

Silicates synthétiques à structure milarite

NINH NGUYEN, JACQUES CHOISNET, ET BERNARD RAVEAU

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, L.A. 251, ISMRA Université, 14032 Caen Cedex, France

Received January 2, 1979; in revised form July 16, 1979

Twelve new silicates with a milarite-type structure were synthesized. Their general formula is $A_xM_3M'_2Si_{12}O_{30}$. M sites show a tetrahedral coordination ($M = Mg, Zn, Fe^{II}, Cu^{II}, Li$) and M' sites an octahedral coordination ($M' = Mg, Cu^{II}, Fe^{II}$). The A elements, with a larger size (Na, K, Rb), occupy two types of sites formed by the host lattice: 12 coordinated sites in the tunnels bounded by the $Si_{12}O_{30}$ rings and 9 coordinated sites between these rings. The latter site is half occupied for $x = 2$ and fully occupied for $x = 3$. The tetrahedral coordination of Cu^{II} , as evidenced by X-ray structural determination and ir spectrometry, is of particular interest. In milarite-type silicates, Cu^{II} exhibits a site preference for a flattened tetrahedral coordination.

Parmi les silicates à anneaux, la famille des composés hexagonaux $A_xM_3M'_2Si_{12}O_{30}$ présente des propriétés cristallographiques originales. Le réseau d'accueil de ces phases, " $M_3M'_2Si_{12}O_{30}$ " est caractérisé par des couronnes hexagonales $Si_{12}O_{30}$ de 2×6 tétraèdres MO_4 (Fig. 1a). Ces polyèdres MO_4 et $M'O_6$ forment eux-mêmes des anneaux de 6 tétraèdres et 6 octaèdres associés par les arêtes (Fig. 1b). Ce réseau hôte délimite plusieurs types de cavités susceptibles d'accueillir des cations A de grande taille. L'empilement suivant c des couronnes $Si_{12}O_{30}$ forme, en effet, des tunnels de section hexagonale (Fig. 1b) qui offrent deux types de sites aux ions A : sites A_1 de coordination 12 entre deux couronnes, et sites A_2 de coordination 18 ($12 + 6$) à l'intérieur des couronnes. De plus, à l'extérieur des couronnes $Si_{12}O_{30}$, l'assemblage de trois motifs $Si_{12}O_{30}$ et de deux octaèdres $M'O_6$ délimite des sites A_3 de coordination 9 ($6 + 3$).

Les composés représentatifs de cette famille sont des minéraux tels que la milarite:

$KCa_2(Ba_{2,3}Al_{0,7})Si_{12}O_{30}(H_2O)_{0,7}$ (1, 2) et l'osumilite: $(K, Na)(Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+})_2(Al_{2,7}Fe_{0,3}^{3+})(Si_{10,4}Al_{1,6})O_{30}$ (3, 4). Les phases isotypes synthétisées répondent à deux types de formulation: $A_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ avec $A = K, Na$ (5, 6) ou $AM_3M'_2(Si, Al)_{12}O_{30}$ avec $A = K, Ba$; $M = Zn, Mn, Al, Fe$; $M' = Mg, Mn, Fe$ (7-9). Les composés les plus riches en ions A sont des minéraux tels que une roedderite provenant d'un météorite et qui contient 2,57 ions A par formule unitaire (10). Cependant, à notre connaissance, aucun composé synthétique aussi riche en élément d'insertion n'a été signalé. De plus, à l'exception du manganèse et du fer, aucun autre élément de transition n'a pu être introduit sur les sites octaédriques M' ou tétraédriques M . Ces deux considérations ont motivé le présent travail. Nous avons cherché à préparer des composés plus riches en élément en insertion et déterminer éventuellement la limite de cette occupation supplémentaire. D'autre part, l'introduction de nouveaux éléments, et notamment du cuivre à l'état d'oxydation +2 sur les sites M

