

## La structure cristalline de l'érieronite

PAR A. KAWAHARA,

Faculté des sciences, Université d'Okayama, Okayama, Japon

ET HUBERT CURIEN,

Laboratoire de minéralogie-cristallographie, associé au C. N. R. S., Faculté des sciences, Paris.

**Résumé.** — La composition chimique de l'érieronite de Mazé est plus riche en magnésium et aluminium que celle de l'érieronite de Durkee. De bons monocristaux ont pu être isolés en vue de l'étude par diffraction des rayons X.

Le squelette Si-O de l'érieronite de Mazé est approximativement le même que celui proposé par Staples et Gard, à partir de l'étude des échantillons de Durkee, sauf de petites différences sur la position des atomes de silicium et d'oxygène.

Les positions des cations et des molécules d'eau de l'érieronite ont été déterminées exactement pour la première fois. Ils occupent régulièrement deux types de position dans les cavités de l'ossature et sont en partie distribués irrégulièrement dans le plus grand tunnel.

Il est intéressant de noter qu'une séquence structurale apparaît dans l'ossature Si-O de l'érieronite. Il est possible que des érieronites ayant des séquences différentes soient trouvées dans d'autres gisements.

Il est d'ailleurs possible que les modes de séquence soient en relation avec le mode de formation de l'ensemble des minéraux du groupe de la chabasia (chabasia, gmelinite, érieronite, lévyne...).

**Abstract.** — Erionite from Mazé is richer in magnesium and potassium than that from Durkee. Good single-crystals were separated for X-ray study. The Si-O framework of erionite from Mazé is approximately the same as that proposed by Staples and Gard for the erionite from Durkee, except for small differences in the positions of Si and O atoms.

The positions of the other cations and of the water molecules in erionite were exactly determined for the first time. They occupy regularly two types of sites in the cavities of the framework and are in part irregularly distributed in the large channel.

The Si-O framework of erionite shows structural succession and it is possible that erionites with different successions may exist in other localities.

It is also possible that the type of succession may be related to the conditions of formation of all the minerals in the chabazite group (chabazite, gmelinite, erionite, levyne, etc.).

### INTRODUCTION.

L'érieronite est une zéolite qui appartient au groupe de la chabasia. Une étude sur l'érieronite a été effectuée par Staples et Gard (1959) sur un spécimen de Durkee, Oregon, U. S. A. (clichés de poudre aux rayons X et diffraction électronique sur monocristaux). Les dimensions de la maille et le groupe spatial donnés par ces auteurs sont :

### Dimensions de la maille :

1) Maille hexagonale 2) Maille orthogonale  
 $a_o = 13,26 \text{ \AA}$        $a_o = 23,08 \text{ \AA}$   
 $c_o = 15,12 \text{ \AA}$        $b_o = 13,26 \text{ \AA}$   
                                  $c_o = 15,12 \text{ \AA}$ .

Groupe spatial :  $P6_3/mmc$ .

Ils ont donné un modèle de la charpente des tétraèdres silicium-oxygène qui s'accorde avec les dimensions de la maille, le groupe spatial et

les valeurs des intensités des diagrammes de poudre aux rayons X et de diffraction des électrons. Mais ils n'ont pas déterminé la configuration précise de cette charpente, ni la position des cations et des molécules d'eau.

Récemment, une nouvelle occurrence pour l'érieronite a été trouvée par Shimazu et Kawakami (1967) à Mazé, Niigata, Japon. Nous avons entrepris une nouvelle étude structurale détaillée sur les échantillons de Mazé, sur lesquels il est facile d'isoler de bons monocristaux dont les dimensions sont de l'ordre du millimètre.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

1. Analyse chimique.

L'analyse chimique de l'érieronite de Mazé a conduit aux résultats consignés dans le tableau I.

TABLEAU I.  
Érieronite de Mazé.

