

VARIATION DU PARAMETRE b ET DE LA DISTANCE BASALE d_{001} DANS UNE SERIE DE SAPONITES A CHARGE CROISSANTE: II. ETATS 'ZERO COUCHE'

H. SUQUET, C. MALARD, E. COPIN ET H. PEZERAT

Laboratoire de Chimie des Solides, ER 133 CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Received 4 September 1980)

RESUME: Huit saponites de synthèse à charge croissante ont été étudiées à l'état 'zéro couche' (vide, P_2O_5) avec différents cations interfoliaires.

On observe—avec le cation K—une croissance linéaire du paramètre b en fonction du taux de substitution Si–Al, mais cette croissance est bien plus faible que celle observée avec les mêmes minéraux hydratés à 'deux couches'.

On observe par ailleurs pour les cations K, Ba, Rb et Cs des relations linéaires entre les valeurs du paramètre b et de d_{001} d'une part et le rayon du cation d'autre part. Les cations plus petits (Na et Li) conduisent à des solutions structurales différentes. Avec le sodium la structure $1M$ n'est plus conservée, les feuillets sont décalés les uns par rapport aux autres. Avec le lithium, le type d'empilement $1M$ est conservé mais c'est l'entité Li^+-H_2O qui est piégée dans les cavités ditrigonales placées face à face.

L'ensemble de ces résultats permet de montrer que les interactions entre couche interfoliaire et feuillets sont beaucoup plus fortes dans l'état 'zéro couche' que dans les états hydratés à une ou deux couches d'eau. Ces interactions sont fonction du rayon des cations interfoliaires et peuvent entraîner une rotation des tétraèdres, ce qui conduit à discuter de la validité des équations donnant l'angle de rotation α en fonction de la composition des phyllosilicates.

INTRODUCTION

Dans une étude précédente portant sur une série de saponites de synthèse à charge croissante (Suquet *et al.*, 1981), nous avons montré que dans les saponites hydratées à une et deux couches d'eau, le paramètre b augmentait avec le taux de substitution tétraédrique Si–Al.

Dans les hydrates à deux couches le paramètre b apparaît dans la plupart des cas comme le résultat des seules interactions entre couches octaédrique et tétraédriques. En revanche le paramètre b des hydrates à une couche est fonction non seulement de la composition du feuillet mais encore de celle de la couche interfoliaire.

Nous avons poursuivi notre étude en examinant cette même série de saponites à l'état 'zéro couche' c'est-à-dire après une mise sous vide de 24 heures minimum en présence de P_2O_5 . Nous appelons cet état 'zéro couche' plutôt qu'anhydre car, comme nous le verrons plus loin, il renferme parfois des molécules d'eau piégées dans les cavités ditrigonales de surface. Les formules structurales des échantillons et les méthodes expérimentales sont données dans la première partie de cette étude (Suquet *et al.*, 1981), les distances basales d_{001} étant calculées à partir de la réflexion 003.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Influence des substitutions Si-Al sur le paramètre b

L'influence sur le paramètre b des substitutions tétraédriques a été plus spécialement mise en évidence avec les saponites-potassium 'zéro couche' (Tableau 1).

La Fig. 1 représente les variations de b en fonction de la charge, x , par demi-maille d'une part des saponites-K 'zéro-couche', d'autre part des saponites-Mg hydratées à une couche et des saponites-Li, -Na, -Mg, -Ca et -Ba hydratées à deux couches.

Il apparaît que l'évolution du paramètre b dans les saponites potassiques 'zéro couche' est bien moins sensible à la valeur de la charge que dans les saponites hydratées à deux couches et à une couche. Le paramètre b augmente aussi en fonction de la charge, x , par demi-maille mais avec une pente bien plus faible.

En appelant, rapportée à la demi-maille, x la charge, s le nombre de substitutions tétraédriques Si-Al et q le nombre de substitutions octaédriques Al-Mg, nous avons obtenu les deux équations de régression suivantes:

$$b(\pm 0.01 \text{ \AA}) = 9.198 + 0.013 s - 0.023 q \quad (1)$$

$$b(\pm 0.01 \text{ \AA}) = 9.191 + 0.021 x \quad (2)$$

avec des coefficients de corrélation respectivement égaux à 0.96 et 0.97 et des écarts types égaux à $\sigma_s = 0.005$, $\sigma_q = 0.005$ et $\sigma_x = 0.003$.

La formule (2) est par principe moins précise que la formule (1) car elle néglige les effets contradictoires des substitutions tétraédriques et octaédriques. Ces équations ne sont données qu'à titre indicatif vu les très faibles écarts sur les valeurs de b et le peu de données expérimentales relatives à l'influence de q .

Pour les états 'zéro couche' nous observons—comme pour les états hydratés—que les modes d'empilement à fort degré de désordre, ne donnent qu'une bande 06,33 (au lieu d'une réflexion discrète 060, 33 $\bar{1}$) dont le maximum ne permet pas de calculer directement le paramètre b .

Pour les saponites de charge 0.5 et 0.33, ces maximums conduisent à des pseudo-valeurs de b , plus faibles que celles calculées à partir des équations (1) ou (2).

Le fait que le mode d'empilement apparaisse comme désordonné pour les faibles valeurs de x est à relier, en partie, à la faible densité en cations de la couche interfoliaire insuffisante pour assurer un bon 'pontage' entre feuillets contigus.