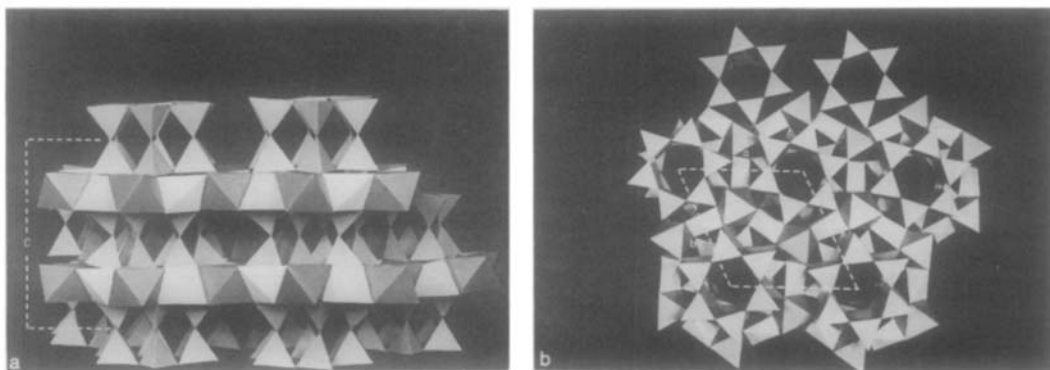


FIG. 1. Le réseau $M_3M'_2Si_{12}O_{30}$ de la structure milarite. (a) Vue suivant la direction perpendiculaire à l'axe c . (b) Vue suivant la direction de l'axe c .

et M' , ainsi que la distribution des différents cations entre les deux types de sites, octaédriques et tétraédriques, ont été étudiées.

Synthèse chimique et méthodes expérimentales

Des mélanges de carbonates et d'oxydes en proportions convenables, ont été chauffés en creuset de platine à l'air, à 1000°C , pendant 48 heures. Dans le cas des composés présentant du fer au degré d'oxydation II, un mode opératoire modifié a été mis en oeuvre. Une décarbonatation préalable, à 900°C , a été effectuée sur un mélange de départ: $1A_2CO_3 + 3MgO + \frac{2}{3}Fe_2O_3 + 12SiO_2$ ($A = Na, K$), puis la quantité manquante de fer métallique, en poudre, a été ajoutée ($\frac{2}{3}Fe$). Le nouveau mélange a été chauffé en tube de platine scellé sous vide, 48 heures à 1000°C . Dans ces conditions, les douze nouveaux silicates suivants ont été isolés: $A_2Mg_3Cu_2Si_{12}O_{30}$, $A_2Mg_3Fe_2Si_{12}O_{30}$, $A_2Mg_3Zn_2Si_{12}O_{30}$ avec $A = K$ ou Na ; $RbNaMg_3Cu_2Si_{12}O_{30}$, $RbNaMg_3Fe_2Si_{12}O_{30}$, $NaKMg_5Si_{12}O_{30}$, $NaKMg_3Cu_2Si_{12}O_{30}$, $K_3Mg_4LiSi_{12}O_{30}$, $Na_3Mg_4LiSi_{12}O_{30}$.

Des composés plus riches en élément d'insertion ($x > 3$) ou en élément $M = Cu, Fe, Zn$, n'ont jamais été observés quelles que soient les conditions opératoires. Les

produits obtenus se présentent sous la forme de poudres bien cristallisées de couleur blanche ou gris foncé (fer) ou verte (cuivre). Ils ont été caractérisés par leur diffractogrammes X, enregistrés sur goniomètre de poudre Philips fonctionnant avec la raie $CuK\alpha$. Ceux-ci ont servi à déterminer les paramètres et le volume de la maille pour tous les composés et la structure pour plusieurs d'entre eux. Des spectres infrarouge ont été obtenus sur spectromètre Beckman IR 12, en utilisant la méthode des pastilles de KBr. Ils ont permis de mettre en évidence quelques caractéristiques vibrationnelles importantes de cette famille de silicates.

Etude structurale

L'examen des diffractogrammes met en évidence l'isotypie de ces différents composés avec $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ et $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$. L'indexation a donc été faite sur la base d'une maille hexagonale de paramètres a et c voisins de 10 et 14 \AA respectivement.

Le Tableau I regroupe les valeurs de a, c et du volume de la maille pour les différents composés ainsi que pour $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ et $RbNaMg_5Si_{12}O_{30}$. Ces trois silicates ont déjà été obtenus (5, 11) mais les données cristallographiques sont

TABLEAU I
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSÉS
 $A_{2+x}(Mg, M)_5Si_{12}O_{30}$

	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)
$K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$	10,21 ₁	14,15 ₂	1277,8
$K_2Mg_3Cu_2Si_{12}O_{30}$	10,16 ₉	14,18 ₂	1271,0
$K_2Mg_3Fe_2Si_{12}O_{30}$	10,22 ₀	14,17 ₆	1282,3
$K_2Mg_3Zn_2Si_{12}O_{30}$	10,19 ₉	14,14 ₅	1274,2
$Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$	10,15 ₁	14,22 ₈	1270,6
$Na_2Mg_3Cu_2Si_{12}O_{30}$	10,09 ₆	14,25 ₀	1257,9
$Na_2Mg_3Fe_2Si_{12}O_{30}$	10,15 ₅	14,25 ₉	1273,4
$Na_2Mg_3Zn_2Si_{12}O_{30}$	10,14 ₅	14,21 ₆	1267,1
$NaKMg_5Si_{12}O_{30}$	10,15 ₂	14,28 ₀	1275,5
$NaKMg_3Cu_2Si_{12}O_{30}$	10,08 ₈	14,30 ₂	1260,4
$RbNaMg_5Si_{12}O_{30}$	10,13 ₅	14,37 ₆	1279,8
$RbNaMg_3Cu_2Si_{12}O_{30}$	10,07 ₂	14,42 ₆	1267,3
$RbNaMg_3Fe_2Si_{12}O_{30}$	10,13 ₁	14,40 ₈	1280,6
$K_3Mg_4LiSi_{12}O_{30}$	10,25 ₃	14,04 ₀	1278,2
$Na_3Mg_4LiSi_{12}O_{30}$	10,15 ₅	14,15 ₈	1265,4

