

STRUCTURE CRISTALLINE DE LA LEMOYNITE, $(\text{Na},\text{K})_2\text{CaZr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26} \cdot 5\text{-}6\text{H}_2\text{O}$

YVON LE PAGE* ET GUY PERRAULT

Ecole Polytechnique, Case Postale 6079, Succ. A, Montréal, Québec, Canada H3C 3A7

SOMMAIRE

La lemoynite correspond à la formule simplifiée $(\text{Na},\text{K})_2\text{CaZr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26} \cdot 5\text{-}6\text{H}_2\text{O}$. Les dimensions de sa maille cristalline sont: a 10.384(3), b 15.947(7), c 18.601(6) Å et β 104.59(3)°. Elle cristallise dans le groupe spatial $C2/c$ avec $Z = 4$, mais elle est pseudo-symétrique ($C2/m$, $Z = 2$ et $c' = c/2$). La pseudostructure $C2/m$ a d'abord été résolue par les méthodes directes, et la structure $C2/c$ a ensuite été établie par application de la fonction minimum à la synthèse de Patterson des F_{hkl} , l impair seulement. La structure cristalline a été affinée avec des coefficients d'agitation thermique anisotrope jusqu'à un indice R de 7.9% pour 4200 mesures indépendantes d'intensité. La structure cristalline comporte une armature $\text{ZrSi}_5\text{O}_{13}$ avec de larges tunnels où se logent les atomes Na, K, Ca et les molécules H_2O . L'armature $\text{ZrSi}_5\text{O}_{13}$ contient des couches épaisses (7 Å) d'hexagones de groupements silicatés: les feuilles sont liées par des atomes de Zr hexacoordonnés. Ces arrangements hexagonaux de tétraèdres Si sont inclinés par rapport au plan de la couche (001), et l'architecture de ces couches est nouvelle. Les tétraèdres Si des couches sont liés à deux, trois ou quatre tétraèdres voisins, violant ainsi la règle de parcimonie de Pauling, violation observée pour la première fois dans une structure de silicate.

ABSTRACT

Lemoynite has the simplified formula $(\text{Na},\text{K})_2\text{CaZr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26} \cdot 5\text{-}6\text{H}_2\text{O}$. The unit cell parameters are: a 10.384(3), b 15.947(7), c 18.601(6) Å, β 104.59(3)°. Its space group is $C2/c$ with $Z = 4$, but it is pseudo $C2/m$ with $Z = 2$, $c' = c/2$. The $C2/m$ pseudostructure was solved by direct methods, and the $C2/c$ superstructure was established by applying the minimum function to Patterson synthesis of F_{hkl} , l odd only terms. The crystal structure was refined with anisotropic temperature factors, to an unweighted residue of 7.9% from 4200 independent intensities. The crystal structure consists of a $\text{ZrSi}_5\text{O}_{13}$ framework with wide open tunnels where Na, K, Ca atoms and H_2O molecules are located. The $\text{ZrSi}_5\text{O}_{13}$ frame comprises thick (7 Å) layers of hexagons of silicate groups; the sheets are bound together by Zr atoms in 6-fold coordination. These hexagons are tilted with respect to the layer plane (001) and the architecture of these layers is new. Silicon tetrahedra of the 7 Å sheets are bound to two, three or four other silicon tetrahedra, a viola-

tion of Pauling's rule of parsimony observed for the first time in silicate structures.

INTRODUCTION

La lemoynite a été découverte à St-Hilaire (Québec, Canada) et mentionnée sous l'indicatif de UK-13 par Chao *et al.* (1967). L'espèce a été définie par Perrault *et al.* (1969) et a reçu la sanction de la Commission des Nouveaux Noms de l'Association Internationale de Minéralogie.

Perrault *et al.* (1969) proposent pour la lemoynite, la formule chimique $(\text{Na},\text{Ca})_3\text{Zr}_2\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et établissent que le groupe d'espace appartient à l'aspect C^* (probablement $C2/m$), que les paramètres cristallins sont a 10.48, b 16.20, c 9.07 Å et β 105°20' et que la maille élémentaire contient deux formules chimiques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

À l'aide des cristaux restant après l'étude ayant mené à la définition de l'espèce et provenant d'un même gîte, nous avons obtenu de nombreux clichés de rotation, de Weissenberg, de précession et d'axe de cône, puis nous avons affiné les dimensions de la maille élémentaire à l'aide d'un diffractomètre automatique. Les résultats obtenus sont les suivants: groupe d'espace $C2/c$, a 10.384±0.003, b 15.947±0.007, c 18.601±0.006 Å, β 104.59±0.03°, $Z=4$.

Nous avons observé une pseudo-périodicité $c' = c/2$ ainsi qu'un pseudo-groupe d'espace $C2/m$ correspondant à la maille décrite par Perrault *et al.* (1969). Nous avons observé ce doublement de la périodicité sur la dizaine de cristaux que nous avons montés.

