



**HAL**  
open science

# Etude des propriétés physico-chimiques de silices lamellaires synthétiques : le rôle de l'eau

Céline Eypert-Blaison

► **To cite this version:**

Céline Eypert-Blaison. Etude des propriétés physico-chimiques de silices lamellaires synthétiques : le rôle de l'eau. Sciences de la Terre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001. Français. NNT : 2001INPL054N . tel-01775870

**HAL Id: tel-01775870**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775870v1>**

Submitted on 24 Apr 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Institut National Polytechnique de Lorraine

École Nationale Supérieure  
de Géologie

Laboratoire Environnement et  
Minéralurgie  
UMR CNRS 7569

**Thèse**

présentée à

l'Institut National Polytechnique de Lorraine

pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'I.N.P.L.**

Géosciences

par

**Céline EYPERT-BLAISON**

---

**Étude des propriétés physico-chimiques de  
silices lamellaires synthétiques:**

**le rôle de l'eau**

---

Soutenue publiquement le 24 Septembre 2001 devant la commission d'examen

Eugène Papirer

Président

Henri Van Damme  
André Nonat

Rapporteur  
Rapporteur

Jean-Baptiste d'Espinose  
Bernard Humbert

Examineur  
Examineur

Jacques Yvon  
José J. Fripiat  
Laurent J. Michot  
Frédéric Villiéras

Directeur de Thèse  
Invité  
Invité  
Invité



*C'est le temps que tu as perdu pour ta rose  
qui fait ta rose si importante...*

Antoine de Saint Exupéry

*Le Petit Prince*, 1943.



## *Remerciements*

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements au Professeur Jean-Maurice Cases, pour m'avoir ouvert les portes de son laboratoire en 1996. Sa disponibilité, son immense savoir et sa grande gentillesse m'ont servi scientifiquement et humainement.

Je tiens à remercier le Professeur Jacques Yvon, pour m'avoir offert l'opportunité d'intégrer le LEM dès mon DEA. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ces années. Je resterai longtemps impressionnée par ses connaissances encyclopédiques.

Que Monsieur le Professeur Eugène Papirer soit remercié d'avoir accepté la Présidence de mon jury, ainsi que Messieurs Henri Van Damme et André Nonnat qui ont bien voulu rapporter ces travaux.

Je remercie également Monsieur le Professeur José J. Fripiat de m'avoir fait l'honneur de se joindre à mon jury de thèse.

Messieurs Bernard Humbert et Jean-Baptiste d'Espinose de La Caillerie ont accepté d'examiner les résultats de mon travail. Pour cela, pour leur importante contribution à ces travaux et pour leur sympathie, je tiens à les remercier chaleureusement.

Je voudrais exprimer mon entière gratitude et ma profonde reconnaissance à Messieurs Laurent J. Michot et Frédéric Villiéras pour leur immense soutien scientifique.

Je remercie également Manuel Pelletier pour sa participation à ce travail. Grâce à leurs connaissances, leur curiosité, leur disponibilité, leur sympathie et leur patience, ce fut un réel plaisir de travailler avec Laurent, Frédéric, Bernard et Manuel.

Merci à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ces travaux et plus particulièrement Madame Michèle François, Monsieur Jérôme Grausem, Monsieur Jean-François Bérrar, Monsieur Jaafar Ghanbaja (sa tenacité et son enthousiasme à toute épreuve m'ont servi bien au delà de la thèse).

Ma sympathie se tourne également vers tous les membres du LEM, permanents et non permanents, actuels et anciens, qui ont partagé mon quotidien pendant ces quelques années.

Je tiens à remercier tous les thésards rencontrés durant cette période: Cham et Frédo, Emmanuel et Élisabeth, Pépèl et Manue (Pépèl: tu es cité deux fois et c'est un minimum!: une fois pour la Science et une fois pour tout le reste. Merci à vous deux de m'avoir offert une si jolie fillotte), Isabelle (sans oublier Gwénola et son papa), Bénédicte (merci pour les "brainstormings en tout genre" du bureau A229), Delphine, Laurence, Karine, Gilles, Dorothée, Jérôme, Guillaume (merci pour tous les coups de main) ,Yann (je regrette tes tartelettes au citron et en particulier celles de Tignes), Antoine et Véronique (merci pour IJMP et le soutien des derniers instants), Edesio, Raphaël, Du.

Je voudrais également adresser mes très sincères remerciements à mes parents ainsi qu'à l'ensemble de ma famille et belle-famille: quoi qu'ils en disent, leur contribution à ce travail est loin d'être négligeable!

Merci enfin, et surtout, à Louise et Jean-François...



## **Résumé**

Cette étude contribue à la compréhension des mécanismes d'hydratation et de gonflement de silices lamellaires synthétiques. Le solide utilisé, dont la structure cristallographique est inconnue, est une magadiite,  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , obtenue par synthèse hydrothermale et dont les ions sodium ont ensuite été remplacés par  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ . Ces échantillons ont été caractérisés par analyses chimiques, thermiques, texturales, DRX, RMN du  $^{29}\text{Si}$  et IR. La magadiite se présente sous forme de plaquettes d'environ  $2\ \mu\text{m}$  de largeur, dont l'épaisseur varie à l'inverse de la polarisabilité du cation compensateur. A l'exception de la forme protonée, elle développe, comme les matériaux gonflants, une surface spécifique à l'eau beaucoup plus importante que la surface spécifique à l'azote. Ses feuillets silicatés, peu affectés par le changement de cation compensateur, sont constitués de cycles à six tétraèdres qui, à l'inverse d'autres minéraux lamellaires, ne contiennent pas le cation interfoliaire. L'hydratation a été suivie par gravimétrie d'adsorption d'eau, DRX et IR à différentes pressions relatives en eau et deutération, RMN du  $^{29}\text{Si}$  et Raman sous différentes conditions de mise sous vide. L'hydratation des magadiites monovalentes a lieu en deux étapes. A faible pression relative, les molécules d'eau se trouvent en symétrie  $C_1$ . A plus forte pression relative, la seconde étape du gonflement génère des molécules d'eau en symétrie  $C_{2v}$ . Ce schéma d'hydratation reste valable lorsque le magnésium est le cation interfoliaire, avec toutefois des étapes de gonflement retardées par rapport à celles des cations monovalents. En revanche, le calcium, bien que divalent et de taille équivalente au sodium, se place entre deux liaisons  $\text{Si-O}^-$  du feuillet et les molécules d'eau ne parviennent pas à le perturber.

---

**Mots clés:** silices lamellaires, hydratation, cation interfoliaire, surface, spectroscopies vibrationnelles, adsorption de gaz.

---

## **Physico-chemical properties of synthetic layered silica: role of water**

### **Abstract**

This study is devoted to the hydration and swelling behavior of a synthetic layered silica: magadiite, which formula can be written as  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . This mineral of unknown crystallographic structure was obtained by hydrothermal synthesis and subsequently exchanged with  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ . All the samples were characterized by chemical, thermal and textural analyses, XRD,  $^{29}\text{Si}$  NMR and IR. Magadiite is formed by platelets about  $2\ \mu\text{m}$  in length, which thickness inversely depends on cation polarisability. The layer formed by six-membered rings of silica that do not contain the interlayer cation, is not significantly affected by the nature of the exchangeable species. Except for H-magadiite, the water BET specific surface area is much higher than the nitrogen one. Hydration was followed by water adsorption gravimetry, XRD and IR (including deuteration experiments) under controlled water pressures, and  $^{29}\text{Si}$  NMR and Raman under adjustable vacuum. The hydration of monovalent magadiites occurs in two steps. At low relative pressure, water molecules are in a  $C_1$  symmetry. For higher relative pressure, the second step of hydration leads to water molecules with a  $C_{2v}$  symmetry. This scheme remains valid for magnesium but all the phenomena occur at much higher relative pressure. On the contrary, calcium is located between two  $\text{Si-O}^-$  bonds of the silica framework. Even high water contents do not induce calcium displacement from its initial position.

---



# Table des matières

<b>Chapitre I: Introduction</b> .....	<b>6</b>
<b>I. Conditions de formation et de synthèse</b> .....	<b>8</b>
I.1. Conditions d'occurrences.....	8
I.2. Voies de synthèses.....	8
I.3. Morphologie.....	9
<b>II. Modèles structuraux</b> .....	<b>10</b>
II.1. Introduction.....	10
II.2. Données cristallographiques.....	11
II.3. Le feuillet silicaté.....	13
II.3.1. Le modèle de Schwieger <i>et al.</i> (1985).....	13
II.3.2. Le modèle de Pinnavaia <i>et al.</i> (1986).....	14
II.3.3. Le modèle de Garcès <i>et al.</i> (1988).....	16
II.3.4. Le modèle de Almond <i>et al.</i> (1997).....	17
II.4. L'espace interfoliaire.....	18
II.5. Conclusion sur les modèles existants.....	20
<b>III. Propriétés physicochimiques</b> .....	<b>22</b>
III.1. Propriétés d'échange.....	22
III.1.1. Échange par des cations inorganiques.....	22
<i>a. Le proton</i> .....	22
<i>b. Les autres cations inorganiques</i> .....	24
III.1.2. Échange par des cations organiques.....	24
III.1.3. Applications potentielles.....	27
III.2. Propriétés d'hydratation et de gonflement.....	30
III.2.1. La Na-magadiite.....	30
III.2.1. La H-magadiite.....	32
<b>IV. Orientation de l'étude</b> .....	<b>33</b>

<b>Chapitre II: Mécanismes d'hydratation et de gonflement de la Na-magadiite</b> .....	<b>35</b>
<b>I. Contexte de l'étude</b> .....	<b>36</b>
<b>II. Matériaux et Méthodes</b> .....	<b>37</b>

II.1. Matériau.....	37
II.2. Méthodes.....	38
II.2.1. Analyses thermiques.....	38
a. Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles.....	38
b. Analyse thermique à cinétique contrôlée (ATCC).....	39
II.2.2. Mesures à l'interface solide-vapeur.....	39
a. Volumétrie point par point d'adsorption-désorption d'azote....	39
b. Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau: GAETAN.....	40
c. Diffraction des rayons X à température et pression relative	
en vapeur d'eau contrôlées.....	41
d. Infrarouge en transmission à température et pression de	
vapeur d'eau contrôlées.....	42
<b>III. Principaux résultats.....</b>	<b>44</b>
<i>Hydration Mechanisms and Swelling Behavior of Na-Magadiite.....</i>	<b>45</b>
Introduction	
Experimental Section	
Material	
Methods	
Results and discussion	
Thermal Analysis	
Gas Adsorption Experiments	
Isotherm determination	
X-ray diffraction	
Infrared measurements	
Conclusion	
<b>IV. Informations complémentaires.....</b>	<b>53</b>
IV.1. Deutération partielle de la Na-magadiite sous différentes pressions	
relatives en vapeur d'eau.....	53
IV.1.1 Procédure expérimentale et contrôle des opérations.....	54
IV.1.2. Résultats et discussion.....	57
IV.2. Diffusion des rayons X aux petits angles.....	61
IV.2.1. Principe et mode opératoire.....	61
IV.2.2. Résultats.....	61
IV.3. Microcalorimétrie d'immersion dans l'eau.....	63
IV.3.1. Principe et mode opératoire.....	63
IV.3.2. Résultats.....	65
<b>V. Conclusion.....</b>	<b>68</b>

<b>Chapitre III: Influence de l'eau d'hydratation sur la structure des magadiïtes Na- et H-: étude spectroscopique.....</b>	<b>69</b>
<b>I. Contexte de l'étude.....</b>	<b>70</b>
<b>II. Matériaux et Méthodes.....</b>	<b>71</b>
II.1. Matériaux.....	71
II.1.2. Obtention de H-magadiïte par titrage potentiométrique.....	71
II.2. Méthodes complémentaires et spécifiques à cet aspect.....	73
II.2.1 Résonance magnétique Nucléaire (RMN).....	73
II.2.2. Spectrométrie de diffusion Raman.....	74
<b>III. Principaux résultats.....</b>	<b>76</b>
<i>Structural role of hydration water in Na- and H-magadiïte: a spectroscopic study.....</i>	<i>78</i>
Introduction	
Experimental Section	
Results	
<u>Water adsorption gravimetry</u>	
<u>NMR Spectroscopy</u>	
<u>Infrared Spectroscopy</u>	
<u>Raman Spectroscopy</u>	
Discussion	
<i>Influence of water on crystallinity</i>	
<i>Influence of water on the layer/cation interactions</i>	
<i>Structural considerations</i>	
Conclusions	
References	
<b>IV. Informations complémentaires.....</b>	<b>87</b>
IV.1. Microscopie Électronique en Transmission.....	87
IV.1.1. Principe et mode opératoire.....	87
IV.1.1. Résultats.....	88
<b>V. Conclusion.....</b>	<b>89</b>

<b>Chapitre IV: Hétérogénéité énergétique superficielle de silices lamellaires synthétiques.....</b>	<b>90</b>
<b>I. Contexte de l'étude.....</b>	<b>91</b>
<b>II. Matériaux et Méthodes.....</b>	<b>92</b>
II.1. Matériaux.....	92
II.2. Volumétrie continue haute résolution à 77K.....	93
II.2.1. Les bases de la modélisation (méthode DIS modifiée).....	93

II.2.2. Elimination des multicouches.....	96
<b>III. Résultats et discussion.....</b>	<b>97</b>
<i>Surface heterogeneity of kanemite, magadiite and kenyaite: a high resolution gas adsorption study.....</i>	<b>99</b>
Introduction.....	102
Experimental.....	104
Results.....	108
<i>Textural Analysis.....</i>	108
<i>High resolution argon and nitrogen adsorption on magadiite and its exchanged forms.....</i>	110
<i>High resolution argon and nitrogen adsorption on the layered silicates kanemite, magadiite and kenyaite.....</i>	113
Discussion.....	116
Conclusions.....	123
References.....	124
<b>IV. Conclusion.....</b>	<b>131</b>
<b>Chapitre V: Influence de la nature du cation interfoliaire sur les propriétés d'hydratation et de gonflement.....</b>	<b>132</b>
<b>I. Contexte de l'étude.....</b>	<b>133</b>
<b>II. Matériaux et Méthodes.....</b>	<b>133</b>
<b>III. Résultats et discussion.....</b>	<b>134</b>
<i>Hydration water and swelling behavior of magadiite. The H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup>- exchanged forms.....</i>	<b>138</b>
Introduction.....	141
Experimental section.....	142
Results and Discussion.....	146
<i>Characterization of the starting ion-exchanged magadiite samples.....</i>	146
<i>Role of the exchangeable cation on water adsorption features. ....</i>	151
<i>Structural role of water and cation on the silica framework.....</i>	165
Summary and conclusions.....	171
References.....	176
<b>Conclusion.....</b>	<b>180</b>

<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>183</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>193</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>201</b>
<b>Annexe I: Dehydration of Na-magadiite : a comparison between some commonly used procedures.....</b>	<b>204</b>
<b>Annexe II: Essai d'affinement de structure de la Na-magadiite par DRX.....</b>	<b>214</b>





## Introduction



## INTRODUCTION

Les polysilicates lamellaires constituent une très vaste famille de minéraux au sein de laquelle les silices lamellaires, exemptes d'aluminium et de feuillet hydroxyde, forment un groupe de minéraux rares dans la nature. L'intérêt porté aux silices lamellaires repose en particulier sur leur facilité de synthèse (Lagaly *et al.* 1975a, Fletcher *et al.* 1987, Crone *et al.* 1990, Kim *et al.* 1997) et leur stabilité structurale en présence de solvants acides (Eugster 1967, Lagaly *et al.* 1975b, Rojo *et al.* 1983 et 1988). Ce groupe de minéraux potentiellement valorisables en catalyse ou dans des systèmes détergents, possède des propriétés physico-chimiques de gonflement et d'intercalation qui leur confèrent notamment une importante capacité d'échange ionique. On considère classiquement que cette famille de minéraux possède cinq représentants (Tableau I.1), de formule générale  $\text{Na}_2\text{O} \cdot (4-22) \text{SiO}_2 \cdot 5-10(\text{H}_2\text{O})$ : la makatite, la kanémite, l'octosilicate (ou ilérite), la magadiite et la kenyaite.

	<b>Formule</b>
<b>Makatite</b>	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
<b>Kanémite</b>	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
<b>Octosilicate</b>	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
<b>Magadiite</b>	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 14\text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
<b>Kenyaite</b>	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Tableau I.1: Formule des cinq silices lamellaires hydratées.

Cette classification (Tableau I.1), la plus couramment rencontrée, exclut cependant la forme anhydre qu'est la natrosilite  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , et inclut l'octosilicate, seule entité de cette classe de minéraux qui ne possède pas d'équivalent naturel. Parmi ces espèces, la magadiite est le représentant le plus connu et le minéral dont les potentialités d'applications sont les plus explorées.

## I. Conditions de formation et de synthèse

### I.1. Conditions d'occurrences

C'est en 1967 qu'Eugster rapporte la découverte, dans le lit du lac Magadi au Kenya, de deux nouveaux silicates de sodium hydratés: la magadiite, décrite alors selon la formule  $\text{NaSi}_7\text{O}_{15}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , et la kenyaite,  $\text{NaSi}_{11}\text{O}_{20,5}(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . D'autres occurrences de ces minéraux ont, par la suite, été observées en Trinity County, Californie (Mc Atee *et al.* 1968), dans le lac Alkali, Oregon (Rooney *et al.* 1969), à Kanem, près du lac Tchad (Maglione, 1970), dans des lacs alcalins du Wyoming (Surdam *et al.* 1972), au Niger (Icole *et al.* 1981) et dans les formations de McBean, en Caroline du Sud (Houser 1982). A l'exception de la magadiite de Trinity County en Californie (McAtee *et al.* 1968), associée à des roches volcaniques altérées, les minéraux se sont majoritairement formés à partir des eaux alcalines de lacs riches en carbonate de sodium. Des données thermodynamiques (Bricker 1969) réalisées à partir de mesures de solubilité à 25°C ont en effet pu montrer que la magadiite et la kenyaite sont des minéraux stables dans des eaux alcalines riches en sodium et silice.

### I.2. Voies de synthèses

Les premières synthèses de magadiite ont été rapportées par Mc Culloch (1952) et Lagaly *et al.* (1975a). Ce dernier synthétise la magadiite à partir d'un mélange de 9 moles de  $\text{SiO}_2$ , 2 moles de  $\text{NaOH}$  et 75 moles d' $\text{H}_2\text{O}$ , chauffées à 100°C pendant 4 semaines. La poudre blanche obtenue est ensuite lavée, en prenant garde à ne pas descendre sous une valeur de pH égale à 9 afin d'éviter un échange des ions sodium par les protons, puis séchée à température ambiante. Fletcher *et al.* (1987) ont ensuite effectué des synthèses hydrothermales à 150°C pendant 3 jours avec des rapports  $\text{SiO}_2/\text{NaOH}=1$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}=15$ . Le produit résultant est constitué d'un mélange de magadiite et kenyaite. Le remplacement aux deux tiers de  $\text{NaOH}$  par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  conduit à la formation unique de

magadiite pour  $H_2O/NaOH < 100$  et à la formation unique de kenyaite pour  $H_2O/NaOH > 150$ . Enfin, la conversion de magadiite en kenyaite apparaît plus rapide en présence de carbonate et le produit final est aussi plus cristallin.

Des nouvelles voies de synthèse, moins consommatrices d'énergie que les synthèses hydrothermales, ont également été explorées dans un but technologique (Crone *et al.* 1995). Un rapport équimolaire de métasilicate de sodium et de silice précipitée, chauffé en four à moufles pendant 18 h, conduit à la formation de magadiite lorsque la température est comprise entre 50°C et 200°C. Elle conduit à la synthèse d'octosilicate pour une température comprise entre 300 et 500°C et à la kanémite pour une température comprise entre 600 et 800°C. Cette étude, qui rapporte notamment l'effet du ratio  $NaOH/SiO_2$ , indique également que la source en métasilicate et sa taille de grain sont des facteurs déterminants de la cristallinité du produit final.

La kenyaite et la magadiite peuvent également être produites conjointement à la synthèse de zéolites très siliceuses, de type ZSM-5 (Araya *et al.* 1985, Van der Gaag *et al.* 1985). Pal-Borbely *et al.* (1997) synthétisent une magadiite substituée à l'aluminium, à partir de différents ratios Si/Al et par cristallisation hydrothermale à 130°C pendant 5h. Ils convertissent ensuite ce produit en acides aluminosiliciques avec HCl 0,01N. La recristallisation hydrothermale contrôlée, partielle ou totale, de magadiite substituée à l'aluminium et ses acides dérivés, contenant des ions échangés, sert ensuite à la synthèse de zéolites types MFI (ZSM-5) ou MEL (ZSM-11).

Enfin, une mise en garde sur l'utilisation d'ustensiles en teflon pour la synthèse de magadiite a été publiée par Binette *et al.* (1998), qui relève une contamination en fluor pouvant atteindre 90 ppm.

### I.3. Morphologie

Une magadiite synthétique se présente en faciès rose des sables d'une dizaine de microns (Garcès *et al.* 1988, Terrès *et al.* 1995), formées par agrégation de lamelles. Les cristaux obtenus sont plus grands dans le cas de synthèses hydrothermales (Crone *et al.* 1995) et,

dans le cas de minéraux naturels, ils sont plus désordonnés, ressemblant ainsi à une mosaïque de lamelles superposées. Les surfaces spécifiques de magadiites de synthèse, évaluées par la méthode BET en utilisant l'azote comme adsorbat, varient entre 20m<sup>2</sup>/g (Lagaly *et al.* 1975a, Terrès *et al.* 1995) et 39m<sup>2</sup>/g (Wong *et al.* 1993).

## II. Modèles structuraux

### II.1. Introduction

Les diffractogrammes-X de magadiite et de kenyaite naturelles, et leurs paramètres de maille associés, ainsi que des essais de gonflement à l'éthylène glycol ont permis d'établir le caractère lamellaire de ces minéraux (Eugster 1967, Brindley 1969, Rooney 1969). La magadiite, dont la formule structurale schématique s'écrit couramment Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>29</sub>.9H<sub>2</sub>O (Lagaly *et al.* 1975) est décrite comme un assemblage de feuillets constitués de tétraèdres de silice, liés entre eux par des ions sodium solvatés et des forces électrostatiques (Eugster 1967, Brindley 1969, Lagaly *et al.* 1975a).

Deux minéraux de la même famille des silicates lamellaires hydratés sodiques, qui peuvent être décrits selon le même schéma de base, possèdent des structures qui sont désormais complètement résolues. La structure d'une makatite de synthèse Na<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O a pu être établie par affinement en diffraction des rayons X (Annehed 1982). Elle est monoclinique et constituée de feuillets ondulés [Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)]<sub>n</sub><sup>n-</sup> de cycles à six tétraèdres (Figure I.1). Ces feuillets sont connectés par des octaèdres [Na(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>n</sub><sup>n+</sup> et par des ions sodium hexacoordinés avec des oxygènes, formant ainsi des bipyramides trigonales. Les positions atomiques des ions hydrogènes n'ont pas pu être déterminées.

La structure de la kanémite, de formule idéale NaHSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.3H<sub>2</sub>O, a pu être établie sur un monocristal naturel (Garvie *et al.* 1999) par diffraction des rayons X, et sur une forme synthétique (Vortmann *et al.* 1999), par des méthodes directes d'intensités intégrées et affinement Rietveld. La kanémite cristallise dans le système orthorhombique et tout

comme pour la makatite, l'arrangement atomique consiste en l'alternance de feuillets plissés de  $[\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})]_n^{n-}$ , constitués d'anneaux à 6 tétraèdres (Figure I.2.). Toutefois, les ions sodium se trouvent, dans ce cas, en coordination avec 6 molécules d'eau, formant des feuillets octaédriques distordus. Enfin, un proton est associé à un groupe silanol, tandis que les six autres sont associées aux molécules d'eau du sodium.

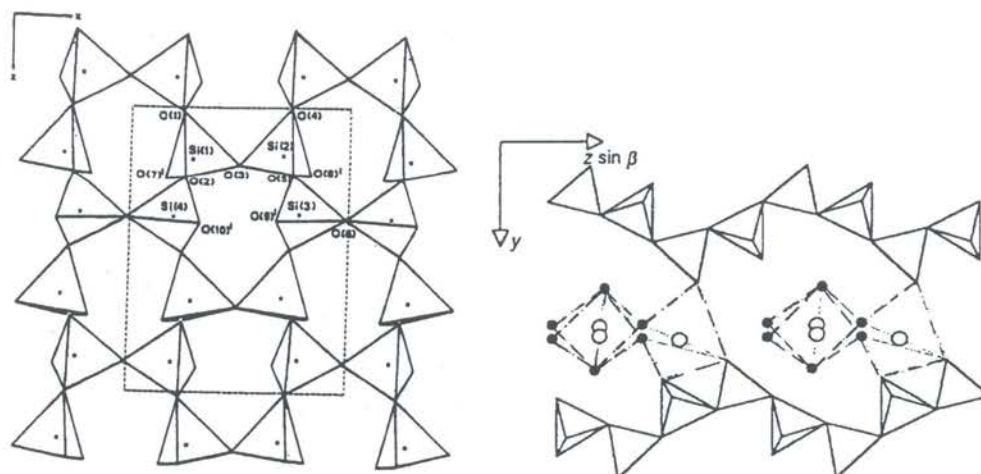


Figure I.1: Structure d'une makatite synthétique. A gauche, représentation des feuillets  $[\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})]_n^{n-}$  dans le plan [010]. Les pointillés délimitent une maille primitive. A droite, représentation de l'espace interfoliaire où les atomes d'oxygène de l'eau sont représentés par des cercles noirs, et les atomes de sodium, en coordination 5 ou 6, sont figurés par les cercles blancs. ( $\beta=90,64^\circ$ ). (d'après Annehed *et al.* 1982).

## II.2. Données cristallographiques

Un monocristal de Na-magadiite de taille suffisante pour affiner une structure par les techniques classiques de diffraction n'ayant jusqu'ici jamais pu être obtenu, toutes les données cristallographiques détaillées ci-après concernent des clichés effectués sur poudres. Fondé sur une analogie avec la keatite, Eugster (1967) a indexé un échantillon de magadiite naturelle dans le système tetragonal, avec des paramètres de maille tels que  $a=b=12,620\text{\AA}$  et  $c=15,573\text{\AA}$ . Mc Atee *et al.* (1968), par des données de diffraction

électronique effectuées sur une magadiite de Trinity County en Californie, a pu démontrer l'appartenance de ce minéral au système monoclinique, et non pas tétragonal, avec les paramètres  $a=7,22\text{\AA}$ ,  $b=15,70\text{\AA}$ ,  $c=6,91\text{\AA}$  et  $\beta=95,15^\circ$ . Par la même technique, Brindley (1969) a confirmé l'analogie existant entre la keatite et la magadiite, en l'indexant toutefois dans le système monoclinique avec les paramètres de maille  $a=b=7,30\text{\AA}$ ,  $c=15,69\text{\AA}$  et  $\beta=96,8^\circ$ . Enfin, les données cristallographiques actuellement retenues et détaillées dans la fiche JCPDS 42-1350, sont fondées sur l'étude de Schwieger *et al.* (1985) sur une magadiite synthétique, qui fait état du système monoclinique, dont les paramètres de maille sont  $a=7,30(9)\text{\AA}$ ,  $b=7,28\text{\AA}$ ,  $c=15,71(5)\text{\AA}$  et  $\beta=96,4^\circ$ .

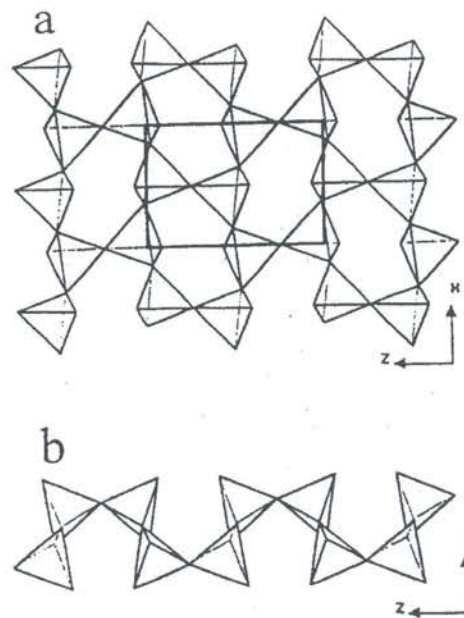


Figure I.2.: Vues des feuillets de la kanémitite. a) projection dans le plan [010], montrant les cycles à 6 tétraèdres. b) Projection dans le plan [100], montrant l'ondulation des feuillets (d'après Garvie *et al.* 1999).

Cependant, malgré l'utilisation de nombreuses techniques destinées à obtenir des informations structurales, telles que les analyses thermiques (Schwieger *et al.* 1985, Brandt *et al.* 1989), la diffraction des rayons X (Brandt *et al.* 1987), la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du  $^{29}\text{Si}$  (Schwieger *et al.* 1985, Brandt *et al.* 1989,



Pinnavaia *et al.* 1986), du  $^{23}\text{Na}$  (Almond *et al.* 1996, Hanaya *et al.* 1998) et du  $^1\text{H}$  (Rojo *et al.* 1983 et 1988, Almond *et al.* 1994 ), les spectroscopies vibrationnelles, infrarouge (Rojo *et al.* 1983 et 1988) et diffusion Raman (Huang *et al.* 1999), il n'a pas été possible jusqu'ici d'établir la structure de la magadiite de manière univoque. L'association de ces diverses méthodes a toutefois permis de proposer différents modèles structuraux.

### II.3. Le feuillet silicaté

#### II.3.1. Le modèle de Schwieger *et al.* (1985)

Fondée sur une corrélation existant entre le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  et les intensités des signaux obtenus par RMN du  $^{29}\text{Si}$ , Schwieger *et al.* (1985) ont proposé un modèle (Figure I.3) de magadiite, construit à partir de la condensation de trois feuillets de makatite. En effet, les études menées par RMN à l'angle magique (Magic Angle Spinning, MAS) du  $^{29}\text{Si}$  sur des échantillons synthétiques de la famille des polysilicates lamellaires d'alcalins, à savoir l'octosilicate, la magadiite et la kenyaite, ont montré que le ratio  $Q^3/Q^4$  augmente quand l'équidistance d'empilement et le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  augmentent. Cependant, la condensation de 3 unités de makatite qui amène à la formation de feuillets  $[\text{Si}_{12}\text{O}_{26}]_n^{4n-}$  arrangés en anneaux à 4 et 8 tétraèdres, conduit à un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  plus faible que celui attendu et à une distance basale théorique de 19,14Å, très élevée par rapport à leur valeur expérimentale de 15,8Å.

Ce modèle a, par la suite, été repris par Brandt *et al.* (1989), qui, pour s'affranchir des problèmes de distances interfoliaires, a minimisé la longueur des tétraèdres pointant vers le feuillet opposé, en accord avec les données cristallographiques de Brindley (1969).