absentes pour les deux derniers. On observe que le volume de la maille varie peu—au maximum 2%—quel que soit le type de remplacement envisagé sur l'élément en insertion ou sur l'élément *M* ou *M'* des sites tétraédriques et octaédriques. Cette faible variation du volume de la maille est, en fait, la conséquence d'évolutions opposées des paramètres *a* et *c*, comme le montre à titre d'exemple la comparaison des valeurs observées pour $K_2(Mg, M)_5Si_{12}O_{30}$ et $RbNa(Mg, M)_5Si_{12}O_{30}$, respectivement; à une diminution sensible du paramètre *a*, correspond une augmentation du paramètre *c*. Nous verrons plus loin qu'une explication raisonnable peut être proposée à ce phénomène.

La détermination des positions atomiques a été réalisée à partir des intensités des diffractogrammes pour les composés suivants; $K_2Mg_3M_2Si_{12}O_{30}$ avec *M* = Cu, Fe, Zn— $Na_2Mg_3M_2Si_{12}O_{30}$ avec *M* = Mg, Cu— $RbNaMg_5Si_{12}O_{30}$, $NaKMg_5Si_{12}O_{30}$ et $A_3Mg_4LiSi_{12}O_{30}$ (*A* = Na, K), à l'aide d'un programme d'affinement par moindres carrés, sur les intensités (12). Les calculs ont

porté sur un nombre de raies visibles avec ou sans superposition compris entre 87 et 120 suivant le cas.

L'existence des extinctions systématiques *hh.l* et *h0.l* avec *l* = 2*n* + 1, nous a conduit à retenir le groupe spatial *P6/mcc*, précédemment observé pour $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ (13). Les différents atomes ont été placés dans les positions suivantes:

Groupe spatial: *P6/mcc* *Z* = 2

Na, K, Rb en 2(*a*) 0 0 $\frac{1}{4}$
Na, K en 4(*d*) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ 0
Mg, *M* en 6(*f*) $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{4}$
Mg, *M*, Li en 4(*c*) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{4}$

Si en 24(*m*) *x y z*
O(1) en 12(*l*) *x y* 0
O(2) en 24(*m*) *x y z*
O(3) en 24(*m*) *x y z*

La détermination des coordonnées variables du silicium et des atomes d'oxygène ne pose pas de problème particulier, en raison de l'isotypie de ces phases avec des minéraux de structure déjà connue. Il n'en est pas de même de la répartition des ion *A* qui peuvent occuper plusieurs types de sites, ni des éléments *M* qui doivent être distribués entre les sites octaédriques et tétraédriques. Après affinement, le facteur de confiance calculé sur les intensités se fixe à des valeurs très acceptables, comprises entre 0,055 et 0,078.

Les distributions des ions *A* et *M* dans les différents types de sites (Tableau II) varient notablement d'un composé à l'autre. Il faut en particulier souligner la présence de quantités importantes de Cu II et Fe II sur les sites tétraédriques.

L'examen des paramètres atomiques de ces composés (Tableau III) montre que les coordonnées du silicium et des trois familles d'oxygène varient peu d'un composé à un autre; elles restent généralement voisines de celles observées pour $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ (13). Il en résulte des distances interatomiques et angles de liaisons proches de ceux observés dans les structures silicates. Trois points

TABLEAU II

RÉPARTITION DES ÉLÉMENTS A (Na, K, Rb) ET M (Mg, Cu, Fe, Zn, Li) SUR LES SITES DE COORDINENCE |12|, |6+3|, OCTAÉDRIQUE ET TÉTRAÉDRIQUE

