est constitué de films orientés de dimensions $8 \times 4 \times 0,04$ mm empilés dans un tube Pyrex scellé après conditionnement de l'échantillon (séjour de 120 h sous une humidité relative de 27%). Les raies d'absorption ont été enregistrées après accumulation.

Résultats et discussion

A la température ambiante le spectre se compose d'un doublet et d'une raie centrale (Fig. 2) pour $\delta = 0^\circ$, δ étant l'angle entre c^* et H_0 (champ magnétique statique).

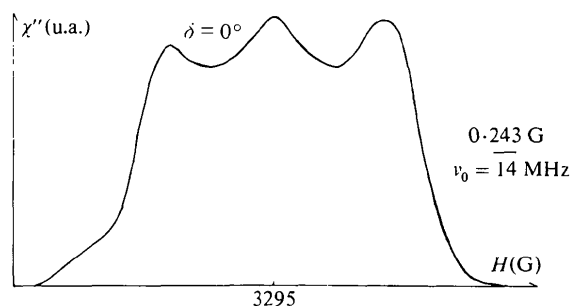


Fig. 2. Spectre RMN à 14 MHz de l'hectorite-Ba '1 couche' pour $\delta = 0^\circ$.

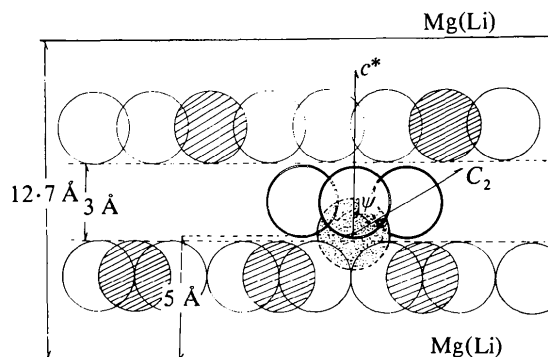


Fig. 3. Hectorite-Ba '1 couche'. Projection de l'espacement interfoliaire contenant la 'sphère' d'hydratation et des oxygènes de surface de deux demi-feuillets sur le plan (110) d'un feuillet pris comme référence. ○ Oxygènes de surface des feuillets. ⊗ Oxygènes de surface coupés par le plan (110). ○ Oxygènes de l'eau. ⊙ Baryum.

L'existence du doublet signifie que des molécules d'eau présentent une orientation préférentielle (Gutowsky & Pake, 1950). L'écartement de doublet étant de 2,15 gauss, ces molécules sont en rotation rapide. Hougardy, Stone & Fripiat (1976) adoptent pour la vermiculite-Na '2 couches' comme modèle, un octaèdre dont le centre est occupé par Na. Prost (1975) propose pour le trihydrate de l'hectorite-Li à 5% d'eau une pyramide dont le sommet est occupé par Li. Par analogie avec ces modèles et compte tenu de l'espacement interfoliaire, qui est de 3 Å, nous proposons le modèle suivant. Trois molécules d'eau sont liées à Ba, l'ensemble $Ba(H_2O)_3$ formant un tétraèdre. Les centres des oxygènes des trois molécules d'eau sont aux sommets d'un triangle équilatéral, le centre de Ba complétant le tétraèdre. Les trois molécules d'eau tourneront chacune autour de leur axe de symétrie C_2 et l'ensemble tournera autour d'un axe passant par Ba et parallèle à c^* comme le montre la Fig. 3. Dans le cas de cette double rotation, l'écartement du doublet est donné par:

$$h = (\alpha/2)(3 \cos^2 \gamma - 1)(3 \cos^2 \psi - 1)(3 \cos^2 \delta - 1),$$

avec $\alpha = \frac{1}{2} \mu r^{-3}$, r = distance proton-proton, μ = moment magnétique nucléaire, ψ = angle formé par c^* et C_2 , γ = angle formé par le vecteur interproton et C_2 .

Dans l'hypothèse simple où $\gamma = 90^\circ$, en prenant 2,7 Å pour la distance entre Ba et l'oxygène de l'eau, on obtient $\psi = 63^\circ$. La distance entre le plan contenant Ba et le plan contenant l'oxygène de l'eau est alors de 1,25 Å. Ces valeurs sont compatibles avec le modèle proposé qui est alors un tétraèdre de base équilatérale de côté 4,12 Å.