COMPOSITION	POIDS (%)	PROPORTIONS ATOMIQUES
SiO <sub>2</sub> .....	49,53	0,825
FeO.....	0,42	0,006
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	23,48	0,230
CaO.....	1,40	0,025
MgO.....	3,50	0,087
Na <sub>2</sub> O.....	1,42	0,023
K <sub>2</sub> O.....	3,37	0,036
H <sub>2</sub> O (+) 500° C.	7,28	0,965
H <sub>2</sub> O (+) 1 000° C.	7,00	
H <sub>2</sub> O (-) 110° C.	3,08	
	100,48	

Analysé par M. Takabataké.

Les échantillons de Mazé ont été aimablement fournis par le Dr Y. Takano, Prof. adjt à l'Université de Tokyo.

Le tableau II compare les résultats des analyses faites sur les échantillons de Mazé et de Durkee. Les proportions en atomes sont rapportées à 72 atomes d'oxygène.

TABLEAU II.

LOCALITÉS	ANALYSTES	Ca	Mg	Na	K	Al	Si	O
Mazé.....	Takabataké, 1967	0,7	2,4	1,3	2,1	13,1	23,6	72,0
Durkee.....	Eakle, 1898	1,8	0,5	2,3	2,1	9,0	27,0	72,0
Durkee.....	Hoagland, 1954	1,5	0,8	1,3	2,1	8,8	27,4	72,0

2. Dimension de la maille et groupe spatial.

Nous avons réalisé des clichés de cristal tournant et de Weissenberg (strates 0 et 1), suivant les axes, *a*, *a\** et *c*, en utilisant le rayonnement CuK $\alpha$  filtré. Pour la mesure précise des dimensions de la maille du cristal, nous avons utilisé la poudre de silicium métallique (*a*<sub>0</sub> = 5,4306 Å) comme étalon interne, (Christ, 1956). Les résultats suivants ont été ainsi obtenus :

Maille hexagonale : *a*<sub>0</sub> = 13,15 Å  
*c*<sub>0</sub> = 15,02 Å

Extinctions : *hkil* : pas de conditions

*hhzhl* : seulement pour *l* = 2*n* + 1

*hhol* : pas de conditions.

D'après la symétrie de la distribution des intensités dans le réseau réciproque, la symétrie de Laue de l'érieronite est 622, 6*mm*, 6*m*2 ou 6/*mm*. En tenant compte de la symétrie de Laue et de la loi d'extinction, les groupes spatiaux possibles sont *P6<sub>3</sub>mc*, *P6<sub>2</sub>c* et *P6<sub>3</sub>/mmc*, parmi lesquels *P6<sub>3</sub>/mmc* a été confirmé à l'aide des projections de Fourier.

3. Étude structurale.

Étude structurale par projections. Le groupe spatial hexagonal est mal commode pour les programmes de l'ordinateur employé dans cette étude. C'est pourquoi nous avons utilisé pour les calculs le groupe spatial *Cmcm* au lieu de *P6<sub>3</sub>/mmc*. La formule de transformation des coordonnées est :

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$$

où XYZ et X'Y'Z' représentent respectivement les coordonnées dans les mailles hexagonale et orthogonale.

Les paramètres des atomes de silicium et d'oxygène dérivés du modèle donné par Staples et Gard sont donnés dans le tableau III. Les facteurs de structure et les projections de Fourier suivant  $hko$  et  $hol$  ont été calculés en utilisant ces paramètres. Les valeurs des facteurs de température isotropes ont été arbitrairement fixés à  $B = 1,0$ . Les figures 1 et 2 représentent ces deux projections de Fourier.

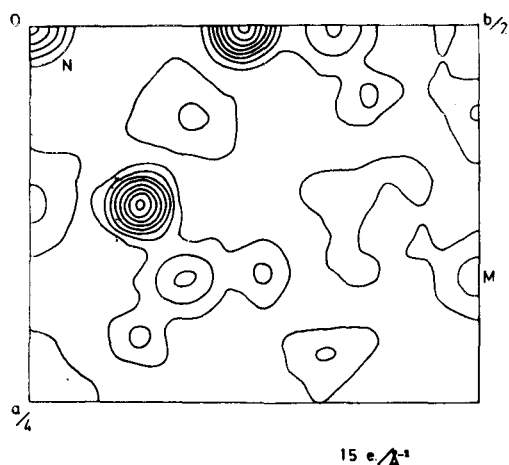


FIG. 1. — Projection suivant l'axe  $c$  (contours à l'intervalle de  $15 \text{ e.Å}^{-2}$ ).