La combinaison de quatre tétraèdres en anneaux est la base de la maille élémentaire du feuillet dans le plan (a,b), formant un système de canaux octogonaux (Figure I.3). L'observation de la décroissance de l'espacement basal et de la perte de cristallinité avec l'augmentation de la température a amené les auteurs à définir deux variations structurales:

une première, appelée “little tothing” où un tétraèdre du premier feuillet pointe vers une cavité du feuillet supérieur et une seconde, appelée “great tothing” où quatre tétraèdres du feuillet supérieur se trouvent au dessus de la cavité du feuillet inférieur. Ils ont ainsi pu proposer une vue schématique du comportement thermique de la magadiite-Na (Figure I.4).

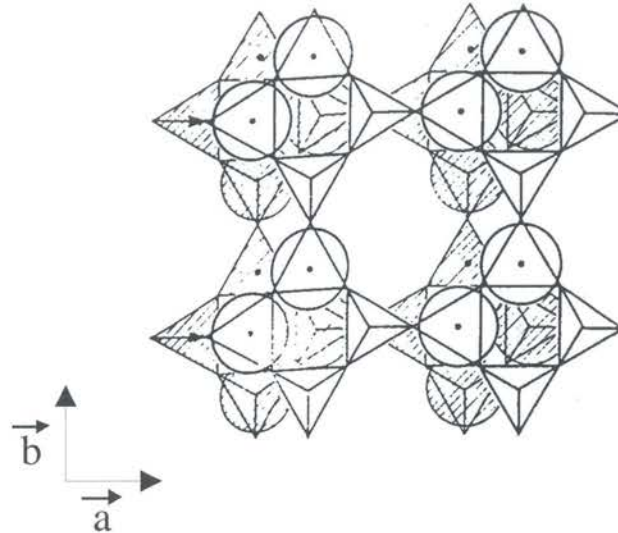


Figure I.3: Modèle structural des feuillets de magadiite d'après Brandt *et al.* (1989).

### II.3.2. Le modèle de Pinnavaia *et al.* (1986)

La RMN du  $^{29}\text{Si}$  ayant servi à établir des structures de zéolites, c'est la technique qu'ont également choisi Pinnavaia *et al.* (1986) pour étudier des échantillons synthétiques de H-magadiite, Na-magadiite et kanémité. Les mesures menées par RMN du  $^{29}\text{Si}$  à l'angle magique ont conduit à des ratio  $Q^3/Q^4$  de 1/3 pour les magadiites, ce qui leur a permis de proposer un modèle de feuillet (Figure I.5) consistant en un arrangement de cinq plans d'atomes d'oxygène. Ce modèle est en accord avec les équidistances d'empilement que Pinnavaia *et al.* (1986) mesurent pour la  $\text{Na}^+$ -magadiite (11,5Å) et sa forme protonée (11,2Å) en l'absence d'eau.

Les feuillets sont donc constitués de doubles chaînes de tétraèdres  $Q^4$  avec 25% de tétraèdres inversés pour former des  $Q^3$ . Cependant, une telle représentation conduit à

exprimer une maille comme  $\text{Na}_2\text{HSi}_{13}\text{O}_{27,5}$ , ce qui n'est pas en accord avec la formule chimique d'une magadiite déshydratée ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$ ).

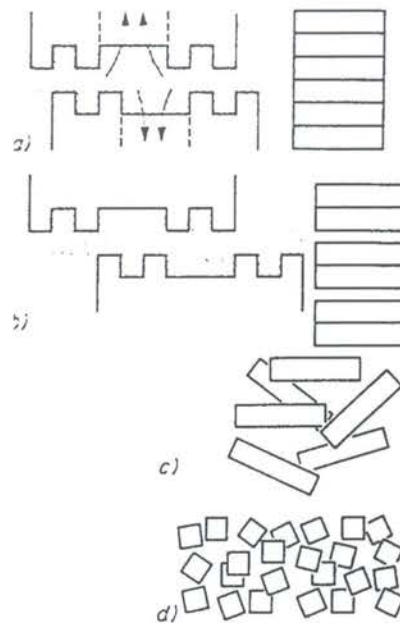


Figure I.4: Vue schématique du comportement thermique de la magadiite. a): représentation du “little tothing”, l’eau est piégée entre les octogones; b): représentation du “great tothing”, où la taille des cristaux est réduite; c): déshydratation par compression et perte des octogones; d): début de la dégradation irréversible de la structure, d’après Brandt *et al.* (1989).

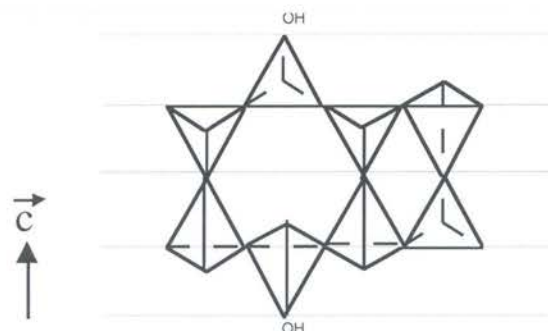


Figure I.5: Représentation schématique d’un feuillet de magadiite, d’après Pinnavaia *et al.* (1986). Les lignes grisées représentent les plans d’atomes d’oxygènes.

### II.3.3. Le modèle de Garcès *et al.* (1988)

Fondées sur des analogies chimiques et structurales existant entre des zéolites du groupe de la mordénite et du pentasil, et des silicates lamellaires sodiques, Garcès *et al.* (1988) ont proposé des structures hypothétiques pour l'octosilicate et la magadiite, à partir de données obtenues par DRX, RMN et infrarouge. Les spectres obtenus par cette dernière technique font en effet apparaître des fréquences communes aux deux groupes de minéraux. Une bande de vibration à  $1225\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des elongations antisymétriques TO des zéolites constituées de blocs et d'anneaux à 5 tétraèdres (Jansen *et al.* 1984) est observée dans le cas de la magadiite et de l'octosilicate. De plus, une absorption à  $1237\text{ cm}^{-1}$  et des épaulements associés à  $1210\text{ cm}^{-1}$  et  $1175\text{ cm}^{-1}$  permettraient d'avancer, tout comme dans le cas de la dachiardite, l'existence d'assemblages Si-O-Si avec des angles proches de  $180^\circ$ . Se servant de l'analogie entre la magadiite et la dachiardite, Garcès *et al.* (1988) ont établi un modèle (Figure I.6) où la magadiite est monoclinique et ses paramètres de maille sont tels que  $a=27,5\text{Å}$ ,  $b=9,20\text{Å}$ ,  $c=7,52\text{Å}$  et  $\beta=101^\circ$ .

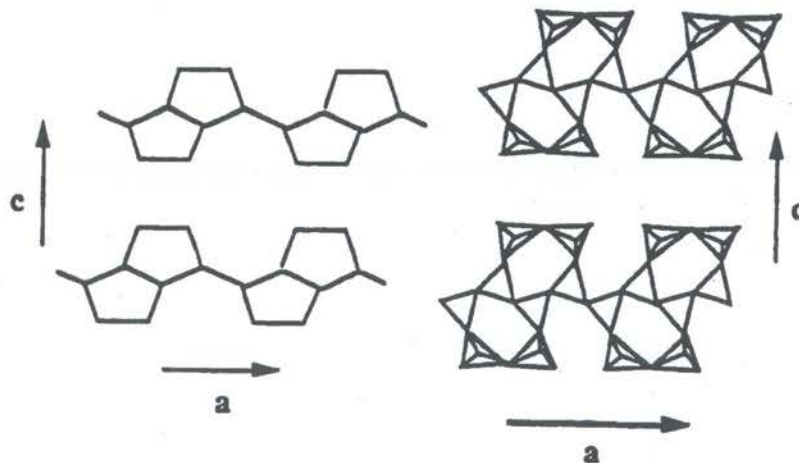


Figure I.6: Structure hypothétique de la magadiite d'après Garcès *et al.* 1988.

Les feuillets sont constitués d'anneaux hexagonaux (non montrés sur la figure I.6) formant des blocs d'anneaux pentagonaux (Figure I.6). La distance basale résultante est égale à 13,5Å et la formule structurale qui en découle s'écrit  $\text{NaSi}_6\text{O}_{12}(\text{OH})$ . Même si ce modèle présente des écarts par rapport aux données chimiques et cristallographiques théoriques de la magadiite, il a cependant été récemment repris par Huang *et al.* (1999), qui ont étudié une forme synthétique de ce minéral par infrarouge et Raman. Ces deux techniques spectroscopiques, particulièrement appropriées pour l'étude de minéraux silicatés, ont des règles de sélection différentes, ce qui a conduit Huang *et al.* à attribuer les écarts de fréquence observés entre les deux spectres d'une magadiite, à l'existence d'un centre de symétrie dans la maille. De plus, la magadiite semblant cristalliser dans le système monoclinique (Schwieger *et al.* 1985), le groupe d'espace de cette silice ne pourrait qu'être  $C_{2h}$  (Huang *et al.* 1999).

#### II.3.4. Le modèle de Almond *et al.* (1997)

Par comparaison de données obtenues par RMN du  $^1\text{H}$ , du  $^{23}\text{Na}$  et du  $^{29}\text{Si}$ , de nouveaux modèles structuraux ont pu être proposés pour les polysilicates hydratés sodiques que sont la kanémite, l'octosilicate, la magadiite et la kenyaite, fondés sur les structures connues de  $\text{KHSi}_2\text{O}_5$  et du silicate piperazine (EU19), par opposition aux modèles construits à partir de la condensation de feuillets de makatite pour laquelle l'environnement du sodium, en particulier, est très différent.

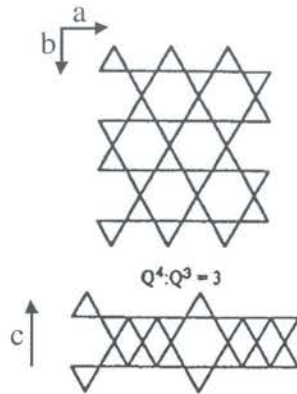


Figure I.7: Représentation schématique de la Na-magadiite, d'après Almond *et al.* (1997).

Le modèle (Figure I.7) ci-dessus est ainsi très proche de celui proposé par Pinnavaia *et al.* (1986). Cependant, même s'il est en accord avec un ratio  $Q^3/Q^4$  de  $1/3$ , ce modèle ne conduit pas à une équidistance d'empilement de  $15,5\text{\AA}$  pour une Na-magadiite dans les conditions normales de température et de pression mais, surtout, il ne reproduit pas les trois signaux  $Q^4$  d'intensités différentes observés par Almond *et al.* (1997), qui indiquent 3 environnements bien distincts des atomes de silicium de la magadiite.

#### II.4. L'espace interfoliaire

Le suivi du remplacement progressif et total des ions  $\text{Na}^+$  d'une magadiite naturelle par des ions  $\text{H}^+$ , en combinant l'infrarouge et la RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{23}\text{Na}$ , a permis à Rojo *et al.* (1988) d'étudier l'évolution des OH internes au cours de l'acidification. Ces deux techniques ont conduit à la détermination du rapport  $\text{SiO}^-\text{Na}^+/\text{SiOH}$ , proche de  $2/3$ , témoignant d'une forte concentration en groupements silanols. La RMN du  $^{23}\text{Na}$  a également mis en évidence la présence de deux environnements distincts, attribués aux ions  $\text{Na}^+$  interfoliaires d'une part et à une contamination en NaOH d'autre part. Des études menées, par la suite, sur des échantillons de synthèse, ont permis de confirmer l'environnement unique et hexacoordinné des ions sodium interfoliaires (Almond *et al.* 1996,1997, Hanaya *et al.* 1998).

Une représentation schématique de l'espace interfoliaire de la magadiite a donc pu être proposée par Rojo *et al.* (Figure I.8 A), qui illustre que la charge négative des feuillets de la magadiite est compensée, soit par des ions  $\text{Na}^+$ , soit par des ions  $\text{H}^+$  et où les molécules d'eau sont organisées en bicouche. A l'inverse, sa forme protonée (Figure I.8 B) ne possède pas d'eau interfoliaire mais renferme deux types de groupements OH, dont certains forment des liaisons hydrogènes relativement fortes avec le feuillet ( $\text{OH}_B$ ) et d'autres, plus libres, pointent vers des cavités du feuillet supérieur ( $\text{OH}_A$ ) (Rojo *et al.* 1983).

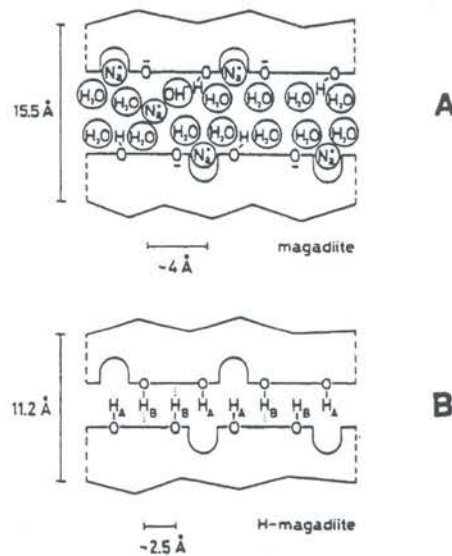


Figure I.8: Représentation schématique de l'espace interfoliaire d'une magadiite sodique (A) et de sa forme protonée (B), d'après Rojo *et al.* (1988).

Un schéma plus général (Figure I.9) ayant pour but de refléter les propriétés d'échange d'ions communes à la fois à la kanémité, à l'octosilicate, à la magadiite et à la kenyaite, a pu être proposé par Almond *et al.* (1997).

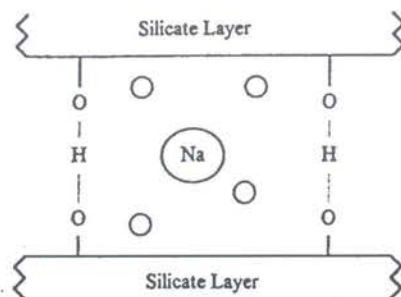


Figure I.9: Schéma possible de l'espace interfoliaire pour la kanémite, l'octosilicate, la magadiite et la kenyaite. (Les cercles représentent un nombre indéfini de molécules d'eau)  
d'après Almond *et al.* (1997).

Cette représentation (Figure I.9) prend ainsi en compte à la fois la mobilité des molécules d'eau et l'existence de liaisons hydrogènes, d'atomes de silicium dans un seul environnement  $Q^3$  et d'atomes de sodium dans une configuration unique, mises en évidence respectivement par RMN du  $^1H$ , du  $^{29}Si$  et du  $^{23}Na$ .

## II.5. Conclusion sur les modèles existants

Malgré la diversité et la combinaison des techniques employées, aucun des modèles proposés n'est complètement satisfaisant. Il s'avère en effet que la seule donnée commune à tous réside dans la valeur de l'équidistance d'empilement égale à  $15,5\text{\AA}$  et qu'il existe des écarts de composition chimique et de teneurs en eau entre les différents échantillons de magadiites étudiés (Pinnavaia *et al.* 1986, Schwieger *et al.* 1985). Les principales différences apparaissent plus particulièrement sur les spectres obtenus en RMN MAS du  $^{29}Si$  et sur le rapport  $Q^3/Q^4$  qui en découle (Tableau I.2).



Échantillon	Q <sup>3</sup> /Q <sup>4</sup>	Référence
Synthétique	0,48	Schwieger <i>et al.</i> 1985
Synthétique	0,33	Pinnavaia <i>et al.</i> 1986
Naturel	1,2	Garcès <i>et al.</i> 1988
Synthétique	1,0	Garcès <i>et al.</i> 1988
Synthétique	2,5	Garcès <i>et al.</i> 1988
Synthétique	0,34	Dailey <i>et al.</i> 1992
Synthétique	0,33	Almond <i>et al.</i> 1994

Tableau I.2: Données RMN MAS du <sup>29</sup>Si pour divers échantillons de Na-magadiite.

Les différences de ratio Q<sup>3</sup>/Q<sup>4</sup> observées par Garcès *et al.* (1988) et comparées à celles obtenues par Pinnavaia *et al.* (1986) ont été attribuées à des groupements silanols intefoliaires adjacents, formant des ponts siloxanes et conduisant à une structure plus condensée, c'est à dire à un ratio Q<sup>3</sup>/Q<sup>4</sup> exacerbé. D'autre part, Almond *et al.* (1997) rapportent que les spectres obtenus par Schwieger *et al.* (1985) ont été faussés par l'influence d'une saturation de spin. Afin d'acquérir des spectres quantitatifs, il est conseillé de prendre des temps de recyclage au moins égaux à cinq fois le temps de relaxation de spin (noté T<sub>1</sub>), égal à 180s pour la H-magadiite et 280s pour la Na-magadiite (Dailey *et al.* 1992). C'est dans ces conditions que Dailey *et al.* (1992) ont ainsi pu obtenir une très bonne corrélation entre la formule chimique de leur échantillon et leurs données de RMN du <sup>29</sup>Si. Sur la base d'analyses thermogravimétriques, ils obtiennent Na<sub>1,7</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>27,9</sub>(OH)<sub>1,9</sub>.7,6H<sub>2</sub>O comme formule empirique de leur magadiite synthétique et la RMN les conduit à un rapport Q<sup>3</sup>/Q<sup>4</sup> de 0,34, ce qui équivaut donc à 3,6 Q<sup>3</sup> pour 14 Si. Les expériences de RMN menées à des temps inférieurs à 5T<sub>1</sub> conduisent donc à une augmentation artificielle des résonances Q<sup>3</sup>. Enfin, des impuretés paramagnétiques pouvant exister au sein des échantillons naturels, il peut en résulter des ratios erronés.

Il apparaît ainsi qu'au regard des ratios obtenus, les données de Garcès *et al.* (1988) ne peuvent être considérées comme valables. Toutefois, Huang *et al.* (1999) ont récemment

tenter de confirmer les bases de ce schéma en combinant l'absorption infrarouge et la diffusion Raman. Le spectre obtenu par cette dernière technique ne peut cependant être pris en compte, puisqu'il révèle la présence de glace, due à l'utilisation non contrôlée d'un détecteur refroidi, et une bande très intense à  $992\text{cm}^{-1}$ , caractéristique d'une pollution de leur échantillon synthétique par du sulfate (Farmer, 1974). Cette remarque illustre donc bien le fait que, malgré le recours à de nombreuses techniques, il apparaît nécessaire de parfaitement caractériser chimiquement son échantillon et de combiner efficacement ces techniques, afin que chaque information obtenue se corrèle à celles préexistantes.

### III. Propriétés physicochimiques

#### III.1. Propriétés d'échange

Mc Atee *et al.* (1968) ont évalué la Capacité d'Échange Cationique (CEC) d'une magadiite naturelle de Trinity County à  $60\text{meq}/100\text{g}$  de matière sèche, tandis que Kim *et al.* (1997), par traitement à l'acétate de sodium et de strontium, ont obtenu une valeur moyenne de  $156\text{meq}/100\text{g}$  sur un échantillon de synthèse. Enfin, Brenn *et al.* (1999), en faisant l'hypothèse que tous les ions sodium de la magadiite sont échangeables, rapportent que sa capacité d'échange théorique doit approcher  $240\text{meq}/100\text{g}$  de  $\text{SiO}_2$ .

Les ions sodium de la magadiite peuvent ainsi être échangés, tant par des cations inorganiques, parmi lesquels le proton fut le plus étudié, que par des cations organiques.

##### III.1.1. Échange par des cations inorganiques

###### *a. Le proton*

Eugster (1967) a montré qu'une magadiite naturelle traitée par HCl dilué perdait la totalité de ses ions sodium. Le produit résultant a une composition assimilable à  $6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$  et une distance basale égale à  $13,68\text{Å}$ . L'échange est réversible et révèle qu'il

existe des similitudes structurales entre les deux espèces. Une magadiite-H a également été synthétisée par Brindley (1969) par traitement à l'acide chlorhydrique 0,1N, mais la distance basale résultante a été évaluée à 11,20Å, invariante lorsque le produit est maintenu sous vide. Lagaly *et al.* (1975b) ont également étudié un échantillon de H-magadiite obtenu à partir d'une Na-magadiite de synthèse. La formule structurale du produit obtenu s'écrit  $H_2Si_{14}O_{29.5} \cdot 4H_2O$  et développe une équidistance d'empilement de 13,20Å, qui décroît jusque 11,2Å lorsqu'elle est totalement déshydratée. L'indexation du diffractogramme X de la magadiite-H, en conservant les paramètres a et b de la magadiite-Na, n'est pas possible, l'échange des ions sodium par des protons conduisant à une distorsion de la symétrie pseudotétraгонаle des feuillets silicatés. Cependant, le diffractogramme X et le spectre RMN du  $^{29}Si$  d'une magadiite obtenue à partir d'une magadiite-H traitée avec une solution d'hydroxyde de sodium, coïncide avec le produit de départ (Pinnavaia *et al.* 1986, Rojo *et al.* 1983 et 1988, Lagaly *et al.* 1975). Ainsi, un traitement avec un acide ou une base modérée n'altère donc pas la structure locale des feuillets silicatés et l'étude par microscopie de la morphologie de magadiites protonées (Kruse *et al.* 1989, Jeong *et al.* 1998, Kosuge *et al.* 1999) a montré qu'elles possèdent le même faciès en rose des sables que les formes sodées. Cependant, l'arrangement des plaquettes est un peu différent puisque, à l'inverse de la forme sodée, il génère une microporosité interparticulaire (Lagaly *et al.* 1975b, Döring *et al.* 1993).

Rojo *et al.* (1983 et 1988) ont pu montrer que lors du traitement à l'acide chlorhydrique, la quantité de groupements OH situés entre les feuillets d'une magadiite, augmente, et quand elle devient suffisante (formation de magadiite-H), la structure se collapse spontanément, ce qui indique que les OH ont plutôt tendance à établir des liaisons hydrogène avec les oxygènes des feuillets plutôt qu'avec les molécules d'eau. Les distances moyennes H-H, mesurées par RMN du  $^1H$ , passent de 4Å pour la Na-magadiite, à 2,5Å pour sa forme protonée (Rojo *et al.*, 1988). En prenant en compte que la densité de surface des OH dans la magadiite-H est de l'ordre de 3,5 OH/100 Å<sup>2</sup>, les auteurs calculent que la distance moyenne H-H devrait être de l'ordre de 4,6Å, pour une distribution homogène des OH. Il semblerait donc que les groupements OH soient distribués préférentiellement dans

certaines directions de la surface interlamellaire. Enfin, pour ne pas avoir plus d'un atome de silicium en coordinence  $Q^3$  pour trois atomes en coordinence  $Q^4$ , Rojo *et al.* (1988) estiment que la distance H-H minimale doit être de l'ordre de 3Å.

### *b. Les autres cations inorganiques*

Les ions sodium d'une magadiite peuvent donc être totalement échangés par des protons, mais peuvent également l'être par d'autres cations inorganiques, tels que  $K^+$  ou  $NH_4^+$  (Eugster 1967, Muraishi 1999),  $Ca^{2+}$  (Brindley 1969, Muraishi 1999), et  $Li^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  (Muraishi 1999). Les échantillons qui en résultent ont permis de montrer des variations d'espacement basal (Brindley 1969) et de comportement thermique, engendré par le rayon ionique, la densité de charge et les coefficients de diffusion des ions (Muraishi 1999).

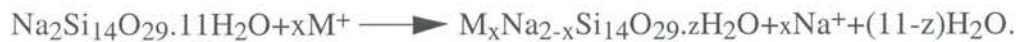
Enfin, le remplacement total des ions sodium d'une magadiite par des protons a permis à Wong *et al.* (1993) d'intercaler dans l'espace interfoliaire de la magadiite des polyoxocations d'alumine, connus sous le nom d' $Al_{13}$  ou d'ions Keggin ( $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ ), dont le diamètre est environ égal à 8,6Å. Le produit final est un catalyseur acide avec une distance interfoliaire de l'ordre de la microporosité. Ce composé est préparé à partir d'une magadiite-H échangée par une n-hexylamine et mise en contact avec une solution d'ions Keggin. Les auteurs ont montré que pour obtenir la plus grande surface spécifique, les conditions optimales sont obtenues pour une réaction effectuée à 50°C pendant 24h. Les surfaces BET mesurées pour ce matériau à 300, 500 et 700°C sont respectivement égales à 263, 248 et 261 m<sup>2</sup>/g de solide sec.

Cette étude souligne qu'une magadiite-Na de départ serait retrouvée dès lors que ce matériau est mis en suspension avec des ions  $Na^+$ .

### III.1.2. Échange par des cations organiques

McAtee *et al.* (1968) ont montré que l'obtention de dérivés organiques n'était pas possible avec une magadiite naturelle. Cependant, sous des conditions expérimentales contrôlées,

Lagaly *et al.* (1972) ont pu le réaliser avec une magadiite naturelle et une synthétique. Une étude plus complète (1975) a permis de réaliser l'échange de la magadiite à partir de solutions aqueuses (ou mélanges d'eau et d'éthanol à 10% maximum) de chlorures d'alkylammonium, d'halogénures de triméthylalkylammonium, de chlorures de diméthylalkylammonium, etc, à pH 7,5-8 et à température ambiante, ou 65°C. La réaction d'échange cationique peut s'écrire comme suit:



Ces échanges avec des cations organiques induisent une augmentation de l'espacement basal, qui évolue linéairement avec la longueur de chaîne du cation. En fonction de la nature des molécules organiques, des modèles d'intercalation ont pu être proposés (Figure I.10).

L'arrangement bicouche des molécules organiques entre les feuillets de la magadiite a également été observé par Brenn *et al.* (1999), en intercalant des chlorures de n-cetylpyridine (CP). L'intercalation n'est quantitative que par addition du chlorure de CP en double excès de la capacité d'échange de la magadiite. Il n'est toutefois pas possible de conclure entre une pénétration partielle des groupements organiques dans l'espace interfoliaire ou une réaction de quelques cristaux seulement de magadiite. Cependant, la synthèse de dérivés organiques peut être complète et s'effectuer en une seule étape rapide dans le cas de cetyltriméthylammonium et tetracetyltriméthylammonium (Pastore *et al.* 2000). Pour ces synthèses, les auteurs utilisent du métasilicate et de l'acide nitrique. Il est possible de recouvrer ensuite la magadiite de départ par extraction des composés organiques.

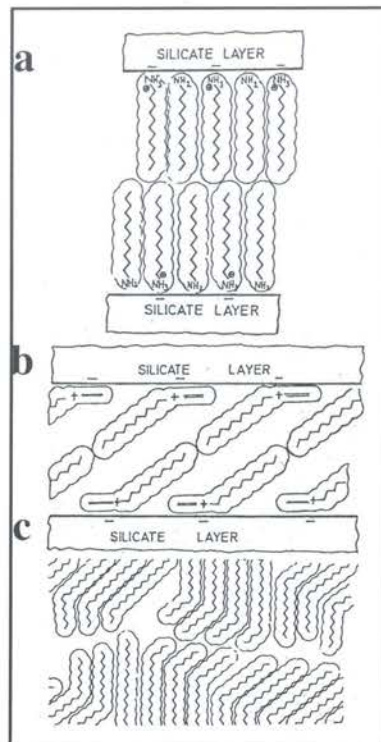


Figure I.10: Modèles de l'intercalation de dérivés organiques à longues chaînes dans une magadiite. (a): arrangement de chaînes alkyl dans des magadiite-alkylammonium; (b): arrangement d'ions n-alkylpyridine dans des magadiite-n-alkylpyridine; (c): structure gauche des blocs de chaînes alkyles, d'après Lagaly *et al.* (1975b).

Enfin, partant d'une analogie entre les smectites (en particulier la bentonite) et la magadiite, Kim *et al.* (1997) ont montré que l'intercalation de molécules organiques dans une silice lamellaire induit une augmentation significative de l'adsorption de benzène d'une solution aqueuse, car la magadiite traitée ainsi devient plus hydrophobe. De plus, la copolymérisation de groupements greffés avec du méthacrylate conduit à un nouveau type de matériaux lamellaires silicate/polymères organiques intercalés, ces derniers étant liés à l'espace interfoliaires par liaisons covalentes. Ceci est l'inverse de ce qui est observé dans le cas d'assemblages argiles-polymères organiques, où ce sont les interactions ioniques qui dominent entre le feuillet silicaté et les molécules organiques (Isoda *et al.* 2000).

### III.1.3. Applications potentielles

Les ions sodium d'une magadiite peuvent être totalement échangés par des protons, des cations inorganiques et des molécules organiques. La forme protonée de la magadiite, qui est obtenue via un échange totalement réversible, conserve la structure silicatée originale de la magadiite et peut à son tour subir un traitement d'échange par des ions alcalins ou d'intercalation par des molécules organiques (Lagaly *et al.*, 1975b). Les voies d'échange et d'intercalation d'une magadiite, qui sont généralisables aux silicates lamellaires d'alcalins, peuvent ainsi être résumés par la figure I.11.

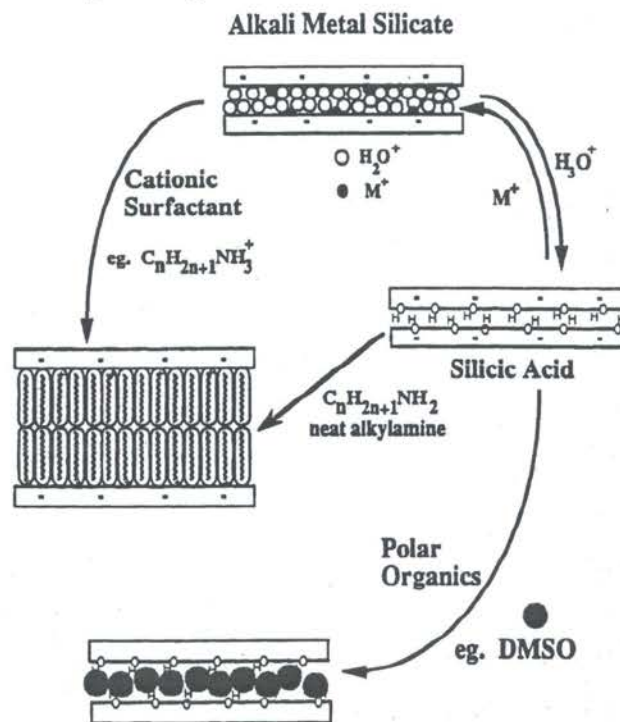


Figure I.11: Schéma des mécanismes d'intercalation de silicates lamellaires alcalins (d'après Lagaly 1979).

Les propriétés d'échange de la magadiite et la facilité d'obtention de la H-magadiite sont à l'origine de nombreuses applications potentielles. Même si l'échange des protons par des ions sodium est aisé, Kosuge *et al.* (1995) observent qu'il l'est beaucoup moins dans le cas des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{K}^+$ , la conductivité de  $\text{LiOH}$  et  $\text{KOH}$  étant plus élevée que celle de  $\text{NaOH}$ .

A l'inverse des cations inorganiques, une grande diversité de molécules organiques a pu être intercalée dans la magadiite protonée. D'après ces auteurs, le mécanisme d'intercalation impliquerait la rupture des liaisons hydrogène qui donnent leur cohésion aux feuillets silicatés. Les molécules organiques doivent donc posséder un moment dipolaire moléculaire au moins égal à 3,5 Debyes (Lagaly *et al.* 1975b) et posséder des sites fortement accepteurs de protons afin de former des liaisons hydrogènes.