	1 site 12	2 sites 6+3	2 sites octaédriques	3 sites tétraédriques
$K_2Mg_3Cu_2Si_{12}O_{30}$	1K	1K	1,75Mg 0,25Cu	1,75Cu 1,25Mg
$K_2Mg_3Fe_2Si_{12}O_{30}$	1K	1K	1,60Mg 0,40Fe	1,60Fe 1,40Mg
$K_2Mg_3Zn_2Si_{12}O_{30}$	1K	1K	2Mg	2Zn 1Mg
$Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$	0,60Na	1,40Na	2Mg	3Mg
$Na_2Mg_3Cu_2Si_{12}O_{30}$	0,40Na	1,60Na	1,85Mg 0,15Cu	1,85Cu 1,15Mg
$NaKMg_5Si_{12}O_{30}$	1K	1Na	2Mg	3Mg
$RbNaMg_5Si_{12}O_{30}$	1Rb	1Na	2Mg	3Mg
$K_3Mg_4LiSi_{12}O_{30}$	1K	2K	2Mg	2Mg 1Li
$Na_3Mg_4LiSi_{12}O_{30}$	1Na	2Na	2Mg	2Mg 1Li

TABLEAU III

PARAMÈTRES ATOMIQUES DES SILICATES SYNTHÉTIQUES $A_xMg_3M_2Si_{12}O_{30}$

Composés	Para- mètres	$A_2 = K_2$ $M = Fe$	$A_2 = K_2$ $M = Zn$	$A_2 = K_2$ $M = Cu$	$A_2 = Na_2$ $M = Cu$	$A_2 = Na_2$ $M = Mg$	$A_2 = NaRb$ $M = Mg$	$A_2 = NaK$ $M = Mg$	$A_3 = K_3$ $M = Mg$	$A_3 = Na_3$ $M = Mg$
K, Na, Rb 2(a)	$B (\text{Å}^2)$	0,8	0,9	1,3	1,0	1,0	2,0	2,2	0,6	2,6
K, Na 4(d)	$B (\text{Å}^2)$	0,6	1,3	0,9	1,2	1,2	1,5	0,6	0,4	2,1
Mg, M 6(f)	$B (\text{Å}^2)$	1,3	0,8	1,6	1,0	0,3	0,7	1,2	0,8	1,2
Mg, M 4(c)	$B (\text{Å}^2)$	1,6	2,0	2,2	1,9	1,8	1,5	1,7	1,6	0,9
Si 24(m)	x	0,763	0,767	0,764	0,763	0,764	0,761	0,763	0,767	0,763
	y	0,110	0,114	0,110	0,109	0,116	0,116	0,114	0,109	0,110
	z	0,114	0,112	0,110	0,108	0,111	0,107	0,109	0,112	0,108
	$B (\text{Å}^2)$	1,1	1,3	0,4	0,4	1,0	1,0	1,1	0,9	0,8
O(1) 12(l)	x	0,738	0,733	0,747	0,738	0,730	0,730	0,734	0,743	0,738
	y	0,116	0,114	0,131	0,137	0,123	0,139	0,132	0,118	0,138
	$B (\text{Å}^2)$	0,1	1,7	1,4	0,9	0,7	0,6	0,6	0,7	1,4
O(2) 24(m)	x	0,936	0,945	0,931	0,942	0,945	0,942	0,945	0,942	0,937
	y	0,207	0,218	0,212	0,213	0,213	0,223	0,221	0,209	0,207
	z	0,136	0,136	0,140	0,138	0,135	0,136	0,133	0,140	0,136
	$B (\text{Å}^2)$	0,1	0,4	0,1	0,6	1,4	1,0	1,4	0,6	1,0
O(3) 24(m)	x	0,651	0,651	0,662	0,665	0,652	0,658	0,662	0,659	0,669
	y	0,152	0,158	0,157	0,156	0,156	0,155	0,157	0,155	0,160
	z	0,166	0,172	0,165	0,164	0,171	0,163	0,172	0,169	0,164
	$B (\text{Å}^2)$	0,8	0,1	0,3	0,4	0,9	0,7	0,7	0,7	0,7
$R_I =$	$\frac{\sum I_o - I_c }{\sum I_o }$	0,076	0,078	0,073	0,074	0,065	0,066	0,055	0,068	0,074

doivent être retenus plus particulièrement:

—Les octaèdres $M'O_6$ avec $M' = \text{Mg, Cu, Fe}$ sont presque réguliers. Ils présentent tous des distances voisines de 2, 10 Å.

—Les tétraèdres MO_4 avec $M = \text{Mg, Cu, Fe, Zn, Li}$, de distance moyenne $M-O = 1,95 \text{ \AA}$, sont relativement déformés. Les angles de liaison peuvent s'écarter notablement de la valeur idéale.