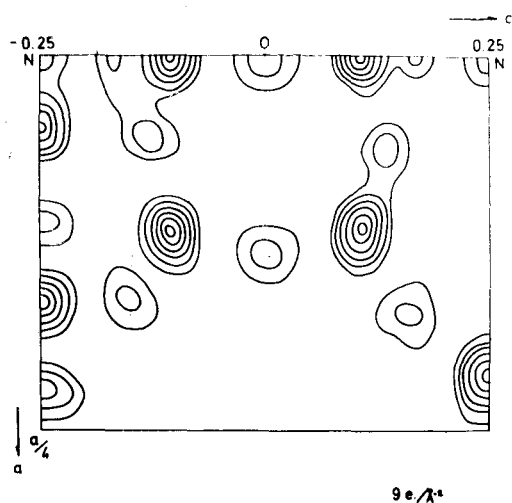


FIG. 2. — Projection suivant l'axe  $b$  de la maille orthogonale (contours à l'intervalle de  $9 \text{ e.Å}^{-2}$ ).

Le calcul a été effectué sur ordinateur HITAC 5020, en utilisant les programmes aimablement fournis par le professeur Y. Iitaka de la Faculté de pharmacie de l'Université de Tokyo.

TABLEAU III.

Paramètres dans la maille orthogonale des atomes de silicium et d'oxygène dérivés du modèle donné par Staples et Gard.

ATOMES	MULTIPLICITÉ	x	y	z
Si 1	1,0	0,120	0,120	0,120
Si 2	1,0	0,120	0,120	0,606
Si 3	0,5	0,000	0,239	0,106
Si 4	0,5	0,000	0,239	0,606
Si 5	0,5	0,210	0,120	0,250
Si 6	0,5	0,166	0,255	0,750
Si 7	0,5	0,046	0,378	0,750
O 1	0,5	0,108	0,000	0,128
O 2	0,5	0,126	0,000	0,133
O 3	1,0	0,054	0,162	0,628
O 4	1,0	0,062	0,188	0,633
O 5	0,25	0,219	0,000	0,250
O 6	0,5	0,109	0,330	0,750
O 7	1,0	0,136	0,136	0,000
O 8	0,5	0,000	0,273	0,000
O 9	0,5	0,226	0,321	0,750
O 10	0,25	0,048	0,500	0,750
O 11	1,0	0,175	0,158	0,162
O 12	1,0	0,167	0,185	0,662
O 13	1,0	0,009	0,339	0,662

Dans la figure 1, on observe deux pics M et N, qui apparaissent en des positions où aucun atome n'a été placé lors du calcul des facteurs de structure. Le pic N est situé à l'origine de la projection  $hko$ , et à  $z = 0,25$  dans la projection  $hol$  (fig. 2); le pic M se trouve au centre du plus grand tunnel formé par la charpente des tétraèdres.

Le pic N qui est apparu à l'origine de la figure 1 correspond à ceux qui apparaissent en  $x = 0$ ,  $z = 0,25$  et  $z = -0,25$  dans la figure 2. L'atome correspondant, de coordonnées  $x = 0$ ,  $y = 0$ ,  $z = 0,25$  a douze atomes d'oxygène proches voisins et, en considérant les contours des densités électroniques du pic et la composition chimique, on l'identifie à un atome alcalin.

Il n'y a aucun pic fort dans la figure 2 qui corresponde à M dans la figure 1, ce qui peut s'interpréter par le fait que les atomes ou ions représentés par M sont distribués irrégulièrement suivant l'axe central du grand canal de la charpente. Même s'il y a des positions préférentielles des atomes ou des molécules suivant l'axe central de ce canal, les superpositions avec la charpente empêchent ces atomes ou molécules

d'apparaître clairement dans la projection de Fourier. Une discussion détaillée est donnée ci-dessous.