Lagaly *et al.* (1975) ont ainsi effectué des intercalations de magadiite-H avec des oxydes, des amides, des dérivés d'hydrazine ou d'urée, des composés aromatiques et des alkylamines. L'intercalation par le diméthylsulfoxyde (DMSO) conduit à la formation d'un complexe qui retient 2 moles de DMSO/14 SiO<sub>2</sub>. L'équidistance d'empilement varie ainsi de 13,2 Å à 15,6 Å et la réaction est réversible. Les diffractogrammes X des composés intercalés varient par rapport au composé de départ, seule la réflexion (040) restant inchangée. Les faibles variations des paramètres a et b indiquent que la structure des feuillets silicatés est influencée par les molécules intercalées. L'augmentation de l'espacement basal (2,4Å) est inférieure à la taille de la molécule de DMSO, l'intercalation des molécules organiques étant accompagnée par le déplacement des molécules d'eau interfoliaires. La distance réelle est donc équivalente à 4,4Å=15,6Å-11,2 Å. L'intercalation de DMSO dans une magadiite-H peut servir de phase intermédiaire au greffage de silanes. En effet, le traitement direct de l'acide silicique par du triméthylchlorosilane conduit au greffage de groupements (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Si, uniquement en surface externe (Ruiz-Hitzky *et al.* 1980 et 1985). La magadiite-H peut également intercaler des monocouches de méthanol, éthanol et propanol, mais pas d'alcool à longues chaînes (Döring *et al.* 1993), et peut partiellement être intercalée avec des alcanes (Hajdar *et al.* 1995).

D'autre part, le pontage des matériaux lamellaires inorganiques par des composés organiques du silicium est une méthode attrayante d'obtention de matériaux poreux possédant une importante stabilité thermique (Ogawa *et al.* 1998) et pouvant être utilisés comme tamis moléculaires (Landis *et al.* 1991) ou en catalyse hétérogène (Kwon *et al.* 2000). En effet, la taille des pores est facilement contrôlable par la hauteur des piliers entre



les feuillets (Sprung *et al.* 1990, Wong *et al.* 1993). Les solides microporeux pontés dérivant de matériaux qui possèdent une capacité d'échange ionique, il est ainsi envisageable, tout comme dans le cas des argiles, en particulier les phyllosilicates 2:1, de ponter la magadiite. Dailey *et al.* (1992), comparant les silices lamellaires à des smectites, considérées comme étant de bons adsorbants pour la dépollution des eaux, ont exploité leurs propriétés d'adsorption potentielles. Cependant, à l'inverse des smectites, la charge des feuillets de silices lamellaires est relativement élevée et pas facile à neutraliser, impliquant l'utilisation de cations très chargés pour induire une porosité. Les auteurs ont choisi le cobalt sepulchrane  $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ , un complexe cage très stable du cobalt, dérivant du triséthylènediaminecobalt (III). La distance basale d'un matériau synthétisé à 25°C n'évolue que très peu par rapport à la magadiite de départ (de 15,6Å à 15,9Å), tandis qu'elle passe à 17,6Å dans le cas d'une synthèse effectuée à 100°C. Les études spectroscopiques (RMN et FTIR) montrent que dans le premier cas, les cations se lient à la surface externe des silices, alors que dans le second cas, le cation métallique pénètre dans l'espace interfoliaire. L'analyse de la surface à l'azote indique une très faible quantité de surface microporeuse pour ce matériau, impliquant que l'espace interfoliaire est obstrué par peu ou pas de microporosité exploitable entre les piliers. Ainsi,  $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$  n'est pas utilisable pour le pontage de la magadiite, même si ce cation l'était pour le pontage des smectites. Dans le cas des silices lamellaires, il semblerait que le pontage est difficile à obtenir par échange ionique.

Le pontage de la magadiite peut cependant être facilité par une étape de pré-gonflement de l'espace interfoliaire par des ammoniums quaternaires ou des amines à longues chaînes. Kwon *et al.* (2000) ont intercalé simultanément du TEOS (TetraEthylOrthoSilicate) et du dodécylamine dans une magadiite protonée. Cette intercalation présente l'avantage d'être rapide et peu coûteuse en réactif. Elle donne lieu à une magadiite pontée par des siloxanes bien ordonnés, dont les propriétés physiques sont proches des matériaux mésoporeux MCM 41 et qui peuvent offrir de nouvelles opportunités d'application en catalyse hétérogène. Ces synthèses conduisent à des hauteurs de piliers comprises entre 30,2 et 39,2Å, et à des surfaces BET à l'azote après calcination comprises entre 607 et 830 m<sup>2</sup>/g.

De plus, la magadiite intercalée par copolymérisation est utilisable dans le domaine des nanocomposites homogènes silice-polymère organique (Isoda *et al.* 2000).

Enfin, de par sa facilité d'obtention, sa cristallinité, son importante capacité d'échange et la résistance de sa structure silicatée aux acides, la magadiite est fréquemment utilisée en remplacement des zéolites et des phyllosilicates dans des applications liées à l'adsorption (Kim *et al.* 1997, Jeong *et al.* 1998). La magadiite semblerait être un bon adsorbant des métaux lourds (cadmium, plomb et zinc) contenus dans des eaux relativement acides dans lesquelles la structure des zéolites est détruite. Jeong *et al.* (1998) ont interprété ce phénomène comme de l'adsorption, qui s'apparente à un modèle de type Langmuir et qui atteint plus rapidement son rendement maximal dans le cas d'une magadiite que dans le cas d'une bentonite. Cependant, au regard de ses propriétés physicochimiques, il semble plus judicieux d'attribuer ces mécanismes à de l'échange et non à de l'adsorption.

### III.2. Propriétés d'hydratation et de gonflement

#### III.2.1. La Na-magadiite

L'écriture de sa formule structurale schématique, classiquement exprimée comme  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (avec  $x$  compris entre 7 et 11), indique que la magadiite est un minéral très hydraté dans les conditions normales de température et de pression. Lagaly *et al.* (1975a) décrivent les différents types de molécules d'eau qui se partagent entre une eau physiquement adsorbée, liée aux surfaces externes et internes, dans l'espace interfoliaire et sous forme de groupe SiOH en surface externe et interne. Les analyses thermiques, selon qu'elles sont conduites à 3°C/min (Brandt *et al.* 1989), à 10°C/min (Lagaly *et al.* 1975a), ou 12°C/min (Mc Atee *et al.* 1968) indiquent que la déshydratation s'effectue en deux ou trois étapes, impliquant des molécules d'eau de nature différente. La déshydratation s'accompagne d'une décroissance de l'équidistance d'empilement, prouvant la présence de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Lagaly *et al.* (1975) ont effectué l'analyse thermique d'une magadiite synthétique, avec un suivi en diffraction des rayons X (Figure

I.12). Il apparaît que la déshydratation de la Na-magadiite a lieu avant 100°C et l'espacement basal décroît jusqu'à 11,5 Å. Cette forme est stable jusqu'à 500°C, mais peut être totalement réhydratée. Entre 500 et 700°C, la magadiite se décompose et le quartz est la partie cristallisée qui en résulte. A 700°C, la tridymite cristallise et reste stable jusqu'à 1450°C. Sur le diagramme thermodifférentiel (Analyse Thermique Différentielle: ATD), deux pics larges endothermiques sont visibles, indiquant que la déshydratation a lieu en deux étapes entre 100 et 300°C.

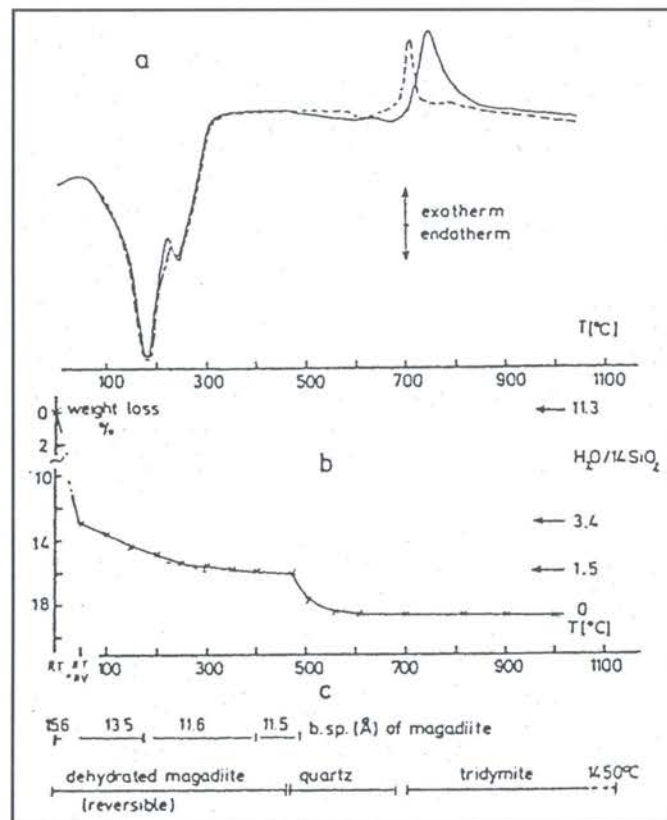


Figure I.12: Comportement thermique de la magadiite. (a): Diagramme ATD (10°C/min) d'une magadiite synthétique (-) et d'une magadiite naturelle de Trinity Center (---); (b): courbe ATG; (c): températures pour la déshydratation réversible de la magadiite et la formation de quartz et de tridymite, d'après Lagaly *et al.* (1975a).

Un faible pic endothermique apparaît vers 600-700°C, pouvant être produit par la destruction du réseau de la magadiite et la formation de quartz; le réarrangement en tridymite est caractérisé par un large et important pic exothermique. Un vide poussé à

température ambiante entraîne la perte de 8 molécules d'eau par maille. En chauffant à 450°C, deux molécules supplémentaires disparaissent. Enfin, la déshydratation complète de l'échantillon, au delà de 600-700°C, conduit à la formation de quartz.

### III.2.1. La H-magadiite

Lorsque la totalité des ions sodium d'une magadiite sont échangés par des protons, le comportement thermique s'en trouve totalement modifié (Figure I.13).

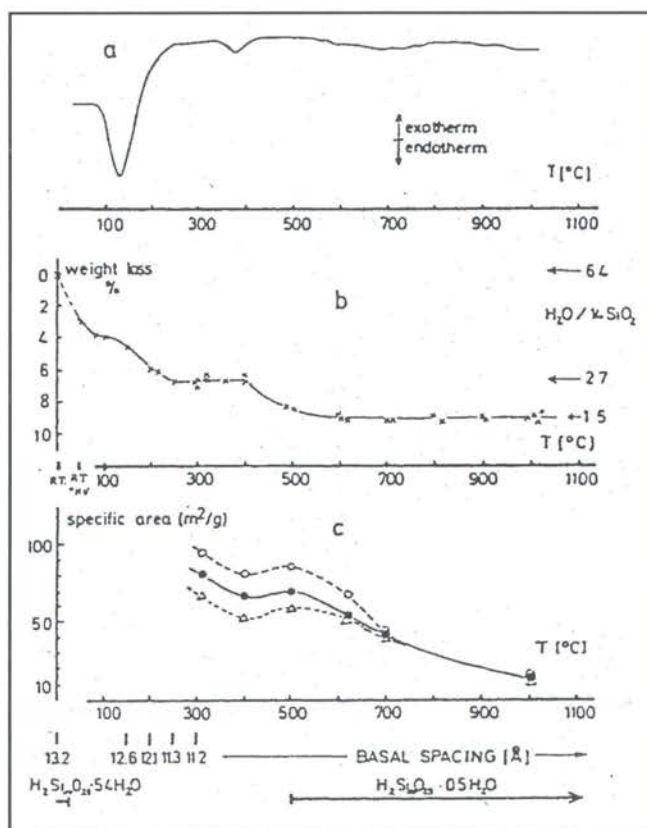


Figure I.13: Comportement thermique de la magadiite-H. (a): courbes ATD; (b): courbe ATG; (c): variation de l'aire spécifique en fonction de la température avec mesures à l'oxygène (°), à l'azote (•) et à l'argon (Δ), d'après Lagaly *et al.* (1975b).

Lagaly *et al.* (1975b) ont montré que l'eau est probablement liée à des groupes silanols isolés, qui sont si éloignés les uns des autres que la condensation en groupes siloxanes

n'est pas envisageable. Jusqu'à 250°C, la décroissance de l'espacement basal correspond à la perte d'une monocouche de molécules d'eau. Jusqu'à 1000°C, où 1,5 moles d'eau pour 14 moles de SiO<sub>2</sub> sont retenues, cet espacement demeure à 11,2 Å. Les feuillets de silice se lient les uns aux autres par des ponts siloxanes =Si-O-Si= (condensation de silanols =Si-OH) à environ 400°C. La H-magadiite se réarrange en cristobalite après 1000°C. Ces auteurs ont également suivi l'évolution de la surface spécifique en fonction de la température. Les surfaces argon (62m<sup>2</sup>/g à 300°C), azote (80m<sup>2</sup>/g à 300°C) et oxygène (91m<sup>2</sup>/g à 300°C) sont différentes jusqu'à 600°C, mais deviennent égales pour des températures plus élevées. Ainsi, les interactions adsorbat-adsorbants jouent un rôle important pour des températures peu élevées, qui disparaissent quand l'échantillon subit des températures supérieures à 600°C. La surface BET est plus faible que la somme surface externe+surface interne (c'est à dire 714m<sup>2</sup>/g): les molécules de gaz ne pénètrent donc pas dans l'espace interfoliaire, mais s'adsorbent sur la surface. Il est donc possible qu'avant 600°C, il y ait des différences d'accessibilité entre Ar, N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, mais la condensation qui intervient entre 400 et 600°C ferme les espaces interfoliaires et réduit l'accessibilité.

#### **IV. Orientation de l'étude**

L'ensemble des données bibliographiques développées ci-dessus fait apparaître que la magadiite a été largement étudiée pour ses propriétés d'échange et en vue de l'utiliser à des fins industrielles. De plus, malgré le recours à un grand nombre de techniques expérimentales, les différentes tentatives d'établissement de sa structure cristallographique se sont heurtées jusqu'ici au problème de la prise en compte de l'eau dans ce matériau très hydraté.

Cependant, ces différents travaux ont mis en évidence que, bien qu'exempts d'aluminium, ces matériaux, qui sont constitués de feuillets très chargés et qui possèdent une importante capacité d'échange cationique, présentent des analogies avec les phyllosilicates. Ainsi, les

approches relatives aux argiles gonflantes et aux hydroxydes lamellaires peuvent être transférées au cas des silices lamellaires.

La première partie de ce travail concerne donc l'étude des propriétés d'hydratation et de gonflement de la Na-magadiite, afin de préciser les rôles exacts du cation et du feuillet silicaté.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de la réactivité de surface de la Na-magadiite et de sa forme protonée vis à vis de l'eau. Cette dernière ne présente en effet plus de propriétés de gonflement et constitue donc une référence permettant d'évaluer l'hydratation sur les faces externes.

Ces deux premières parties concernent donc l'étude de l'influence de l'eau en interaction avec le sodium et le feuillet silicaté et permet de définir les différents statuts des molécules d'eau au cours de l'hydratation de la magadiite.

La troisième partie, exploitant la capacité d'échange de la Na-magadiite, concerne l'étude des propriétés énergétiques superficielles de magadiites échangées et de silices lamellaires sodiques de la même famille, afin d'obtenir des informations morphométriques et, si possible, de corréler les propriétés énergétiques superficielles avec les propriétés cristallochimiques déduites en majorité des données spectroscopiques.

Enfin, la magadiite et les minéraux de la même famille ont l'originalité de contenir à la fois des atomes de silicium en coordinence  $Q^3$  et en coordinence  $Q^4$  dans leur feuillet silicaté, il importait donc de savoir dans quelle mesure la nature et la quantité de cations pouvaient avoir une influence sur la structure de tels matériaux.

Chacune de ces parties a fait l'objet d'une publication, qui sera détaillée et intégralement présentée au cours des chapitres correspondants. Enfin, des résultats complémentaires obtenus par ailleurs, et qui, malgré leur intérêt n'ont pu faire l'objet d'une publication, sont exposés à la suite des articles.

Mécanismes d'hydratation  
et de gonflement de la  
Na-magadiite





# Mécanismes d'hydratation et de gonflement de la Na-magadiite

## I. Contexte de l'étude

Les propriétés physico-chimiques d'échange ou de gonflement de la magadiite ont été largement exploitées en vue de l'utiliser à des fins industrielles. Cependant, les mécanismes mis en jeu restent encore, pour la plupart, indéterminés. C'est en particulier le cas de ses propriétés d'hydratation et de gonflement. Les premières études concernant ce minéral ont montré qu'il est très hydraté dans les conditions normales de température et de pression, que sa déshydratation a lieu en plusieurs étapes, est réversible, et conduit à une décroissance de l'équidistance d'empilement. En outre, une tentative de définition de l'espace interfoliaire a conduit Rojo *et al.* (1988) à proposer un arrangement bicouche des molécules d'eau et Almond *et al.* (1997) à évoquer leur mobilité. Enfin, des données plus récentes, obtenues par infrarouge dans le domaine des vibrations des molécules d'eau, révèlent l'existence de deux familles d'eau structurellement non équivalentes (Huang *et al.* 1999). Toutefois, ces différents constats n'ont, jusqu'ici, jamais pu amener à la détermination du statut des différentes molécules d'eau de la magadiite, même si de telles informations s'avèrent fondamentales à la compréhension des changements structuraux observés lors de sa déshydratation et de ses échanges.

La magadiite, qui est donc un silicate lamellaire hydraté et gonflant, est fréquemment comparée aux phyllosilicates de type 2:1. A ce titre, l'étude de l'hydratation de ce minéral a été entreprise en adoptant une démarche expérimentale similaire à celle ayant permis la description du gonflement cristallin des smectites, c'est à dire pour des pressions relatives en eau  $\leq 0.98$ . L'examen des différents états d'hydratation de ces minéraux montre que le gonflement cristallin correspond à la pénétration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire et à la formation d'états hydratés existants sur des domaines précis de pression relative. La distance interfoliaire varie de manière discrète en fonction de la teneur en eau et les distances correspondant à chaque palier sont séparées par environ 3Å, c'est à dire une monocouche de molécules d'eau. Chaque palier représente un état d'hydratation de l'espace



interfoliaire: état sec, état hydraté à 1, 2 ou 3 couches d'eau. Cette ouverture des espaces interlamellaires dépend fortement de la cohésion entre feuillets, qui est influencée à la fois par la localisation et la densité de charge (Glaeser et Méring, 1968, Suquet et Pézerat, 1987), la taille et la valence des cations compensateurs (Bérend *et al.* 1995, Cases *et al.* 1992, 1997). Ceci explique les comportements très variés des minéraux argileux vis-à-vis de l'eau.

Ainsi, l'étude des mécanismes d'hydratation et de gonflement de la magadiite, qui, à l'inverse des phyllosilicates 2:1, possède des feuillets très chargés sans substitution isomorphique a été entreprise en combinant différentes techniques, dont certaines peuvent être conduites sous différentes pressions relatives en vapeur d'eau contrôlées. L'article présenté ci-après (Eypert-Blaison *et al.*, 2001a) rapporte donc les résultats obtenus par analyses thermiques, gravimétrie d'adsorption d'eau, diffraction des rayons X et infrarouge sous différentes pressions relatives en eau. Ces méthodes ainsi que la synthèse de Na-magadiite seront préalablement détaillées. Enfin, des données complémentaires aux résultats obtenus seront présentées à la suite de la publication. Ces données, obtenues (i) par IR et en deutérant partiellement une Na-magadiite, (ii) en diffusion des rayons X aux petits angles, et (iii) par microcalorimétrie d'immersion dans l'eau, permettent de préciser le comportement de la Na-magadiite lors de son hydratation.

## **II. Matériaux et Méthodes**

### **II.1. Matériau**

La magadiite a été synthétisée au Laboratoire Hydrasa de Poitiers d'après les données de Fletcher *et al.* (1987). Le mélange de départ, qui se compose des rapports  $\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O}=9:3:162$ , a subi une synthèse hydrothermale à 150°C pendant 42 heures, sans agitation. La source en silice employée était le Ludox (HS-40). L'ensemble a ensuite été lavé à la soude 0,1M, et séché à l'air durant une nuit à 70°C.

Les analyses chimiques (Tableau II.1.) ont été effectuées au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy par spectrométrie d'émission (Quantomètre Jobin-Yvon 70 équipé d'un plasma ICP).

% oxydes	
SiO <sub>2</sub>	77,75
Na <sub>2</sub> O	5,98
Perte au feu	15,46
Total	99,19

Tableau II.1: Résultats d'analyses chimiques de la magadiite sodique

Les données obtenues par analyses chimiques et thermiques conduisent à la formule chimique suivante: Na<sub>2,07</sub>H<sub>1,93</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>30.8,27</sub>H<sub>2</sub>O.

## II.2. Méthodes

### II.2.1. Analyses thermiques

#### *a. Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles*

Les courbes ATG-ATD ont été obtenues à l'aide d'une thermobalance B70-SETARAM reliée à un montage Amplificateur-carte d'Acquisition-Microordinateur (Villiéras, 1993). Ce montage permet d'améliorer la qualité des enregistrements et d'accroître les possibilités de traitement numérique de divers signaux obtenus. La perte de masse est mesurée par compensation magnétique, la température et le signal ATD sont mesurés à l'aide de thermocouples Pt-Pt rhodié placés sous les creusets. L'échantillon, environ 100mg, est placé dans un creuset de platine. Le matériau de référence, un mélange talc-chlorite calciné à 1100°C, est placé dans un autre creuset. Les deux creusets sont disposés sur le porte-échantillon (canne universelle ATG-ATD). La vitesse de montée en température est de

2°C/min de 30°C à 1020°C, précédée d'une période d'équilibrage de 30 minutes à 30°C et suivie d'un palier à 1020°C de 30 minutes. Les acquisitions ont lieu toutes les 20 secondes.

#### *b. Analyse thermique à cinétique contrôlée (ATCC)*

Les analyses thermiques classiques reposent sur une montée en température à vitesse constante. Une autre méthode consiste à moduler la montée de température en fonction du comportement thermique de l'échantillon (Rouquerol, 1970, 1989, et 1992). L'analyse thermique à cinétique contrôlée (ATCC) est fondée sur la régulation de l'augmentation de la température de telle sorte que la quantité de gaz libéré par le solide reste constante en fonction du temps. Ceci est réalisé en éliminant les gaz du système à l'aide d'une microfuite calibrée tout en maintenant constante la pression au dessus de l'échantillon. Lorsque des molécules de gaz sont désorbées, l'augmentation de pression est compensée par une diminution de la vitesse de chauffage de l'échantillon. A l'inverse, la vitesse de chauffage de l'échantillon augmente lorsque la pression diminue en fin de réaction ou de désorption. Cette méthode de régulation permet d'obtenir une meilleure résolution des réactions de désorption, ou de transformation de l'échantillon. Un spectromètre de masse associé au dispositif expérimental, permet une étude qualitative et quantitative des gaz émis lors de l'analyse thermique.

### II.2.2. Mesures à l'interface solide-vapeur

#### *a. Volumétrie point par point d'adsorption-désorption d'azote*

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont été réalisées à l'aide d'un adsorbomètre automatique conçu et réalisé au LEM-GRESO. Il est équipé d'un groupe à vide turbomoléculaire afin d'assurer un vide dynamique de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar. La mesure de pression est réalisée à l'aide de deux capteurs absolus 0-10 mbar et 0-1000 mbar Edwards.

La mesure de pression, réalisée par saturation à l'azote à 77K, est effectuée par un capteur 0-1000mbar Edwards indépendant. Le gaz utilisé est de l'azote de qualité C (pureté > 99,995%) fourni par Alphagaz. La magadiite a été dégazée à 50°C pendant 18 heures sous un vide résiduel d'environ  $10^{-4}$  mbar.

*b. Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau: GAETAN*

Le montage expérimental a été mis au point au LEM-GRESO en 1985, et il est désigné par le nom de GAETAN : Gravimétrie d'Adsorption d'Eau et de ThermoANalyse (Figure II.1). La description complète de cet appareil a été effectuée par Poirier *et al.* (1987). La mesure de la quantité d'eau adsorbée est obtenue par pesée. L'échantillon est placé dans une microbalance, de type SETARAM MTB 10/8.

Les isothermes d'adsorption d'eau ont été exploitées selon la méthode BET pour les valeurs de pressions relatives en vapeur d'eau inférieures à 0,25 afin d'obtenir la valeur de surface spécifique accessible à l'eau.

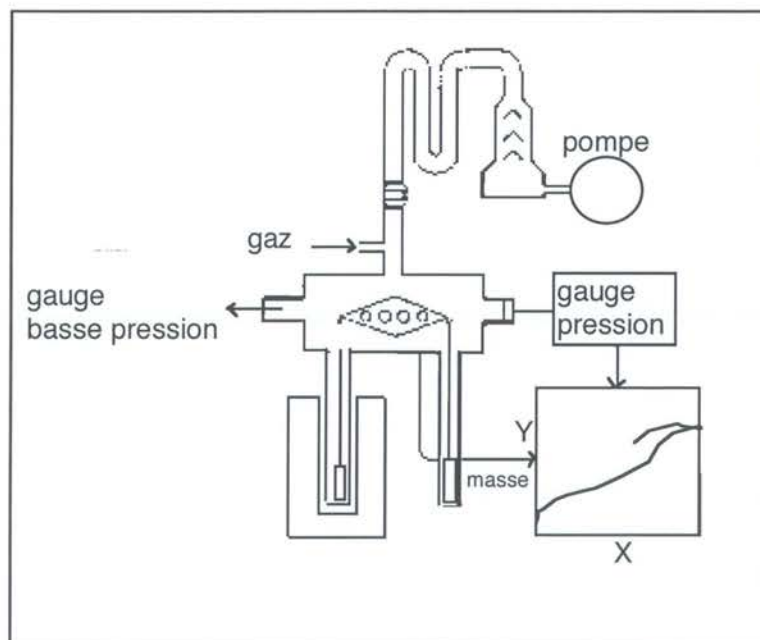


Figure II.1: Schéma du dispositif expérimental de gravimétrie d'adsorption d'eau : GAÉTAN (d'après Poirier *et al.* 1987)

La vapeur d'eau qui provient d'une source en eau à 41°C, est introduite en continu par une micro-fuite. Le principe de la mesure est basé sur le fait que l'échantillon est en quasi-équilibre permanent avec la pression de vapeur d'eau. Pendant le cycle d'adsorption-désorption, la température de l'échantillon est maintenue à 30°C, représentant le point froid du système et contrôlant la valeur de pression de saturation. Les données enregistrées sont la pression dans l'enceinte, et la masse de l'échantillon. Ces données permettent de construire l'isotherme de gravimétrie d'adsorption d'eau, en traçant la quantité d'eau adsorbée en fonction de la pression relative en vapeur d'eau. L'état initial a été obtenu en dégazant les échantillons de silices lamellaires pendant 18 heures sous un vide de  $6.65 \cdot 10^{-3}$  Pa, à une température de 50°C.

*c. Diffraction des rayons X à température et pression relative en vapeur d'eau contrôlées*

Il s'agit de mesurer l'évolution de la distance interfoliaire en fonction de l'état d'hydratation du matériau. L'écartement des feuilletts est donné par diffraction des rayons X. L'échantillon est placé dans une enceinte où la température et la pression relative en vapeur d'eau sont contrôlées (Bérend, 1991 ; Cases *et al.*, 1992). Ce montage comporte un détecteur courbe et une chambre de diffraction de marque INEL, permettant l'acquisition rapide de l'ensemble des diagrammes hkl (Figure II.2). L'émission des rayons X est produite par un tube cobalt ( $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$ ).

La pression de vapeur d'eau est contrôlée en régulant la température d'une source de vapeur d'eau liquide en contact avec la chambre de mesure. L'échantillon peut être mis sous vide primaire (1,33 Pa), ou sous vide secondaire ( $1,33 \cdot 10^{-3}$  Pa). L'ensemble du montage expérimental est maintenu à une température supérieure à celle de l'échantillon, par un système de double enceinte thermostatée pour la chambre de diffraction, et par des cordons chauffants pour le reste du dispositif. Ce montage permet de suivre l'évolution de la raie  $d_{001}$  en fonction de l'état d'hydratation des échantillons, pour des pressions relatives en vapeur d'eau ( $P/P_0$ ), comprises entre 0,05 et 0,95. Les échantillons sont conditionnés sous forme de film, par séchage d'une suspension sur une gaze, elle même posée sur une

feuille de mylar. L'échantillon est maintenu à une température de 30°C. L'état initial est obtenu par pompage de l'enceinte sous un vide primaire à  $10^{-2}$  Torr.

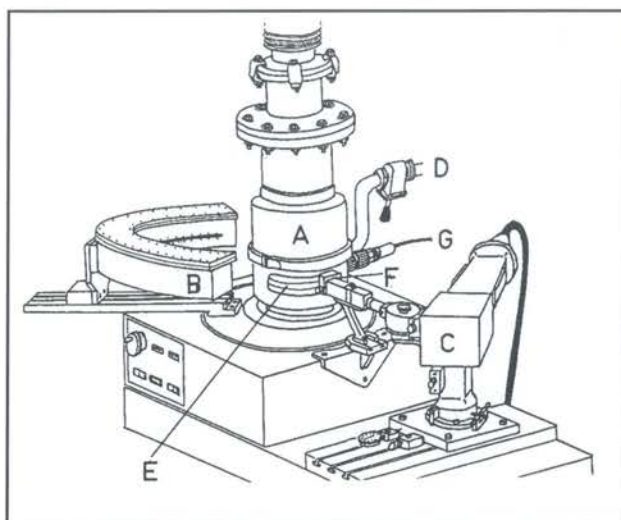


Figure II.2: Schéma du montage expérimental de la chambre de diffraction des rayons X à température et pression relative en vapeur d'eau contrôlées. D'après Cases *et al.* (1995). A : chambre de mesure, B : détecteur courbe, C : Tube de rayons X, D : entrée de vapeur d'eau, E : fenêtre en aluminium, F : fente micrométrique et G : thermocouple.

*d. Infrarouge en transmission à température et pression de vapeur d'eau contrôlées*

Le montage expérimental présenté ci-dessous a été mis au point au laboratoire par M. Pelletier (1999). La pression relative en vapeur d'eau est imposée par contrôle de la température d'une source d'eau liquide communiquant avec la cellule de mesure (Figure II.3). Durant l'expérience, la température de l'échantillon est maintenue à 30 °C. Pour cette température de l'échantillon, une variation de la température de la source en eau de -29 à +27,2 ° C permet d'obtenir une gamme de  $P/P_0$  comprises entre 0,01 et 0,85. La source peut contenir de l'eau ou de l'eau deutérée. Un système de pompage vient compléter le dispositif de régulation de la pression relative en vapeur d'eau. La mise sous vide de la cellule permet de déshydrater l'échantillon et d'assurer une atmosphère propre avant



l'introduction de la vapeur d'eau. Une pompe primaire à membrane Balzers de type TMU 065, est couplée à une pompe turbo moléculaire Balzers TCP 015. Avec ces deux pompes, il est possible d'atteindre des vides secondaires de l'ordre de  $6,65 \cdot 10^{-5}$  Pa. La mesure du vide est réalisée par deux jauges aux gammes complémentaires, une de type Pirani et l'autre de type Penning, couplées à un boîtier de marque Balzers TPG 300. Les échantillons sont préparés sous forme de dépôt sur une lame de ZnSe.