Des cristaux provenant d'un deuxième gîte ont fourni un diagramme de diffraction identique. Environ 100 mg de lemoynite qui nous a semblé totalement pure ont été prélevés dans ce deuxième gîte. La composition chimique en

*Address actuelle: Department of Geological Sciences, F. D. Adams Bldg., McGill University, Montréal, Canada.

a été établie par fluorescence X et absorption atomique (Tableau 1). En normalisant à 40 atomes de silicium par maille, on peut en déduire la formule chimique simplifiée $(\text{Na},\text{K})_2\text{CaZr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{28}$, $5\text{-}6\text{H}_2\text{O}$, menant à une densité calculée de 2.38, alors que la densité observée est 2.29 g/cm^3 .

Nous avons mesuré, à l'aide du diffractomètre automatique Picker FACS I de Sir George Williams University, environ 4200 intensités indépendantes par la méthode $\theta/2\theta$. Nous avons utilisé la radiation $\text{MoK}\alpha$ monochromatisée par un cristal de graphite. L'échantillon utilisé avait une forme parallélépipédique, allongée suivant a , de dimensions $0.31 \times 0.15 \times 0.12\text{ mm}$. Était donné le coefficient d'absorption $\mu = 16\text{ cm}^{-1}$, nous n'avons pas effectué de correction d'absorption. La correction de Lorentz-polarisation a été effectuée au moyen du programme PREP (Professeur P. Bird, Sir George Williams University).

RÉSOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

La structure a été résolue en deux étapes: la pseudo-structure $C2/m$ à l'aide des méthodes directes (addition symbolique, Karle & Karle 1966), et la différence entre la structure et la pseudo-structure à l'aide de la fonction minimum (Buerger 1959).

L'application des méthodes directes à l'ensemble des données à l'aide du programme PHASE du système X-RAY 67 (Stewart 1967), a fourni une solution des phases pour les diffractions d'indice l pair, c'est-à-dire celles de la pseudo-structure $C2/m$. L'affinement de cette solution dans le groupe d'espace $C2/c$ a convergé jusqu'à un résidu de 20% sur tous les facteurs de structure et de 12% sur les facteurs de structure ayant un indice l pair. Cette solution partielle montrait essentiellement une armature $\text{ZrSi}_5\text{O}_{13}$ qui est restée inchangée par la suite.

Nous avons ensuite appliqué la fonction minimum de Buerger (1959) à la synthèse de Patterson des facteurs de structure ayant un indice l impair. Ceci nous a fourni la distribution des atomes de calcium, se correspondant à l'aide d'un miroir glissant c , et un léger déplacement du zirconium à partir de sa position spéciale sur un centre de symétrie dans le groupe d'espace $C2/m$. Un affinement de ce modèle, suivi de synthèses différentes, nous a fourni les ions alcalins et les molécules d'eau dans les tunnels. Nous avons utilisé les facteurs de diffusion de Cromer & Waber (1965).

TABLEAU 1. ANALYSE CHIMIQUE DE LA LEMOYNYTE

	Perrault <i>et. al.</i> (1969)	Ce texte V. Kubat analyste	Atomes par maille		Affinement
			A	l'analyse	
Si_{10}O_2	47.32	55.40	Si^{4+}	39.81	
Al_2O_3	-	0.22	Al^{3+}	0.19	
				40.00	+40.00 Si
ZrO_2	23.23	20.30	Zr^{4+}	7.11	
Nb_2O_5	2.18	0.87	Nb^{5+}	0.28	
TiO_2	0.43	0.49	Ti^{4+}	0.26	
				7.66	7.84 Zr
CaO	5.06	4.40	Ca^{2+}	3.39	
MnO	0.10	0.04	Mn^{2+}	0.02	
Fe_2O_3^*	1.61	0.57	Fe^{3+}	0.31	
$2\text{R}_2\text{O}_3^{**}$	1.18	<1			
ZnO	-	0.19	Zn^{2+}	0.10	
CuO	-	0.08	Cu^{2+}	0.04	
SrO	-	0.07	Sr^{2+}	0.02	
MgO	-	0.16	Mg^{2+}	0.17	
				4.06	3.84 Ca
K_2O	-	3.70	K^+	3.39	4.00 K
Na_2O	4.75	3.02	Na^+	4.21	4.96 Na
Rb_2O	-	0.03	Rb^+	0.01	
				7.61	8.96
H_2O	13.33	9.50	H_2O	22.77	21.54 H_2O
Total	99.19	99.04	O^{2-}	103.36	+104.00 O^{2-}

*Fer total exprimé en Fe_2O_3 . **Ensemble des terres rares. +Fixé à l'affinement.

FORMULE SIMPLIFIÉE: $(\text{Na},\text{K})_2\text{CaZr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26} \cdot 5\text{-}6\text{H}_2\text{O}$.

Le résidu global, après affinement non pondéré, était de 7.9%, soit 6.3% sur les termes d'indice l pair et 10.8% sur les termes d'indice l impair. Les termes d'indice l impair contribuent autant que les termes d'indice l pair à la somme des erreurs, alors qu'ils contribuent moins à la somme des facteurs de structure observés en raison de la pseudo-translation $c/2$.