Une étude structurale à trois dimensions a été effectuée pour obtenir une meilleure précision sur les paramètres de la charpente silicium-oxygène et pour déterminer les positions exactes des cations et des molécules d'eau. Les valeurs des intensités sur les strates 0 à 7 des clichés de Weissenberg suivant l'axe *c* ont été mesurées. Nous avons corrigé les intensités par les facteurs de Lorentz et de polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été faite. Les facteurs de structure calculés avec les atomes de la charpente des tétraèdres et les alcalins en position N conduisent à un facteur de confiance  $R = 0,26$ . Six cycles d'affinement à trois dimensions, avec facteurs de température anisotropes ont été ensuite effectués. Le facteur  $R$  s'abaisse à 0,17. Le tableau IV rassemble les résultats obtenus.

TABLEAU IV.

Paramètres atomiques après six cycles de moindres carrés.

ATOMES	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ca 1	0,0000	0,0000	0,2500
Si 1	0,1167	0,1153	0,1043
Si 2	0,1168	0,1167	0,6049
Si 3	0,0000	0,2328	0,1064
Si 4	0,0000	0,2329	0,6023
Si 5	0,2126	0,1200	0,2500
Si 6	0,1657	0,2598	0,7500
Si 7	0,0469	0,3786	0,7500
O 1	0,0985	0,0000	0,1214
O 2	0,1258	0,0000	— 0,1354
O 3	0,0493	0,1480	0,6223
O 4	0,0634	0,1875	— 0,6370
O 5	0,2270	0,0000	0,2500
O 6	0,1142	0,3431	0,7500
O 7	0,1328	0,1326	0,0000
O 8	0,0000	0,2672	0,0000
O 9	0,2293	0,3126	0,7500
O 10	0,0405	0,5000	0,7500
O 11	0,1745	0,1460	0,1630
O 12	0,1606	0,1873	0,6613
O 13	0,0136	0,3338	0,6640
O 14	0,1672	0,5000	0,0702

La figure 4 montre la section de Fourier à  $z = 0,25$ . Les pics des atomes alcalins apparaissent clairement à la position N dans la figure 4.

La section à  $z = 0,10$  (fig. 5) fait apparaître deux atomes de silicium et deux atomes d'oxygène.

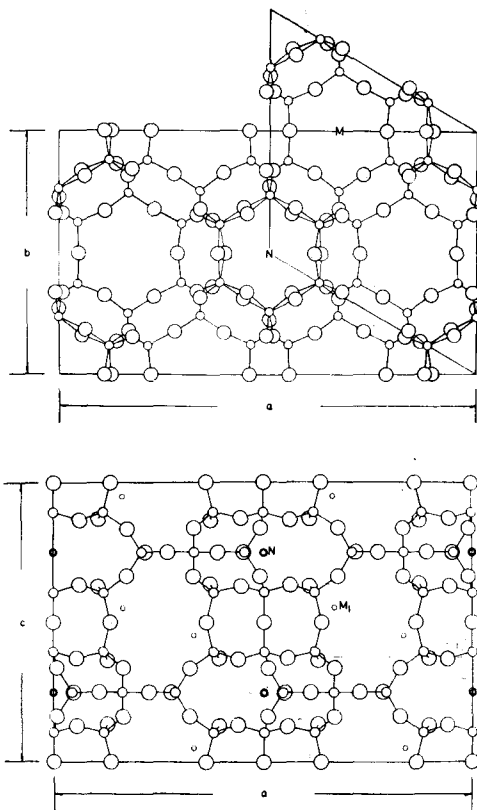


FIG. 3. — Schéma des deux projections de la charpente des tétraèdres. Les positions N et M sont celles repérées dans la figure 1. (M<sub>1</sub> représente la position M à la cote  $z = 0,09$ .)

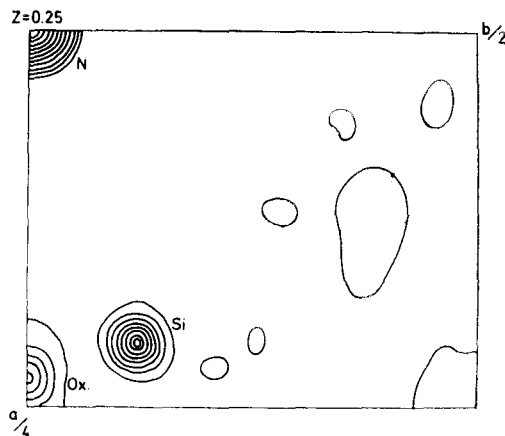


FIG. 4. — Section de Fourier  $Z = 0,25$ . Le pic des atomes alcalins apparaît clairement en N.