TABLEAU 1. Valeurs du paramètre b dans les saponites-potassium 'zéro couche'

Echantillon potassique	no. 8	no. 7	no. 6	no. 5	no. 4	no. 3	no. 2	no. 1
densité de charge par 1/2 maille: x	1	0.8	0.8	0.7	0.6	0.5	0.5	0.33
nombre d'atomes Al ^{IV} : s	1	1	0.8	0.9	0.8	0.7	0.5	0.33
nombre d'atomes Al ^{VI} : q	0	0.2	0	0.2	0.2	0.2	0	0
b observé $\pm 0.002 \text{ \AA}$	9.211	9.207	9.209	9.205	9.203	(9.200)	(9.199)	(9.190)
$b_{\text{calc}} (\pm 0.01 \text{ \AA}) = 9.191 + 0.021 x$	9.212	9.208	9.208	9.206	9.204	9.202	9.201	9.198
$b_{\text{calc}} (\pm 0.01 \text{ \AA}) = 9.198 + 0.013 s - 0.023 q$	9.211	9.207	9.208	9.205	9.204	9.202	9.204	9.202

Les valeurs entre-parenthèses sont déterminées à partir du maximum de la bande 06.33.

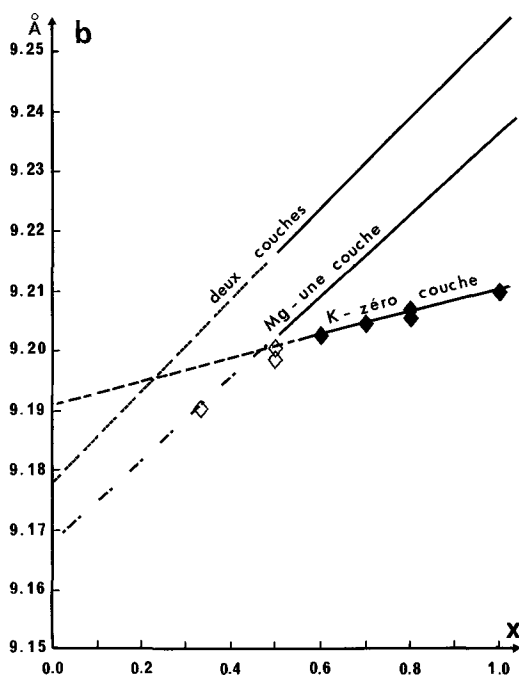


FIG. 1. Variation du paramètre b en fonction de la densité de charge dans les saponites-potassium: \blacklozenge valeur déterminée à partir de la réflexion 060. 331; \diamond valeur déterminée à partir de la bande 06-33.

Influence des substitutions Si-Al sur la distance basale

Les saponites -Li et -K présentent le même mode d'empilement $1M$ avec un taux de fautes aléatoires qui augmente progressivement lorsque la charge des feuillets décroît. Pour les charges supérieures à 0.6, les distances basales sont sensiblement constantes (10.1 Å pour les saponites -Li et 10.2 Å pour les saponites -K). Pour les charges faibles, les distances basales croissent légèrement (10.2 Å pour les saponites -Li et 10.3–10.4 Å pour les saponites -K).

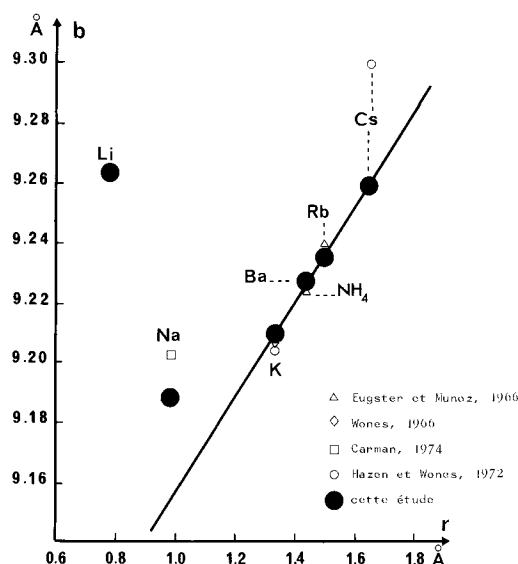
Influence de la couche interfoliaire sur le paramètre b

L'influence de la couche interfoliaire a été étudiée avec la saponite la mieux ordonnée c'est-à-dire la saponite no. 8 dont la formule structurale est $M(Si_3Al)Mg_3O_{10}(OH)_2$.

Le Tableau 2 rassemble les valeurs des paramètres b observés et la Fig. 2 montre que le paramètre b croît linéairement avec le rayon ionique pour les saponites -K, -Ba, -Rb et -Cs qui présentent toutes le même mode d'empilement $1M$. Sur la même figure, nous avons également porté les valeurs des paramètres b précédemment établis par d'autres auteurs pour les micas trioctaédriques saturés avec les cations Na, K, NH_4 , Rb et Cs (Eugster & Munoz, 1966; Wones, 1963; Hazen & Wones, 1972; Carman, 1974). Dans l'ensemble ces valeurs corroborent l'observation notée ci-dessus. Nous notons cependant que les valeurs données par Hazen & Wones (1972) pour le mica -Cs et par Carman (1974) pour le mica

TABLEAU 2. Mode d'empilement, paramètre b et distance basale d_{001} de la saponite de synthèse no. 8 ($x = 1$, $q = 0$)

Cation interfoliaire	Na	K	Ba	Rb	Cs	Li
Rayon ionique (Å) (Goldschmidt, 1934)	0.98	1.33	1.43	1.49	1.65	1.78
Mode d'empilement	V_0	$1M$	$1M$	$1M$	$1M$	$1M$
$b_{\text{observé}} \pm 0.002$ Å	9.188	9.210	9.228	9.235	9.260	9.263
$d_{001} \pm 0.05$ Å	9.89	10.21	10.08	10.38	10.57	10.11

FIG. 2. Variation du paramètre b des saponites 'zéro couche' de charge par demi-maille $x = 1$ et de quelques micas trioctaédriques en fonction du rayon ionique du cation interfoliaire.