TABLEAU 2. POSITIONS ATOMIQUES ET FACTEUR D'OCCUPATION*

	(a)	x	y	z	occupation	
Zr	8f	.25326(6)	.24187(4)	.24647(3)	.98	
Si	1	8f	.7093(2)	.0967(1)	.1201(1)	1 (fixé)
Si	2	8f	.9462(2)	.2067(1)	.1363(1)	" "
Si	3	8f	.4500(2)	.2920(1)	.1352(1)	" "
Si	4	8f	.2132(2)	.3977(1)	.1224(1)	" "
Si	5	8f	-.0007(2)	.3037(1)	.0011(1)	" "
Ca	4e	0	.3912(1)	1/4	.96	
Nak	8f	.225(1)	.0887(7)	.0767(5)	.57	
NakO	8f	.0917(6)	-.0064(3)	.1967(4)	1.09	
0	1	8f	.8777(5)	.2657(3)	.1865(3)	1 (fixé)
0	2	8f	.6828(5)	.1348(3)	.1949(3)	" "
0	3	8f	.5981(5)	.3103(3)	.1833(3)	" "
0	4	8f	.3651(5)	.2268(3)	.1723(3)	" "
0	5	8f	.1751(5)	.3574(3)	.1933(3)	" "
0	6	8f	.0971(5)	.1801(3)	.1742(3)	" "
0	7	8f	.8596(5)	.1185(3)	.1157(3)	" "
0	8	8f	.1248(5)	.3594(3)	.0453(3)	" "
0	9	8f	.9340(6)	.2535(4)	.0567(3)	" "
0	10	8f	.6100(6)	.1328(4)	.0458(3)	" "
0	11	8f	.4515(6)	.2602(4)	.0524(3)	" "
0	12	8f	.3678(5)	.3819(3)	.1235(3)	" "
0	13	8f	.6927(5)	-.0028(3)	.1204(3)	" "
$[\text{H}_2\text{O}]$	1	8f	.855(1)	.4330(6)	.1339(6)	1.03
$[\text{H}_2\text{O}]$	2	4e	1/2	.0408(6)	1/4	1.05
$[\text{H}_2\text{O}]$	3	8f	.047(2)	.037(1)	.094(1)	.60

*Le chiffre entre parenthèses donne l'écart normal
(a) Multiplicité et symbole de Wyckoff.