La figure 3 donne le schéma de la charpente Si-O de la structure de l'érieronite. Les plus grands tunnels dans l'ossature sont à la position M; les petits pics qui apparaissent sur la figure 5 représentent certainement les molécules d'eau ou d'autres ions qui sont distribués largement dans les tunnels.

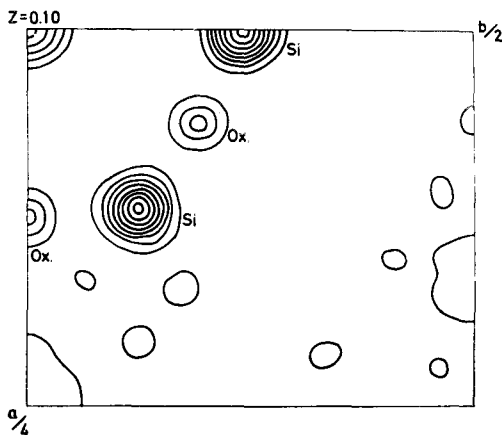


FIG. 5. — Section de Fourier  $Z = 0,10$ .

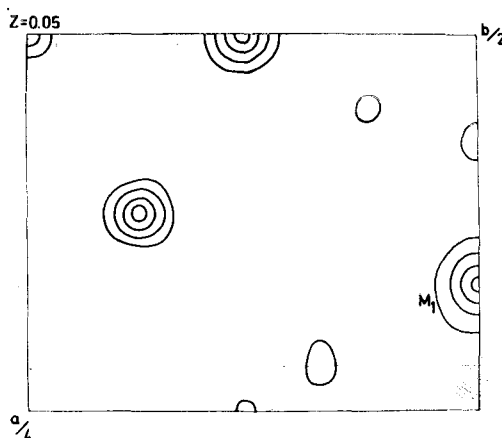


FIG. 6. — Section de Fourier à  $Z = 0,05$ .  
Le pic  $M_1$  est attribué à la molécule d'eau.

Il existe des pics relativement importants à la cote  $z = 0,05$  (position  $M_1$  dans la figure 3) sur les axes centraux des plus grands tunnels; et en considérant les contours de la distribution électronique et la composition chimique, on suppose que ces pics correspondent aux molécules d'eau.

De cette façon, bien que les molécules d'eau de l'érieronite sont certainement distribuées assez largement dans les plus grands tunnels de l'ossa-

ture Si-O, la position  $M_1$  semble cependant préférentielle.

Les paramètres des atomes de silicium et d'oxygène ont été retransformés en coordonnées hexagonales par la formule suivante :

$$\begin{pmatrix} X \\ Z \\ Y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix}$$

où XYZ et X'Y'Z' représentent les paramètres de la coordonnée hexagonale et orthogonale respectivement. Les résultats sont consignés dans le tableau V.

TABLEAU V.

**Paramètres affinés exprimés dans la maille hexagonale.**

ORTHO.	HEXA.	x	y	z
Si 3	Si 1'	0,2328	0,0000	0,1064
Si 7	Si 2'	0,4255	0,0938	0,7500
O 13	O 1'	0,3475	0,0273	0,6640
O 3	O 2'	0,1973	0,0987	0,6223
O 4	O 3'	0,2510	0,1269	0,6370
O 8	O 4'	0,2672	0,0000	0,0000
O 6	O 5'	0,4573	0,2284	0,7500
O 9	O 6'	0,5419	0,4586	0,7500
O 14	OH 1	0,6667	0,3333	0,702

Les distances interatomiques entre les atomes de silicium et d'oxygène formant la charpente sont les suivants :

Si <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1,59 Å	Si <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>	1,65 Å
-O <sub>2</sub>	1,61 Å	-O <sub>2</sub>	1,61 Å
-O <sub>3</sub>	1,68 Å	-O <sub>3</sub>	1,65 Å
-O <sub>4</sub>	1,60 Å	-O <sub>4</sub>	1,59 Å

Si<sub>1</sub> et Si<sub>2</sub> sont des atomes de silicium formant l'ossature des anneaux respectivement double et simple.