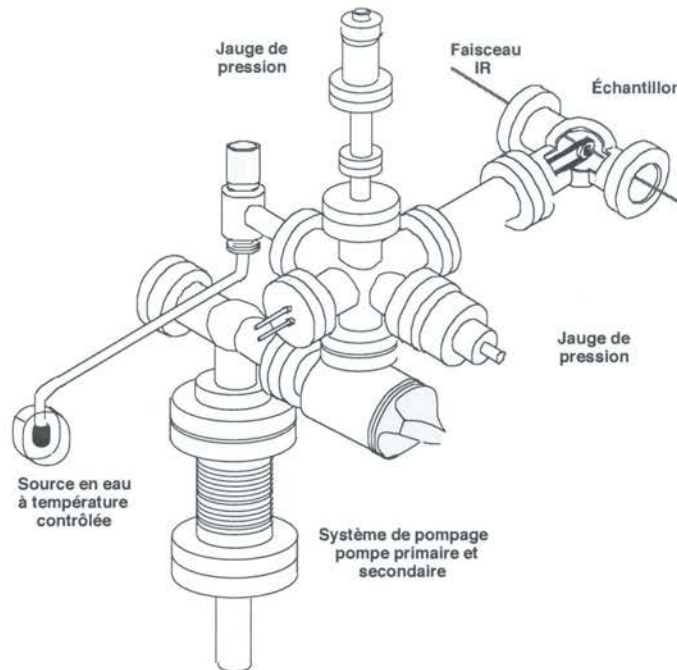


Figure II.3: Schéma de la cellule de mesure IR en transmission, à pression de vapeur d'eau et température contrôlées.

Une fois l'échantillon dans la cellule, un premier spectre est enregistré afin de vérifier l'absence de pollution sur le film. L'échantillon est ensuite mis sous vide et la cellule est maintenue à un vide de  $6,65 \cdot 10^{-5}$  Pa pendant plusieurs jours afin d'obtenir l'état le plus déshydraté possible, et surtout de désorber le maximum de molécules fixées sur les parois internes de l'enceinte. Le temps d'équilibre pour chaque valeur de  $P/P_0$  est d'environ 4 heures. Pour l'acquisition des spectres, l'appareil utilisé est un IFS 55, de marque Bruker. Les spectres sont tous enregistrés entre  $4000$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ , avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Enfin, chaque spectre obtenu est corrigé par soustraction du  $\text{CO}_2$  atmosphérique et de la vapeur d'eau (Pelletier, 1999).

### III. Principaux résultats

Ainsi qu'avaient pu le mettre en évidence Lagaly *et al.* (1975a) et Brandt *et al.* (1985), les analyses thermiques font apparaître au moins deux populations d'eau distinctes.

De plus, la complémentarité des techniques d'adsorption d'eau utilisées s'avère être un outil très utile à la compréhension des mécanismes de gonflement de la magadiite. L'utilisation de ces différentes techniques a ainsi permis de proposer un mécanisme d'hydratation de cette silice lamellaire, schématisé figure 10 (Eypert-Blaison *et al.* 2001a), selon trois étapes:

- La première étape d'hydratation de la magadiite apparaît pour de très faibles pressions relatives en eau, c'est à dire pour  $0 < P/P_0 < 0,05$ . Elle donne lieu à l'adsorption de deux molécules d'eau par maille, c'est à dire une molécule d'eau par sodium et s'accompagne d'un accroissement de l'espace interfoliaire de  $1,7\text{\AA}$ . Cette eau présente une signature spectroscopique à  $1635\text{cm}^{-1}$ , indiquant que la majorité interagit simultanément avec la surface et les ions sodium. L'observation de la région des élongations des molécules d'eau permet de montrer que cette eau se trouve en symétrie  $C_1$ .

- Lors de la deuxième étape, c'est à dire pour  $0,05 < P/P_0 < 0,10$ , l'adsorption d'une deuxième molécule d'eau par cation conduit à un nouvel accroissement de la distance basale de  $1,5\text{\AA}$  et l'eau s'organise en donnant lieu à deux signatures distinctes sur le spectre infrarouge, observé dans la région des déformations des molécules d'eau. La population d'eau à  $1626\text{cm}^{-1}$  est associée aux ions sodium, et c'est une eau relativement libre de liaisons hydrogènes, tandis que la seconde population à  $1663\text{cm}^{-1}$  est associée à des doubles liaisons hydrogène.

- Enfin, pour de plus fortes pressions relatives, l'adsorption de vapeur d'eau ne donne plus lieu à des changements structuraux mais correspond au remplissage des mésopores. L'observation de la région des vibrations des molécules d'eau indique que ces molécules d'eau supplémentaires ont des signatures éloignées de l'eau liquide.

# **Hydration Mechanisms and Swelling Behavior of Na-Magadiite**

Céline Eypert-Blaison, Emmanuel Sauzéat, Manuel  
Pelletier, Laurent.J. Michot, Frédéric Villieras,  
and Bernard Humbert

*Chemistry of Materials*, 13, 5, 1480-1486.



## Hydration Mechanisms and Swelling Behavior of Na-Magadiite

Céline Eypert-Blaison,<sup>\*,†</sup> Emmanuel Sauzéat,<sup>†</sup> Manuel Pelletier,<sup>†</sup>  
Laurent J. Michot,<sup>†</sup> Frédéric Villieras,<sup>†</sup> and Bernard Humbert<sup>‡</sup>

Laboratoire Environnement et Minéralurgie, INPL-ENSG-CNRS UMR 7569, BP 40,  
54501 Vandoeuvre Cedex, France, and Laboratoire de Chimie Physique Pour l'Environnement,  
UMR CNRS-UHP, Nancy I 7564, France

Received July 12, 2000. Revised Manuscript Received November 30, 2000

The hydration behavior of synthetic Na-magadiite was studied by combining thermal analyses, water adsorption gravimetry, X-ray diffraction, and infrared spectroscopy under controlled water pressure. Thermal analyses reveal, at least, two distinct water populations. The water adsorption isotherm exhibits two steps at low relative pressure. These steps correspond to three well-defined interlayer distances on the X-ray diffractograms. Infrared spectra recorded under various water pressures show distinct water populations. For relative pressures  $\geq 0.20$ , some water molecules ( $1665\text{ cm}^{-1}$ ) are doubly hydrogen bonded, likely to surface sites, whereas other ( $1625\text{ cm}^{-1}$ ) exhibit a signal similar to that observed for hydrated clay minerals at low relative pressures, suggesting a strong influence of the interlayer cation. For lower relative pressures, a single water population at  $1635\text{ cm}^{-1}$  is observed, suggesting a dual influence of both the interlayer cation and the surface sites.

### Introduction

The hydrous sodium silicates minerals family includes four members: kanemite,<sup>1</sup> makatite,<sup>2–3</sup> magadiite,<sup>4</sup> and kenyaite,<sup>5</sup> which are easily synthesized by hydrothermal reaction of aqueous sodium hydroxide with silica at various  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  molar ratios. Reaction composition, reaction temperature, and reaction time determine the final product.

The minerals magadiite and kenyaite were first found in the deposits of Lake Magadi, Kenya, and described by Eugster in 1967.<sup>4</sup>

The chemical composition of natural magadiite was reported as  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .<sup>4</sup> McAtee *et al.*<sup>6</sup> and Brindley<sup>7</sup> showed that its spacing, indexed as  $d_{001}$ , changes with water content and that sodium ions are exchangeable. They concluded that magadiite has a layered structure with negatively charged silicate layers compensated by interlayer sodium ions. They also noted the capability of stepwise reversible hydration.

This mineral exhibits a broad range of properties, such as sorption of interlamellar water and polar organic molecules,<sup>8</sup> cation exchange of interlayer sodium cations,<sup>9</sup> intracrystalline swelling, grafting, and trans-

formation into crystalline layered silicic acids by proton exchange.<sup>10</sup> Those specific properties promote their application as adsorbents,<sup>11–12</sup> catalysts supports, cation exchangers, or molecular sieves.<sup>13</sup>

The crystal structure of magadiite remains unknown as no suitable single crystal has ever been obtained. However many structural studies, based on spectroscopic techniques (NMR, IR, Raman, etc.) have been carried out. Three main structures have been proposed:

(i) six-member rings of silica tetrahedra with two inverted tetrahedra per ring;<sup>14</sup>

(ii) a combination of five-membered rings as found in some zeolites;<sup>15</sup>

(iii) a combination of six- and five-membered rings, and chains of silica tetrahedra.<sup>16</sup>

Most studies focus on the solid layer and do not extensively examine the role of interlayer water molecules.

In this paper, we describe the first results obtained on Na-magadiite hydration, studied by a combination of thermal analyses, adsorption experiments, and XRD and IR measurements. Such an approach revealing the structural changes occurring upon water adsorption could also shed new light into the pillaring chemistry of this material. Indeed various studies<sup>8,13,17–19</sup> have

\* Corresponding author.

† Laboratoire Environnement et Minéralurgie.

‡ Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement.

(1) Johan, Z.; Maglione, J. F. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **1972**, *95*, 371.

(2) Sheppard, R. A.; Gude, A. J. *Am. Miner.* **1970**, *55*, 359.

(3) Annehed, H.; Fålh, L.; Lincoln, F. J. *Z. Kristallogr.* **1982**, *159*, 203.

(4) Eugster, H. P. *Science* **1967**, *157*, 1177.

(5) Beneke, K.; Lagaly, G. *Am. Miner.* **1983**, *68*, 818.

(6) McAtee, J. L.; House, R.; Eugster, H. P. *Am. Miner.* **1968**, *53*, 2061.

(7) Brindley, G. W. *Am. Miner.* **1969**, *54*, 1583.

(8) Lagaly, G.; Beneke, K.; Weiss, A. *Am. Miner.* **1975**, *60*, 650.

(9) Fletcher, R. A.; Bibby, D. M. *Clays Clay Miner.* **1987**, *35*, 318.

(10) Lagaly, G.; Beneke, K.; Weiss, A. *Am. Miner.* **1975**, *60*, 642.

(11) Kim, C. S.; Yates, D. M.; Heaney, P. J. *Clays Clay Miner.* **1997**, *45*, 881.

(12) Jeong, S. Y.; Lee, J. M. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1998**, *19*, 218.

(13) Wong, S. T.; Cheng, S. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 770.

(14) Pinnavaia, T. J.; Johnson, I. D.; Lipsicas, M. J. *Solid State Chem.* **1986**, *63*, 118.

(15) Garcès, J. M.; Rocke, S. C.; Crowder, C. E.; Hasha, D. L. *Clays Clay Miner.* **1988**, *36*, 409.

(16) Huang, Y.; Jiang, Z.; Schwiager, W. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1210.

shown that, in contrast with what is observed for other charged layered structures such as swelling clay minerals, pillared magadiite cannot be obtained by direct exchange with bulky polycations in aqueous suspensions. This could be due to the high structural charge of magadiite and/or to different hydration properties preventing a complete delamination of the structure in water.

### Experimental Section

**Materials.** Na-magadiite was synthesized following the procedure described by Fletcher et al.<sup>9</sup> A mixture of silica (Ludox) and hydrous sodium hydroxide with a molar ratio  $\text{SiO}_2/\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O} = 9:3:162$ , was heated at 150 °C during 42 h under hydrothermal conditions. The final product was leached using NaOH 0.1 mol/L, and dried in air at 70 °C during 12 h.

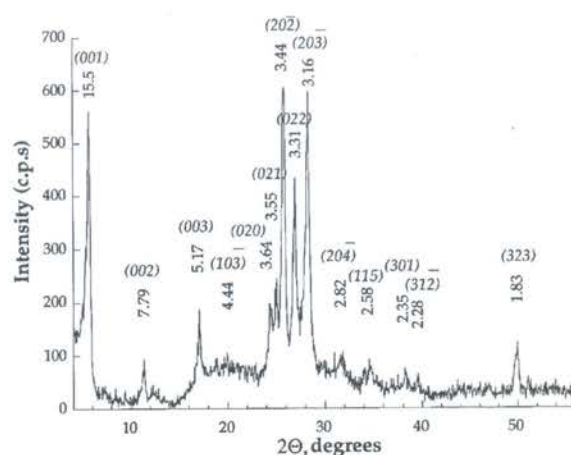
**Methods. Thermal Analysis.** Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Thermal Analysis (DTA) curves were obtained with a Uguine-Eyraud B70 thermobalance Setaram under static air conditions. The weight loss is measured by magnetic compensation. Temperature and DTA signal are measured with Pt–Pt thermocouples, placed under crucibles. The DTA reference is a talc and chlorite mixture, calcined at 1100 °C. The mass of sample is about 100 mg. The results were obtained using a heating rate of 2 °C/min, from 30 °C to 1020 °C.

**Controlled-Transformation-Rate Thermal Analysis (CTR-TA),** described by Rouquerol,<sup>20</sup> is coupled with a quadrupole mass spectrometer. In this process, the heating rate is not fixed, but directly depends on the gas pressure generated by outgassing or reactions occurring during sample heating. The experimental conditions selected in the present study were a sample mass of 235 mg, a residual pressure of 2 Pa, and a heating rate of 1 °C/min, from –196 to 400 °C. Between –196 °C and 20 °C, the increase in temperature is not controlled by pressure and corresponds to the free heating of the sample at a rate of  $\approx 0.5$  °C/min. From 20 °C upward, true CTRTA conditions are used with a maximal heating rate of 2 °C/min. The apparatus is coupled with a mass spectrometer to identify and quantify gas emission. The mass spectra were obtained on a Balzers QMG 420C mass spectrometer.

**Adsorption Experiments.** Nitrogen adsorption–desorption isotherms at –196 °C were obtained using a lab-built classical step by step volumetric setup. Prior to the experiments, the samples were outgassed at 50 °C under a residual pressure of 0.1 Pa during 18 h. Surface area was determined using the BET treatment.

**Water vapor gravimetric adsorption** experiments were carried out using a lab built quasi-equilibrium setup designed around a Setaram MTB 10-8 symmetrical microbalance. Water vapor was supplied to the sample (thermostated at 30 °C) from a source kept at 41 °C, at a slow flow rate to ensure quasi-equilibrium conditions at all times. The simultaneous recording of mass uptake and equilibrium pressure directly yields the water vapor adsorption isotherm. The experimental conditions were a sample mass of 105 mg and an outgassing at 50 °C during 18 h under a residual pressure of 1 Pa.

**The evolution of X-ray diffraction patterns with water relative pressure** was followed using a specially designed experimental setup. The oriented sample was placed inside a chamber allowing the control of relative humidity and temperature. The chamber kept at 30 °C is connected to a water vapor source. The water relative pressure in the chamber is controlled by changing the temperature of the source. X-ray diffraction patterns are recorded simultaneously over 30° ( $\theta$ ) on an Inel CPS 120 curved detector using transmission



**Figure 1.** X-ray powder diffraction data of synthesized Na-magadiite.

geometry with Co K $\alpha$  radiation. The sample is outgassed before experiment at 50 °C under a residual pressure of  $10^{-3}$  Torr during 24 h. For each hydration state, the X-ray diffraction patterns were recorded after 24 h equilibrium time.

**The evolution of infrared spectra with water relative pressure** was investigated in-situ, using a special lab-built infrared transmission cell.<sup>21</sup> The temperature and moisture of the sample are controlled. The chamber is connected to a water vapor source, and the water relative pressure in the chamber is controlled by changing its temperature between –20 and +26.2 °C  $\pm$  0.1 °C. In these experiments, the deposit obtained after drying a 5 g/L suspension of magadiite on a ZnSe plate, was kept at 30 °C  $\pm$  0.1 °C. Under such conditions, the relative water vapor pressure in the cell ranges between 0.006 and 0.85. The cell is equipped with ZnSe windows in order to widen the IR range investigated. The FT-IR spectra were recorded on a Bruker IFS-55 FT-IR spectrometer, using a DTGS detector. The IR transmission spectra consisted of 100 averaged scans in the range 7000–400  $\text{cm}^{-1}$ , with a resolution of 2  $\text{cm}^{-1}$ . The spectra were recorded at least 24 h after changing the temperature of the water vapor source.

### Results and Discussion

X-ray diffraction patterns (Figure 1) and chemical analyses reveal the single phase Na-magadiite character of the synthesized sample, in agreement with JCPDS 42-1350.

According to chemical analyses results, the unit cell formula of magadiite can be written as  $\text{Na}_2\text{Si}_{13.5}\text{O}_{28} \cdot 8.9\text{H}_2\text{O}$ . Such a formula is classical for synthesized magadiite. Garcès et al.<sup>15</sup> compared literature data on compositions of natural and synthetic magadiites samples: the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  mole ratios range from about 12 to about 14, and the water content ranges from about 8 to 18 wt %. The differences in water content were attributed to differences in drying used by several authors, and the differences in  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  mole ratios were assigned to impurities and various synthesis conditions employed.

**Thermal Analysis.** Figure 2 presents the thermogravimetric analysis of the magadiite sample. The TGA curve exhibits a 15.2% weight loss, between 30 and 1000 °C. The main weight loss below 200 °C (13%) can be

(17) Sprung, R.; Davis, M. E.; Kauffman, J. S.; Dybowski, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 213.

(18) Dailey, J. S.; Pinavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 855.

(19) Döring, J.; Beneke, K.; Lagaly, G. *Colloid Polym. Sci.* **1992**, *270*, 609.

(20) Rouquerol, J. *J. Therm. Anal.* **1970**, *2*, 123.

(21) Pelletier, M.; de Donato, P.; Thomas, F.; Michot, L. J.; Gérard, G.; Cases, J. M. In *Clays for our future*, Proceedings of the 11th International Clay Conference; Kodama, H., Mermut, A. R., Torrance, J. K., Eds.; Ottawa, Canada, 1997; p 555.

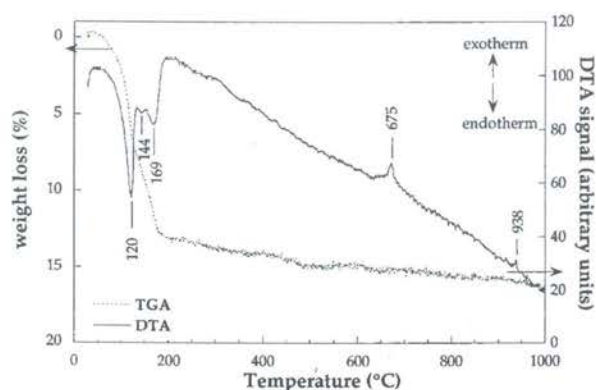


Figure 2. Conventional thermogravimetric analysis of Na-magadiite: TGA and DTA curves.

assigned to dehydration. Above 200 °C, little mass loss occurs ( $\approx 2\%$ ), which is assigned to silanol condensation into siloxanes. Lagaly and co-workers<sup>10</sup> showed that the dehydrated form is stable up to 500 °C and can be fully rehydrated, which proves that no structural changes, affecting the solid layer, occurs before 500 °C.

Above 200 °C, the DTA curve shows two exothermic peaks at 675 and 938 °C, attributed to quartz and trydimite crystallization, respectively.

Below 200 °C, three endothermic peaks are observed at 120, 144, and 169 °C on the DTA curve. Similar features were reported by Lagaly et al.<sup>10</sup> and Brandt et al.<sup>22</sup> Lagaly et al.,<sup>10</sup> using a temperature ramp of 10 °C/min, observed two broad endothermic peaks around 180 and 230 °C, whereas Brandt et al.<sup>22</sup> using a temperature ramp of 3 °C/min, observed two main peaks at 115 and 170 °C, with a unmentioned intermediate small peak at 145 °C.

All these results suggest, at least, two steps in dehydration, i.e., two different hydration states in magadiite.

As shown in the case of fibrous clay minerals<sup>23,24</sup> or smectites,<sup>25–26</sup> CTRTA is a very appropriate technique for investigating the various types of hydration water molecules. However, in the case of samples with weakly bound solvation water, the use of vacuum techniques starting at room temperature, such as CTRTA, can result in some information loss. Such difficulty can be circumvented by starting the analyses at much lower temperature, e.g., liquid nitrogen temperature.

Figure 3 represents the derivative curve of the weight loss, calculated from the intensity of the mass 18, analyzed by mass spectroscopy. The corresponding weight loss, 13%, is the same as that obtained by TGA, between 30 and 200 °C.

The derivative curve displays three peaks, at -14, 15, and 25 °C, which might correspond qualitatively to the different water types observed by DTA. The much lower

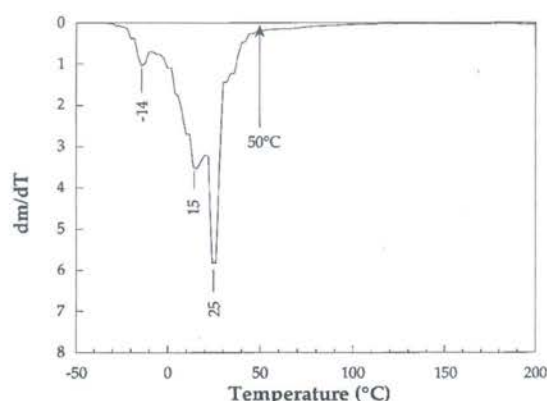


Figure 3. Derivative curve obtained from CTRTA experiment, for mass 18.

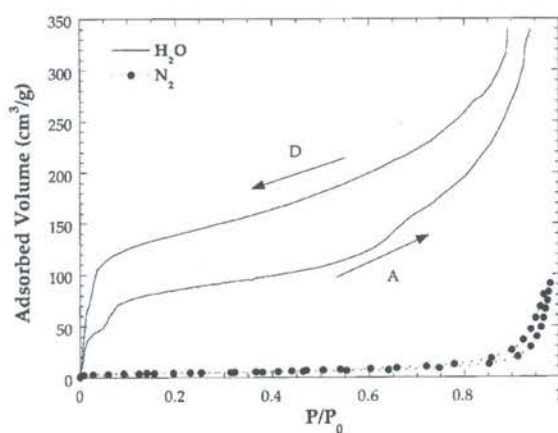


Figure 4. Water vapor adsorption-desorption isotherm at 30 °C, and nitrogen adsorption-desorption isotherm at -196 °C, onto magadiite.

temperature, compared with DTA, reveals the effect of vacuum on magadiite dehydration.

On the basis of an analogy with other lamellar solids with interlayer sodium cations,<sup>27,28</sup> the three water families observed by all thermal analyses could be tentatively assigned to:

- (i) water close to the liquid state, and probably located in mesopores;
- (ii) physically sorbed water molecules and molecules from the outer hydration sphere of sodium cations;
- (iii) strongly bound water molecules in the inner hydration sphere of sodium cations and hydroxyl groups.

**Gas Adsorption Experiments. Isotherm Determination.** On the basis of CTRTA experiments, an outgassing temperature of 50 °C was chosen for pretreating the samples before adsorption. Indeed, as shown in Figure 3, at such temperature, under vacuum, all hydration water is evacuated.

The nitrogen adsorption-desorption isotherm is presented in Figure 4. Magadiite appears nearly non-microporous and presents some mesopores that can be assigned to interparticular porosity. The BET specific surface area is 14 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>.

(22) Brandt, A.; Schwieger, W.; Bergk, K. H.; Grabner, P.; Porsch, M. *Cryst. Res. Technol.* **1989**, *24*, 47.

(23) Grillet, Y.; Cases, J. M.; François, M.; Rouquerol, J.; Poirier, J. E. *Clays Clay Miner.* **1988**, *36*, 233.

(24) Cases, J. M.; Grillet, Y.; François, M.; Michot, L.; Villieras, F.; Yvon, J. *Clays Clay Miner.* **1991**, *39*, 191.

(25) Cases, J. M.; Bérend, I.; Besson, G.; François, M.; Uriot, J. P.; Thomas, F.; Poirier, J. E. *Langmuir* **1991**, *8*, 2730.

(26) Bérend, I.; Cases, J. M.; François, M.; Uriot, J. P.; Michot, L.; Mason, A.; Thomas, F. *Clays Clay Miner.* **1995**, *43*, 324.

(27) Poinsignon, C.; Cases, J. M.; Fripiat, J. J. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1855.

(28) Poinsignon, C.; Yvon, J.; Mercier, R. *Isr. J. Chem.* **1982**, *22*, 253.

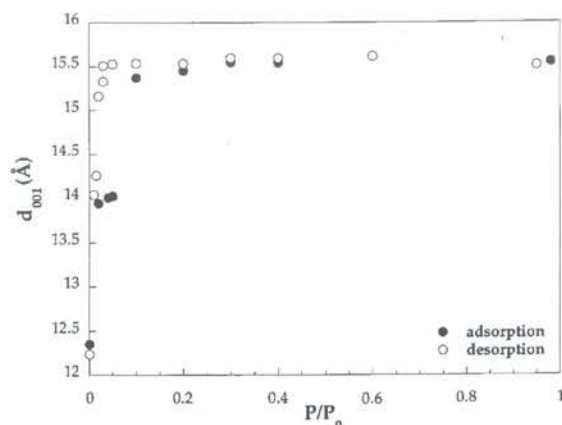


Figure 5. Evolution of the experimental 001 reflection of magadiite with water vapor relative pressure at 30 °C.

In comparison with nitrogen, the amount of water adsorbed is much higher (Figure 4) and yields a BET surface area around  $190 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , assuming a cross-sectional area of  $0.148 \text{ nm}^2$  for adsorbed water molecules.<sup>29</sup> This isotherm presents a hysteresis in desorption, which is conserved down to very low relative pressures as the two branches never really merge. The observed differences with nitrogen adsorption and the irregular shapes of both the adsorption (A) and desorption (D) branches suggest complex water adsorption mechanisms. This isotherm is then likely indicative of structural changes occurring upon water adsorption due to the increased availability of the interlamellar region to water molecules. The low pressure evolution is particularly striking as two well-resolved steps are observed in the region before  $P/P_0 = 0.1$ . The adsorbed amount at the first plateau of the isotherm for  $P/P_0 = 0.04$  (3.8%) corresponds to the weight loss observed by TGA between 150 and 180 °C (3.6%). This confirms that at least two distinct hydrated states develop upon adsorption of the "first" water molecules.

Another slope change can be noticed at  $P/P_0 \approx 0.7$ . This slope change can be tentatively assigned to capillarity condensation in rather calibrated mesopores resulting from the arrangement of magadiite in rosette-like particles.<sup>15,19,30</sup> This interpretation is confirmed by the nitrogen adsorption isotherm, that presents a small shape change around  $P/P_0 = 0.75\text{--}0.80$ .

**X-ray Diffraction.** To probe the structural changes occurring along the water adsorption isotherm, we followed the basal distance  $d(001)$  with water relative pressure (Figure 5). Under vacuum at room temperature, the 001 reflection corresponds to a basal spacing of 12.3 Å. Such change in interlamellar distance with vacuum was already observed by Brindley<sup>7</sup> and Lagaly et al.<sup>10</sup> The evolution upon water adsorption is remarkable as it exhibits two well-defined steps and matches perfectly the water adsorption isotherm for low relative pressure. The basal spacing remains constant for  $0.02 < P/P_0 < 0.05$  and increases again sharply to reach a value of 15.3 Å at  $P/P_0 = 0.1$ . The basal spacing then increases slowly to 15.5 Å at  $P/P_0 = 0.3$  and remains

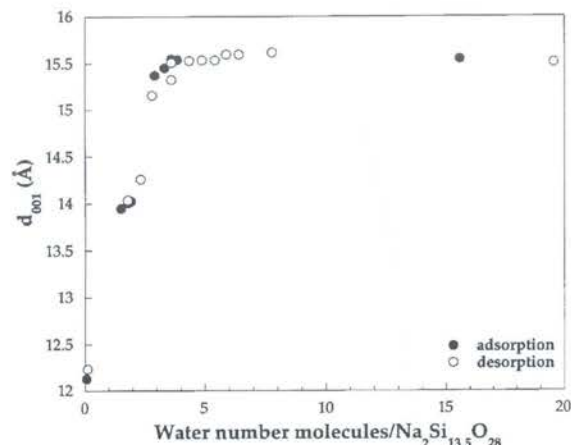


Figure 6. Number of water molecules per unit cell versus basal distance, during adsorption and desorption of water vapor onto magadiite.

constant thereafter. The swelling appears to be limited to a maximum value of 15.5 Å which suggests that layer stacks with an interlayer distance around 15 Å could be present in aqueous suspensions of Na-magadiite. In desorption, the basal spacing has a constant value of 15.5 Å down to  $P/P_0 = 0.04$  and then sharply decreases to 12.3 Å without any marked step around 14 Å.

Such evolution of  $d_{(001)}$  shows unambiguously that the first water molecules adsorb in the interlayer of Na-magadiite, provoking an expansion of the structure along the  $c$ -axis. The values of  $d$  spacing obtained on the two steps cannot be assigned to the development of simple water layers as observed in swelling clay minerals, where both experiments and simulation<sup>31,32</sup> reveal a  $d_{(001)}$  increase by steps of 3 Å.

The step observed on the water adsorption isotherm (Figure 4) for  $P/P_0 \approx 0.7$  does not correspond to any increase in  $d$  spacing. This somewhat confirms the previous assignment of this feature to condensation in mesopores.

Valuable information on the structural evolution of magadiite upon water adsorption can be obtained by combining water adsorption and XRD results to plot the evolution of  $d$  spacing as a function of the number of adsorbed water molecules by unit cell (Figure 6). Such plot reveals that adsorption and desorption curves are superimposed, which shows that water uptake and release are governed by the same mechanisms. The hysteresis observed in the water adsorption isotherm must then be related to different activation energies. Furthermore, it appears that the two swelling steps observed, from 12.3 to 14 Å and from 14 to 15.5 Å, correspond to the adsorption of two and four water molecules per unit cell, respectively.

**Infrared Measurements.** To investigate in more depth the status and location of water molecules in magadiite, we followed the evolution of infrared spectra with water adsorption. Indeed, as shown in numerous studies dealing with the hydration of swelling clay minerals<sup>21,27,33,34</sup> infrared spectroscopy can provide de-

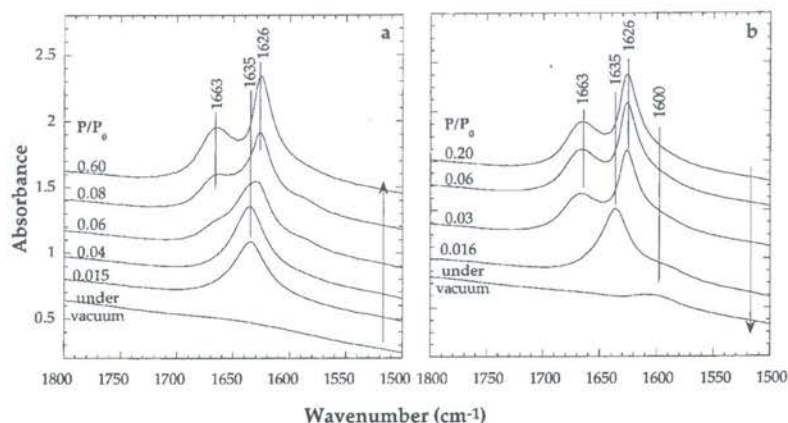
(29) Hagymassy, J.; Brunauer, S.; Mikhail, R. S. H. *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *29*, 485.