-Na sont plus élevées que les nôtres, ce qui peut être dû à leurs conditions de détermination ou à la composition du feuillet.

Dans le mode d'empilement $1M$, les cavités de deux feuillets adjacents sont face à face et emprisonnent les cations compensateurs. Pour leur assurer une coordination maximale, le feuillet se déforme. En première approximation, on peut considérer que la principale déformation sera probablement une rotation des tétraèdres d'autant plus faible que le cation sera plus volumineux. Si l'on néglige les autres déformations subies par le feuillet, on peut dire que plus le rayon du cation interfoliaire est grand, plus la rotation des tétraèdres est faible et plus le paramètre b est grand.

Nous notons deux exceptions à cette évolution de b en fonction du rayon du cation interfoliaire:

Les saponites -Na 'zéro couche'. La saponite -Na, comme la phlogopite -Na synthétisée par Carman (1974) ne suit pas la relation linéaire existant entre le paramètre b et le rayon ionique r . Le paramètre b ne peut plus être mesuré avec précision, les réflexions $0k0$ étant

remplacées par des bandes $0k$. Si on l'apprécie de façon très approchée à partir de la bande 06, il apparaît plus grand que celui attendu en fonction du rayon du cation Na. Nous pouvons relier cet écart au fait que le mode d'empilement observé n'est plus $1M$. Il s'agit d'un mode d'empilement semi-ordonné que nous appelons V_0 et qui sera décrit dans une publication ultérieure. Les cavités ditrigonales de surface ne sont plus face à face, les glissements de feuillets permettant une autre coordination des cations interfoliaires probablement moins contraignante au niveau des rotations des tétraèdres.

Les saponites -Li 'zéro couche'. Alors que le cation Li est le plus petit de ceux utilisés ici, c'est lui que donne le paramètre b le plus élevé, avec le mode d'empilement des feuillets propre aux gros cations, c'est-à-dire $1M$. Ce fait, à notre sens, ne peut s'expliquer que si l'on suppose que c'est le cation hydraté ($\text{Li-H}_2\text{O}$) qui est situé dans les cavités ditrigonales de surface placées face à face. L'encombrement de ce cation hydraté, tel qu'il se déduit de la Fig. 2, est équivalent à celui d'un cation de rayon 1.67 \AA , c'est-à-dire qu'il est nettement supérieur à celui de la molécule d'eau et implique donc que les deux entités Li^+ et H_2O agissent de concert sur la diminution de l'angle α .

Pour un même état 'zéro couche', Chaussidon (1970) et Fernandez (1977) ont mis en évidence par infra-rouge la présence de molécules d'eau respectivement dans une vermiculite -Li préparée à partir d'une phlogopite et dans la vermiculite -Li de Llano. Nous avons vérifié le fait par la même technique dans la saponite -Li à 10.1 \AA .

Influence de la couche interfoliaire sur la distance basale

Pour une charge par demi-maille donnée ($x = 1$), le Tableau 2 et la Fig. 3 montrent que la distance basale croît linéairement avec le rayon ionique pour les saponites -K, -Rb et -Cs présentant le même mode d'empilement $1M$. Sur cette Fig. 3, nous avons aussi porté les valeurs des distances basales indiquées à ce jour pour les micas trioctaédriques saturés avec les cations monovalents. L'écart entre nos valeurs et celles mesurées par Hazen &

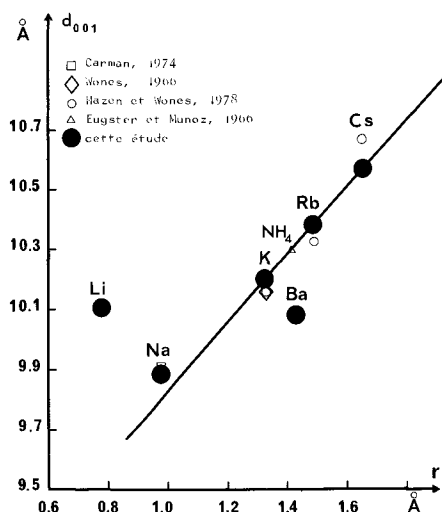


FIG. 3. Variation de la distance basale des saponites 'zéro couche' de charge par demi-maille $x = 1$ et de quelques micas trioctaédriques en fonction du rayon ionique du cation interfoliaire.

Wones (1972) pour les distances basales des échantillons -Rb et -Cs est faible vu le peu de précision obtenue dans la détermination des valeurs de la distance basale avec les gros cations (raies 001 larges et diffuses).

La valeur observée pour le saponite -Ba se situe en dessous de celle attendue pour un cation monovalent de même rayon ionique. Elle traduit le fait que l'augmentation de charge conduit à un enfoncement plus important du cation dans les deux feuillets adjacents.

La distance basale anormalement élevée de la saponite -Li s'explique par la présence, postulée précédemment, de cations hydratés ($\text{Li-H}_2\text{O}$) dans les cavités ditrigonales.

Sur la Fig. 3, on note aussi que la saponite -Na donne une valeur de d_{001} observée plus élevée (9.89 Å) que celle attendue (9.80 Å) par l'extrapolation de la droite construite avec les saponites -K, -Rb et -Cs. Comme pour le paramètre b , cet écart est à relier à la structure adoptée par l'échantillon. Les atomes Na ne sont plus placés au centre de deux cavités ditrigonales face à face. Ils n'y pénètrent que partiellement, d'où une valeur plus élevée de d_{001} .