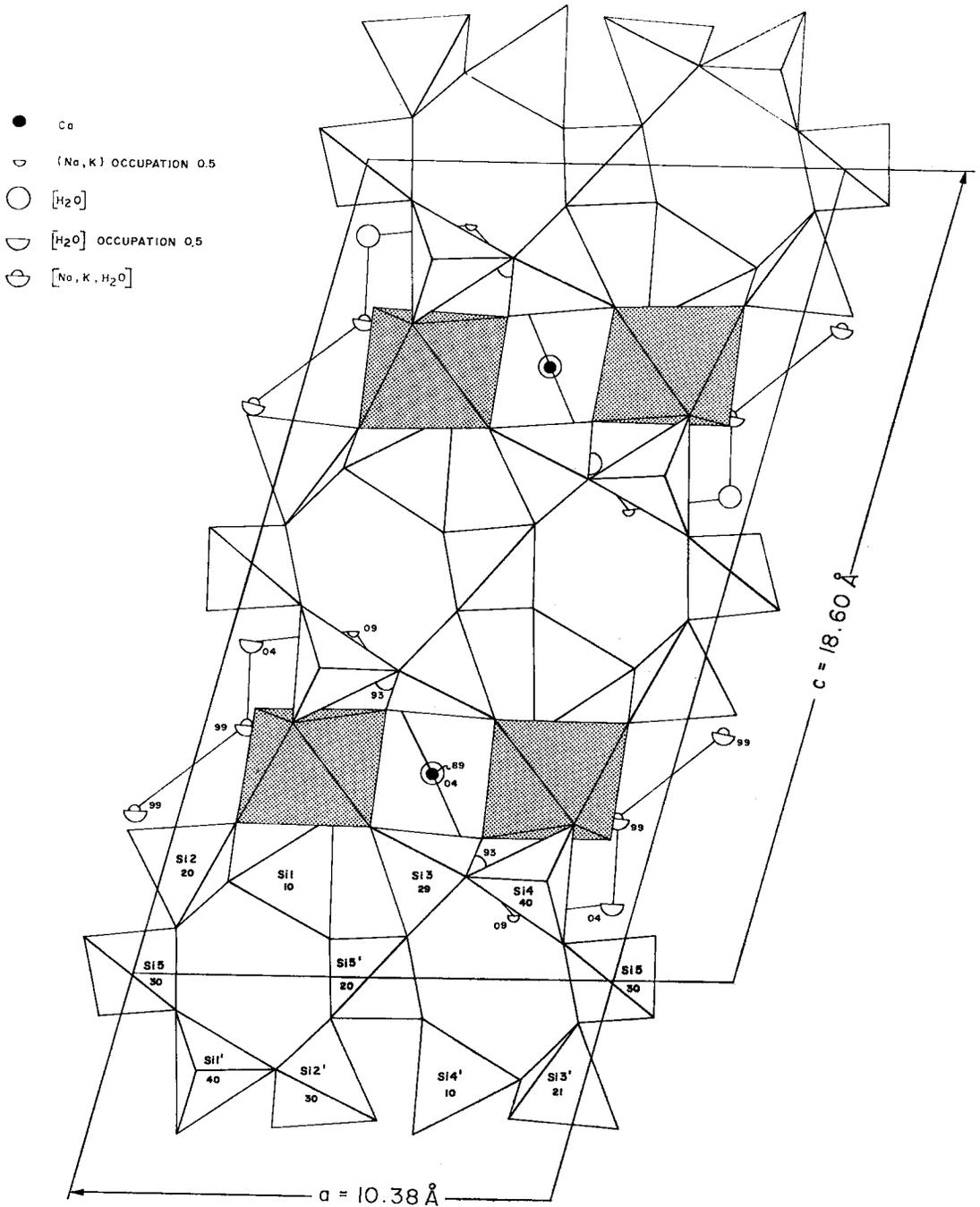


FIG. 1. Projection suivant $b[010]$ de la structure atomique de la lemoynite. Seulement la moitié des atomes sont représentés ($0.0 < y < 0.50$); on peut obtenir les autres atomes par le plan $c(0, \frac{1}{2})$ pour l'armature $ZrSi_5O_{13}$ ou le plan $n(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ pour les chaînes des tunnels. Les tétraèdres Si sont représentés en gris et la cote de chaque atome de Si, exprimée en centièmes de b , est inscrite sur la couche du bas. Les octaèdres Zr sont ponctués (leur cote est voisine de 25). L'enchaînement des atomes de Ca, Na, K et des molécules d'eau (D + G de la Fig. 3) est mis en évidence par les traits de liaison.

TABLEAU 3. COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE

	β	μ_{11}	μ_{22}	μ_{33}	μ_{12}	μ_{13}	μ_{23}
Ca	1.19	1.56(11)	1.10(10)	1.86(11)	0	0.90(8)	0
Zr	0.75	1.00(4)	1.00(4)	0.86(4)	0.06(2)	0.29(2)	0.13(2)
Si1	0.79	1.34(8)	0.63(8)	1.05(8)	0.17(6)	0.37(6)	0.09(6)
Si2	0.86	1.19(8)	1.17(8)	0.91(8)	-0.25(6)	0.41(6)	-0.15(6)
Si3	0.86	1.29(8)	1.01(8)	0.95(8)	0.04(6)	0.45(6)	-0.08(6)
Si4	0.74	1.16(8)	0.79(8)	0.85(8)	-0.06(6)	0.29(6)	0.06(6)
Si5	0.77	1.23(8)	1.02(8)	0.67(7)	0.07(6)	0.30(6)	0.02(6)
NaK	6.6	13.4(9)	5.1(5)	6.2(5)	-1.2(5)	4.4(5)	-0.7(4)
NaKO	5.8	5.5(3)	2.7(2)	13.8(7)	-0.6(2)	1.6(3)	-1.6(3)
O1	1.05	1.8(2)	1.1(2)	1.1(2)	-0.2(2)	0.6(2)	0.10(2)
O2	1.39	1.9(2)	1.9(2)	1.5(2)	-0.5(2)	1.2(2)	-0.6(2)
O3	1.32	1.3(2)	1.7(2)	2.0(2)	-0.1(2)	0.2(2)	0.0(2)
O4	1.18	1.7(2)	1.1(2)	1.7(2)	-0.1(2)	0.7(2)	0.1(2)
O5	1.08	1.2(2)	1.7(2)	1.2(2)	0.3(2)	0.9(2)	0.4(2)
O6	1.30	1.2(2)	1.7(2)	1.7(2)	0.0(2)	0.4(2)	-0.4(2)
O7	1.13	1.0(2)	1.4(2)	1.9(2)	-0.2(2)	0.6(2)	-0.4(2)
O8	1.29	1.6(2)	2.0(3)	1.3(2)	-0.8(2)	0.0(2)	-0.2(2)
O9	1.55	2.5(3)	2.1(3)	0.9(2)	-0.5(2)	0.6(2)	0.2(2)
O10	1.63	2.2(3)	2.6(3)	1.4(2)	0.9(2)	-0.3(2)	0.6(2)
O11	1.63	2.8(3)	2.1(3)	1.3(2)	0.2(2)	1.0(2)	-0.7(2)
O12	1.15	1.4(2)	1.2(2)	1.8(2)	-0.2(2)	0.8(2)	0.0(2)
O13	1.24	1.2(2)	0.2(2)	3.3(2)	0.0(2)	0.8(2)	0.0(2)
H ₂ O ₁	6.0	12.8(12)	4.3(6)	5.7(7)	1.3(6)	-3.0(6)	0.9(6)
H ₂ O ₂	3.5	5.4(7)	2.8(5)	5.0(7)	0	3.7(5)	0
H ₂ O ₃	4.5	6.4(10)	6.5(10)	4.3(8)	4.1(8)	3.1(7)	1.1(7)

Les valeurs numériques des μ_{ij} sont multipliées par 100. L'expression utilisée pour la correction de température est $T = \exp[-2\pi^2(\mu_{11}^2 + (\mu_{22}^2 + (\mu_{33}^2 + 2\mu_{12}^2 + 2\mu_{13}^2 + 2\mu_{23}^2)))]$.