(30) Kruse, H. H.; Beneke, K.; Lagaly, G. *Colloid Polym Sci.* **1989**, *267*, 844.

(31) Suquet, H.; De la Calle, C.; Pezerat, H. *Clays Clay Miner.* **1975**, *23*, 1.

(32) Ben Brahim, J.; Armagan, N.; Besson, G.; Tchoubar, D. *J. Appl. Crystallogr.* **1983**, *16*, 264.



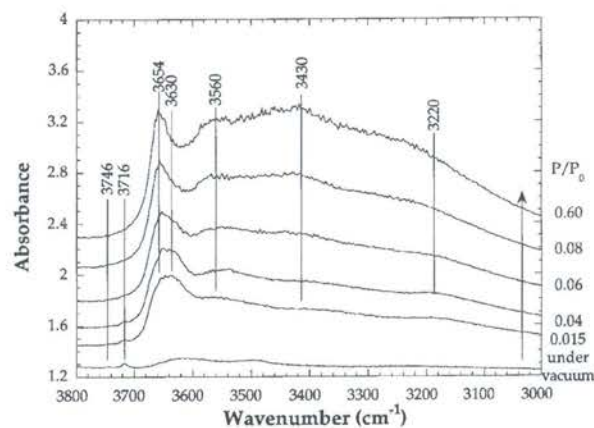


**Figure 7.** Evolution of infrared spectra (2000–1600  $\text{cm}^{-1}$ ) of Na-magadiite at 30 °C upon water adsorption (a), and water desorption (b).

tailed information about water structure in interlayer spaces.

The evolution of the bending band ( $\nu_2$ ) of water molecules with increasing water vapor relative pressure is presented in Figure 7a for selected relative pressure values.

When the sample is put under vacuum, it appears nearly fully dehydrated as the water deformation band is barely visible. For a relative pressure of 0.015, i.e., in the first step of opening of the interlayer space, a single bending band is observed at 1635  $\text{cm}^{-1}$ . For a relative pressure of 0.06, i.e., in the second opening step, the maximum of the  $\nu_2$  band shifts toward lower wavenumbers at 1626  $\text{cm}^{-1}$  and a shoulder appears at 1665  $\text{cm}^{-1}$ . The shape of the bending band also suggests that the 1635  $\text{cm}^{-1}$  component is still present. Indeed, a decomposition of the  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$  region was performed, and the results confirm the presence of at least three components around 1665, 1635, and 1626  $\text{cm}^{-1}$ . For higher relative pressures, the three populations are still present, and two distinct maxima are observed at 1626 and 1663  $\text{cm}^{-1}$ . The evolution in desorption is strictly parallel, which confirms the reversibility of hydration phenomena. The only difference observed between adsorption and desorption lies in the presence of a residual component around 1600  $\text{cm}^{-1}$  after completion of an adsorption–desorption cycle. This signal seems to be related to an organic pollution from the pumping system and does not then bear any real significance. Indeed, some tests performed on the empty IR cell after long periods under static vacuum revealed the presence of organic molecules with a similar IR signature on the ZnSe windows. The 1635  $\text{cm}^{-1}$  position is similar to that observed for liquid water.<sup>35</sup> The position at 1626  $\text{cm}^{-1}$  is typical of water molecules interacting with  $\text{Na}^+$  cations as observed in swelling clay minerals<sup>34,36</sup> whereas the position at 1663  $\text{cm}^{-1}$  characterizes doubly hydrogen bonded water molecules. Such doublet in the region 1670–1620  $\text{cm}^{-1}$  was also observed by Rojo et al.<sup>37</sup> and



**Figure 8.** Evolution of the infrared spectra (4000–3000  $\text{cm}^{-1}$ ) of Na-magadiite at 30 °C upon water adsorption.

Huang et al.<sup>16</sup> and was attributed to either the existence of several crystallographically nonequivalent water molecules in the unit cell or the correlation splitting of  $\nu_2$ . The single band at 1635  $\text{cm}^{-1}$ , observed for very low relative pressure, has never been described. With regard to the structural changes occurring at low relative pressure, it seems difficult to interpret the position at 1635  $\text{cm}^{-1}$  as corresponding to liquid water. Another interpretation could be to relate the position of this band to what is observed in some binary water/organic bases 1:1 complexes, where  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$  around 1634  $\text{cm}^{-1}$  can be obtained.<sup>34</sup> In our case, this would mean that the first water molecules are in a  $C_1$  symmetry with two nonequivalent OH vibrations. In such case, this should be observed in the OH stretching region by the simultaneous appearance of both low- and high-frequency signals.

Figure 8 presents the evolution of IR spectra with water relative pressure in the OH stretching region.

Under vacuum, one can observe two small bands at 3746 and 3716  $\text{cm}^{-1}$ , assigned to SiOH groups with very little hydrogen bonding,<sup>39</sup> and two broad bands at about

(33) Prost, R. *Ann. Agron.* **1975**, *26*, 463.

(34) Sposito, G.; Prost, R. *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 553.

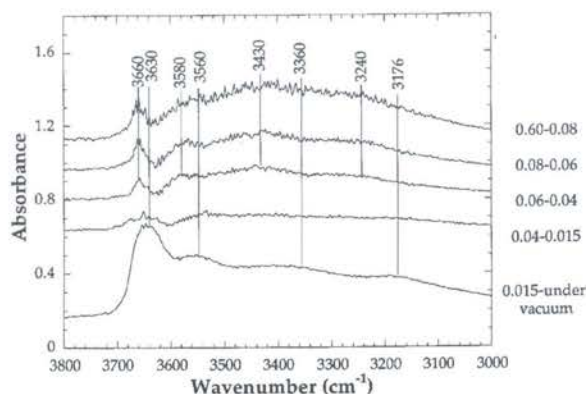
(35) Franck, H. S. In *Water. A Comprehensive Treatise*; Francks, F., Eds.; Plenum Press: New York, 1972.

(36) Johnston, C. T.; Sposito, G.; Erickson, C. *Clays Clay Miner.* **1992**, *40*, 722.

(37) Rojo, J. M.; Ruiz-Hitzky, E.; Sanz, J. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2785.

(38) Bricknell, B. C.; Ford, T. A.; Letcher, T. M. *Spectrochim. Acta* **1997**, *53A*, 299.

(39) Legrand, A. P.; Hommel, H.; Tuel, A.; Vidal, A.; Balard, H.; Papirer, E.; Levitz, P.; Czernichowski, M.; Erre, R.; Van Damme, H.; Gallas, J. P.; Hemidy, J. F.; Lavalley, J. C.; Barrès, O.; Burneau, A.; Grillet, Y. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1990**, *33*, 91.

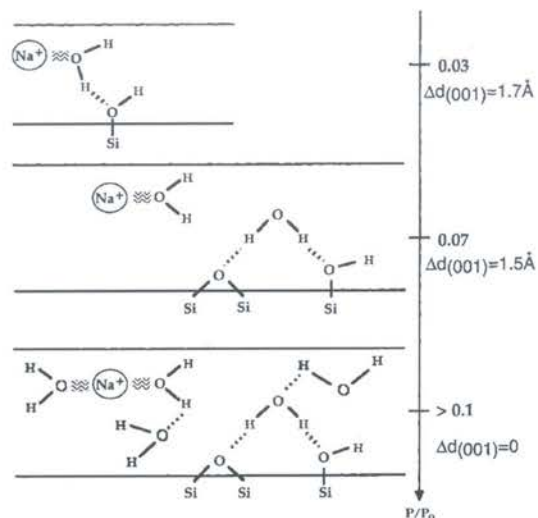


**Figure 9.** Spectrum to spectrum subtraction of infrared signals in the range ( $4000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ) for Na-magadiite conditioned under various water vapor relative pressure.

$3615$  and  $3490\text{ cm}^{-1}$ , that could correspond to remaining hydration water. This apparent contradiction with what was observed in the bending region (no visible hydration signal in Figure 7a) is certainly due to differences in absorption coefficient for the bending and stretching components of water molecules,<sup>40</sup> the stretching region being far more sensitive than the bending one. Upon hydration, changes are noticeable in both the high-frequency range ( $3800\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ ) and low-frequency range ( $<3600\text{ cm}^{-1}$ ). To better evidence such changes, subsequent spectra were subtracted from each other (Figure 9).

Between vacuum and  $PIP_0 = 0.015$ , new signals appear at  $3630$ ,  $3560$ ,  $3360$ , and  $3176\text{ cm}^{-1}$ . If one considers the evolution of absorption coefficients with frequency,<sup>39</sup> the signals at  $3360$  and  $3176\text{ cm}^{-1}$  are overestimated with regard to their true relative abundance. Therefore, the very first adsorption step is mainly linked to the appearance of two bands at  $3630$  and  $3560\text{ cm}^{-1}$ . Such positions confirm the assignment of the  $1635\text{ cm}^{-1}$  component to water molecules in  $C_1$  symmetry, as such a wavenumber triplet can be observed in 1:1 complexes between water and organic bases, such as for instance  $C_4H_5O$ .<sup>38</sup> The intensity and width of the  $3630\text{ cm}^{-1}$  component suggests that some water molecules are also involved in the creation of SiOH groups. For  $0.015 < PIP_0 < 0.04$ , in agreement with water adsorption isotherm, XRD measurements, and IR spectra in the OH bending region, only very limited changes occur. In all this relative pressure range, the initial components at  $3716$  and  $3746\text{ cm}^{-1}$  do not seem to be affected by water adsorption (no negative peaks in the subtraction). Such behavior is in agreement with the low reactivity of isolated and geminal silanol groups toward water, observed for silica.<sup>39</sup>

For  $0.04 < PIP_0 < 0.06$ , new components at  $3660$ ,  $3580$ ,  $3430$ , and  $3240\text{ cm}^{-1}$  appear. This clearly reveals a second hydration stage. As classically observed in studies dealing with hydration, an univocal assignment of the various signals in the stretching region is a rather difficult task. Still, the pattern observed is coherent with the assignments deduced from the IR study in the bending region, i.e., water molecules interacting with sodium cations and doubly hydrogen bonded water



**Figure 10.** Idealized scheme for the different hydration steps of Na-magadiite.

molecules. For  $PIP_0 > 0.06$ , the four components keep on growing. As far as relative intensities are concerned, the  $3430\text{ cm}^{-1}$  component is affected the most, which suggests that at high relative pressure, adsorbed water molecules are mainly in a strongly hydrogen bonded state.

## Conclusion

The combination of thermal analyses, water adsorption gravimetry, and spectroscopic techniques (XRD, IR) appears as a very powerful tool to study water adsorption mechanisms in swelling minerals. Using such an approach, we can propose the following scheme (Figure 10) for describing water adsorption in Na-magadiite in three main steps.

In a first hydration step, for  $0 < PIP_0 < 0.05$ , water molecules adsorb mainly in the interlayer space of Na-magadiite. This first hydration stage is clearly evidenced by a step in the water adsorption isotherm corresponding to the uptake of two water molecules per unit cell, i.e., one water molecule per  $Na^+$  cation. Such uptake provokes a  $1.7\text{ Å}$  expansion of the interlamellar distance. The exact structure and location of water molecules remains uncertain, as part of these water molecules may be engaged in the creation of silanol groups. Still, the major part interact simultaneously with both the surface and sodium cations, as revealed by infrared experiments.

The second hydration stage, for  $0.05 < PIP_0 < 0.10$ , also mainly involves the interlayer space and corresponds to the adsorption of a second water molecule per  $Na^+$  cation, as observed on the water adsorption isotherm. It is associated with a further  $d$  spacing increase of  $1.5\text{ Å}$  and the growth of two infrared bands at  $1626$  and  $1663\text{ cm}^{-1}$ . These bands reveal two distinct water populations: the first one interacts mainly with the  $Na^+$  cation and is relatively free of hydrogen bonding, whereas the second one is doubly hydrogen bonded. The evolution of the infrared spectra in this range suggests that the structural changes, in this second stage, involve some kind of reorganization of the water molecules observed in the first hydration stage.

(40) Carteret, C. Thesis, Université Henri Poincaré Nancy, 1999.

For higher relative pressures, up to  $P/P_0 \approx 0.7$ , the uptake of water molecules is rather monotonic and does not provoke any further structural change. Spectroscopic data suggest that, in this stage, the adsorption of water molecules is predominantly due to the filling of empty spaces in the interlayer region. The infrared signals observed still reveal water molecules with free OH groups, which proves that a true liquid water structure does not develop in the interlayer region.

The swelling pathway evidenced for Na-magadiite is markedly distinct from what is observed in other swelling minerals, such as smectites or vermiculites, where  $\approx 3 \text{ \AA}$  swelling steps are usually observed. Furthermore, the structure of interlayer hydration

water appears very different. Cation hydration alone does not explain water adsorption in this mineral as surface chemistry also plays a major role in structuring water molecules. The relative importance of surface and cation contribution should be solved by combining (i) additional structural studies of Na-magadiite and (ii) a study of the hydration behavior for magadiite exchanged with various cations.

**Acknowledgment.** We acknowledge Dr. Sabine Petit (CNRS-UMR 6532, Poitiers) for providing us with the synthetic Na-magadiite sample used in this study.

CM001130+



## IV. Informations complémentaires

### IV.1. Deutération partielle de la Na-magadiite sous différentes pressions relatives en vapeur d'eau

Par la combinaison de méthodes spectroscopiques (Infrarouge, Raman et RMN), l'influence de l'hydratation sur la structure de la Na-magadiite a pu être étudiée (Eypert-Blaison *et al.*, 2001a, 2001b). Le suivi du statut des molécules d'eau a été effectué par infrarouge en utilisant une cellule permettant l'acquisition de spectres en transmission à température et pression de vapeur d'eau contrôlées (Pelletier *et al.*, 1999).

Pour des pressions relatives inférieures à 0,04, la majorité des molécules d'eau est en interaction simultanée avec le cation et la surface. Leur signature spectrale se trouve à  $1635\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ ) pour la région des déformations et autour de  $3630$ ,  $3560$ ,  $3360$  et  $3176\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ ) pour la région des élongations des molécules d'eau. Par analogie entre ces différentes composantes et celles qui existent entre les molécules d'eau et des complexes binaires de type 1:1, molécules organiques et eau (Bricknell *et al.*, 1997), il a pu être conclu que les molécules d'eau se trouvaient en symétrie  $C_1$ .

Pour de plus fortes pressions relatives, deux populations d'eau existent: (i) des molécules d'eau en interaction avec le cation compensateur, possédant une signature spectrale à  $1626\text{ cm}^{-1}$ , et (ii) des molécules d'eau présentant une composante à  $1665\text{ cm}^{-1}$ . Dans la région des élongations des molécules d'eau, l'augmentation de la quantité de vapeur d'eau conduit à des composantes autour de  $3660$ ,  $3580$ ,  $3430$  et  $3240\text{ cm}^{-1}$ . Les deux premières composantes sont associées à la bande  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$  centrée à  $1626\text{ cm}^{-1}$ , et sont attribuées à des molécules d'eau n'ayant pas ou peu de liaisons hydrogène. Les deux autres modes d'élongation sont associés à la composante  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$  centrée à  $1665\text{ cm}^{-1}$ , et sont caractéristiques d'une population de molécules d'eau perturbées par des liaisons hydrogène.

Afin de déterminer la symétrie des molécules d'eau en fonction de l'état d'hydratation de la Na-magadiite et de confirmer les attributions proposées, un protocole de deutération

partielle a été mis en oeuvre sur cet échantillon. Cette technique a déjà été éprouvée sur des matériaux lamellaires, telles que l'hectorite (Prost, 1975), la saponite (Suquet *et al.*, 1982), ou afin d'étudier le statut des molécules d'eau dans des hydrates stoechiométriques (Falk and Knop, 1973).

Une molécule d'eau de symétrie  $C_{2v}$  conduit à l'apparition de deux absorptions dans le domaine des elongations, une vibration d'elongation symétrique ( $\nu_s$ ) et une antisymétrique ( $\nu_{as}$ ). Lors d'une deutération partielle, la formation de molécules HOD entraîne la perte de la symétrie  $C_{2v}$ . Le doublet  $\nu_s$ - $\nu_{as}$  dégénère ainsi en une seule composante  $\nu_{OH}$  accompagnée de son équivalent  $\nu_{OD}$ . La signature spectrale de cette dernière est placée entre les composantes  $\nu_s$  et  $\nu_{as}$  des molécules d'eau initiales. La deutération partielle implique donc la perte des couplages intramoléculaires et les fréquences observées correspondent aux fréquences propres des groupements OH et OD.

Dans le cas des molécules d'eau possédant une symétrie  $C_1$ , les groupements OH ne sont pas équivalents et donnent lieu à deux modes d'elongations ( $\nu_{OH}$ ). Par deutération partielle, il apparaît deux groupements OD différents qui conduisent également à deux nombres d'ondes ( $\nu_{OD}$ ).

En ce qui concerne la Na-magadiite, cette analyse est rendue délicate par les différents statuts des molécules d'eau. Cependant, la prise en considération de deux états d'hydratation peut s'avérer utile pour définir le changement de symétrie des molécules d'eau.

#### IV.1.1 Procédure expérimentale et contrôle des opérations

Sur la base des résultats obtenus par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (Eypert-Blaison *et al.*, 2001a), deux états d'hydratation ont été choisis afin d'étudier le statut des molécules d'eau avant et après la distinction des deux composantes de déformation de la molécule d'eau qui a lieu autour de  $P/P_0 = 0,05$  (Figure II.4). Ces états ont été pris à  $P/P_0 = 0,03$  (A) et  $P/P_0 = 0,40$  (B).

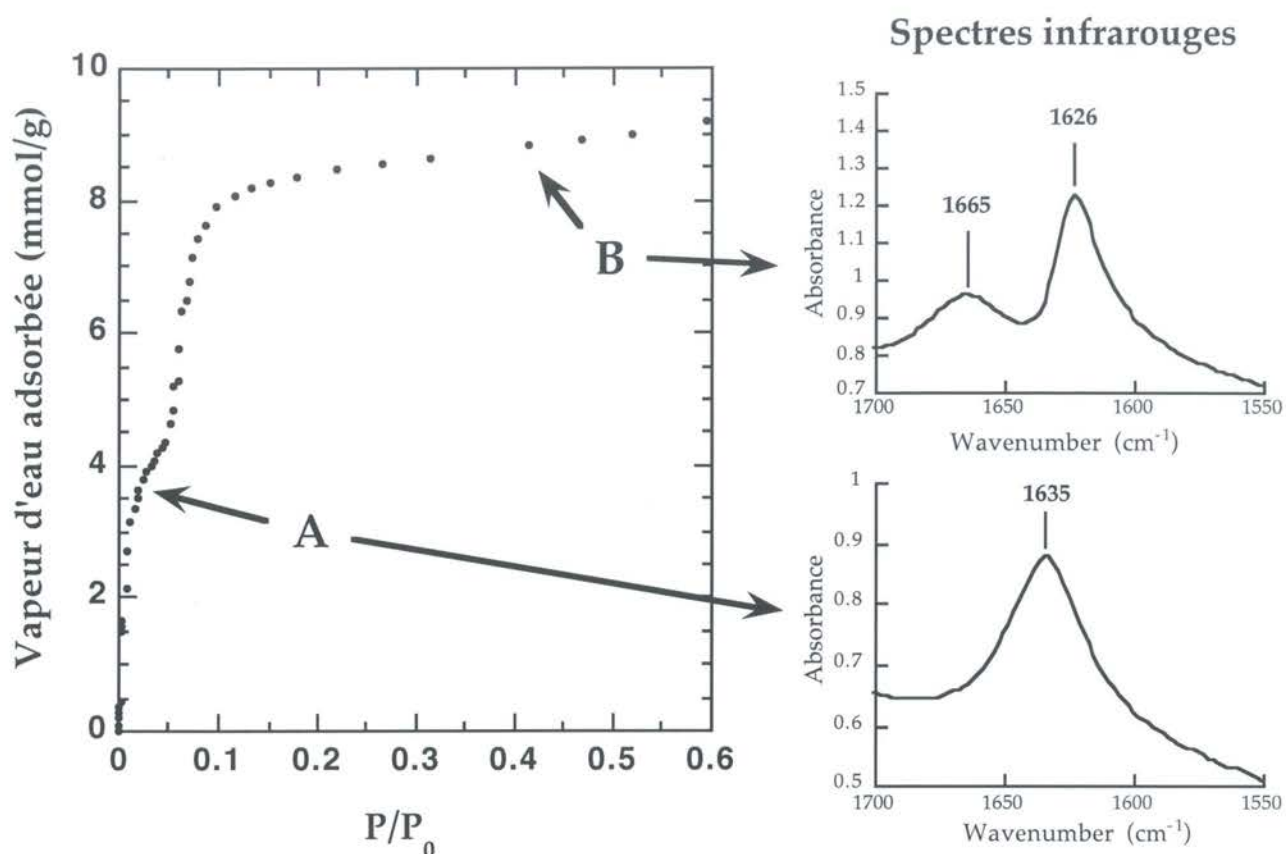


Figure II.4: Résultats obtenus par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau et spectres infrarouges correspondants pris à  $P/P_0 = 0,03$  (A) et  $P/P_0 = 0,40$  (B).

L'échantillon est tout d'abord mis en équilibre avec la source en vapeur d'eau H<sub>2</sub>O à la pression relative souhaitée. Lorsque l'équilibre est atteint, cette source est fermée et l'échantillon est mis en contact avec une source de D<sub>2</sub>O (pureté de 98%, Société Eurisotop, CEA Saclay, France). Cette dernière se trouve à la même température que la première afin de conserver les mêmes valeurs de  $P/P_0$ . Les spectres infrarouges, de résolution finale 2 cm<sup>-1</sup>, ont été acquis au début de l'échange puis toutes les cinq minutes.

L'évolution des spectres dans la région des déformations des molécules de D<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O permet de s'assurer que les échantillons sont bien en condition d'échange partiel entre H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O. En effet, si aucune composante  $\delta_{D_2O}$  n'est observée autour de 1200 cm<sup>-1</sup>, cela signifie que toutes les molécules d'eau se trouvent sous la forme H<sub>2</sub>O ou HOD.

La figure II.5 représente l'évolution des vibrations de déformations des molécules d'eau lors de la deutération partielle à  $P/P_0 = 0,03$  (A) et  $P/P_0 = 0,40$  (B), à différents temps de contact entre l'échantillon et la source en vapeur de  $D_2O$ .

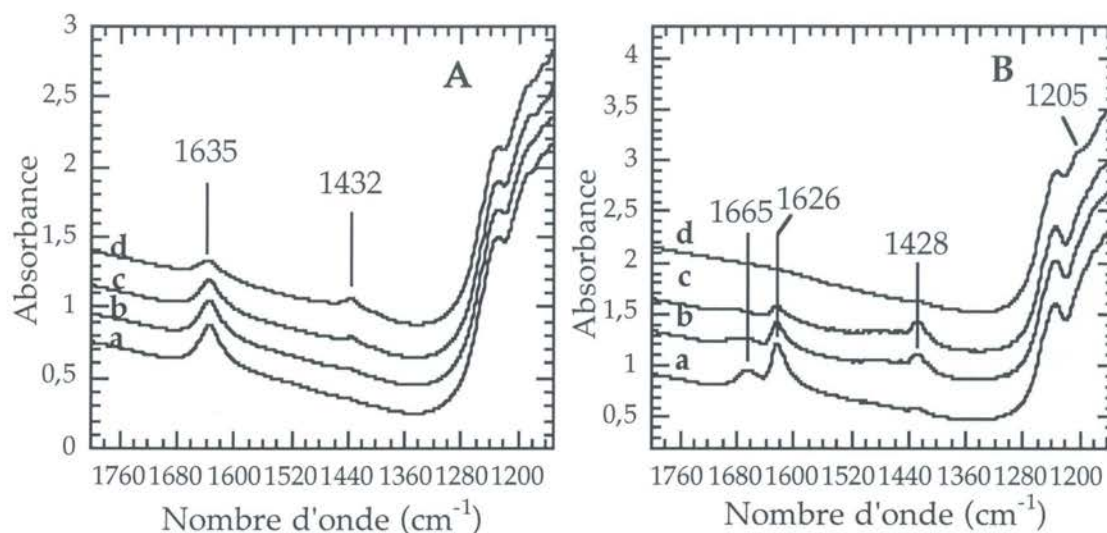


Figure II.5: Évolution des spectres infrarouges dans la région des déformations des molécules  $H_2O$ ,  $HOD$  et  $D_2O$  pour  $P/P_0 = 0,03$  (A) (a:0, b:15mn, c:1h et d:4h30) et pour  $P/P_0 = 0,40$  (B) (a:0, b:1h30, c:3h15 et d:72h).

À  $P/P_0 = 0,03$  (Figure II.5.A), aucun changement n'est observé autour de  $1200\text{ cm}^{-1}$  et ce, même après un temps de contact de 4h30. Il apparaît une décroissance de l'intensité de la bande à  $1635\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{H_2O}$ ) et une augmentation de la composante à  $1432\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{HOD}$ ). A plus forte pression relative (Figure II.5.B), les tendances observées sont les mêmes. Une composante  $\delta_{H_2O}$  étant toujours présente, les vibrations de déformations comprises entre  $2800$  et  $2300\text{ cm}^{-1}$  ont ainsi pu être attribuées à des groupements OD dus au découplage des molécules HOD. En revanche, après 72h de contact, les bandes  $\delta_{H_2O}$  et  $\delta_{HOD}$  disparaissent et une composante à  $1205\text{ cm}^{-1}$  apparaît. Celle-ci, attribuée aux vibrations de déformation des molécules de  $D_2O$  indique que l'échantillon n'est alors plus en condition de deutération partielle.



#### IV.1.2. Résultats et discussion

L'évolution des bandes de vibration d'élongation OH et OD des molécules d'eau est représentée sur les figures II.6 et II.7, pour les deux pressions relatives en vapeur d'eau choisies. Pour  $P/P_0 = 0,03$ , on constate que la deutération partielle affecte l'ensemble du massif compris entre  $3700$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  (Figure II.6.a). Les 4 bandes qui peuvent être distinguées donnent 4 composantes dans le domaine des vibrations  $\nu_{OD}$ , entre  $2750$  et  $2200\text{ cm}^{-1}$  (Figure II.6.b). Le rapport des positions des différentes composantes  $\nu_{H_2O} / \nu_{HOD}$  (Tableau II.2) confirme la corrélation proposée entre les différentes composantes. En effet, ce rapport est voisin des valeurs généralement rencontrées dans la littérature pour calculer la position des bandes  $\nu_{HOD}$  à partir de celle des bandes  $\nu_{H_2O}$  dans des systèmes eau-minéral (Prost, 1971 ; Farmer et Russell, 1971).

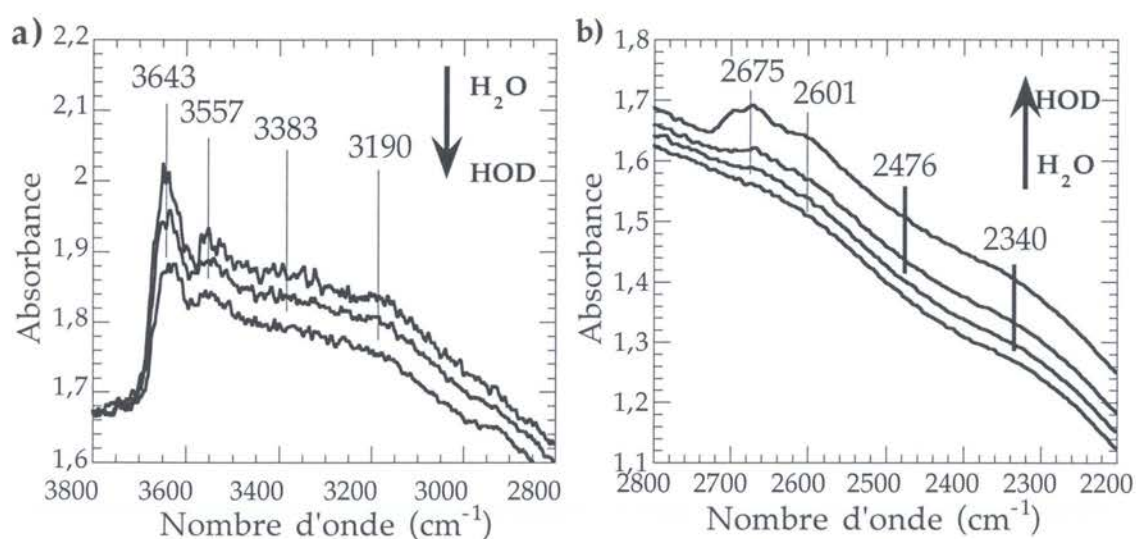


Figure II.6: Évolution des spectres infrarouges à  $P/P_0 = 0,03$ , a): dans la région des élongations des molécules d' $H_2O$  (après 0, 1h et 4h30 de contact) et b): dans le domaine des élongations des molécules de  $D_2O$  (après 0, 15mn, 1h et 4h30 de contact).

Pour les spectres enregistrés à  $P/P_0 = 0,4$  (Figure II.7), l'évolution des massifs  $\nu_{H_2O}$  et  $\nu_{HOD}$  est différente. Dans le domaine des vibrations  $\nu_{OH}$ , une diminution de l'intensité des composantes à  $3656$ ,  $3575$ ,  $3426$  et  $3270\text{ cm}^{-1}$  est observée (Figure II.7.a). En revanche, la deutération ne semble pas avoir d'effet immédiat sur la composante centrée vers  $3626\text{ cm}^{-1}$

<sup>1</sup>. Dans le domaine des vibrations  $\nu_{OD}$ , la deutération implique l'augmentation du signal vers 2710, 2665, 2611, 2509 et 2400  $\text{cm}^{-1}$ . Contrairement à ce qui est observé à  $P/P_0 = 0,03$ , l'augmentation de l'intensité de ces composantes n'est pas régulière au cours de l'échange. Ainsi, l'intensité de la composante vers 2665  $\text{cm}^{-1}$  augmente plus au début de l'échange, et celle des deux composantes à 2710 et 2611  $\text{cm}^{-1}$  augmente plus entre 1h30 et 3h15 de contact (Figure II.7.b). Cette évolution est à mettre en relation avec celle observée dans le domaine des vibrations d'élongation  $\nu_{OH}$ . La deutération affecte beaucoup plus les composantes à 3656 et 3575  $\text{cm}^{-1}$ , que celle à 3626  $\text{cm}^{-1}$ .



Figure II.7: Évolution des spectres infrarouges à  $P/P_0 = 0,40$ , a): dans la région des élongations des molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  (après 0, 1h, et 3h15 de contact) et b): dans la région des élongations des molécules de  $\text{D}_2\text{O}$  (après 0, 1h30 et 3h15 de contact).

La corrélation (Tableau II.2) qui peut être faite entre la position des bandes  $\nu_{OH}$  et  $\nu_{OD}$  montre à nouveau un rapport dont la valeur est cohérente avec la littérature, excepté pour les bandes localisées à 3656 et 2710  $\text{cm}^{-1}$ . Pour ces composantes, la valeur de 1,349 est nettement inférieure à toutes les autres valeurs observées (Prost, 1971 ; Farmer et Russell, 1971).