Ce tétraèdre a un encombrement de 3,92 Å suivant c^* : il ne peut se placer qu'au-dessus de la cavité hexagonale. Ainsi en respectant l'encombrement du modèle avec l'espacement interfoliaire, la cote du baryum serait approximativement $z_{Ba} = 5$ Å, alors que pour une hectorite-Ba '0 couche' $z_{Ba} = 4,18$ Å. Ainsi Ba aurait une coordination neuf (six oxygènes de la cavité hexagonale et les oxygènes des trois molécules d'eau).

Sur la Fig. 3 est représenté sur le plan (110) d'un feuillet pris comme référence, l'espacement interfoliaire limité par les oxygènes de surface des deux demi-feuillets, le feuillet supérieur étant en rotation arbitraire autour de l'axe passant par le centre de la cavité hexagonale et avec une faible translation par rapport au feuillet inférieur (représentation de la structure turbostratique).

Les distances (centre à centre des atomes) entre Ba et ses plus proches voisins appartenant au feuillet inférieur sont calculées en considérant la couche des oxygènes et hydroxyles avec une structure idéale: Ba-O(surface) = 3,15, Ba-Si = 3,8, Ba-OH(F) = 3,94, Ba-Mg(Li) = 5,3 Å.

La détermination de la cote de Ba dans une hectorite hydratée à '1 couche' contribue à l'étude des cations échangeables dans les smectites: l'ion bivalent tend à quitter la cavité hexagonale pour s'associer à la couche d'hydratation. Cette observation rejoint celle faite sur une smectite dioctaédrique (montmorillonite-Ba) à l'état '2 couches'. En effet il a été montré (Longuet-Escard, Mering & Brindley, 1960) par diffraction aux rayons X que pour ce minéral, la bande (31, 15, 24) devenait moins diffuse et son profil se rapprochait de celle de la montmorillonite-Na: tout se passait comme si la contribution de Ba à la formation de la bande disparaissait sous l'effet de l'hydratation, d'où une possibilité pour Ba de s'associer à la couche d'eau en quittant le feuillet. D'autre part, par projection de Fourier monodimensionnelle, Alcover (1976) a montré que pour une vermiculite-Ba '1 couche' la cote de Ba est $z_{Ba} = 5,15$ Å alors qu'à l'état anhydre $z_{Ba} = 5$ Å: sous l'effet de l'hydratation le déplacement de Ba est faible comparé à celui observé pour l'hectorite.

Pour l'hydrate '1 couche' de la montmorillonite-Na (Pezerat & Mering, 1967) $z_{Na} = 4,25$ Å alors qu'à l'état anhydre $z_{Na} = 4,15$ Å. Ainsi pour les smectites et dans l'hypothèse de substitutions complètement désordonnées, les cations monovalents peuvent neutraliser localement les charges négatives du feuillet. Par contre pour les cations divalents comme on vient de l'observer pour l'hectorite, cela ne se produit pas. On peut donc conclure que pour les smectites à faible capacité d'échange saturées par cations divalents, il n'y a pas neutralisation locale des charges négatives du feuillet.

Références

- ALCOVER, J. F. (1976). Communication privée.
 GUTOWSKY, H. S. & PAKE, G. E. (1950). *J. Chem. Phys.* **18**, 165-170.
 HOUGARDY, J., STONE, W. G. E. & FRIPIAT, J. (1976). *J. Chem. Phys.* **64**, 3840-3851.
 KADI-HANIFI, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 633-634.
 LONGUET-ESCARD, J., MERING, J. & BRINDLEY, G. W. (1960). *Int. Geol. Congr. 21st Copenhagen, 1960, Rep. Session, Norden*, **24**, 17-27.
 PEZERAT, H. & MERING, J. (1967). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **265**, 529-532.
 PROST, R. (1975). *Etude de l'Hydratation des Argiles: Interactions Eau-Minéral et Mécanisme de la Rétention de l'Eau*. Thèse de doctorat, Univ. de Paris.