Les Tableaux 2 et 3 contiennent respectivement la liste des positions atomiques et celle des coefficients d'agitation thermique anisotrope pour les 25 atomes indépendants.

Le Tableau 4* contient la liste des facteurs de structure observés et calculés après l'affinement final.

DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE

La structure cristalline de la lemoynite (Fig. 1) présente une armature de silicate de zirconium contenant dans ses larges tunnels des ions alcalins et de l'eau.

L'armature, de formule réduite $ZrSi_5O_{13}$, est formée de couches épaisses d'hexagones de groupements silicate. Ces couches sont parallèles au plan (001) et unies entre elles par des atomes de zirconium. Les hexagones partagent un côté avec chacun des hexagones voisins dans la couche. On peut distinguer deux types d'hexagones: ceux qui ont deux hexagones voisins et ceux qui en ont quatre. Les plans des hexagones sont inclinés d'environ 60 degrés sur le plan de la couche, donnant ainsi à la couche une épaisseur d'environ 7 Å, d'oxygène à oxygène. Les atomes de zirconium contribuent à la rigidité de la couche en liant des hexagones différents. La Figure 2 est une schématisation de ces couches où des hexagones réguliers, formant un pavage plan incomplet, ont été inclinés autour de leurs

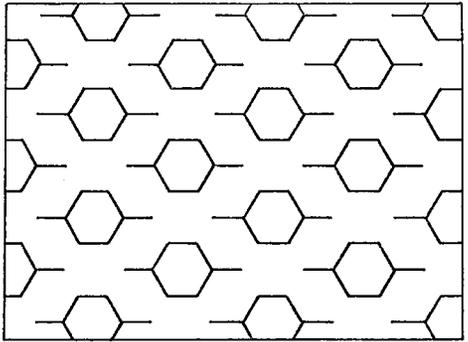
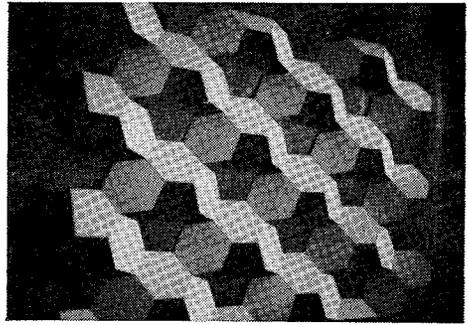


FIG. 2. Représentation schématique des feuillets d'hexagones d'atome de Si. Le feuillet peut être obtenu par un pavage incomplet d'hexagone b), comprimé suivant le plan de pavage: les hexagones sont inclinés autour de leurs côtés communs a).

côtés communs. Dans la lemoynite, ces hexagones sont irréguliers, mais la topologie des couches est la même.

L'armature laisse libres de larges tunnels parallèles à [100], [101] et [001]. Dans ces tunnels viennent se placer des ions alcalins et de l'eau: le calcium, en position spéciale sur l'axe 2, vient se coller contre deux oxygènes O(1) et deux oxygènes O(5), liés à des atomes de zirconium sur la même paroi du tunnel, et s'en-toure dans le tunnel de trois molécules d'eau qui orientent probablement leurs dipôles de façon à minimiser l'énergie du champ électrostatique entre le calcium chargé positivement et la paroi lui faisant face, chargée négativement.

Les atomes de calcium sont le point de départ d'une chaîne que nous interprétons comme suit dans le groupe d'espace Cc (Fig. 3): elle ne possède pas l'axe de symétrie 2 de la structure: elle peut être D (absences à droite du lieu de l'axe 2) ou G (absences à gauche du lieu de l'axe 2). La présence également abondante de l'un et de l'autre rétablit l'axe 2 de la chaîne, rend la structure (G + D) statistiquement C2/c

*Le tableau 4 n'est pas reproduit ci-après: il est disponible au: Depository of Unpublished Data, National Science Library, National Research Council, Ottawa, Ontario, Canada.

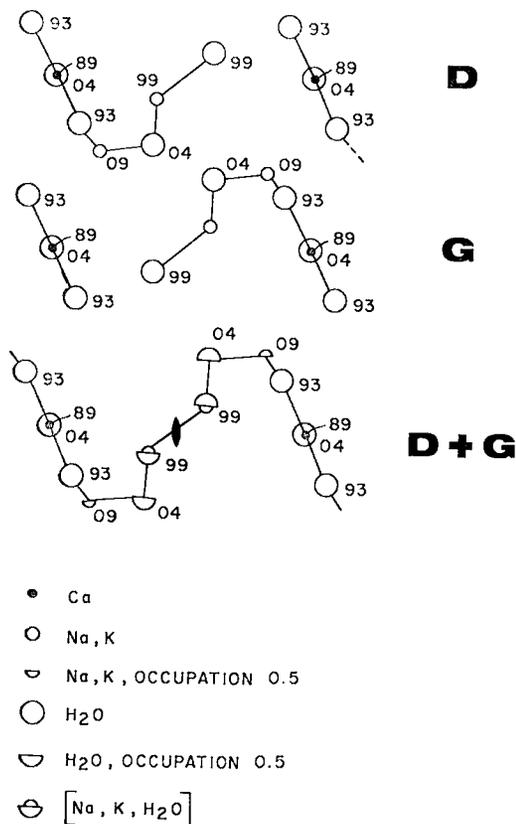


FIG. 3. La chaîne des atomes Ca, Na, K et des molécules H₂O des tunnels de l'armature ZrSi₅O₁₈ de la lemoynite. Projection sur (010) cote en centièmes de *b*. L'enchaînement atomique ne possède pas d'axe de symétrie 2, mais la présence également abondante de l'un (D) et de l'autre (G) des homologues donne cet axe 2 à leur somme (D + G).