L'interprétation qui peut être faite de ces observations est la suivante:

À faible pression relative, pour des  $P/P_0 < 0,03$  (Figures II.6), la deutération montre que toutes les composantes  $\nu_{OH}$  sont affectées de la même manière, ce qui indique que les premières molécules d'eau adsorbées sont majoritairement en symétrie  $C_1$  (Figure II.8).

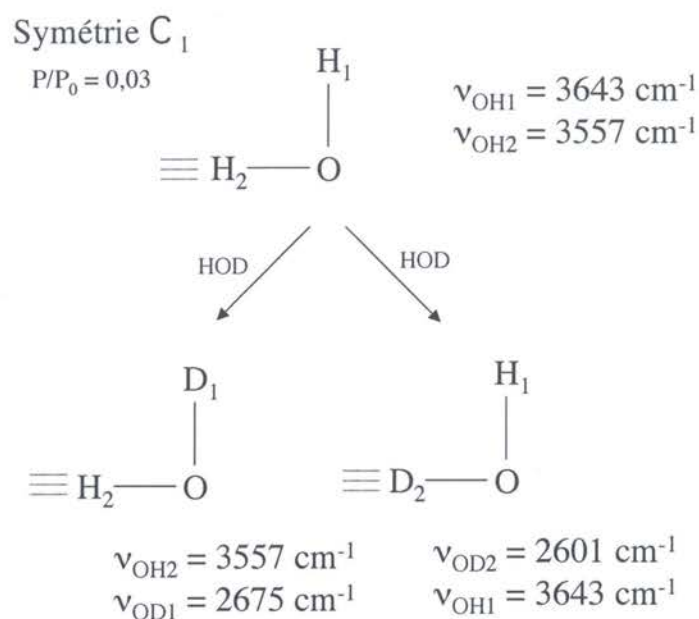


Figure II.8: Représentation schématique de molécules d'eau en symétrie  $C_1$ .

Cette interprétation est en accord avec ce qui a été précédemment proposé (Eypert-Blaison *et al.*, 2001a).

$P/P_0 = 0,03$			$P/P_0 = 0,40$		
$\nu_{H_2O}$	$\nu_{HOD}$	$\nu_{H_2O} / \nu_{HOD}$	$\nu_{H_2O}$	$\nu_{HOD}$	$\nu_{H_2O} / \nu_{HOD}$
3643	2675	1,362	3656	2710	1,349
			3626	2665	1,361
3557	2601	1,367	3575	2611	1,365
3383	2476	1,366	3426	2509	1,365
3190	2340	1,363	3270	2400	1,362

Tableau II.2: Récapitulatif des bandes  $\nu_{H_2O}$  et  $\nu_{OD}$ .

Pour des pressions relatives en vapeur d'eau plus élevées (Figure II.7), l'évolution des différentes bandes, en particulier des composantes  $\nu_{OH}$  à 3656, 3626 et 3565  $\text{cm}^{-1}$  (et des composantes  $\nu_{OD}$  correspondantes à 2710, 2665 et 2611  $\text{cm}^{-1}$ ), suggère qu'une population de molécules d'eau se trouve en symétrie  $C_{2v}$  (Figure II.9).

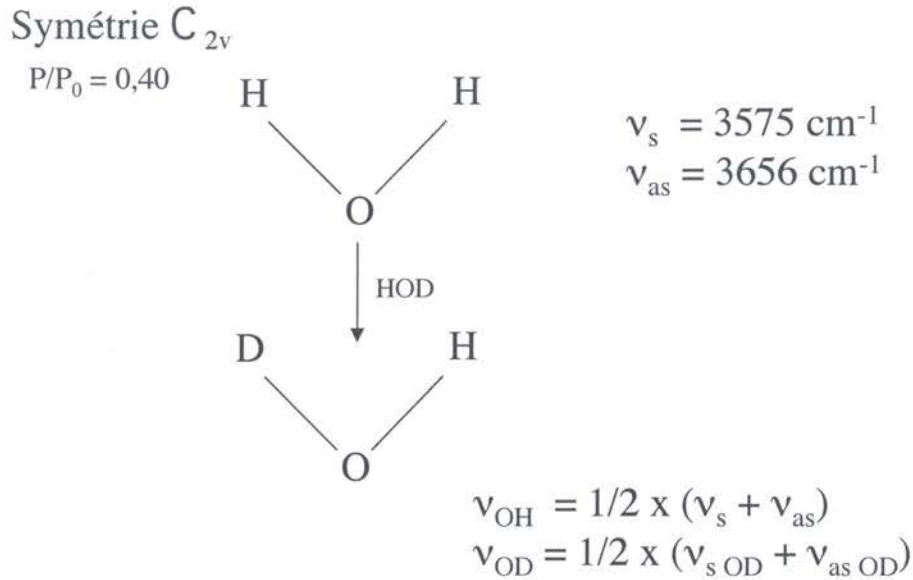


Figure II.9: Représentation schématique de molécules d'eau en symétrie  $C_{2v}$ .

Suivant la logique énoncée ci-dessus, la deutération des molécules d'eau, dont les composantes  $\nu_{H_2O}$  sont centrées à 3656 et 3565  $\text{cm}^{-1}$ , conduirait à une composante  $\nu_{OH}$  vers 3615  $\text{cm}^{-1}$  et une composante  $\nu_{OD}$  vers 2658  $\text{cm}^{-1}$ . On peut considérer que l'évolution de l'intensité des composantes à 3626 et 2665  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que leur position, sont bien en accord avec ce schéma. De plus, la deutération conduit à l'augmentation de l'intensité de deux composantes à 2710 et 2611  $\text{cm}^{-1}$  au détriment de celle située vers 2665  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui respecte parfaitement la logique attendue pour des molécules d'eau ayant la symétrie  $C_{2v}$ . La position des modes de vibrations d'élongation à 3656 et 3565  $\text{cm}^{-1}$  indique que ces molécules d'eau subissent peu ou pas d'interactions hydrogène (Eypert Blaison *et al.*, 2001a). Pour une molécule d'eau en phase vapeur (Benedict *et al.*, 1956), ou dans un solvant neutre (Burneau, 1970), le rapport des positions des bandes  $\nu_{sOH}$  et  $\nu_{sOD}$  est de l'ordre de 1,347. Or, dans le cas de cette expérience, le rapport des

positions est de 1,349, ce qui confirme la symétrie  $C_{2v}$  des molécules d'eau associées aux bandes à 3656 et 3565  $\text{cm}^{-1}$ .

La deutération partielle de la Na-magadiite permet ainsi de confirmer l'attribution faite pour les molécules d'eau au cours de ses deux étapes d'hydratation (Eypert-Blaison *et al.*, 2001a) et de préciser leur symétrie.

## IV.2. Diffusion des rayons X aux petits angles

La diffusion des rayons X aux petits angles ou SAXS (Small Angle X-ray Scattering) est la méthode adaptée pour caractériser des systèmes comportant un ordre à grande échelle et des distances supérieures à l'échelle moléculaire. Dans le cas des montmorillonites-Na (Bihannic, 1998), ces matériaux mis en suspension dans l'eau conduisent à un gonflement osmotique illimité (Morvan *et al.*, 1994). Dans le cas de la magadiite-Na, l'équidistance d'empilement demeure à 15,5Å pour des pressions relatives comprises entre 0,20 et 0,98. La diffusion des rayons X aux petits angles a donc ici pour but d'évaluer cet espacement pour une magadiite-Na mise en suspension et de préciser ainsi ses éventuelles capacités de gonflement osmotique.

### IV.2.1. Principe et mode opératoire

Les expériences ont été réalisées au Laboratoire de Physico-chimie des colloïdes (UMR 7565) de l'Université Henri Poincaré de Nancy I. Le montage est constitué d'une source à rayons X où les photons X sont produits par bombardement d'un faisceau électronique sur une cible métallique de cuivre. Seules les raies  $K\alpha$ , de longueur d'onde  $\lambda=1,5407\text{\AA}$ , produites par désactivation d'atomes de cuivre, sont utiles. Le porte-échantillon que nous avons utilisé est un porte capillaire en laiton, destiné à recevoir des capillaires de 0,5 à 1mm. Dans le cadre de ces expériences, les échantillons de magadiite, sous forme de poudre seule ou de poudre mise en contact avec une solution tamponnée à pH=9, ont été

introduits dans ces capillaires de 0,5 mm de diamètre. Le porte-échantillon est associé à un régulateur de température, fonctionnant avec des éléments Peltier. Enfin, le système de détection est un détecteur linéaire à localisation, constitué de 1024 canaux plongés dans un milieu gazeux argon/éthane. Un piège métallique en plomb élimine le faisceau direct.

#### IV.1.2. Résultats

La figure II.10 présente les spectres de diffusion des rayons X aux petits angles obtenus sur un échantillon de magadiite en poudre (sec) et un échantillon mis en solution dans une eau tamponnée à pH = 9, pris au temps  $t = 0$ , puis au bout de 24 h et une semaine de mise en contact.

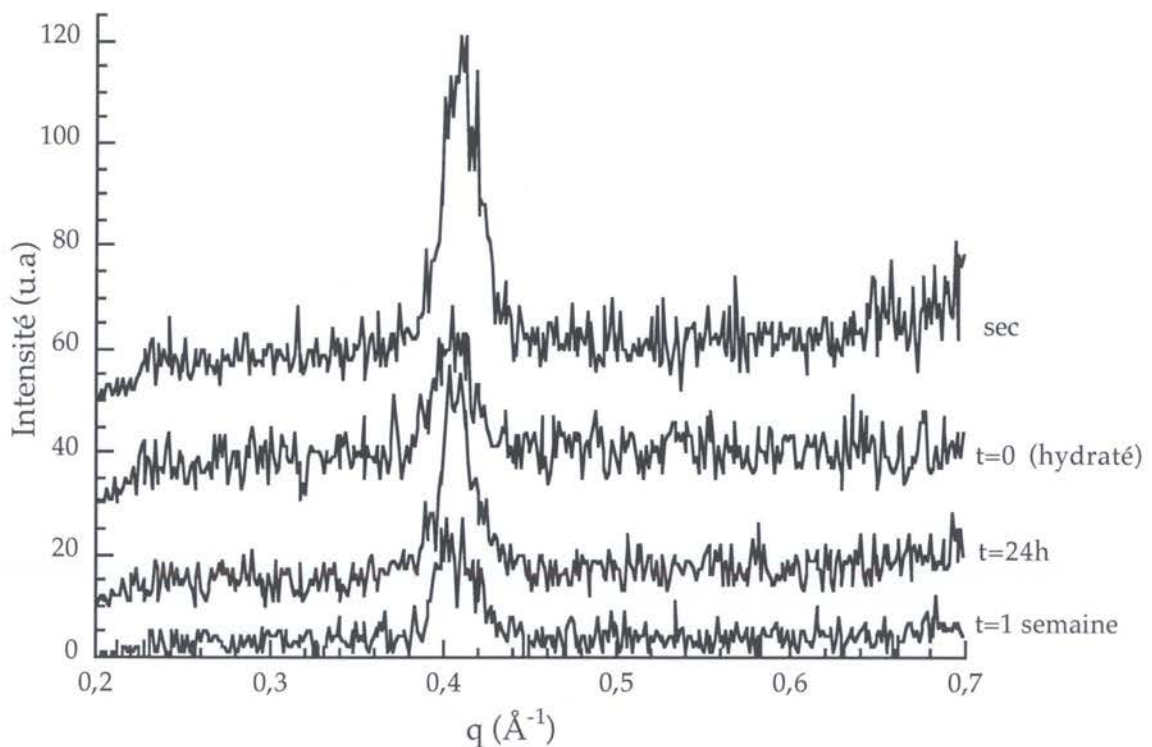


Figure II.10: Spectres de diffusion X aux petits angles d'une magadiite sèche et d'une magadiite mise en contact avec une solution tamponnée à pH=9 à différents temps.

Les spectres (Figure II.10), présentés en fonction du vecteur d'onde  $q$ , révèlent l'existence d'un seul pic de Bragg, correspondant au pic du premier ordre, dont la position reste

inchangée au cours de l'immersion et du temps à  $0,405\text{\AA}^{-1}$  ( $15,5\text{\AA}$ ). Il existe cependant des différences sur la forme des pics. En effet, une immersion prolongée génère des largeurs à mi-hauteur de pics plus importantes, indiquant que le domaine de cohérence est réduit, *i.e.*, le nombre de feuilletts empilés diminue. De plus, l'étude de l'évolution de l'équidistance d'empilement en fonction de la pression relative en vapeur d'eau (Figure 5, Eypert-Blaison *et al.* 2001a) montre que la magadiite atteint une valeur de  $15,5\text{\AA}$ , dès  $P/P_0 \geq 0,2$ , constante jusque  $P/P_0 < 0,98$ . L'équidistance d'empilement est conservée lorsque l'échantillon est mis en suspension, indiquant que la magadiite présente un gonflement limité.

### IV.3. Microcalorimétrie d'immersion dans l'eau

#### IV.3.1. Principe et mode opératoire

L'évolution de la chaleur dégagée lors de l'immersion du solide dans l'eau en fonction de son précouvreurment en molécules d'eau donne des informations:

- sur la valeur de la surface spécifique hors microporosité et hors mésoporosité par utilisation de la procédure d'Harkins et Jura (Partyka *et al.*, 1979),
- sur l'épaisseur de la couche d'eau liée et l'hétérogénéité énergétique superficielle du solide par rapport à l'eau (Fripiat *et al.*, 1982, Cases et François, 1982) et
- sur l'enthalpie totale d'adsorption d'eau à précouvreurment nul, *i.e.*, la réactivité de surface par rapport à l'eau.

Lorsque la pression relative de précouvreurment augmente, des molécules de vapeur d'eau sont adsorbées sur la surface selon l'énergie décroissante des sites. A partir d'une certaine épaisseur de film adsorbé, les molécules d'eau suivantes ne ressentent plus le champ de surface du solide et posséderont les mêmes propriétés que celles de la phase eau liquide. La chaleur libérée lors du processus d'immersion est mesurée dans un calorimètre. Elle traduit ces différentes phases d'adsorption et de contact solide-film adsorbé / eau liquide. En effet, la variation d'énergie interne mesurée  $\Delta H_{im}$ , égale à la variation d'enthalpie

puisque'il s'agit d'une réaction entre phases condensées, peut s'écrire sous la forme d'une somme de trois termes enthalpiques:

$$\Delta H_{im} = - \left[ N_a \Delta H_{vap} + \sum_{i=1}^n N_{ai} \Delta H_{iads} \right] + A \left( \gamma_{LV} - T \frac{\partial \gamma_{LV}}{\partial T} \right)$$

avec  $N_a$ : nombre de molécules d'eau nécessaires pour écranter le champ de surface du solide;  $\Delta H_{vap}$ : enthalpie molaire de vaporisation de l'eau;  $\Delta H_{iads}$ : enthalpie d'adsorption sur le domaine  $i$  avec  $\sum_{i=1}^n N_{ai} = N_a$ ;  $A$ : étendue de l'interface;  $\gamma_{LV}$ : tension de surface liquide-vapeur et  $T$ : température de toute la réaction.

Le terme de vaporisation:  $N_a \Delta H_{vap}$  correspond à la variation d'enthalpie lors de la vaporisation à la température  $T$  des  $N_a$  moles d'eau; le terme d'adsorption:  $\sum_{i=1}^n N_{ai} \Delta H_{iads}$

traduit la variation d'enthalpie lors de l'adsorption sur le solide des  $N_a$  moles vaporisées; et le terme de mouillage:  $-A \left( \gamma_{LV} - T \frac{\partial \gamma_{LV}}{\partial T} \right)$  donne la variation d'enthalpie lors de la

destruction de l'interface eau-vapeur d'eau. A 30°C, ce terme vaut, en mJ,  $A(m^2/g) * 119$ .

Dans le cas d'un précouvreurment du solide de  $N_{ap} = \sum_{i=1}^p N_{ai}$  moles de vapeur d'eau sur les domaines d'adsorption 1 à  $p$ , l'expression devient:

$$\Delta H_{im} = - \left[ (N_a - N_{ap}) \Delta H_{vap} + \sum_{i=p}^n N_{ai} \Delta H_{iads} \right] + A \left( \gamma_{LV} - T \frac{\partial \gamma_{LV}}{\partial T} \right).$$

En pratique, 120 à 150 mg (80 mg pour le point sans précouvreurment) de Na-magadiite sont introduits dans une ampoule de verre munie d'une pointe fragile (Chamerois, 2000), dégazés à 50°C sous un vide résiduel de  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Pa pendant 6 heures, puis placés sous une pression donnée de vapeur d'eau. Après équilibre (18h environ), l'ampoule est scellée, fixée à une tige porte-ampoule et introduite dans la cellule d'immersion du micocalorimètre Calvet, Setaram 100ml, thermostatée à 30°C. La cellule contient 50cm<sup>3</sup> de solution pré-équilibrée par de la Na-magadiite. Après équilibre thermique (4h environ), la pointe fragile est brisée par enfoncement de la tige porte-ampoule, le liquide d'adsorption entre dans la cellule et mouille le solide. Le flux de chaleur dégagé est enregistré en fonction du temps (1h30 environ) sur un ordinateur après amplification du signal, et intégré pour obtenir la chaleur totale dégagée. Ces opérations sont répétées en parcourant point par point la gamme des pressions relatives de 0 à 0,92. La standardisation du calorimètre est effectuée



par effet Joule et les effets parasites (de rupture de la pointe et de vaporisation) sont déterminés par étalonnage (Partyka *et al.* 1979). Une mesure est considérée comme fiable si pour un même taux de recouvrement, la différence des chaleurs mesurées est inférieure à 5%.

#### IV.3.2. Résultats

L'évolution de la chaleur d'immersion dans l'eau de la Na-magadiite dégazée à 50°C, en fonction du précouvrement en vapeur d'eau, est présentée en figure II.11. Il apparaît que dès les plus faibles valeurs de précouvrement, les chaleurs d'immersion chutent rapidement, jusqu'à devenir négatives et atteindre un plateau à partir de  $P/P_0 \approx 0,6$  et jusqu'aux plus fortes pressions relatives. Cette décroissance très rapide révèle l'existence de sites d'adsorption ayant une très forte affinité pour l'eau, saturés ensuite dès les faibles pressions relatives. De plus, la variation d'enthalpie d'immersion entre précouvrement nul et précouvrement élevé est supérieure à 130 J/g, indiquant que l'adsorption de vapeur d'eau modifie notablement l'interaction entre la surface et l'eau.

	$\Delta H_0$ (J/g)	$\Delta H_0/S_s \text{ N}_2$ (J/m <sup>2</sup> )	$\Delta(\text{Himm})_0^{0,05}/\text{mol Na}$ (kJ/mol Na)
<b>Na-illite</b>	60	0,33	8,75
<b>Na-montmorillonite</b>	68	1,62	12
<b>Na-magadiite</b>	150	10,7	54,2

Tableau II.3: Comparaison des variations de chaleur d'immersion d'une illite-Na, d'une montmorillonite-Na et d'une magadiite-Na.

La chaleur d'immersion à précouvrement nul est de l'ordre de 150 J/g, soit en considérant la surface totale externe déduite de l'adsorption d'azote, 10,7 J/m<sup>2</sup>. Comparativement à l'illite-Na (Bardot, 1998), un matériau argileux ne présentant pas de propriétés de gonflement, ou à une montmorillonite-Na (Bérend, 1991), argile gonflante, l'hydratation

des cations à très faible pression relative est un phénomène très énergétique dans le cas de la Na-magadiite (Tableau II.3).

Les enthalpies d'immersion présentant ensuite des valeurs négatives à forte pression relative, il n'est pas possible d'en déduire une surface Harkins et Jura (Figure II.11).

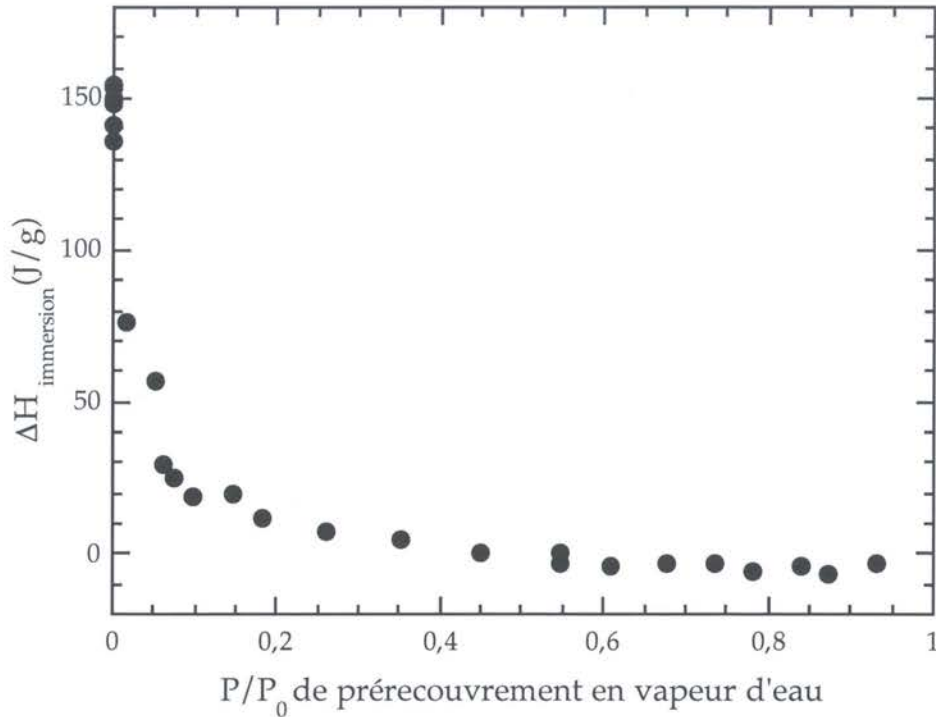


Figure II.11: Variation de la chaleur d'immersion dans l'eau avec l'état de précouvremment d'une surface de magadiite.

La comparaison des chaleurs d'immersion avec les données obtenues par gravimétrie d'adsorption d'eau (Figure II.12) indique que la décroissance rapide des enthalpies d'immersion est corrélée à l'apparition des deux étapes de gonflement, qui ont lieu avant  $P/P_0 = 0,2$ . De plus, les chaleurs d'immersion deviennent négatives et atteignent un plateau à partir de  $P/P_0 \approx 0,6$ , correspondant à une reprise de l'adsorption de vapeur d'eau sur l'isotherme obtenue par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau. Ces valeurs négatives indiquent qu'après saturation des sites superficiels, les phénomènes d'immersion sont endothermiques. De tels phénomènes peuvent s'expliquer dans le cas de matériaux hydrophobes, or, comme l'indique la gravimétrie d'adsorption d'eau, la magadiite n'est pas un minéral hydrophobe. La micellisation et la dissolution sont également des réactions

endothermiques. Cependant, ils ne peuvent expliquer les phénomènes observés dans le cas de la magadiïte, qui ne donne pas lieu à la formation de micelles, et qui ne se dissout pas dans l'eau, puisque des données obtenues par diffraction des rayons X ou infrarouge permettent de montrer que l'hydratation est totalement réversible. On retrouve en effet la structure cristalline originale après un cycle d'adsorption-désorption. La seule hypothèse recevable pour expliquer ces valeurs d'enthalpie d'immersion négatives serait d'imaginer une exfoliation du minéral, c'est à dire une réorganisation du faciès rose des sables de la magadiïte. Cette hypothèse est en accord avec les résultats obtenus par SAXS, qui mettent en évidence une décroissance du domaine de cohérence au cours de l'immersion. Cependant, cette réorganisation n'est pas totalement réversible, puisque la courbe obtenue par gravimétrie d'adsorption d'eau fait apparaître une large hystérèse à la désorption, et ne rejoint pas son point de départ (Figure 4, Eypert-Blaison *et al.* 2001a).

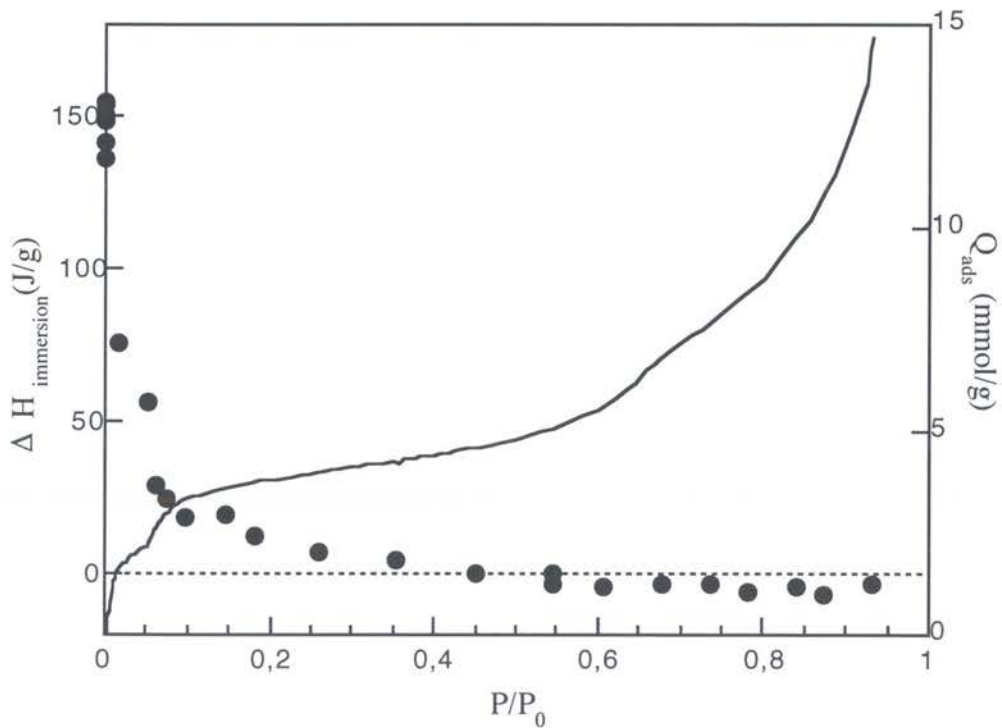


Figure II.12: Chaleur d'immersion de la magadiïte comparée à la gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau.

## V. Conclusion

Le couplage de différentes techniques utilisées sous pressions de vapeur d'eau contrôlées, ainsi que des mesures effectuées par infrarouge en deutérant partiellement une Na-magadiite, ont permis de mettre en évidence deux étapes d'hydratation et de gonflement, associées à trois statuts différents de molécules d'eau. A faible pression relative, les molécules d'eau se trouvent en symétrie  $C_1$ . Ces molécules d'eau seraient alors conjointement en interaction avec le cation interfoliaire et la surface. Dans cette gamme de pression, les interactions de l'eau avec la Na-magadiite sont très énergétiques, ce qui se manifeste notamment par le fait qu'un fort dessicant tel que  $P_2O_5$  ne parvient pas à la déshydrater totalement (cf. Annexe I). A plus forte pression relative, la seconde étape du gonflement génère des molécules d'eau en symétrie  $C_{2v}$ . Des molécules sont associées d'une part aux ions sodium et d'autre part perturbées par des liaisons hydrogènes. Les mécanismes de gonflement de la magadiite sont cependant très distincts de ce l'on avait pu observer sur d'autres minéraux gonflants, tels que des smectites, puisque les étapes de gonflement ne correspondent pas à des monocouches d'eau de  $3\text{Å}$  et son gonflement est limité. De plus, l'hydratation du cation interfoliaire n'explique pas à elle seule l'adsorption d'eau, dans la mesure où la surface semble jouer un rôle indéniable. Il va donc importer par la suite d'étudier le rôle de l'eau vis à vis, d'une part du cation et d'autre part de la surface.

Influence de l'eau d'hydratation sur  
la structure des magadiites Na- et H-:  
Étude spectroscopique



# Influence de l'eau d'hydratation sur la structure des magadiites Na- et H-: étude spectroscopique

## I. Contexte de l'étude

Au même titre que des phyllosilicates, tels des montmorillonites ou des vermiculites, la magadiite, sous sa forme sodique, est un minéral qui présente des propriétés de gonflement. Cependant, à l'inverse de ce que l'on peut observer sur des matériaux argileux, les étapes de gonflement ne correspondent pas à l'adsorption de monocouches d'eau, car l'hydratation du cation n'explique pas à elle-seule l'adsorption d'eau, la surface jouant aussi un rôle important lors de ces mécanismes de gonflement (Eypert-Blaison *et al.*, 2001a). Le caractère très énergétique de l'interaction Na-magadiite/eau, ainsi que les faibles variations d'équidistances d'empilement mesurées au cours des différentes étapes d'hydratation suggèrent que les molécules d'eau pourraient modifier l'organisation des feuillets. Cette organisation a ainsi été étudiée en combinant trois méthodes spectroscopiques: la RMN du  $^{29}\text{Si}$ , l'absorption InfraRouge et la diffusion inélastique Raman. Les mesures infrarouges ont été menées à différentes pressions relatives en vapeur d'eau, tandis que la RMN et le Raman ont été effectués sous les conditions normales de température et de pression et dans diverses conditions de mise sous vide. De plus, afin de mieux comprendre le rôle du statut de l'eau d'hydratation sur une surface de magadiite, la forme sodique et la forme protonée, qui est structurellement reliée à la Na-magadiite (Brindley, 1969) mais qui ne présente plus de propriétés de gonflement, ont été étudiées en parallèle.

Afin de renforcer les données exposées dans la publication concernant le rôle de l'eau sur la structure de la Na-magadiite et de sa forme protonée (Eypert-Blaison *et al.*, 2001b), des résultats complémentaires obtenus par microscopie électronique en transmission seront exposés.





## II. Matériaux et Méthodes

### II.1. Matériaux

La forme sodique de la magadiite a été synthétisée par réaction de silice et de soude (cf. chapitre précédent).

La H-magadiite a été obtenue par un titrage lent de la Na-magadiite avec HCl 0,1N. Les formules chimiques, extraites des données obtenues par analyses chimiques et thermiques, conduisent respectivement à  $\text{Na}_{2,07}\text{H}_{1,93}\text{Si}_{14}\text{O}_{30}\cdot 8,27\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{30}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

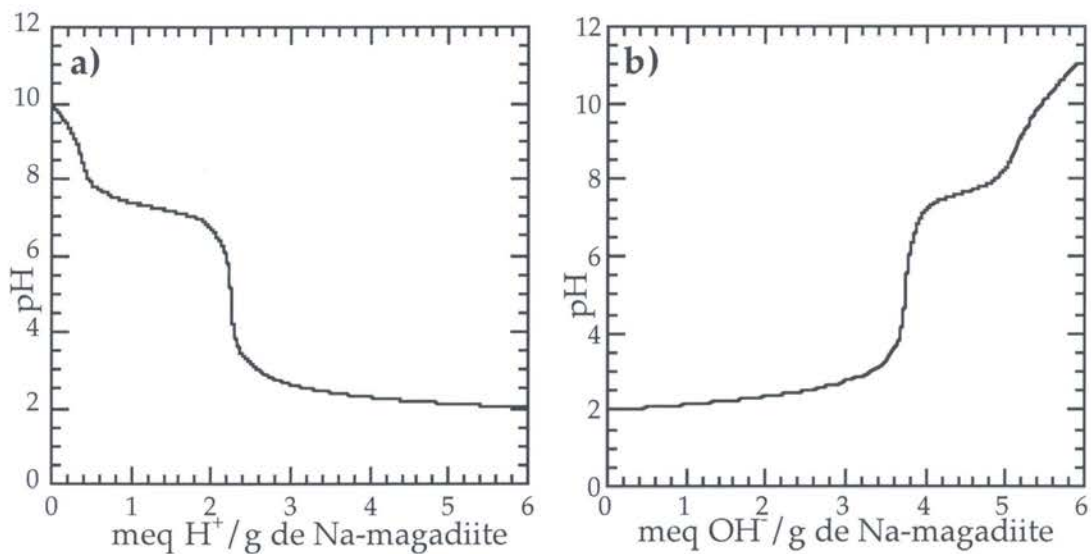
#### II.1.2. Obtention de H-magadiite par titrage potentiométrique

Les titrages acido-basiques ont été réalisés sur un titrateur automatique développé au LEM-GRESO, en collaboration avec C. Mustin du Centre de Pédologie et Biologie de Nancy (Prelot, 2001).