La structure adoptée par la saponite -Na (ou la vermiculite -Na) 'zéro couche' est probablement due au fait qu'il s'agit de minéraux trioctaédriques avec une direction O-H normale au plan du feuillet, ce qui rend plus difficile l'enfoncement des petits cations interfoliaires dans les cavités ditrigonales. Par contre dans la paragonite, mica dioctaédrique sodique, la structure adoptée est de type 1M et Soboleva *et al.* (1977) ont observé une distance basale de 9.60 Å. Pour la paragonite, comme pour tous les phyllosilicates dioctaédriques, la direction de l'hydroxyle de consitution est presque parallèle au feuillet aussi le cation Na peut-il plus facilement pénétrer dans les cavités et permettre ainsi le maintien du mode d'empilement 1M.

Nous avons représenté sur la Fig. 4 les valeurs du paramètre b et de la distance basale d_{001} relatives aux saponites saturées avec les cations Na, K, Rb, Cs, ($\text{Li-H}_2\text{O}$) et Ba.

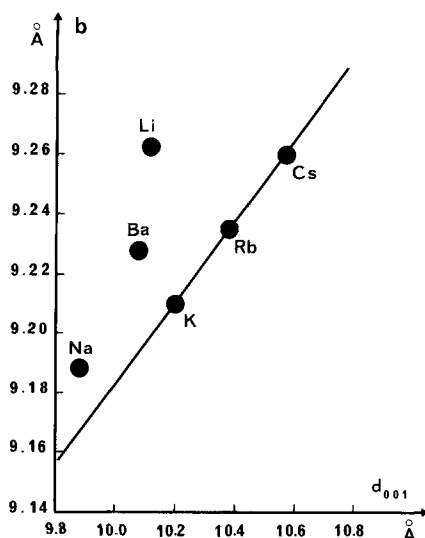


FIG. 4. Variation du paramètre b des saponites 'zéro couche' de charge par demi-maille. $x = 1$ et quelques micas trioctaédriques en fonction de la distance basale d_{001} .

TABLEAU 3. Paramètres de la saponite no. 8 de charge unitaire

	K	Ba	Rb	Cs	Li
b (Å)	9.210	9.228	9.235	9.260	9.263
a (Å)	5.315	5.328	5.334	5.348	5.347
β (°)	99.8°	100.3	99.7°	99.5°	100.2°
$a = b/\sqrt{3}$	5.317	5.328	5.332	5.346	5.348

Comme on pouvait s'y attendre, on observe une relation linéaire entre le paramètre b et la distance basale d_{001} pour les cations K, Rb et Cs.

Si l'on ajoute que l'on conserve sensiblement —comme nous le verrons plus loin— la relation $a = b/\sqrt{3}$, on peut considérer que l'effet de taille du cation interfoliaire monovalent (situé dans les cavités ditrigonales) conduit à des effets très homogènes dans les trois directions de l'espace, effets nettement plus marqués sur la distance basale d_{001} que sur les paramètres a et b , ce qui est logique compte tenu des contraintes du réseau.

La saponite -Na ne suit pas la relation linéaire précédente car elle ne présente pas une structure 1M comme c'est le cas avec les autres cations monovalents.

La position du minéral -Li sur la Fig. 4 s'explique par le fait que le cation hydraté (Li-H₂O) n'a pas une symétrie sphérique, d'où une déformation bidimensionnelle parallèlement au plan des feuillets plus importante que celle attendue au vu de sa distance basale.

La saponite -Ba ne suit pas non plus la relation linéaire relative aux gros cations alcalins, bien que le baryum soit dans les cavités ditrigonales de surface. Plus enfoncé dans ces cavités qu'un alcalin de même rayon, il conduit à un espacement basal plus petit que celui attendu pour son paramètre b .

DEFORMATION BIDIMENSIONNELLE DES FEUILLETS

Nous avons mesuré les valeurs du paramètre a pour cinq échantillons (Li, K, Rb, Cs et Ba) de la saponite no. 8 ($s = 1$, $q = 0$) et ce à partir des réflexions 200, 20 $\bar{1}$ et 201. Les valeurs obtenues (Tableau 3) apparaissent très voisines de celles tirées de la relation $a = b/\sqrt{3}$, les écarts étant de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

On peut donc considérer que dans ces échantillons 'zéro couche' la symétrie pseudo-hexagonale du feuillet est conservée quel que soit le cation. Et en conséquence nous admettons que les changements observés dans les paramètres b traduisent des déformations bidimensionnelles des feuillets.

DISCUSSION

Les résultats expérimentaux obtenus avec les saponites de synthèse permettent de discuter quelques-uns des facteurs qui conditionnent les paramètres structuraux des phyllosilicates trioctaédriques 2:1.

Notre propre travail n'apporte pas d'éléments permettant de discuter de l'influence des substitutions en couche octaédrique et du remplacement des groupes O-H par des atomes

de fluor. Pour ces facteurs, on peut se reporter aux travaux de Radoslovich (1962), de Dridts (1969), de Rousseaux *et al.* (1972), d'Hazen & Wones (1972) et de Robert (1973).

En revanche, en ce qui concerne le rôle des substitutions tétraédriques et du contenu des couches interfoliaires, notre apport expérimental permet de préciser quelques problèmes.