et rend intelligible les occupations partielles (tantôt Na, K tantôt H₂O) et la "substitution" (Na,K) par [HO₂O]. Les atomes dans les tunnels semblent faiblement liés à l'armature. Leur agitation thermique apparente est intense et leur rôle principal semble être de neutraliser des charges réparties sur les parois des tunnels.

Dans l'affinement, nous avons appelé NaK le site (Na⁺_{0.25}K⁺_{0.25}□_{0.50}) et NaKO le site [Na⁺_{0.25}K_{0.25}(H₂O)_{0.50}]. Le Tableau 5 contient la liste des distances interatomiques et des angles dans la lemoynite. Les tétraèdres de coordinence des atomes de silicium sont liés les uns aux autres par deux, trois ou quatre liens Si-O-Si et les longueurs moyennes de liaison Si-O des tétraèdres (Tableau 5) reflètent bien cet état de chose. Ainsi les tétraèdres Si(2) et Si(3) sont chacun liés à deux tétraèdres Si et leurs longueurs

TABEAU 5. DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON DANS LA LEMOYNITE.

Distances (Å)		Angles (°)	
Si(1)-0(2)	1.604(6)	0(2)-Si(1)-0(7)	109.9(3)
-0(7)	1.621(6)	0(2)	0(10)
-0(10)	1.609(5)	0(2)	0(13)
-0(13)	1.595(5)	0(7)	107.2(3)
Moyenne	1.607	0(7)	0(13)
		0(10)	108.2(3)
Si(2)-0(1)	1.611(6)	0(1)-Si(2)-0(7)	109.7(3)
0(7)	1.661(5)	0(1)	0(9)
0(9)	1.635(6)	0(1)	0(6)
0(6)	1.605(5)	0(7)	105.3(3)
Moyenne	1.628	0(7)	0(6)
		0(9)	106.9(3)
			111.2(3)
Si(3)-0(3)	1.599(5)	0(3)-Si(3)-0(4)	115.3(3)
0(4)	1.624(6)	0(3)	0(11)
0(11)	1.627(6)	0(3)	0(12)
0(12)	1.654(5)	0(4)	109.8(3)
Moyenne	1.626	0(4)	0(12)
		0(11)	107.1(3)
		0(12)	105.8(3)
Si(4)-0(5)	1.604(6)	0(5)-Si(4)-0(8)	111.8(3)
0(8)	1.621(5)	0(5)	0(12)
0(12)	1.620(6)	0(5)	0(13)
0(13)	1.601(5)	0(8)	0(12)
Moyenne	1.611	0(8)	0(13)
		0(12)	106.2(3)
Si(5)-0(8)	1.611(5)	0(8)-Si(5)-0(9)	111.3(3)
0(9)	1.589(6)	0(8)	0(10)
0(10)	1.605(6)	0(8)	0(11)
0(11)	1.596(6)	0(9)	0(10)
Moyenne	1.600	0(9)	0(11)
		0(10)	109.8(3)
		0(11)	111.0(3)
Zr-0(4)	2.030(6)	0(4)-Zr-0(5)	90.2(2)
0(5)	2.150(5)	0(6)	89.5(2)
0(6)	2.076(5)	0(1)	173.3(2)
0(1)	2.099(6)	0(2)	95.7(2)
0(2)	2.045(5)	0(3)	91.6(2)
0(3)	2.065(5)	0(5)	88.1(2)
Moyenne	2.077	0(1)	83.8(2)
		0(2)	174.1(2)
		0(3)	88.5(2)
		0(1)	87.3(2)
		0(2)	92.6(2)
		0(3)	176.4(2)
		0(1)	90.4(2)
		0(3)	91.2(2)
		0(2)	90.7(2)
Ca-0(5)	2.382(6)	0(5)-Ca-0(1)	87.9(2)
0(1)	2.502(5)	[H ₂ O]1	92.4(4)
[H ₂ O]1	2.395(10)	[H ₂ O]2	103.1(1)
[H ₂ O]2	2.385(10)	0(1)	71.0(2)
0(1)	2.502(5)	[H ₂ O]1	94.9(4)
[H ₂ O]1	2.395(10)	0(5)	153.8(2)
0(5)		0(1)	70.6(3)
		[H ₂ O]2	143.1(1)
		0(1)	73.8(2)
		[H ₂ O]1	141.1(3)
		0(5)	71.0(2)
		[H ₂ O]2	73.8(2)
		0(1)	141.1(3)
		[H ₂ O]1	147.7(4)
		0(5)	94.9(4)
		[H ₂ O]2	143.1(1)
		[H ₂ O]1	73.8(2)
		0(5)	103.1(1)
(Na, K)-0(4)	2.880(9)		
0(6)	3.101(12)		
[H ₂ O]3	2.411(21)		
[H ₂ O]1	2.795(13)		
0(18)	2.973(12)		
Moyenne	2.832		
(Na, K, O)-0(6)	3.006(7)		
[H ₂ O]3	1.969(16)		
0(7)	3.197(7)		
0(3)	2.937(7)		
0(12)	2.974(7)		
[H ₂ O]1	3.372(16)		
(Na, K, O)	3.076(11)		
Moyenne	2.933		

moyennes Si-O sont respectivement de 1.628 et 1.626Å. Les tétraèdres Si(1) et Si(4) sont chacun liés à trois tétraèdres Si et leurs longueurs