La magadiite a tout d'abord été titrée par HCl 0,1N (Figure III.1.a), en considérant une masse de solide initiale de 500 mg, mise en solution avec 50 ml d'eau ultrapure. L'acide chlorhydrique est ajouté par incréments d'environ 0,015 ml par minute, ou plus, si le pH n'est pas stabilisé. Le titrage en retour a ensuite été effectué avec NaOH 0,2N (Figure III.1.b), par addition d'environ 0,15 ml de solution titrante.

Les courbes de titrage obtenues sont symétriques, traduisant une réversibilité du titrage de la surface et mettent en évidence la présence de deux points d'inflexion à  $\text{pH} = 5$  et à  $\text{pH} = 9$ . Ainsi que l'avaient souligné Rojo *et al.* (1988), le titrage acide de la magadiite n'est pas un simple processus, puisqu'il a lieu en deux étapes. La première étape, pour laquelle le pH varie entre 10 et 7 environ, avait été attribuée par ces auteurs à la neutralisation d'un excès de soude adsorbé sur leur échantillon de magadiite naturelle. De même, la seconde étape, pour laquelle le pH est compris entre 7 et 2 avait été attribué à l'échange des ions sodium de la structure par des protons (Rojo *et al.* 1988). L'existence de soude adsorbée a été confirmée par Rojo *et al.* (1988) avec des mesure en RMN du  $^{23}\text{Na}$ . Cependant, le début

de notre courbe de titrage décroît moins rapidement, ce qui peut être lié aux conditions expérimentales, d'une part, et d'autre part, les échantillons utilisés ont une origine différente, mais les tendances observées restent semblables. Nos données remettent ainsi en cause l'existence de soude excédentaire, puisque nos titrages acido-basiques font apparaître une réelle réversibilité d'une part et puisque d'autre part, des données de RMN du  $^{23}\text{Na}$  effectuées sur une magadiite synthétique montrent un seul environnement du sodium, qui est alors hexacoordiné (Almond *et al.* 1996, Hanaya *et al.* 1998).



Figures III.1: Titrage acido-basique d'une magadiite sodique. a): titrage acide de la magadiite -Na, b): titrage basique en retour de la magadiite-H.

De plus, la réversibilité des titrages, marquée par les points d'inflexion reproductibles, suggère que la charpente silicatée n'est pas modifiée de manière significative, quelque soit la valeur de pH. De telles interprétations ont pu être confirmées par diffraction des rayons X (Figure III.2), qui indique que, malgré les différences cristallographiques existant entre une magadiite-Na et sa forme protonée, cette dernière, titrée par une base modérée permet de recouvrer la structure de la magadiite-Na initiale.

Ces diffractogrammes-X confirment ainsi qu'une magadiite-Na traitée par un acide, échange quantitativement ses ions  $\text{Na}^+$  par des ions  $\text{H}^+$ , et malgré la moindre cristallinité de la magadiite-H, l'échange des protons par des ions sodium est réversible. La Na-magadiite et la H-magadiite sont structurellement reliées, et la réversibilité des échanges

confirme que la structure silicatée de ces minéraux est très flexible (Lagaly *et al.*, 1975, Sprung *et al.*, 1990).

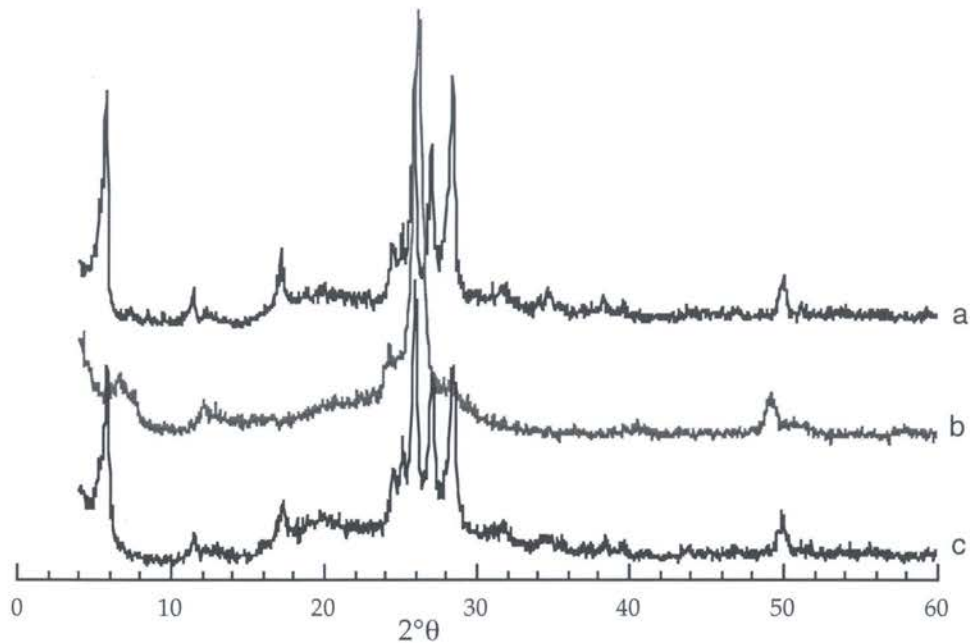


Figure III.2: Diffractogrammes X de la magadiite-Na (a), de la magadiite-H obtenue par titrage acide (pH final = 2) (b), et de la magadiite-Na obtenue après titrage basique de la magadiite-H (pH final = 9) (c).

## II.2. Méthodes complémentaires et spécifiques à cet aspect

Les techniques de gravimétrie d'adsorption d'eau et infrarouge à différentes pressions relatives en eau ont été décrites dans le chapitre précédent.

### II.2.1 Résonance magnétique Nucléaire (RMN)

Le principe de la RMN consiste à placer le spin nucléaire du noyau en condition de résonance en faisant agir un premier champ statique  $B_0$ , qui provoque un mouvement de précession du spin autour de ce champ et un deuxième champ  $B_1$  oscillant à la fréquence de précession du spin et perpendiculaire au premier champ. Ces deux interactions sont les plus fortes.

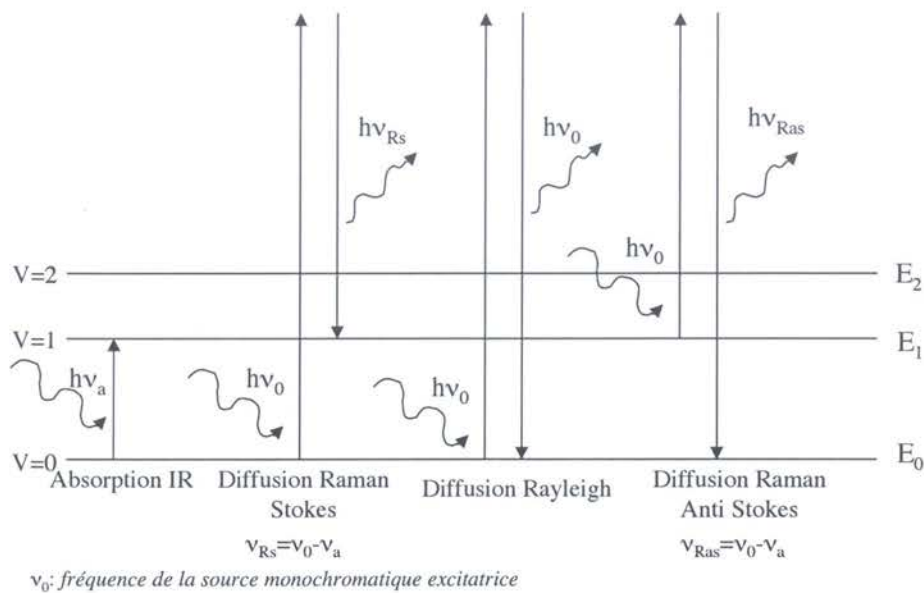
Les expériences de RMN du solide du  $^{29}\text{Si}$  ont été réalisées au Laboratoire de Méthodologie RMN de l'UHP de Nancy I, à l'aide d'un spectromètre Bruker MSL 300 ( $B_0= 7\text{T}$ ) fonctionnant à une fréquence de résonance du silicium égale à 59,62 MHz. Des expériences ont été réalisées sous la rotation macroscopique à l'angle magique (MAS), avec une fréquence de rotation de 2kHz, des pulses de  $3,9\mu\text{s}$  à  $\pi/2$  et environ 360 scans. Des expériences en polarisation croisée (CP-MAS) ont également été réalisées, avec 10 000 scans, et un temps de transfert de 6ms. La référence utilisée est le tétraméthylsilane (TMS).

Nous utiliserons la notation habituelle qui concerne les espèces du silicium et qui conduit à raisonner en terme de connectivité du silicium (Brinker *et al.*, 1990). On désigne ainsi par  $Q^n$  un atome de silicium ayant la possibilité de former quatre liaisons SiOSi (Q pour quaternaire), où n représente le nombre d'oxygènes pontant deux silicium.

## II.2.2. Spectrométrie de diffusion Raman

Une onde monochromatique (Figure III.3),  $\nu_0$ , intense est focalisée sur l'échantillon (poudre, lame mince, liquide, bloc massif), la quasi-totalité du rayonnement incident est réfléchi sur la surface de l'échantillon ou bien le traverse sans interagir avec les atomes constitutifs. Une fraction faible de l'intensité incidente ( $\sim 1/1000$ ) subit une diffusion. L'analyse en énergie de cette fraction diffusée montre que la quasi-totalité de la lumière diffusée a la même énergie que l'onde incidente. Elle a subi une diffusion élastique, appelée diffusion Rayleigh.

Environ  $10^{-6}$  de l'intensité du faisceau incident a perdu ou gagné de l'énergie de façon symétrique par rapport à l'incident. Cette variation d'énergie résulte d'un processus de diffusion inélastique de la lumière par l'échantillon: c'est l'effet Raman. Les raies les plus intenses qui ont perdu de l'énergie par rapport à l'incident sont appelées Stokes,  $\nu_s$ , et leurs symétriques par rapport à la Rayleigh sont appelées anti-Stokes,  $\nu_{as}$ .



**Figure III.3:** Illustration des phénomènes observés pour une molécule possédant deux niveaux d'énergie de vibration ( $\nu=1$  et  $\nu=2$ ) soumise à une onde électromagnétique.

Les spectres ont été enregistrés au Laboratoire de Chimie-Physique et Microbiologie pour l'Environnement (L.C.P.M.E) de l'Université Henri Poincaré, sous la responsabilité de Bernard Humbert, sur un spectromètre multicanal Jobin-Yvon T64000. Cet appareil permet l'analyse des liquides et des solides. La longueur d'onde du laser est choisie à 514,5 nm, et le détecteur est étalonné à chaque début de séance par vérification d'une bande du silicium et d'une bande émise par les vapeurs de mercure présentes dans le néon qui illumine la pièce. Les solides, poudres non compactées, sont placés sous l'objectif x50 du microscope confocal, ce qui conduit à un volume analysé d'une dizaine de  $\mu\text{m}^3$ . Le rayon incident, après réflexion sur une séparatrice (25%), est focalisé sur l'échantillon par l'objectif, puis le signal retrodiffusé, recueilli à 180°, est transmis à travers la séparatrice (75%) vers le système dispersif. Le système dispersif est modulable et constitué d'un ensemble de trois réseaux. Les temps d'acquisition et la puissance du laser ont été choisis en fonction des échantillons et de leur environnement :

- dans le cas de poudres non compactées ou lames minces laissées à l'air, les spectres ont été réalisés avec une puissance de 100mW à l'échantillon et deux cycles de 60 secondes,

- dans le cas de poudres disposées dans des cellules simplement fermées ou soumises à un vide primaire de l'ordre de  $10^{-2}$ mbar, la puissance a été montée à 150mW, pour 2 accumulations de 120 secondes.

### III. Principaux résultats

Quand les ions sodium sont totalement échangés par des protons, la H-magadiite ne développe plus de gonflement et sa structure est moins cristalline que celle de la forme sodique. Cette moindre cristallinité, due à la perte d'eau interfoliaire, a pu être mise en évidence par l'étude de la Na-magadiite déshydratée par RMN du  $^{29}\text{Si}$  et par IR, témoignant du rôle structurant de l'eau. Cependant, il apparaît que les spectres IR et Raman de la Na-magadiite déshydratée et de la H-magadiite montrent une quasi-exclusion entre IR et Raman (interprétée par Huang *et al.* (1999) comme le signe d'une centrosymétrie), tandis que la Na-magadiite, dans les conditions ambiantes et malgré le gain de cristallinité généré par l'eau d'hydratation, perd cette caractéristique spectrale.

D'autre part, l'étude des vibrations d'élongations Si-O-Si en fonction de la teneur en eau d'un échantillon de Na-magadiite a fait apparaître trois étapes distinctes, directement corrélées aux différentes étapes de l'hydratation, qui avaient pu être mises en évidence par l'observation des vibrations de déformations et d'élongations des molécules d'eau (Eypert-Blaison *et al.*, 2001). Ces étapes ont ainsi permis d'effectuer l'attribution de bandes d'absorption dues aux interactions cation/surface/eau.

Enfin, l'existence de cycles à cinq tétraèdres dans les feuillets de la magadiite n'a pu être ni confirmée, ni infirmée. En effet, cette hypothèse, qui reposait sur l'existence d'une bande d'absorption infrarouge à  $1238\text{ cm}^{-1}$ , commune à la magadiite et à des zéolites présentant de telles associations (Garcès *et al.* 1988), est remise en cause en raison de la dépendance de cette bande avec la teneur en eau de l'échantillon. L'analogie avec les zéolites ne semble donc pas s'appliquer au cas de la magadiite. En revanche, sur la base des spectres obtenus par les différentes méthodes, la magadiite présente des signatures spectroscopiques

proches de ce qui est classiquement observé pour des polymorphes de la silice, tels que le quartz ou la cristobalite.





# **Structural role of hydration water in Na- and H-magadiite: a spectroscopic study**

Céline Eypert-Blaison, Bernard Humbert, Laurent.J.  
Michot, Manuel Pelletier, Emmanuel Sauzéat  
and Frédéric Villieras.

*Chemistry of Materials*, 13, 12, 4439-4446.



## Articles

## Structural Role of Hydration Water in Na- and H-Magadiite: A Spectroscopic Study

Céline Eypert-Blaison,<sup>\*,†</sup> Bernard Humbert,<sup>‡</sup> Laurent J. Michot,<sup>†</sup> Manuel Pelletier,<sup>†</sup> Emmanuel Sauzéat,<sup>†</sup> and Frédéric Villiéras<sup>†</sup>*Laboratoire Environnement et Minéralurgie, INPL-ENSG-CNRS UMR 7569, BP 40, 54501 Vandoeuvre Cedex, France, and Laboratoire de Chimie Physique Pour l'Environnement, UMR CNRS-UHP, Nancy I 7564, France*

Received October 23, 2000. Revised Manuscript Received February 7, 2001

The layered silicic acid H-magadiite and the corresponding Na<sup>+</sup> salt have been investigated by a combination of three spectroscopies: <sup>29</sup>Si nuclear magnetic resonance, infrared absorption, and Raman scattering. When sodium ions are exchanged with protons, the resulting H-magadiite does not swell any more and displays a less crystalline structure than the corresponding Na sample. Similar low crystallinity is also observed in fully dehydrated Na-magadiite samples, which clearly reveals that water molecules play a crucial structural role for local ordering, which must be taken into account. Indeed, by combining three spectroscopic techniques under various hydration conditions, several vibrations bands of the silicate layers can be assigned precisely, leading to refined structural information. In particular, assignments in the spectral region corresponding to the vibrations of silicate layers reveal three hydration states that can be correlated to previous observations on the stretching and bending OH vibrations, which evidenced three distinct organizations of adsorbed water molecules.

## Introduction

Magadiite is a natural crystalline hydrated sodium silicate<sup>1</sup> which can be easily synthesized.<sup>2–4</sup> It is a layered structure with an ideal unit cell of Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>29</sub>·xH<sub>2</sub>O<sup>1,2,5</sup> containing terminal oxygen atoms neutralized by Na<sup>+</sup> ions. Upon acid treatment, these sodium ions can be ion-exchanged with protons to form the crystalline silicic H-magadiite,<sup>1,5–7</sup> which formula was reported by Lagaly and co-workers as H<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>29</sub>·5.4H<sub>2</sub>O. Na-magadiite exhibits some of the classical properties of charged layered materials<sup>8,9</sup> such as interlamellar sorption of water and polar organic molecules<sup>6</sup> and cation exchange of internal surface cations. These properties could promote its application as cation exchanger,<sup>10</sup> adsorbent,<sup>11,12</sup> or catalyst.<sup>6</sup> In the case of H-magadiite,

the surface silanol groups, first described by Rojo et al.,<sup>7</sup> can react with a large number of organic compounds to form intercalated complexes.<sup>6</sup> These organic swelling complexes of magadiite can then be used as precursors for pillaring reactions.<sup>13–15</sup>

Knowing the exact structure of these minerals would certainly provide useful information for tailoring their chemical properties. Unfortunately, the small dimensions of single crystals of natural and synthetic magadiite preclude the use of X-ray diffraction (XRD) techniques for establishing the structure of this mineral.<sup>5,16</sup> Spectroscopic techniques have thus been extensively used in the past two decades for trying to obtain detailed structural information on both Na- and H-magadiite. High-resolution solid-state <sup>29</sup>Si magic angle spinning–nuclear magnetic resonance (MAS NMR) is well-suited for elucidating the structure of zeolites and other silicates.<sup>17–19</sup> Schwiieger and co-workers were then the first to use this technique for studying the structure of silicate layers in three synthetic sodium silicate hy-

\* To whom correspondence should be addressed.

† Laboratoire Environnement et Minéralurgie.

‡ Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement.

- (1) Eugster, H. P. *Science* **1967**, *157*, 1177.
- (2) Lagaly, G.; Beneke, K.; Weiss, A. *Am. Miner.* **1975**, *60*, 642.
- (3) Schwiieger, W.; Heidemann, D.; Bergk, K. H. *Rev. Chim. Miner.* **1985**, *22*, 639.
- (4) Fletcher, R. A.; Bibby, D. M. *Clays Clay Miner.* **1987**, *35*, 318.
- (5) Brindley, G. W. *Am. Miner.* **1969**, *54*, 1583.
- (6) Lagaly, G.; Beneke, K.; Weiss, A. *Am. Miner.* **1975**, *60*, 650.
- (7) Rojo, J. M.; Ruiz-Hitzky, E.; Sanz, J.; Serratos, J. M. *Rev. Chim. Miner.* **1983**, *20*, 807.
- (8) Pinnavaia, T. J. *Science* **1983**, *220*, 365.
- (9) Kim, C. S.; Yates, D. M.; Heaney, P. J. *Clays Clay Miner.* **1997**, *45*, 881.
- (10) Wolf, F.; Schwiieger, W. Z. *Allg. Anorg. Chem.* **1979**, *457*, 224.
- (11) Jeong, S. Y.; Lee, J. M. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, *19*, 218.

- (12) Fudala, A.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F.; Toba, M.; Niwa, S. I.; Kiricsi, I. *J. Mol. Struct.* **1999**, *482*, 43.
- (13) Ruiz-Hitzky, E.; Rojo, J. M.; Lagaly, G. *Colloid Polymer Sci.* **1985**, *263*, 1025.
- (14) Sprung, R.; Davis, M. E.; Kauffman, J. S.; Dybowski, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 213.
- (15) Dailey, J. S.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 855.
- (16) Brandt, A.; Schwiieger, W.; Bergk, K. H. *Rev. Chim. Miner.* **1987**, *24*, 564.
- (17) Lippmaa, E.; Mägi, M.; Samoson, A.; Engelhardt, G.; Grimmer, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4889.

drates with various  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  molar ratios: octosilicate, magadiite, and kenyaite.<sup>3</sup> For each of the studied samples, only  $Q^3$  and  $Q^4$  signals were observed, and a correlation between the intensities of these two NMR signals with the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  molar ratio was evidenced. Based on this correlation, a model representation was proposed assuming that each layered silicate hydrate can be formed from the condensation of makatite layers of known crystal structure. Such structural interpretation is similar to a previous model proposed by Annahed et al.,<sup>20</sup> on the basis of XRD results. However, the structural formula deduced by using such a model were not in agreement with the experimental ones. Such discrepancy was attributed to variations in the water contents of those minerals. This model was then refined by Brandt et al.,<sup>16</sup> but the resulting structure still does not fit all the data observed for magadiite. Using the same spectroscopic technique, Pinnavaia et al. studied the structural compositions of the layered silicic acid H-magadiite and the corresponding  $\text{Na}^+$  salt.<sup>21</sup> Both exhibits  $Q^3$  and  $Q^4$  signals, with a  $Q^3:Q^4$  site ratio of 1:3. The anhydrous layered structure proposed to explain such observations consisted of five planes of atomic oxygen, with layers arising from double sheets of  $Q^4$  tetrahedra with 25% of the tetrahedra "inverted" to form  $Q^3$  units.  $^1\text{H}$ <sup>7,22-24</sup> and  $^{23}\text{Na}$ <sup>25,26</sup> NMR studies were also published. By comparing data from  $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$ , and  $^{23}\text{Na}$  NMR, Almond and co-workers proposed a new model in which kanemite, octosilicate, magadiite, and kenyaite structures could be derived from the known structures of anhydrous  $\text{KHSi}_2\text{O}_5$  and piperazine silicate (EU19).<sup>24</sup> However, such a model fails to provide a clear picture for magadiite and kenyaite as the  $^{29}\text{Si}$  NMR spectrum of these two minerals cannot be explained properly on the basis of the structures of anhydrous  $\text{KHSi}_2\text{O}_5$  and piperazine silicate. Garcès et al. based their analysis of magadiite on an analogy with the structure of the zeolite dachiardite, supported by both infrared (IR) and  $^{29}\text{Si}$  NMR data.<sup>27</sup> The resulting structural model consists of layers of six-membered rings of tetrahedra and blocks containing five-membered rings attached to both sides of the layers. This latter structural model was recently partially supported by Huang and co-workers based on a combined IR and Raman study.<sup>28</sup> In agreement with Garcès et al.,<sup>27</sup> they proposed a multilayer structure with five- and six-membered rings. However, their data also lead them to postulate the presence of additional Si-O-Si linkages with very large bond angles near

180°. In view of their failure, several authors<sup>3,21,24</sup> concluded on the essential role of water in the structure. Still, detailed studies of water in magadiite are rather scarce in the literature. Brandt et al. studied the thermal behavior of Na-magadiite, for temperatures ranging between 293 and 573 K, by combining XRD, differential thermal analysis, dilatometry, differential scanning calorimetry, and thermogravimetric measurements and revealed distinct steps in the dehydration of Na-magadiite.<sup>29</sup> Rojo et al. also used thermal treatments for investigating the evolution of the water signals of Na- and H-magadiite using IR and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.<sup>7,22</sup> On the basis of IR spectra of Na- and H-magadiite in regions from 4000 to 2500  $\text{cm}^{-1}$  (water stretching) and 1800 to 1400  $\text{cm}^{-1}$  (water bending) combined with  $^1\text{H}$  NMR results, they suggested the presence of two distinct types of hydroxyl groups: OH groups involved in relatively strong hydrogen bonds between adjacent layers and "free" OH groups, probably pointing to holes of the next layers. In such a scheme, upon proton exchange, the silicic structure collapses through formation of hydrogen bonds between adjacent layers, then preventing interlayer adsorption of water molecules in H-magadiite.

We recently combined thermal analyses, water adsorption gravimetry, XRD, and IR measurements under controlled water pressure to investigate thoroughly the hydration and swelling behavior of Na-magadiite.<sup>30</sup> We evidenced that water adsorption occurs in three main steps. Infrared spectra recorded under various water pressures show distinct water populations. For relative pressures  $\geq 0.20$ , some water molecules (1665  $\text{cm}^{-1}$ ) are doubly hydrogen bonded, likely to surface sites, whereas others (1625  $\text{cm}^{-1}$ ) exhibit a signal similar to that observed for hydrated clay minerals at low relative pressures, suggesting a strong influence of the interlayer cation. For lower relative pressures a single water population at 1635  $\text{cm}^{-1}$  is observed, suggesting a dual influence of both the interlayer cation and the surface sites. Such understanding of the evolution of water populations upon increasing water contents provides a sound base for studying the induced structural modifications of the silicate framework. In the present paper, we describe the results obtained on magadiite by combining  $^{29}\text{Si}$  NMR, infrared, and Raman experiments. IR experiments were carried out for various water relative pressures upon water desorption, whereas the influence of water content for NMR and Raman studies was investigated by carrying out experiments under ambient atmosphere and under various vacuum conditions. In parallel to Na-magadiite, we also studied the proton-exchanged form, as H-magadiite exhibits a totally different swelling behavior. The comparison between these two samples should then provide valuable information about the links between water status and structural features of those sheet silicates.

## Experimental Section

Na-magadiite was prepared by reacting silica gel with aqueous NaOH according to previously described methods.<sup>30,41</sup>

(18) Lippmaa, E.; Mägi, M.; Samoson, A.; Tarmsak, M.; Engelhardt, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4992.

(19) Hater, W.; Müller-Warmuth, W.; Meier, M.; Frischat, G. H. *J. Non Cryst. Solids* **1989**, *113*, 210.

(20) Annahed, H.; Fälth, L.; Lincoln, F. J. *Z. Kristallogr.* **1982**, *159*, 203.

(21) Pinnavaia, T. J.; Johnson, I. D.; Lipsicas, M. *J. Solid State Chem.* **1986**, *63*, 118.

(22) Rojo, J. M.; Ruiz-Hitzky, E.; Sanz, J. *J. Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2785.

(23) Almond, G. G.; Harris, R. K.; Graham, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 851.

(24) Almond, G. G.; Harris, R. K.; Franklin, K. R. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 681.

(25) Almond, G. G.; Harris, R. K.; Franklin, K. R.; Graham, P. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 843.

(26) Hanaya, M.; Harris, R. K. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1073.

(27) Garcès, J. M.; Rocce, S. C.; Crowder, C. E.; Hasha, D. L. *Clays Clay Miner.* **1988**, *36*, 409.

(28) Huang, Y.; Jiang, Z.; Schwieger, W. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1210.

(29) Brandt, A.; Schwieger, W.; Bergk, K. H.; Grabner, P.; Porsch, M. *Cryst. Res. Technol.* **1989**, *24*, 47.

(30) Eypert-Blaison, C.; Sauzéat, E.; Pelletier, M.; Michot, L. J.; Villiéras, F.; Humbert, B. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1480.

H-magadiite was obtained by a slowly potentiometric titration with aqueous HCl of the Na-magadiite, and the final product was air-dried. The X-ray powder diffraction patterns and basal spacings (15.5 Å for Na-magadiite and 11.8 Å for H-magadiite) were in agreement with those previously reported for these minerals.<sup>5-7</sup> According to chemical and thermal analyses,<sup>30</sup> the unit cell formula of Na-magadiite can be written as  $\text{Na}_{2.07}\text{H}_{1.93}\text{Si}_{14}\text{O}_{30} \cdot 8.27\text{H}_2\text{O}$  and that of H-magadiite as  $\text{H}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{30} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

Water vapor gravimetric adsorption experiments were carried out by using a lab-built quasi-equilibrium setup designed around a Setaram MTB 10-8 symmetrical microbalance. Water vapor was supplied to the sample (thermostated at 30 °C) from a source kept at 41 °C, at a slow flow rate to ensure quasi-equilibrium conditions at all times. The simultaneous recording of mass uptake and equilibrium pressure directly yields the water vapor adsorption isotherm. The experimental conditions were a sample mass of 105 mg and an outgassing at 50 °C during 18 h under a residual pressure of 1 Pa.

The <sup>29</sup>Si NMR spectra were recorded in a  $B_0 = 7$  T field at 59.62 MHz on a Bruker MSL 300 solid-state high-resolution NMR spectrometer. Samples were placed into 7-mm rotors and spun at 2000 Hz. Spectra were obtained from a single pulse excitation (pulse widths 3.9 μs with 400 scans) and by cross-polarization (CP; single contact time with 6 ms and 10 000 scans). The <sup>29</sup>Si chemical shifts were reported in parts per million (ppm) relative to tetramethylsilane. The sample examined under vacuum was prepared by outgassing at 50 °C during 18 h under a residual pressure of 1 Pa. It was then packed into a rotor inside a glovebox, sealed, and subsequently analyzed by NMR.

IR spectra were recorded by using an IR transmission cell specially designed for investigating the first hydration states of clay minerals.<sup>31</sup> The temperature and moisture of the sample are controlled. For these experiments, a magadiite film was prepared by depositing a few drops of a dilute aqueous suspension onto a ZnSe slide. The film is kept at  $30 \pm 0.1$  °C. The relative water vapor pressure is controlled in the cell in a  $P/P_0$  range between 0.01 and 0.85 by setting the temperature of a water source between  $-29$  and  $+27.2 \pm 0.1$  °C. The cell is equipped with ZnSe windows. The FT-IR spectra were recorded on a Bruker FT-IR spectrometer by using a DTGS detector. The IR spectra consisted of 100 averaged scans in the range 7000–400  $\text{cm}^{-1}$ , with a resolution of 2  $\text{cm}^{-1}$ . The spectra were recorded at least 24 h after changing the temperature of the water vapor source.

The Raman spectra excited by the laser beam of an argon Spectra Physic Laser Stabilité 2017 were collected on a Jobin-Yvon T64000 spectrometer equipped with an optical microscope, a 3-fold monochromator, and a nitrogen-cooled CCD camera. The laser beam at the 514.5-nm wavelength was focused with a long-frontal  $\xi 50$  objective (numerical aperture = 0.5) on an area of about 3 μm<sup>2</sup>. Ambient condition experiments at  $25 \pm 2$  °C were carried out by using a laser power on the sample of approximately 30 mW. Vacuum experiments were performed in a closed cell, related to a primary vacuum

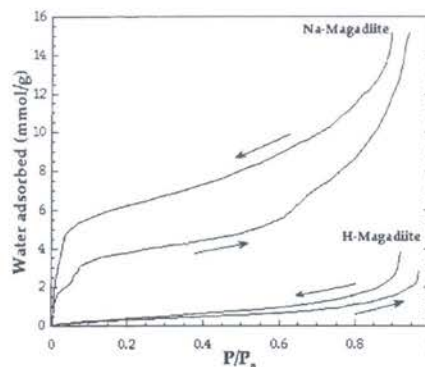


Figure 1. Water vapor adsorption-desorption isotherms at 30 °C of Na- and H-magadiite.

up to 1 Pa at a laser power of approximately 45 mW on the sample. The backscattered Raman spectra were collected in a confocal mode to avoid optical artifact. The spectral resolution was 3  $\text{cm}^{-1}$ , with a wavenumber precision better than 1  $\text{cm}^{-1}$ .