—Les tétraèdres SiO_4 présentent tous 4 distances Si-O différentes. Ces distances sont assez voisines dans les composés $A_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ et se différencient plus nettement les uns des autres dans les composés $A_2Mg_3M_2Si_{12}O_{30}$: de 1,55 à 1,69 Å, en accord avec les déterminations faites pour plusieurs minéraux de type milarite (14). De telles déformations, très improbables dans des tétraèdres SiO_4 isolés, ne peuvent s'expliquer qu'au niveau d'une compensation mutuelle entre les douze tétraèdres qui constituent la couronne.

Caractéristiques vibrationnelles

Nous avons cherché à mettre en évidence quelques caractéristiques vibrationnelles des silicates synthétiques de type milarite, qui puissent nous renseigner sur le comportement de la couronne $Si_{12}O_{30}$ et éventuellement sur l'occupation des sites tétraédriques et octaédriques de l'anneau $(Mg, M)_{12}$.

Les spectres ir ont été enregistrés dans le domaine de fréquences $\nu \geq 350 \text{ cm}^{-1}$. Le Tableau IV regroupe les valeurs expérimentales de plusieurs composés et les Figs. 2 et 3

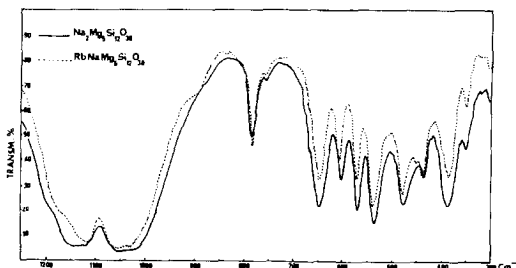


FIG. 2. Spectres ir des silicates $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ et $RbNaMg_5Si_{12}O_{30}$.

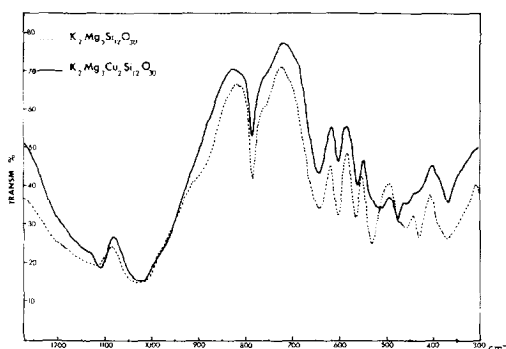


FIG. 3. Spectres ir des silicates $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ et $K_2Mg_3Cu_2Si_{12}O_{30}$.

montrent, à titre d'exemple, les spectres de " Na_2Mg_5 ", " $RbNa$ ", " K_2Mg_5 " et $K_2Mg_3Cu_2Si_{12}O_{30}$. Les résultats s'accordent bien avec les rares données sur les spectres ir des minéraux de type milarite (15, 16).

Le nombre important des bandes et inflexions observées jusqu'à 350 cm^{-1} —une vingtaine—rend l'analyse des spectres assez délicate. Toutefois, comme cela est généralement le cas chez les silicates, l'approximation consistant à séparer les modes normaux de vibration en modes internes, "valences" et déformations des couronnes $Si_{12}O_{30}$, et modes externes permet d'apporter des éléments de réponse.

Il faut remarquer que la notion de mode de "valence" pour une couronne $Si_{12}O_{30}$ doit être considérée comme une simplification ultime, puisqu'elle néglige les couplages vibrationnels existant entre les 2 couronnes d'une maille.

Sur la base des interprétations proposées pour les silicates contenant des anneaux Si_3O_9 (17) ou Si_6O_{18} (18), il est possible de séparer l'ensemble des fréquences observées $\nu > 350 \text{ cm}^{-1}$ en deux domaines:

—Le domaine $\nu > 750 \text{ cm}^{-1}$ est celui des modes internes de "valence" des couronnes $Si_{12}O_{30}$. Il présente un aspect très semblable—position et intensité des bandes—pour les différents composés.

—Le domaine $\nu < 750 \text{ cm}^{-1}$ voit se superposer des modes internes de

TABLEAU IV
FRÉQUENCES IR $\nu > 350 \text{ cm}^{-1}$ DES SILICATES $A_2(\text{Mg}, \text{M})_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}^a$