TABLEAU 6. LONGUEUR (Å) ET VALENCE (u.v.) DES LIAISONS DANS LA LEMOYNITE.*

	Zr	Si ₁	Si ₂	Si ₃	Si ₄	Si ₅	Ca	(Na,K) _{1/2}	(Na,K,H ₂ O)	Σ V _σ	Liaison hydrogene	Valence
O ₁	2.099(6) 0.641(6)		1.611(6) 1.034(11)				2x 2.502(5) 0.257(1)			1.932(14)	2.83 0.150	2.082
O ₂	2.045(5) 0.705(6)	1.604(6) 1.006(10)								1.711(12)	2.80 0.165	1.876
O ₃	2.065(5) 0.681(5)			1.599(5) 1.056(10)					2.936(7) 0.189(5)	1.925(12)		1.926
O ₄	2.030(6) 0.724(7)			1.624(6) 1.004(10)					2.880(10) 0.072(6)	1.800(13)		1.800
O ₅	2.150(5) 0.582(5)				1.604(6) 1.014(11)		2x 2.382(6) 0.299(2)			1.895(13)		1.895
O ₆	2.076(5) 0.668(5)		1.605(5) 1.047(10)						3.101(12) 0.027(0)	3.006(7) 0.133(3)	2.70 0.105	1.980
O ₇		1.621(6) 0.974(10)	1.661(5) 0.934(9)						3.197(7) 0.019(0)	1.927(14)	2.46 0.170	2.097
O ₈					1.621(5) 0.982(9)	1.611(5) 0.980(9)			2.970(12) 0.054(1)	2.016(13)		2.016
O ₉			1.635(6) 0.986(9)			1.589(6) 1.021(9)				2.007(12)		2.007
O ₁₀	1.609(5) 0.997(9)					1.605(6) 0.991(11)				2.988(14)		1.988
O ₁₁				1.627(6) 0.998(10)		1.596(6) 1.008(11)				2.006(15)		2.006
O ₁₂				1.655(5) 0.942(9)	1.620(6) 0.984(10)				2.970(7) 0.159(4)	2.085(15)		2.085
O ₁₃	1.595(5) 1.024(9)				1.601(5) 1.020(9)					2.044(12)		2.044
[H ₂ O] ₁							2x 2.395(10) 0.294(3)	2.795(13) 0.090(3)		0.384(4)	2.83 -0.150	0.234
[H ₂ O] ₂							2.385(10) 0.298(3)			0.298(3)	2.80 -0.165	0.133
[H ₂ O] ₃								2.410(20) 0.258(18)		0.258(18)	2.70-2.46 -0.275	-0.017
L. Moy.	2.077	1.607	1.628	1.626	1.611	1.600	2.420	2.831	3.027			
L. Max.	2.650	2.130	2.130	2.130	2.130	2.130	3.250	3.230	3.230			
P (exp.)	3.629	3.075	3.234	3.228	3.108	3.021	2.978	7.099	14.931			
V (r)	4.00/6	4.00/4	4.00/4	4.00/4	4.00/4	4.00/4	2.00/7	0.50/5	0.50/4			
Fact. Norm.	0.999	1.000	0.999	1.000	1.000	1.000	0.999	0.998	1.000			
Σ V _σ	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	2.000	0.500	0.500			

*D'après la méthode de calculs de Donnay & Allmann (1970).

Chaque entrée au tableau est double: le nombre supérieur est la longueur de liaison en Å et le nombre inférieur est la valence de liaison en unités de valence. Les liaisons doubles sont indiquées par 2x.

moyennes Si-O sont respectivement de 1.607 et 1.611Å. Finalement le tétraèdre Si(5) est lié aux quatre autres et sa longueur moyenne Si-O est de 1.600Å. Donc plus le nombre de tétraèdres Si voisins est grand, plus la longueur moyenne Si-O est petite. Cette relation est vérifiée de façon générale pour la plupart des structures connues de silicates: Smith & Bailey (1963) proposent même une distance moyenne Si-O voisine de 1.61Å dans les charpentes tridimensionnelles de tétraèdres Si et une distance moyenne Si-O voisine de 1.63Å dans les tétraèdres isolés.

La présence, dans une même structure cristalline de trois types de tétraèdres, liés à deux, trois et quatre autres tétraèdres constitue une violation de la règle de parcimonie de Pauling. C'est la première fois qu'une telle violation est observée dans un silicate.