Quel que soit l'état d'hydratation, on observe une croissance nette des paramètres a et b en fonction du taux de substitution Si-Al. Cette croissance est moins importante dans les états potassiques 'zéro couche' en raison des contraintes introduites par le couche interfoliaire. Par contre dans les phyllites -Mg -Ca -Ba et -Li hydratées à deux couches d'eau, on peut considérer les feuillets comme relaxés et la croissance des paramètres bidimensionnels des feuillets en fonction du nombre d'atomes Al^{IV} devient particulièrement nette. En conséquence nous ne pouvons retenir l'affirmation de Radoslovich (1962) concernant la non-incidence des substitutions tétraédriques sur les paramètres a et b des feuillets.

Pour les minéraux potassiques 'zéro couche' essentiellement magnésiens en couche octaédrique, les relations les plus précises permettant de calculer le paramètre b en fonction de la formule structurale sont celle de Robert (1973) et l'équation (1) donnée ci-dessus.

On observe que les paramètres bidimensionnels a et b sont sensibles à la nature de la couche interfoliaire. Au sein des états hydratés à deux couches, l'influence du cation n'est notée qu'avec le sodium pour les phyllites à forte charge, où la couche interfoliaire tend à dilater les paramètres du feuillet. Quand on passe aux hydrates à une couche d'eau, on observe (sauf pour les saponites ou vermiculites -Li) une contraction des paramètres a et b , contraction qui s'accuse encore plus nettement quand on passe aux états 'zéro couche' (charges supérieures à 0.5). Dans ce dernier cas les paramètres apparaissent comme le résultat d'une triple interaction entre couches octaédrique, tétraédrique et interfoliaire.

Dans les états 'zéro couche' on s'attendait à ce que les cations compensateurs s'enfoncent d'autant plus dans les cavités ditrigonales de surface que leur rayon est plus petit. C'est ce que l'on constate jusqu'au potassium inclus. En deçà, c'est-à-dire pour les cations Na et Li (si la déshydratation est faite à température ordinaire), on observe que les cations sont repoussés par le champ du proton du groupe OH, et deux nouvelles solutions structurales apparaissent. Pour les saponites et vermiculites-Na, les feuillets se décalent les uns par rapport aux autres afin de piéger les cations sur le bord des cavités ditrigonales; quant au cation Li, vu son fort pouvoir polarisant, il mobilise une molécule d'eau pour former un ensemble plus volumineux qui se loge dans les cavités face à face.

Les cations de plus grand rayon (K, Rb, Cs, Ba) imposent (comme l'ensemble Li-H₂O), la structure $1M$, et interagissent sur les oxygènes de surface, déformant ainsi les feuillets contigus. Un équilibre s'établit entre la dilatation des paramètres, parallèlement au plan des feuillets, et normalement à ce plan, ces dilatations étant linéairement reliées au rayon du cation monovalent.

Les déformations que les cations compensateurs imposent aux feuillets se traduisent d'une part par une rotation des tétraèdres, d'autre part par des déformations des divers polyèdres qui composent le feuillet, c'est-à-dire par des variations dans les distances Si-O, Al-O, et Mg-O.

Dans le cas des saponites et vermiculites-Ba, on observe comparativement aux alcalins, un enfoncement plus important du cation dans les feuillets contigus.

De très nombreux travaux ont été consacrés au problème de la rotation des tétraèdres dans les phyllosilicates. Pour notre part, il nous semble difficile de pouvoir la chiffrer de

façon précise à partir de la formule connue: $\arccos b_{\text{observe}}/b_t$ (où b_t est le paramètre b de la couche tétraédrique libre). En effet, cette formule ne tient pas compte des autres déformations du feuillet et elle introduit une valeur de b_t , obligatoirement imprécise, comme le prouve la multiplicité des formules proposées pour son calcul.

Pour une composition tétraédrique Si_3Al , le calcul du paramètre b_t au moyen, soit de la distance d_t entre le cation tétraédrique et les atomes d'oxygène tétraédrique (Radoslovich & Norrish, 1962; Hazen & Burnham, 1973), soit de la valeur des arêtes situées dans le plan du feuillet (Brown & Bailey, 1963) peut conduire à des valeurs de l'angle de rotation variant dans de larges proportions (de 6.6° à 9.6° pour la phlogopite de Takeda & Morosin, 1975) comme cela est illustré dans le Tableau 4.

Le Tableau 4 permet en outre de constater que c'est le mode opératoire de Brown & Bailey (1963) qui donne les valeurs les plus proches des valeurs expérimentales. Ce même mode de calcul appliqué aux vermiculites -Mg et -Ca (Tableau 4) montre qu'il peut exister un écart de l'ordre de 2° entre les valeurs de α observées et calculées. Ainsi, si on accepte cette incertitude, on peut, connaissant le paramètre b_{obs} avoir une valeur indicative de la rotation α dans les saponites hydratées à deux couches. On obtient un angle α de 1° pour les échantillons de composition tétraédrique Si_3Al et un angle α sensiblement nul pour un taux moins élevé de Al^{IV} . Ces valeurs très faibles de la rotation α montrent, que, dans cet état d'hydratation, on observe une assez bonne concordance entre les paramètres des couches tétraédrique et octaédrique libres.

En revanche, dans les états 'zéro couche', et pour la saponite no. 8 de composition tétraédrique Si_3Al , le mode opératoire de Brown & Bailey (1963) donne un angle α nul lorsqu'on a dans les cavités ditrigonales le groupe $(\text{Li}-\text{H}_2\text{O})$ ou le cation Cs et un angle α de l'ordre de $5-6^\circ$ pour le cation K. Cet écart illustre les interactions déformantes de la couche interfoliaire sur le feuillet pour les cations de rayon ionique inférieur à celui du césium.