"Na ₂ Mg ₅ "	NaRbMg ₅	K ₂ Mg ₅	K ₂ Mg ₃ Cu ₂	K ₂ Mg ₃ Fe ₂	K ₂ Mg ₃ Zn ₂	K ₃ Mg ₄ Li	Na ₃ Mg ₄ Li	Modes internes (Si ₁₂ O ₃₀) (voir discussion)
1195 ép.		1203 ép.	1195 ép.	1205 ép.	1192 ép.	1160 ép.	1160 ép.	ν_5 et ν_{as} Si-O(1)-Si ν_5 et ν_{as} Si-O(3)-Si et ν_{as} Si-O(2)-Si
1145 } TF, 1	1175 ép.	1170 ép.	1173 ép.	1180 ép.	1170 ép.	1142 ép.	1145 ép.	
1120 } TF, 1	1140 ép.	1140 ép.	1140 ép.	1145 ép.	1140 ép.	1116 TF	1125 TF	
1055 } TF, 1	1115 TF	1110 TF	1108 TF	1110 TF	1112 TF	1060 } TF, 1	1067 } TF, 1	
1025 } TF, 1	1062 } TF, 1	1060 } TF, 1	1042 } TF, 1	1020 } TF, 1	1037 } TF, 1	1015 } TF, 1	1025 } TF, 1	ν_5 Si-O(2)-Si. Modes internes de déformation et $\nu_1(\text{MO}_6)$ et $\nu_1(\text{MO}_4)$ (octaèdres)(tétraèdres) $\nu(\text{MO}_4) M = \text{Mg, Cu, Fe, Zn}$
785 mF	890 ép.	900 ép.	900 ép.	900 ép.	900 f	892 ép.	781 mF	
755 ép.	783 F	785 mF	782 mF	782 mF	782 mF	778 mF	755 ép.	
647 F	757 f	755 ép.	750 ép.	750 ép.	750 ép.	651 F	649 F	
602 mF	647 F	648 F	646 mF	645 mF	641 F	591 m	598 m	Modes internes de déformation et $\nu_1(\text{MO}_6)$ et $\nu_1(\text{MO}_4)$ (octaèdres)(tétraèdres)
568 F	607 mF	606 mF	602 m	598 m	592 m	562 mF	566 mF	
537 F	570 mF	567 mF	563 mF	562 mF	557 mF	533 F	535 F	
475 F	536 F	534 F	518 mF, 1	513 mF, 1	513 mF, 1	505 f, 1	505 f, 1	
435 m	478 mF	476 mF, 1	478 F	475 F	472 mF	475 } F, 1	475 } F, 1	$\nu(\text{MO}_4) M = \text{Mg, Cu, Fe, Zn}$
385 F	460 ép.	460 ép.	463 ép.	460 ép.	456 ép.	460 } F, 1	465 } F, 1	
350 m	437 m	437 m	435 ml	432 ml	426 ml	436 m	438 m	
	398 m	395 m	395 m	395 m	406 f	401 m	395 mF	
	385 F	385 ép.	377 ép.	375 ép.	380 ép.	363 m	355 f	
	348 m				361 mF			

^a TF, très forte; F, forte; mF, moyennement forte; m, moyenne; f, faible; ép., épaulement; l, large.

déformation des couronnes et les modes externes dus, par exemple, aux éléments M et A . Il sera donc plus sensible à la nature de ces derniers éléments.

Parmi les 8 bandes ou inflexions de fréquence $\nu > 750 \text{ cm}^{-1}$, celle située à environ 780 cm^{-1} est la plus caractéristique. Sa position en fréquence est très stable, ainsi que son intensité. La comparaison avec la bande à 760 cm^{-1} des composés bénomite et wadéite (17) et la bande à 770 cm^{-1} du béryl (18), suggère l'existence du même type de vibration: $\nu_s \text{ Si-O(2)-Si}$, étendue à l'ensemble Si_6O_6 , avec une contribution dominante du silicium.

Les bandes larges, dédoublées dans certains cas, apparaissant aux environs de 1040 et 1140 cm^{-1} correspondent à la superposition de vibrations de différents types mettant en jeu, principalement les liaisons Si-O(1) des ponts Si-O(1)-Si , de direction parallèle à l'axe c , et les liaisons Si-O(3) avec les oxygènes "externes", communs aux couronnes et aux tétraèdres et octaèdres de l'anneau $(\text{Mg}, M)_{12}$. La sensibilité particulière de la bande de plus haute fréquence $\approx 1140 \text{ cm}^{-1}$ à la nature de l'élément A semble indiquer une participation importante de vibrations du type $\nu_{as} \text{ Si-O(1)-Si}$. L'angle du pont Si-O(1)-Si , généralement proche de 180° , témoigne de l'analogie avec le cas du pont linéaire des groupements Si_2O_7 : $\nu_{as} \text{ Si-O-Si}$ dans le domaine $1100\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ (19, 20).