Les ions alcalins ou alcalino-terreux qui sont dans les quatre positions spéciales dans la maille ont douze proches voisins oxygène. Leur entourage d'atomes d'oxygène est représenté sur la figure 7. Les deux types de distances interatomiques sont :

Ca(Na, K)-O <sub>1</sub>	2,98 Å	(Pour comparer
-O <sub>2</sub>	3,32 Å	K-O : 2,88 — 3,25 Å)

4. Description de la structure.

Le squelette Si-O de l'érieronite se compose de deux espèces d'anneaux d'atomes de silicium et d'oxygène. L'un est simple (fig. 7), et ressemble à celui du béryl. L'autre est double (fig. 8), formé par la superposition des deux anneaux simples partageant des atomes d'oxygène.

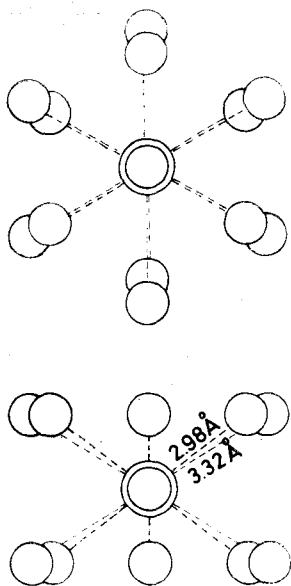


Fig. 7 a. — Configuration des douze proches voisins des atomes d'oxygène entourant les ions alcalins ou alcalino-terreux.

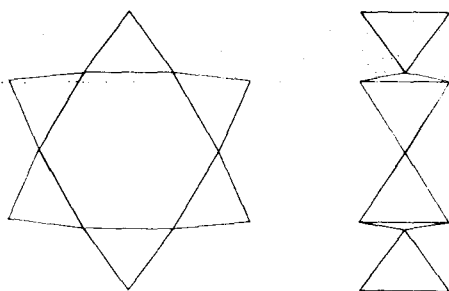


Fig. 7 b. — Anneau simple.

Dans le schéma de la figure 9, projection parallèle à *c*, les positions des anneaux simples sont repérées par un cercle simple en trait continu ou discontinu et celles des anneaux doubles par un cercle double.

Un schéma en projection parallèlement à l'axe *a* met en évidence une séquence structurale (fig. 10).

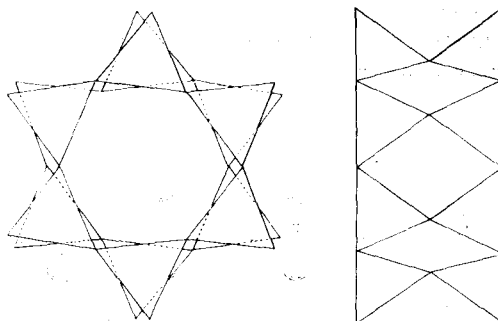


Fig. 8. — Anneau double.

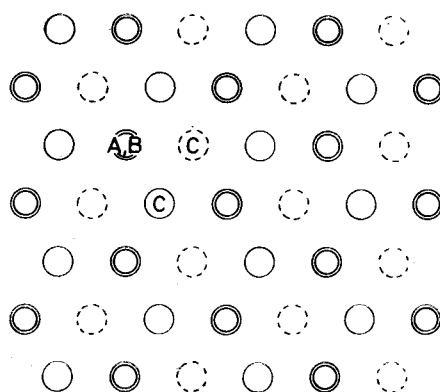


Fig. 9. — Schéma de la charpente de l'érieronite vue parallèlement à l'axe *c*. Anneau double. Anneau simple.

A, B et C repèrent les positions des cavités en conformité avec la figure 12.