Il existe une autre voie d'approche pour déterminer l'angle de rotation α . Elle est fondée sur la connaissance de la composition chimique de l'échantillon et n'utilise pas le paramètre b_{observe} . L'angle de rotation α est exprimé en fonction du rapport des paramètres b des couches tétraédrique et octaédrique 'libres' et du champ cristallin des cations compenseurs (McCauley & Newnham, 1971).

On vérifie aisément que cette relation:

$$\alpha(^{\circ}) = 218 (b_t/b_0) - 1.5 (\text{field strength}) - 221.5$$

conduit, pour les alcalins K, Rb, Cs, à prédire une augmentation de l'angle de rotation α , avec le rayon du cation, prévision contradictoire avec les faits expérimentaux que nous avons exposés. Nous avons alors recalculé, à partir des données retenues par McCauley & Newnham, pour dix échantillons dioctaédriques et trioctaédriques, l'équation de double régression ci-dessus, afin d'obtenir les écarts type (σ) relatifs aux coefficients de régression. Nous avons obtenu les valeurs suivantes:

$$\alpha(^{\circ}) = A + B (b_t/b_0) + C (\text{field strength})$$

avec $A = -183$

$$B = 181 \quad \sigma_B = 23.6$$

$$C = 0.13 \quad \sigma_C = 1.67.$$

Ayant utilisé les données publiées par ces auteurs, nous aurions dû trouver les mêmes coefficients de régression (ce qui n'est pas le cas), mais l'écart n'est pas si important qu'il

TABLEAU 4. Comparaison entre les valeurs de l'angle de rotation α observées et calculées à l'aide de l'équation $\alpha = \arcs b_{\text{obs}}/b_1$.

	b_{obs} (Å)	α_{obs} (°)	α calculé (°)		
			(1)	(2)	(3)
$\text{K}_{0.98}\text{Na}_{0.04}\text{Mg}_{2.97}(\text{Al}_{1.02}\text{Si}_{2.98})\text{O}_{9.90}\text{F}_{1.94}\text{OH}_{0.16}$	McCauley, Newnham & Gibbs (1973)	9.183	5.9	9.5	10.2 7.4
$\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Zvyagin & Mischenko (1962)	9.16	5.5	10.1	10.8 8.2
$(\text{K}_{0.77}\text{Na}_{0.16}\text{Ba}_{0.03})\text{Mg}_3(\text{Al}_{1.05}\text{Si}_{2.95})\text{O}_{10}(\text{OH})_{0.7}\text{F}_{1.3}$	Hazen & Burnham (1973)	9.1901	7.5	9.5	10.0 7.4
$\text{Ba}(\text{LiMg}_2)(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}\text{F}_2$	McCauley & Newnham (1969)	9.1575	4.73	10.2	10.9 8.4
$\text{K}_{0.88}\text{Na}_{0.07}\text{Ca}_{0.03}(\text{Fe}^{2+}_{2.22}\text{Fe}^{3+}_{0.19}\text{Ti}^{4+}_{0.22}\text{Mg}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.09}\text{Ca}_{0.11})$	Hazen & Burnham (1973)	9.3241	1.5	4.5	5.7 #0
$(\text{Al}_{1.19}\text{Si}_{2.81})\text{O}_{10.35}\text{OH}_{1.138}\text{F}_{0.22}\text{Cl}_{0.05}$	Joswig (1972)	9.2024	7.67	9.8	10.6 7.7
$\text{K}_{1.80}\text{Na}_{0.04}(\text{Mg}_{5.41}\text{Fe}_{0.32}\text{Al}_{0.15}\text{Ti}_{0.06})(\text{Si}_{5.82}\text{Al}_{2.18})\text{O}_{19.80}$	Takeda & Morosin (1975)	9.195	6.5	8.8	9.6 6.6
$\text{F}_{2.26}\text{OH}_{1.94}$	Mathieson (1958)	9.262	4.4	9.0	9.5 6.2
$\text{KMg}_2(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_{10}\text{F}_2$	Shirozu & Bailey (1966)	9.255	5.7	7.7	8.5 4.7
$\text{Mg}_{0.32}(\text{Si}_{2.72}\text{Al}_{1.28})(\text{Mg}_{2.36}\text{Fe}^{3+}_{0.48}\text{Al}_{0.16})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	de la Calle, Pezerat & Gasperin (1977)	9.262	7.5	8.5	9.0 5.6
$\text{K}_{0.01}\text{Mg}_{0.48}(\text{Si}_{2.86}\text{Al}_{1.14})(\text{Mg}_{2.83}\text{Fe}^{3+}_{0.01}\text{Al}_{0.15})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Rayner & Brown (1973)	9.179	3.4		
$\text{Ca}_{0.45}(\text{Si}_{2.77}\text{Al}_{1.18}\text{Fe}^{3+}_{0.05})(\text{Mg}_{2.19}\text{Al}_{0.48}\text{Fe}^{3+}_{0.06}\text{Fe}^{2+}_{0.08}\text{Ti}_{0.04}\text{Ca}_{0.15})$					
$\text{F}_{0.15}\text{OH}_{1.85}\text{O}_{10}$					
$\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$					

(1) $b_1 = 4\sqrt{2}$ d_1 avec $d_1 = 1.60 + 0.045 (\text{Al}^{\text{IV}})$ (Radoslovich & Norrish, 1962).(2) $b_1 = 4\sqrt{2}$ d_1 avec $d_1 = 0.163 (X_{\text{Al}}/X_{\text{Al}} + X_{\text{Si}}) + 1.608$ (Hazen & Burnham, 1973).(3) $b_1 = 2\sqrt{3}$ 0-0 et 0-0 varie linéairement de 2.610 Å pour Si_4Al_0 à 2.734 Å pour Si_2Al_2 (Brown & Bailey, 1963).

mérite discussion. Ce qui est clair par contre c'est que la valeur de σ_C comparée à celle du coefficient C , conduit à invalider totalement la relation de double corrélation.