La comparaison des résultats observés dans le domaine $750 \text{ cm}^{-1} < \nu < 350 \text{ cm}^{-1}$, met en évidence un fait intéressant: la bande d'intensité relativement forte présente à $534\text{--}537 \text{ cm}^{-1}$ dans les composés $A_2\text{Mg}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$, laisse place à une bande élargie, de position en fréquence abaissée $513\text{--}518 \text{ cm}^{-1}$ chez les composés $A_2\text{Mg}_3\text{M}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ avec $M = \text{Cu}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Zn}$. Cette région de fréquences est caractéristique de l'absorption des liaisons $M^{\text{II}}\text{-O}$ en site tétraédrique (21). L'abaissement de fréquence $\Delta\nu \approx 20 \text{ cm}^{-1}$ est significatif de la

substitution $\text{Mg} \rightarrow (\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn})$ alors que l'élargissement de la bande est imputable au caractère désordonné de la solution solide.

Discussion

Les résultats obtenus sur les silicates synthétiques $A_x(\text{Mg}, M)_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ mettent en lumière plusieurs caractéristiques structurales originales relatives à la distribution des différents éléments sur les sites possibles. Nous examinerons successivement le cas des éléments en insertion et celui des éléments de l'anneau M_{12} (6 sites octaédriques et 6 sites tétraédriques).

Parmi les trois types de sites offerts aux éléments en insertion, seuls deux peuvent être occupés: les sites de coordinence |12| (distances $A\text{-O}$ comprises entre $2,90$ et 3 \AA), et les sites de coordinence |9|: 3 distances courtes $A\text{-O}$ (jusqu'à $2,40 \text{ \AA}$), et 6 distances plus longues: $2,70 \text{ \AA}$. Les sites de coordinence |18|, à l'intérieur des couronnes, dont l'occupation dans certains minéraux n'est pas clairement établie (2, 14), sont toujours vides dans les différents composés synthétiques obtenus ici. L'échec des tentatives de préparation de phases de formulation $A_{3+x}\text{Mg}_{4-x}\text{Li}_{1+x}\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ avec $A = \text{K}, \text{Na}$ semble indiquer que nous n'avons pas affaire à un véritable site d'insertion. Les distances $A\text{-O}$ correspondantes sont, en effet, toujours égales ou supérieures à $3,10 \text{ \AA}$. Les éléments A occupent donc préférentiellement les sites de coordinence |12| et |9|. Leur distribution sur ces deux types de sites obéit à des critères d'ordre essentiellement géométrique; la coordinence |12| est favorisée car elle peut accueillir des éléments de grande taille, comme le rubidium, alors qu'en coordinence |9| la taille maximum observée est celle du potassium. L'occupation simultanée des deux types de sites impose une condition supplémentaire. Les sites de coordinence |12| et |9| ne peuvent cependant accepter simultanément les ions les plus volumineux comme le montre la

non-existence du composé $\text{RbKMg}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ dans lequel Rb serait en coordinence |12| et K en coordinence |9|. Une expansion importante du volume du site |9| est, en effet, rendue difficile en raison de l'existence de trois distances courtes A–O(1) situées dans des plans (00.1). La sensibilité particulière du paramètre a à la taille de l'élément en site |9|, est ainsi mise en évidence; elle représente une mesure du plus ou moins grand écartement des couronnes $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ dans des plans (00.1). L'occupation des sites |12| par des éléments de plus grande taille tels que Rb, caractérisée par une augmentation du paramètre c , révèle, à l'inverse des sites |9|, une plus grande séparation des couronnes ($\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$) dans la direction de l'axe c . Ces effets antagonistes expliquent bien la faible variation du volume de la maille, signalée plus haut.

Le cas de l'occupation simultanée des sites |12| et |9| par un élément de plus petite taille (Na), est également intéressant à considérer. Les sites |9| tendent à être occupés de façon préférentielle: c'est le cas de $\text{Na}_2\text{Mg}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ et $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Cu}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ surtout. Il apparaît ainsi qu'une occupation totale des sites |12| n'est pas indispensable à la stabilité de la structure milarite.

Les distributions observées pour les éléments des sites octaédriques et tétraédriques M' et M , montrent que le magnésium occupe de façon préférentielle les sites octaédriques. Le zinc et le lithium se substituent en effet, exclusivement au magnésium en site tétraédrique. L'occupation préférentielle de ce même type de site (plus de 80%) par le fer et le cuivre au degré d'oxydation +2 est remarquable. Ce dernier résultat, rarement observé dans la stéréochimie de Fe^{II} comme Cu^{II} , justifie un examen détaillé de cette coordinence tétraédrique. Les 4 distances $M\text{--O}(3)$, sont égales et prennent des valeurs comprises entre 1,90 et 1,95 Å, suivant les composés. Cependant, la symétrie du site est très abaissée: D_2 , soit 3 axes A_2 , dont l'un de direction parallèle à (00.1) est normal à 2