Par ailleurs, les tétraèdres de coordinence des atomes de silicium sont assez réguliers, sauf la distance Si(2)-O(7) = 1.66Å qui est très longue

et la distance Si(5)-O(9) = 1.59Å qui est très courte.

L'octaèdre de coordinence du zirconium est également presque régulier, quoique la distance Zr-O(5) = 2.15Å dépasse la moyenne des autres de près de 0.1Å.

Le calcium a la coordinence 7: deux atomes d'oxygène et trois molécules d'eau formant un pentagone plan à peu près régulier, les deux autres atomes d'oxygène voisins se trouvent sur une perpendiculaire au plan du pentagone, mais non sur son axe.

Les ions alcalins n'ont pas de véritable polyèdre de coordinence. Ils ont une liaison courte avec une molécule d'eau dans le tunnel et des liaisons très lâches avec les oxygènes des paires. Ils forment donc une chaîne avec les molécules d'eau.

Le bilan des valences de liaison dans la lemoynite, à la manière de Donnay & Allmann (1970), permet de confirmer (Tableau 6) que les ions O(1) à O(13) sont des O²⁻, alors que [H₂O]₁

$[\text{H}_2\text{O}]_2$ et $[\text{H}_2\text{O}]_3$ sont des molécules d'eau.

L'analyse des valences explique certaines liaisons particulièrement longues: les liaisons les plus longues du zirconium à l'oxygène sont Zr-O(1) = 2.099Å et Zr-O(5) = 2.150Å. Or O(1) et O(5) reçoivent de substantielles contributions du calcium, ce qui explique que le zirconium contribue moins à leur valence qu'à celle de ses autres voisins.

La grande longueur des liaisons Si(2)-O(7) = 1.66Å et Si(3)-O(12) = 1.655Å tient du fait que les anions O(7) et O(12) sont chacun reliés à deux atomes de silicium, ce qui leur donnerait une valence -2 si les tétraèdres étaient réguliers. De plus, ces anions reçoivent une contribution de l'ion NaKO, dans le cas de O(12), et un lien hydrogène dans le cas de O(7). Ces contributions supplémentaires les forcent à recevoir une contribution moindre de leurs voisins silicium, donc à allonger leurs distances de liaison avec ces atomes.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Professeur Gabrielle Donnay de McGill University (Department of Geological Sciences) pour l'intérêt qu'elle a porté à notre travail et pour nous avoir souligné quelques particularités de la structure. Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur J. D. H. Donnay (Université de Montréal) pour une lecture critique de notre manuscrit et pour les nombreuses suggestions de corrections, tant de style que de fonds. Les travaux dont il est fait état dans notre texte font l'objet d'une thèse D.Sc.A. soutenue à l'École Polytechnique de Montréal (Le Page 1974); ces travaux ont été possibles grâce à une subvention (A-1180) du Conseil National de Recherche du Canada à un des auteurs (G.P.) et grâce à une bourse d'études du gouvernement français à l'autre (Y.L.P.). Aux deux organismes, les auteurs désirent exprimer leurs remerciements. La nou-

velle analyse chimique a été réalisée par Monsieur Victor Kubat du Laboratoire de Géochimie analytique de l'École Polytechnique; nous lui sommes très particulièrement reconnaissants du soin qu'il a mis à réaliser cette analyse. Nos remerciements vont également au Professeur P. Bird de Sir George Williams University pour nous avoir facilité l'accès du diffractomètre de son laboratoire et la réduction des intensités sur ordinateur.

RÉFÉRENCES

- BUERGER, M. J. (1959): *Vector Space*. J. Wiley & Sons, New York. Particulièrement 239-247.
- CHAO, G., HARRIS, D. C., HOUNSLOW, A. W., MANDARINO, J. A. & PERRAULT, G. (1967): Minerals from the nepheline syenite, Mount St. Hilaire, Quebec. *Can. Mineral.* 9, 109-123.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965): Scattering factors computed from relativistic Dirac-Slater wave functions. *Acta Cryst.* 18, 104-109.
- DONNAY, G. & ALLMAN, R. (1970): How to recognize O^{2-} , OH^- and H_2O in crystal structures determined by X-rays. *Amer. Mineral.* 55, 1003-1015.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966): The symbolic addition procedure for phase determination for centrosymmetric and noncentrosymmetric crystals. *Acta Cryst.* 21, 849-859.
- LEPAGE, Y. (1974): Détermination de la structure atomique de la lemoynite $(\text{Na,K})_2\text{CaZr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{28} \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}$. Thèse D.Sc.A., Ecole Polytechnique de Montréal.
- PERRAULT, G., SEMENOV, E. I., BIKOVA, A. V. & CAPITONOVA, J. A. (1969): La lemoynite, un nouveau silicate hydraté de zirconium et de sodium de Saint-Hilaire, Québec. *Can. Mineral.* 9, 585-596.
- SMITH, J. V. & BAILEY, S. W. (1963): Second review of the Al-O and Si-O distances. *Acta Cryst.* 16, 801-810.
- STEWART, J. M. (1967): The X-ray system of crystallographic programs. *U. Maryland Comp. Sc. Tech. Rept.*

Manuscript received October 1975.