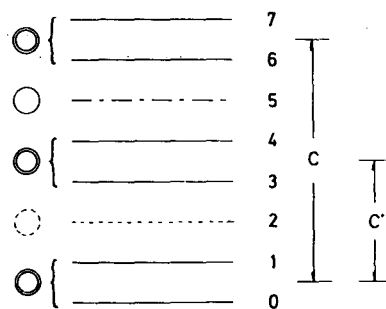


Fig. 10. — Schéma du squelette de l'érieronite vu parallèlement à l'axe *a*.

Le pouvoir diffusant aux rayons X de l'anneau double est à peu près deux fois plus fort que celui de l'anneau simple. Ceci explique clairement la faiblesse des intensités sur les strates impaires des clichés de cristal tournant suivant l'axe *c*. Récemment, Gard *et al.* ont fait mention

d'une ériionite de période  $c = 7,5 \text{ \AA}$ , admettant un modèle de séquence AABAABAAB..., tandis que l'ériionite étudiée ici est représentée par la

séquence AABAACAABAAC..., comme il est montré sur la figure 10, où le cercle double correspond à la séquence AA, et les deux types de cercles simples à B ou C.

Quant aux cavités dans l'ossature de l'ériionite, trois types existent, qui sont représentés sur la figure 11. La cavité A correspond au centre de l'anneau double; cette cavité n'est occupée ni par des cations ni par les molécules d'eau. La cavité B est située entre deux anneaux doubles et trois anneaux simples et occupée par les cations alcalins qui ont douze proches voisins oxygène. La projection de la position B parallèlement à l'axe  $c$  coïncide avec celle de A (fig. 9). La cavité C constitue le plus grand tunnel, et les parties haute et basse de cette cavité sont occupées préférentiellement par les molécules d'eau qui correspondent au pic  $M_1$  de la figure 6, mais les autres positions sur l'axe peuvent être occupées statistiquement au hasard par des cations ou des molécules d'eau. La position C coïncide en projection parallèle à  $c$  avec celle des anneaux simples.

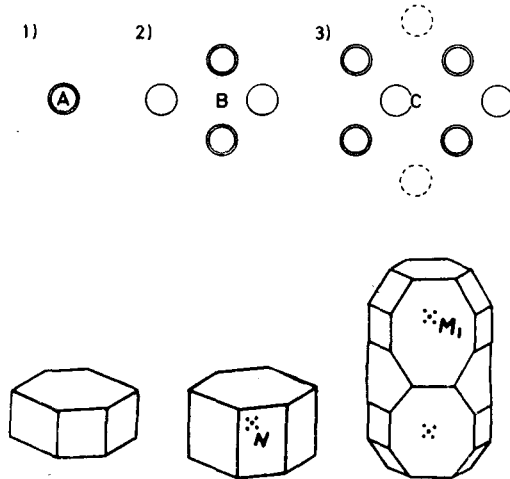


FIG. 11. --- En haut : trois espèces de cavités de l'ériionite A, B et C vues parallèlement à l'axe  $a$ . --- En bas : forme des cavités en considérant les polygones des atomes de silicium.

Manuscrit reçu le 1<sup>er</sup> octobre 1968.

## BIBLIOGRAPHIE

- BARRER, R. M. et KERR, I. S. (1959). — *Trans. Faraday Soc.*, G. B. 55, 1915.
- BRAGG, L. et G. F. CLARINGBULL. (1965). — *Crystal structure of Minerals*, Belle and Sons, 349-355.
- CHRIST, C. L. (1956). — *Amer. Mineralogist*, 41, 569.
- HARADA, K. (1967). — Communication privée.
- Kawahara, A. (1963). — *Mineral. J., Jap.* 4, n° 1, 30.
- Kawahara, A. (1967). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* 90, 279.
- Meier, W. M. (1965). — *Conférences minéralogique*, Sep. 12-17.
- SHIMAZU, M. et T. KAWAKAMI (1967). — *J. jap. Ass. Mineralogists Petrologists econ. Geologists* 57, 68-71.
- STAPLES, L. W. et J. A. GARD (1959). — *Mineral. Mag., G.B.* 32, 261-281.
- TAKABATAKÉ, M. (1967). — *Communication privée*.