Cette constatation est cohérente d'ailleurs avec l'échec de la tentative faite par les mêmes auteurs de relier, en corrélation simple, la valeur de α et celle du champ du cation. Les coefficients de corrélation calculés, tant par ces auteurs que par nous-mêmes, sont significatifs d'une absence de relation linéaire dans le groupe de minéraux retenus.

A l'heure actuelle, il n'existe pas assez de travaux structuraux complets sur des micas saturés avec des cations compensateurs différents pour évaluer de façon quantitative leur influence sur la rotation α . En outre, il ne sera pas possible de généraliser aux vermiculites et saponites hydratées des résultats obtenus avec des micas car les déformations imposées aux feuillets par une couche interfoliaire hydratée ne sont pas assimilables à celles imposées par les cations seuls.

L'ensemble de nos résultats sur les états hydratés et sur l'état 'zéro couche' permet d'introduire la notion de 'feuillelet relaxé' pour la plupart des états hydratés à deux couches d'eau. Nous arrivons ainsi à une conclusion similaire à celle d'Uytterhoven (comm. pers.) concernant les zéolites. On peut donc considérer que les matrices solides échangeuses de cations à porosité ouverte sont susceptibles de se déformer à l'état anhydre pour mieux assurer la coordination des cations compensateurs, mais qu'elles se relaxent à l'état hydraté, l'équilibre des charges entre réseau silicaté et cations hydratés étant alors assuré par des liaisons hydrogène, beaucoup moins directives et contraignantes.

La relaxation du réseau silicaté que nous avons observé sur saponites et vermiculites hydratées rejoint les résultats de Radoslovich (1962) et de Ross & Rich (1973). Par contre Léonard & Weed (1967, 1970a, b) n'ont pu aboutir à la même conclusion, leurs états d'hydratation étant mal définis, et les chauffages auxquels ils soumettent leurs échantillons pouvant conduire à des migrations de cations dans les feuillets.

BIBLIOGRAPHIE

- BROWN B.E. & BAILEY S.W. (1963) Chlorite polytypism: II. Crystal structure of a one-layer Cr-chlorite. *Am. Miner.* **48**, 42–61.
- CALLE DE LA C., PEZARAT H. & GASPERIN M. (1977) Problèmes d'ordre-désordre dans les vermiculites. Structure du minéral calcique à deux couches. *J. Phys.* **38**, C7–128.
- CARMAN J.H. (1974) Synthetic sodium phlogopite and its two hydrates stabilities, properties and mineralogic implications. *Am. Miner.* **59**, 261–273.
- CHAUSSIDON J. (1970) Stretching frequencies of structural hydroxyls of hectorite and K-depleted phlogopite as influenced by interlayer cation and hydration. *Clays Clay Miner.* **18**, 139–149.
- DRITS V.A. (1969) Some general remarks on the structure of trioctahedral micas. *Proc. Int. Clay Conf. Tokyo*, 51–59.
- EUGSTER H.P. & MUNOZ J. (1966) Ammonium micas: possible sources of atmospheric ammonia and nitrogen. *Science* **151**, 683–686.
- FERNANDEZ GONZALES MARTIN (1977) *Estudio de los grupos OH en silicatos laminares*. Tesis de Doctor en Ciencias, Madrid, Espagne.
- GOLDSCHMIDT V.M. (1934) Kristallchemie, Dans *Handwörterbuch der Naturwissenschaften* (Fischer, editor). Paris.
- HAZEN R.M. & BURNHAM C.W. (1973) The crystal structures of one-layer phlogopite and annite. *Am. Miner.* **58**, 889–900.
- HAZEN R.M. & WONES D.R. (1972) The effect of cation substitutions on the physical properties of trioctahedral micas. *Am. Miner.* **57**, 103–125.
- JOSWIG W. VON (1972) Neutronenbeugungsmessungen an einen 1M-phlogopit *Neues Jb. Miner.* 1–11.
- LEONARD R.A. & WEED S.B. (1967) Influence of exchange ions on the b-dimension of dioctahedral vermiculites. *Clays Clay Miner.* **15**, 149–161.