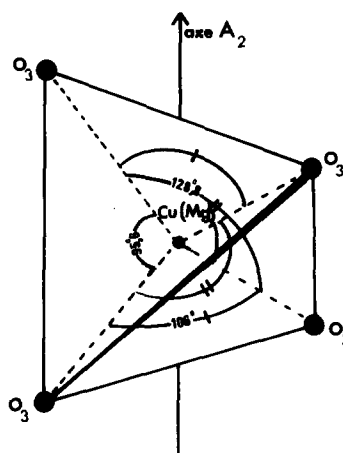


FIG. 4. Le tétraèdre MO_4 ($M = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}$) dans la structure milarite.

arêtes du tétraèdre. La conséquence de cet abaissement de symétrie apparaît au niveau des angles des liaisons O(3)– M –O(3): les 6 angles de valeur idéale, $109^\circ 28'$ évoluent vers la répartition suivante: 2 angles voisins de 130° , 2 angles voisins de 94° et 2 angles différant peu de la valeur idéale (voir Fig. 4). Cette coordinence tétraédrique aplatie est proche de celle observée dans un composé tel que CuCr_2O_4 (22) de type spinelle déformé ou encore dans l'ion complexe $(\text{CuCl}_4)^{2-}$ (23). Il faut cependant noter que dans ces deux cas, une distorsion tétragonale caractérise cette coordinence, distorsion tétragonale absente dans la structure milarite. Nous sommes donc en présence d'une coordinence tétraédrique originale. Une telle situation appelle une étude approfondie à l'aide de techniques physiques sensibles à la nature de la symétrie locale: l'usage de la R.P.E. devrait apporter des informations supplémentaires à ce sujet.

Remerciements

Nous remercions vivement Monsieur Tarte de l'Université de Liège pour les fructueuses discussions qui ont contribué à la mise au point de ce travail.

Bibliographie

1. N. V. BELOV ET T. N. TARKHOVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **69**, 365 (1949).
2. T. ITO, N. MORIMOTO, ET R. SADANAGA, *Acta Crystallogr.* **5**, 209 (1952).
3. A. MYASHIRO, *Amer. Mineral.* **41**, 104 (1956).
4. E. OLSEN ET T. E. BUNCH, *Amer. Mineral.* **55**, 875 (1970).
5. E. W. ROEDDER, *Amer. J. Sci.* **249-81**, 774 (1951).
6. F. SEIFERT ET W. SCHREYER, *Contrib. Mineral. Petrol.* **22**, 190 (1969).
7. W. SCHREYER ET F. SEIFERT, *Contrib. Mineral. Petrol.* **14**, 343 (1967).
8. D. Y. PUSCHAROVSKII, T. BAATARYN, E. A. POBEDIMSKAYA, ET N. V. BELOV, *Sov. Phys. Crystallogr.* **16-4**, 628 (1972).
9. E. GUGEL, H. VOGEL, ET O. OSTERRIED, *Ber. Deut. Keram. Ges.* **41**, 520 (1964).
10. J. H. BERG ET E. P. WHEELER, *Amer. Mineral.* **61**, 29 (1976).
11. W. BORCHERT ET I. PETZENHAUSER, *Ber. Deut. Keram. Ges.* **43**, 572 (1966).
12. C. C. PHAM, J. CHOISNET, ET B. RAVEAU, *Bull. Acad. Roy. Belg. Sci.* **61**, 473 (1975).
13. A. A. KHAN, W. H. BAUR, ET W. C. FORBES, *Acta Crystallogr. Sect. B* **28**, 267 (1972).
14. V. V. BAKAKIN, V. P. BALKO, ET L. P. SOLOV'eva, *Sov. Phys. Crystallogr.* **19-4**, 460 (1975).
15. I. I. PLIUSNINA ET G. B. BOKII, *Sov. Phys. Crystallogr.* **3**, 761 (1958).
16. H. MOENKE, "Mineralspektren," Vol. I-III, Berlin (1963-1966).
17. J. CHOISNET, A. DESCHANVRES, ET P. TARTE, *Spectrochim. Acta A* **31**, 1023 (1975).
18. A. N. LAZAREV, "Vibrational Spectra and Structures of Silicates," Consultants Bureau, New York (1972).
19. S. D. ROSS, *Spectrochim. Acta A* **27**, 1837 (1971).
20. P. TARTE, M. J. POTTIER, ET A. M. PROCES, *Spectrochim. Acta A* **29**, 1017 (1973).
21. P. TARTE, *Silicates Ind.* **28**, 345 (1963).
22. E. PRINCE, *Acta Crystallogr.* **10**, 554 (1957).
23. L. HELMHOLZ ET R. F. KRUEH, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1176 (1952).