- LEONARD R.A. & WEED S.B. (1970a) Mica weathering rates as related to mica type and composition. *Clays Clay Miner.* **18**, 187–195.
- LEONARD R.A. & WEED S.B. (1970b) Effects of potassium removal on the *b*-dimension of phlogopite. *Clays Clay Miner.* **18**, 197–202.
- MATHIESON A. (1958) Mg-vermiculite: a refinement and re-examination of the crystal structure of the 14·36 Å phase. *Am. Miner.* **43**, 216–227.
- MCCAULEY J.W. & NEWNHAM R.E. (1969) Crystal structure refinement of the synthetic mica 1 M–BaLiMg₂Al-Si₃O₁₀F₂. *Proc. Am. Crystallogr. Ass.* **60**.
- MCCAULEY J.W. & NEWNHAM R.E. (1971) Origin and prediction of ditrigonal distortions in micas. *Am. Miner.* **56**, 1626–1637.
- MCCAULEY J.W., NEWNHAM R.E. & GIBBS G.V. (1973) Crystal structure analysis of synthetic fluorophlogopite. *Am. Miner.* **58**, 249–254.
- RADOSLOVICH E.W. (1962) The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates: II. Regression relations. *Am. Miner.* **47**, 617–635.
- RADOSLOVICH E.W. & NORRISH K. (1962) The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates: I. Some structural considerations. *Amer. Miner.* **47**, 599–616.
- RAYNER J.H. & BROWN G. (1973) The crystal structure of talc. *Clays Clay Miner.* **21**, 103–114.
- ROBERT J.L. (1973) *Etude expérimentale de micas dans le système K₂O–MgO–TiO₂–Al₂O₃–SiO₂–H₂O. Application aux phlogopites titanifères*. Thèse. Université de Paris Sud (Centre d'Orsay).
- ROSS G.J. & RICH C.I. (1973) Changes in *b*-dimension in relation to potassium exchange and to oxidation of phlogopite and biotite. *Clays Clay Miner.* **21**, 204–206.
- ROUSSEAU J.M., NATHAN Y., VIELVOYE L.A. & HERBILLON A. (1972) The vermiculitization of trioctahedral micas: II. Correlations between the K level and crystallographic parameters. *Proc. Int. Clay Conf. Madrid*, 449–456.
- SHIROZU H. & BAILEY S.W. (1966) Crystal structure of a two-layers Mg-vermiculite. *Am. Miner.* **51**, 1124–1143.
- SOBOLEVA, S.V., SIDORENKO O.V. & ZVYRGIN B.B. (1977) Structure cristalline de la paragonite 1M. *Krystallografiya*, **23**, 510–514.
- SUQUET H., MALARD C., COPIN E. & PEZERAT H. (1981) Variation du paramètre *b* et de la distance basale *d*₀₀₁ dans une série de saponites à charge croissante: I. Etats hydratés. *Clay Miner.* **16**, 53–68.
- TAKEDA H. & MOROSIN, B. (1975) Comparison of observed and predicted structural parameters of mica at high temperature. *Acta Crystallogr.* **B21**, 2444–2452.
- WONES D.R. (1963) Physical properties of synthetic biotites on the join phlogopite–annite. *Am. Miner.* **48**, 1300–1321.
- ZVYAGIN B.B. & MISHCHENKO K.S. (1962) Electronographic data on the structure of phlogopite-biotite. *Krystallografiya* **7**, 623–627.

ABSTRACT: Eight synthetic saponites with different layer charges have been studied in a 'zero layer' state (obtained under vacuum and P₂O₅) with different interlayer cations. K-saponites show a linear increase in the *b* parameter and basal spacing with increase in Al-for-Si substitution. This increase is smaller than that found for two-water layer samples. For the K-, Ba-, Rb- and Cs-clays there is a linear relationship between cation radius and 001 and *b* dimensions. 1M stacking is observed in the Li-clay but the Li⁺—H₂O group is found in the face-to-face ditrigonal cavities. Interactions between interlayer space and the layers are much greater in the 'zero layer' state than in hydrated states. The interactions are a function of the size of the exchange cation. The latter can cause tetrahedral rotation and, consequently, existing equations relating angular rotation (α) to layer silicate composition are questioned.

KURZREFERAT: Acht synthetische Saponite mit unterschiedlicher Schichtladung wurden im 'Nullexpansionszustand' (erhalten unter Vakuum u. P₂O₅) mit verschiedener kationenbelegung untersucht. K-Saponite zeigen ein lineares Anwachsen des *b*-Parameters und einen mit zunehmender Substitution Al für Si steigenden Basisschichtabstand. Diese Zunahme ist geringer als jene, welche in Proben mit zwei Wasserschichten gefunden wird. Für K, Ba, Rb und Cs-Tone gibt es eine lineare Beziehung zwischen Kationenradius, 001 und *b* Dimension. Beim Li-Ton wird eine 1 M Schichtfolge beobachtet, aber die Li⁺-H₂O Gruppe befindet sich in den ditrigonalen Front an Front Vertiefungen. Wechselwirkungen zwischen Zwischenschichtraum und den Schichten sind bei 'Nullexpansion' viel größer als im hydratisierten Zustand. Die Wechselwir-

kungen sind eine Funktion der Austausch-kationengröße. Letztere kann tetraedrische Drehung verursachen und konsequenterweise werden die bestehenden Beziehungen zwischen Drehwinkel (α) und Schichtsilikatzusammensetzung erörtert.

RESUMEN: Ocho saponitas de síntesis de carga creciente han sido estudiadas en el estado 'zero capas' (vacío, P_2O_5) con diferentes cationes interlaminares.

Se observa—con el catión K—un aumento lineal del parámetro b en función de la proporción de sustitución Si–Al, este aumento es mucho menor que el observado con los mismos minerales hidratados con 'dos capas'.

Se observa, por otra parte, para los cationes K, Ba, Rb, Cs relaciones lineales entre los valores del parámetro b y de d_{001} por un lado y el radio del catión por otro lado. Los cationes más pequeños (Na y Li) conducen a soluciones estructurales diferentes. Con el sodio la estructura $1M$ no se conserva, las láminas están desplazadas las unas con respecto a las otras. Con el litio, el tipo de apilamiento $1M$ se conserva pero es el grupo $Li^+—H_2O$ que se introduce en las cavidades ditrigonales colocadas frente a frente.

Estos resultados muestran que las interacciones entre la capa interlamina y las láminas son mucho más fuertes en el estado 'zero capas' que en los estados hidratados a 'una capa' o a 'dos capas', de agua. Estas interacciones son función del radio de los cationes interfoliares y pueden inducir una rotación de tetraedros, lo que conduce a discutir la validez de las ecuaciones que dan el ángulo de rotación α en función de la composición de filosilicato.