## Results

**Water Adsorption Gravimetry.** Figure 1 presents the water adsorption isotherms for Na- and H-magadiite. The curve obtained for Na-magadiite was presented and interpreted in a previous paper.<sup>30</sup> The difference in swelling behavior for these two layered silicates is clearly illustrated in this graph. The amount of water adsorbed for Na-magadiite is much higher than for H-magadiite. Assuming a cross-sectional area of 0.106 nm<sup>2</sup> for adsorbed water molecules,<sup>32</sup> the equivalent BET surface areas are around 190 and 17  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , for Na- and H-magadiite, respectively, which confirms that, in contrast to the Na form, H-magadiite does not swell upon water adsorption.

**NMR Spectroscopy.** The <sup>29</sup>Si NMR MAS spectra and the corresponding cross polarization (CP) spectra of Na-magadiite, fully dehydrated Na-magadiite, and H-magadiite are shown in Figure 2. The data and calculated  $Q^3/Q^4$  ratios are summarized in Table 1. Na-magadiite exhibits, at least, four resonances at  $-99.1$ ,  $-109.6$ ,  $-111.1$ , and  $-13.7$  ppm. On the basis of chemical shifts, the  $-99.1$  ppm signal is assigned to Si atoms in a  $Q^3$  tetrahedral environment, i.e.,  $\text{HOSi}(\text{OSi})_3$  or  $\text{Na}^+[\text{OSi}(\text{OSi})_3]$ , and the other three bands are assigned to Si in a  $Q^4$  configuration, i.e.,  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ . The CP method leads to an increase of the intensity of the  $Q^3$  signal and a decrease in intensity of the  $Q^4$  signal. When Na-magadiite is fully dehydrated, the signals of the <sup>29</sup>Si MAS NMR spectrum widen. The  $Q^3$  signal remains at about the same chemical shift as the hydrated sample, whereas the  $Q^4$  region is reduced to a single broad signal at  $-110.8$  ppm. The CP experiment yields two  $Q^3$  signals of increased intensity at  $-98.5$  and  $-100.7$  ppm and three  $Q^4$  signals at lower intensity with chemical shifts drifted toward lower values than those observed for the hydrated sample. In the case of H-magadiite, the <sup>29</sup>Si MAS NMR spectrum exhibits a  $Q^3$  signal at  $-101.7$  ppm and, at least, two  $Q^4$  signals at  $-111.7$  and  $-114.5$  ppm. As in the case of Na-magadiite sample, the CP experiment leads to an increase in intensity of the  $Q^3$  signal. An additional  $Q^4$  signal appears at  $-114.1$  ppm. The comparison between the MAS and CP MAS NMR spectra reveals a clear increase

(31) Pelletier, M.; de Donato, P.; Thomas, F.; Michot, L. J.; Gérard, G.; Cases, J. M. Clays for our future. In Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Clay Conference, Ottawa, Canada, 1997; Kodama, H., Mermut, A. R., Torrance, J. K., Eds.; p 555.

(32) Hagymassy, J.; Brunauer, S.; Mikhail, R. S. H. *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *29*, 485.

(33) Grimmer, A. R.; Starke, P.; Wieker, W.; Mägi, M. *Z. Chem.* **1982**, *22*, 44.

(34) Bavière, A. Master of Science Thesis, Michigan State University, 1992.

(35) Dailey, J. S.; Pinavaia, T. J. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1992**, *13*, 47.

(36) Lazarev, N. *Vibrational Spectra and Structure of Silicates*; Consultants Bureau: New York, 1972 and references therein.

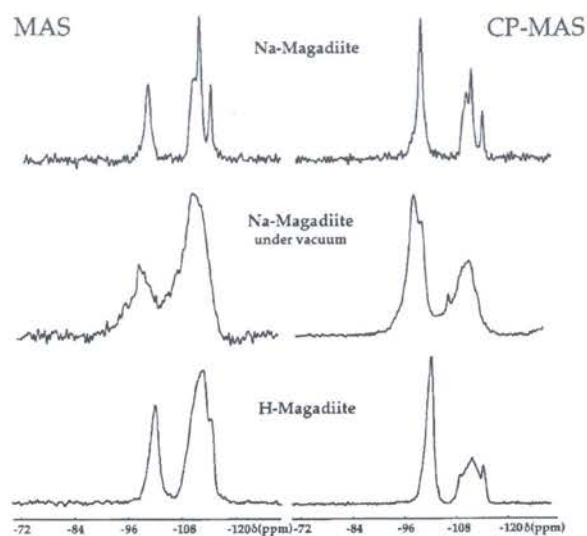
(37) Huang, Y.; Jiang, Z.; Schwieger, W. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *26*, 215.

(38) Grimmer, A. R.; von Lampe, F.; Mägi, M.; Lippmaa, E. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 185.

(39) Smith, J. V.; Blackwell, C. S. *Nature* **1983**, *303*, 223.

(40) Ramdas, S.; Klinowski, J. *Nature* **1984**, *308*, 521.

(41) Grimmer, A. R. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *119*, 416.



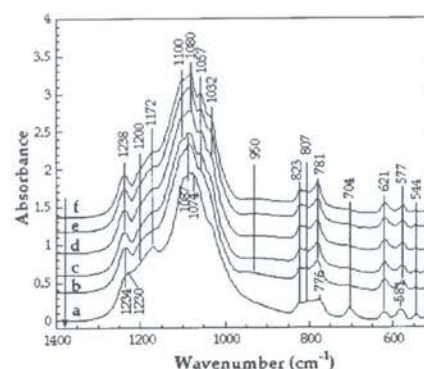
**Figure 2.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of synthetic Na-magadiite and H-magadiite samples. On the left, the FT NMR spectra and, on the right, the CP NMR spectra are shown. All chemical shift values are given in ppm from liquid  $\text{Me}_4\text{Si}$ .

**Table 1.**  $^{29}\text{Si}$  MAS and CP-MAS NMR Chemical Shifts (ppm) and Calculated  $Q^3/Q^4$  Ratios for Na- and H-Magadiite

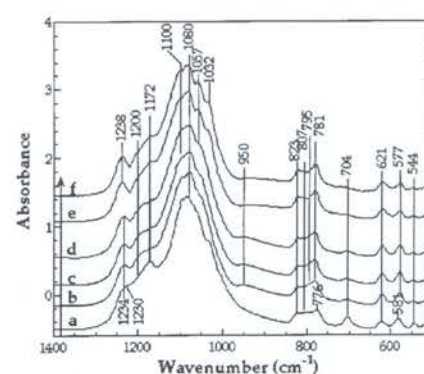
	MAS		CP-MAS		ratio $Q^3/Q^4$
	$Q^3$	$Q^4$	$Q^3$	$Q^4$	
Na-magadiite	-99.1	-109.6	-99.1	-109.7	0.4
				-111.1	
				-113.7	
Na-magadiite under vacuum	-98.8	-110.8	-98.5	-106.9	0.5
				-109.6	
				-112.0	
H-magadiite	-101.7	-111.7	-101.7	-109.0	0.4
				-111.5	
				-114.1	

of the CP  $Q^3$  NMR signal for the three samples. Such a behavior is typical of samples with strong interactions between Si atoms  $Q^3$  and protons.<sup>33</sup> The  $Q^3/Q^4$  ratios of the three samples are presented in Table 1. Na- and H-magadiite exhibit similar values (0.4), whereas the ratio increases up to 0.5 in the case of dehydrated Na-magadiite. The chemical shifts and  $Q^3/Q^4$  ratios observed for magadiite are consistent with those reported by Bavière,<sup>34</sup> Dailey et al.,<sup>15,35</sup> and Almond et al.<sup>24</sup> Based on a systematic study of the influence of pulse delays on the experimental spectra, these authors<sup>15,24,35</sup> showed that pulse delays of at least 3 s were required for a correct determination of the  $Q^3/Q^4$  ratios. We then chose to use pulse delays of 5 s.

**Infrared Spectroscopy.** Figure 3 presents the evolution upon water desorption of the IR spectra of Na-magadiite in the 1400–500  $\text{cm}^{-1}$  range. This region displays the vibrations due to the silicate layer and charge-balancing cations. According to previous studies,<sup>28,36,37</sup> this spectrum can be discussed by splitting it into three parts. The first part (1400–950  $\text{cm}^{-1}$ ) concerns the antisymmetric stretching modes of Si–O–Si bridges,  $\nu_{\text{as}}(\text{Si–O–Si})$ , and the stretching modes of terminal Si–O– bonds,  $\nu(\text{Si–O–})$ . The second region (950–700  $\text{cm}^{-1}$ ) includes the symmetric stretching modes of Si–O–Si bridges,  $\nu_{\text{s}}(\text{Si–O–Si})$ . Between 700



**Figure 3.** Evolution of infrared spectra (1400–500  $\text{cm}^{-1}$ ) of Na-magadiite at 30 °C upon water desorption. From a to f: under vacuum and  $P/P_0 = 0.010, 0.020, 0.030, 0.360,$  and  $0.440$ .



**Figure 4.** Evolution of infrared spectra (1400–500  $\text{cm}^{-1}$ ) of Na-magadiite at 30 °C upon water adsorption. From a to f: under vacuum and  $P/P_0 = 0.020, 0.030, 0.060, 0.300,$  and  $0.850$ .

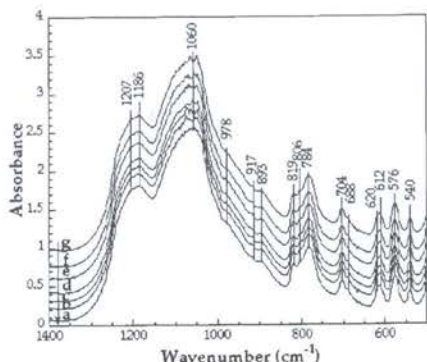
and 400  $\text{cm}^{-1}$ , one can observe the phonon modes due to bending of Si–O–Si and O–Si–O ( $\delta\text{SiO}$ ).

In the first region, for  $P/P_0 = 0.440$ , one can observe bands at 1238, 1100, 1080, and 1057  $\text{cm}^{-1}$  and shoulders at 1172 and 1032  $\text{cm}^{-1}$ . Water desorption affects all these bands except the shoulder at 1032  $\text{cm}^{-1}$ . The 1238- $\text{cm}^{-1}$  band slowly decreases and shifts toward lower wavenumbers; under vacuum, it is reduced to a shoulder around 1230  $\text{cm}^{-1}$ . The profile of the massive around 1080–1100  $\text{cm}^{-1}$  changes. A component at 1087  $\text{cm}^{-1}$  appears from  $P/P_0 = 0.02$ . The shoulder at 1172  $\text{cm}^{-1}$  is only affected between  $P/P_0 = 0.01$  and vacuum, as its intensity increases markedly. The intensity of the 1057- $\text{cm}^{-1}$  band decreases upon water desorption and finally disappears under vacuum.

The second region exhibits bands at 823, 807, 781, and 704  $\text{cm}^{-1}$ . The intensity of the 781- $\text{cm}^{-1}$  band decreases upon water desorption. It decreases strongly and shifts to 776  $\text{cm}^{-1}$  when the sample is put under vacuum. In contrast, the shoulder at 704  $\text{cm}^{-1}$  becomes really marked under vacuum.

In the third region, three bands are observed at 621, 577, and 544  $\text{cm}^{-1}$ . Under vacuum, these three bands widen. The intensity of both the 544- and 577- $\text{cm}^{-1}$  bands increases and this latter band shifts to 581  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure 4 presents the evolution upon water adsorption of the IR spectra of Na-magadiite in the 1400–500  $\text{cm}^{-1}$  region. As already observed in the ranges corresponding to water bending and stretching,<sup>30</sup> the patterns are



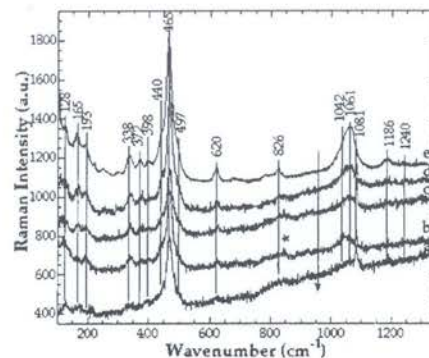
**Figure 5.** Evolution of infrared spectra (1400–500  $\text{cm}^{-1}$ ) of H-magadiite at 30  $^{\circ}\text{C}$  upon water desorption. From a to g: under vacuum and  $P/P_0 = 0.030, 0.060, 0.100, 0.260, 0.760,$  and  $0.850$ .

reversible as only marginal differences can be observed between spectra recorded in adsorption or desorption. Only two differences can be noted: (i) the band at 950  $\text{cm}^{-1}$  is present in adsorption for  $0.010 < P/P_0 < 0.060$ , whereas it is only remarkable for  $P/P_0 = 0.010$  in desorption, and (ii) around 800  $\text{cm}^{-1}$ , the evolution from three bands under vacuum to four bands in the presence of water vapor is more marked.

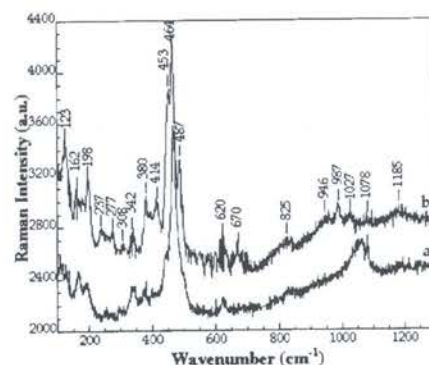
Figure 5 shows the evolution of infrared spectra of H-magadiite upon water desorption in the 1400–500  $\text{cm}^{-1}$  region. In the first region, absorptions are present at 1207, 1186, 1060, and 978  $\text{cm}^{-1}$ . Compared with Na-magadiite, the bands are shifted and the broad band around 1080  $\text{cm}^{-1}$  is much less clearly defined. In the second region, bands at 917, 893, 819, 806, 784, and 704  $\text{cm}^{-1}$  are noted. As in the first region, the band positions are systematically shifted from their positions in the sodium sample. Finally, in the third region, there is a shoulder at 688  $\text{cm}^{-1}$  and bands at 620, 612, 576, and 540  $\text{cm}^{-1}$  at wavenumbers close to what was observed on Na-magadiite. The most striking feature of these spectra compared to the case of Na-magadiite is their complete independence on the water content. This confirms the water adsorption results, which revealed that the interlayer region of H-magadiite was not accessible to water molecules for  $0 < P/P_0 < 0.85$ .

**Raman Spectroscopy.** The Raman spectra of Na-magadiite between 100 and 1300  $\text{cm}^{-1}$  are shown in Figure 6 for various hydration conditions. The highest hydration corresponds to the sample covered with a water drop. Only spectra in desorption will be presented, since measurements carried out after exposing the dehydrated sample to the atmosphere have revealed that the observed changes were fully reversible. As in the case of IR data, the Raman spectra will be divided into three regions.

In the first region, when Na-magadiite is fully hydrated, its Raman spectrum exhibits two small bands at 1240 (barely visible) and 1186  $\text{cm}^{-1}$  and a broad intense band at 1061  $\text{cm}^{-1}$ . Under atmospheric conditions, the bands at 1240 and 1186  $\text{cm}^{-1}$  fade, a sharp band at 1081  $\text{cm}^{-1}$  can be noticed, and the band at 1061  $\text{cm}^{-1}$  broadens. It must be pointed out that this spectra is coherent with the one described by Huang et al. except that we never observed a band at 992  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>28</sup> For a residual pressure of 300 Pa, a shoulder at 1042



**Figure 6.** Evolution of Raman spectra (1300–100  $\text{cm}^{-1}$ ) of Na-magadiite at 25  $^{\circ}\text{C}$  upon desorption. From a to e:  $P = 0.9, 40,$  and  $300$  Pa, normal air conditions, and under water.



**Figure 7.** Raman spectra (1300–100  $\text{cm}^{-1}$ ) at 25  $^{\circ}\text{C}$  of (a) Na-magadiite in normal air conditions and (b) H-magadiite.

$\text{cm}^{-1}$  appears, which gets more marked under a residual pressure of 40 Pa. Finally, when the sample is under higher vacuum (0.9 Pa), only the sharp band at 1081  $\text{cm}^{-1}$  is clearly observable.

In the second region, a single band at 826  $\text{cm}^{-1}$  is observed and its intensity decreases with decreasing pressure (the band pointed with an asterisk in Figure 6 corresponds to a parasite signal due to the objective of the microscope).

In the third region, the spectra exhibits bands at 620, 465, 398, 372, 338, 193, 165, and 128  $\text{cm}^{-1}$  and shoulders at 497 and 440  $\text{cm}^{-1}$ . Upon pumping, the intensity of the bands at 620, 440, 372, 338, and 193  $\text{cm}^{-1}$  decreases, whereas all the other bands appear nearly unaffected by the water content in the sample.

Figure 7 displays a comparison between the Raman spectra of H-magadiite and Na-magadiite under ambient atmosphere. As observed by IR spectroscopy (Figure 5), pumping does not provoke any significant change in the spectra of H-magadiite. Differences between the two spectra can be noticed in the first and third regions. In the first region, additional bands are observed at 1027, 987, and 946  $\text{cm}^{-1}$ , whereas the band at 1061  $\text{cm}^{-1}$  disappears. In the third region, new bands clearly appear at 670, 487, 453, 414, and 380  $\text{cm}^{-1}$ .

## Discussion

As stated by many authors,<sup>3,21,24</sup> water molecules directly influence the structural features of magadiite. The use of three spectroscopic techniques under variable

**Table 2.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Chemical Shifts of Na- and H-Magadiite, with the Estimated Characteristic Mean Si-O-Si Bond Angle, Si-O Length, and Si-Si Length of the Corresponding  $\text{Q}^4$  Units

	$\delta\text{Q}^4$ , ppm	mean Si-O-Si, <sup>a</sup> deg	mean Si-O, <sup>b</sup> nm	mean Si-Si, <sup>c</sup> nm
Na-magadiite	-109.6	146.5	0.161	0.312
	-111.1	148.8	0.160	0.313
	-113.7	153.0	0.159	0.314
Na-magadiite under vacuum	-110.8	148.4	0.160	0.312
H-magadiite	-111.7	149.8	0.160	0.313
	-114.5	154.4	0.158	0.315

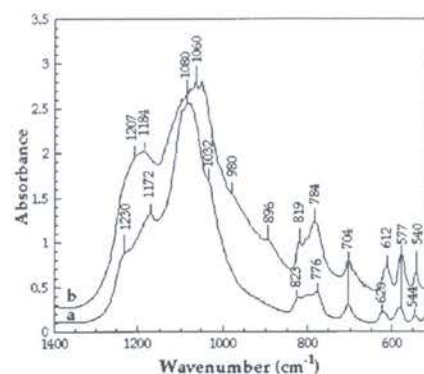
<sup>a</sup> Calculated using the relation  $\delta = -55.821 \cos(\text{Si-O-Si}) - 176.65$  ( $r^2 = 0.998$ ).<sup>39</sup> <sup>b</sup> Calculated using the relation  $\delta = (-0.222 \times 10^4)d(\text{Si-O}) - 446.3$  ( $r^2 = 0.917$ ).<sup>39</sup> <sup>c</sup> Calculated using the relation  $\delta = -392.10 - 1633.6d(\text{Si-Si}) - 176.65$  ( $r^2 = 0.994$ ).<sup>39</sup>

water contents indeed confirms such a statement and yields new constraints on the structural features of magadiite.

**Influence of Water on Crystallinity.** NMR data provide a first evidence that water losses are accompanied by a related decrease in the crystallinity of magadiite (Figure 2). This is proven by the broadening of the signals of Na-magadiite under vacuum or H-magadiite (which does not exhibit any significant uptake of interlayer water) when compared to the initial Na-magadiite. It is even more striking when the NMR chemical shifts are used for estimating the mean Si-O-Si bond angles, Si-O lengths, and Si-Si lengths of the corresponding  $\text{Q}^4$  units (Table 2).<sup>38-41</sup> When Na-magadiite is fully dehydrated, the number of observable Si environments is reduced from three to one, the broadening of the peak under vacuum conditions reflecting in increase in the local disorder at framework silicon sites. When sodium ions are totally exchanged by protons, Si environments are reduced to two, but  $\text{Q}^3/\text{Q}^4$  ratios remain equivalent, and even large bond angles are conserved. This proves that no bonds are broken and that for H-magadiite no opened bridges are formed. Dehydration as seen by the widening of  $^{29}\text{Si}$  NMR signals then just seems to induce some slight distortion of the initial Na-magadiite structure.

The decrease in crystallinity occurring upon dehydration is also evidenced by Raman experiments. Indeed, the spectrum obtained for Na-magadiite placed under water exhibits the thinnest scattered bands and a better signal-to-noise ratio. Diminishing water contents induces noisier signals. When the sample is put under strong vacuum (Figure 6a) all the bands are affected except the most intense band at  $465\text{ cm}^{-1}$ , due to vibrational modes of silicon-oxygen tetrahedra engaged in six-membered rings.<sup>28,42,43</sup>

The structural role of water in Na-magadiite is also confirmed by IR spectra. As shown in Figures 3 and 4, water desorption and adsorption provoke changes in the  $1100$  and  $800\text{ cm}^{-1}$  regions of the Na-magadiite spectra, i.e., in regions corresponding to Si-O-Si vibrations. The main features are a broadening of the bands in the domain centered around  $1080\text{ cm}^{-1}$ , which suggests a



**Figure 8.** IR spectra ( $1400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ ) at  $30\text{ }^\circ\text{C}$  of (a) Na-magadiite under vacuum and (b) H-magadiite under vacuum.

lower crystallinity. The same conclusion is obtained from a comparison of the IR spectra of Na-magadiite and H-magadiite in the region  $1400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  (Figure 8).

**Influence of Water on the Layer/Cation Interactions.** The Raman spectrum of fully hydrated Na-magadiite (Figure 6, spectrum e) exhibits a broad band at  $1061\text{ cm}^{-1}$ . Under ambient conditions, an additional sharp signal appears at  $1081\text{ cm}^{-1}$  (Figure 6, spectrum d). A band at  $1064\text{ cm}^{-1}$  was also observed by Huang et al. who assigned it to the presence of both  $\text{Q}^3$  and  $\text{Q}^4$  species in Na-magadiite, suggesting a multilayer structure.<sup>28</sup> The evolution of this region with varying water contents brings new information about the precise assignment of these components. Indeed, upon pumping, a weak signal at  $1042\text{ cm}^{-1}$  becomes more distinguishable and is clearly observed for low water contents (Figure 6, spectra b and c). This component disappears when Na-magadiite is fully dehydrated, and at this stage, only the sharp  $1081\text{-cm}^{-1}$  signal remains. The Raman spectrum of H-magadiite (Figure 7) exhibits a band at  $980\text{ cm}^{-1}$  which can be assigned to the stretching vibrations of Si-OH groups. This band is associated with a component at  $487\text{ cm}^{-1}$  assigned to a kind of torsional mode of  $\text{Q}^3$  environments.<sup>44</sup> The spectrum does not exhibit any signals at  $1042$ ,  $1061$ , or  $1081\text{ cm}^{-1}$ ; the weak component around  $1080\text{ cm}^{-1}$  may be assigned to the vibrational mode  $\nu_{\text{as}}\text{ SiOSi}$  that gives rise to an intense IR absorption around  $1060\text{ cm}^{-1}$ . The bands around  $1100\text{ cm}^{-1}$  are associated with the stretching vibrations of the terminal nonbridging oxygens,  $\nu(\text{Si-O}^-)$ , in  $\text{Q}^3$  species.<sup>45-48</sup> Therefore, the three bands at  $1042$ ,  $1061$ , and  $1081\text{ cm}^{-1}$  can be assigned to layer/water/cation interactions. The  $1061\text{-cm}^{-1}$  component would then correspond to  $\text{Si-O}^-(\text{H}_2\text{O})_x\text{-Na}^+$ , the  $1042\text{ cm}^{-1}$  to a  $\text{Si-O}^-\text{H}_2\text{O}-\text{Na}^+$  association, and the  $1081\text{ cm}^{-1}$  to  $\text{Si-O}^-\text{Na}^+$ . The layer/water/cation interaction then clearly exhibits three distinct steps as a function of water content. It must be pointed out that the presence of these three hydration stages was already revealed when we studied the evolution of water vibra-

(44) Humbert, B.; Burneau, A.; Gallas, J. P.; Lavalley, J. C. *J. Non Cryst. Solids* **1992**, *143*, 75.

(45) Bates, J. B. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 1910.

(46) Bates, J. B. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 4042.

(47) Furukawa, T.; Fox, K. E.; White, W. B. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 3226.

(48) McMillan, P. *Am. Miner.* **1984**, *69*, 622.

(42) Sharma, S. K.; Simons, B.; Yoder, H. S. *Am. Miner.* **1983**, *68*, 113.

(43) Sharma, S. K.; Philpotts, J. A.; Matson, D. W. *J. Non Cryst. Solids* **1985**, *71*, 403.



tions in Na-magadiite as a function of water content.<sup>30</sup> The different water populations observed are then directly linked to changes in the position of the sodium cation with regard to the silicate layer. The evolution of the IR spectra upon water adsorption reveals some more information about the interaction between silicate layers and sodium cations clearly distinct from what is observed with some other layered silicates.<sup>49</sup> Indeed, as already mentioned, most changes occur in IR around 1100  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$  SiOSi) and around 800  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s$  SiOSi), whereas bands near 600  $\text{cm}^{-1}$  remain mostly unaffected.

**Structural Considerations.** The differences observed between the IR and Raman spectra of Na-magadiite lead Huang and co-workers to the conclusion that this silicate is centrosymmetric, since the principle of mutual exclusion applies.<sup>28</sup> Still, it must be pointed out that exclusion does not univocally imply a centrosymmetric nature of the solid under investigation. On the basis of previous powder diffraction studies suggesting that this mineral belongs to the monoclinic crystal system,<sup>5,50</sup> Huang et al. proposed a  $C_{2h}$  point groups symmetry for magadiite. When looking at the IR and Raman spectra of Na-magadiite under ambient conditions, the differences between the two spectra are not striking, which would tend to suggest a noncentrosymmetric character for hydrated samples, opposite to what was proposed by Huang *et al.*<sup>28</sup> from their analysis of the IR and Raman spectrum of Na-magadiite.

A comparison of the same spectra under vacuum shows that a band at 704  $\text{cm}^{-1}$  is present only in the IR spectrum. The same feature is observed on H-magadiite where the 704  $\text{cm}^{-1}$  component exists only in IR. This band can be assigned to a  $\nu_s(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$  vibration which appears only when some coupling exists between adjacent silicate layers. Indeed, it is also observed for H-magadiite whose basal distance (11.8 Å) is very close to that observed for fully dehydrated Na-magadiite (12.1 Å).<sup>30</sup> The principle of mutual exclusion for the 704  $\text{cm}^{-1}$  component might then suggest that both dehydrated Na-magadiite and H-magadiite could bear a centrosymmetric character.

Under ambient conditions, Na-magadiite exhibits IR and Raman bands at 1238 and 1240  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. Based on an analogy with some zeolites, Garcès et al. interpreted this band as indicating the existence of five-membered rings in the structure.<sup>27</sup> Such interpretation was recently supported by Huang et al.<sup>28</sup> However, this band does not appear clearly in the case of H-magadiite, which suggests that this component is strongly linked to sodium cations. Furthermore, its intensity and position depend on the water content (Figures 3 and 4). It could then be tentatively assigned to Si-O-Si vibrations affected by the sodium ion and its hydration sphere. In such assumption, upon dehydration, sodium ions get closer to Si-O-, the rings vibration modes are then modified because sodium ions disturb their angles: the 1238- $\text{cm}^{-1}$  band would then shift up to 1230  $\text{cm}^{-1}$  for a fully dehydrated sample. Therefore, five-membered rings, if they exist, are sensitive to water

contents, which suggests that they could be located mainly on the external surfaces of the crystallites.

Na-magadiite exhibits an IR band at 1172  $\text{cm}^{-1}$  and a shoulder at 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Based on observations by Lazarev on pyrosilicates containing the  $\text{Si}_2\text{O}_7$  group,<sup>36</sup> Huang interpreted these two bands as corresponding to Si-O-Si linkages with 180° bond angles in the structure of Na-magadiite.<sup>28</sup> Upon decreasing water contents (Figures 3 and 4), these two components do not exhibit a parallel evolution as the 1200- $\text{cm}^{-1}$  one seems to disappear under vacuum, whereas the 1172- $\text{cm}^{-1}$  component is enhanced. On the contrary, the 1200- $\text{cm}^{-1}$  component follows the same evolution as the band around 950  $\text{cm}^{-1}$ . This latter component exhibits a slightly different behavior in desorption or adsorption (Figures 3 and 4): in desorption it is clearly observed only for  $P/P_0 = 0.010$ , whereas in adsorption, it is present for  $0.020 < P/P_0 < 0.060$ . It must then be assigned to a  $\delta(\text{Si}-\text{OH})$  influenced by the presence of water molecules. Therefore, the band at 1200  $\text{cm}^{-1}$  seems to be associated with water-dependent vibrations. The existence of linear Si-O-Si chains can then not be deduced from the presence of this component only.

Na-magadiite exhibits a Raman and IR band at 621  $\text{cm}^{-1}$ , which was attributed to an accidental degeneracy by Huang et al.<sup>28</sup> However, this band exists in both Na- and H-magadiite for all the studied hydration states (Figures 3-7). In some silicates, 620  $\text{cm}^{-1}$  is associated with three-membered rings. In the case of magadiite, this band exists even when Na-magadiite is under water (Figure 6e) and can then not be due to three-membered rings, which would definitely open in such hydration conditions.<sup>44,51</sup>

Table 3 summarizes all this information by listing the assignments of the observed IR and Raman data for both hydrated and dehydrated samples.

In terms of structure, magadiite definitely presents some six-membered rings, whereas the existence of five-membered rings and Si-O-Si chains cannot be proven unambiguously from spectroscopic data. It then appears that the proposed analogy with zeolite structures may not really apply to these layer silicates. It may be fruitful to compare the vibrational and NMR spectra of magadiite with those obtained for silica polymorphs.  $\alpha$ -Quartz presents a band at 464  $\text{cm}^{-1}$ , associated with a Si-O-Si bond angle of 144°. <sup>44,52</sup> Such a signal is also observed in Na- and H-magadiite. On the other hand, the NMR Q<sup>4</sup> signal observed at -109.6  $\text{cm}^{-1}$  is located at a position similar to what is observed in  $\alpha$ -cristobalite,<sup>46</sup> which exhibits a main Raman signal at 426  $\text{cm}^{-1}$ . Furthermore, the profile of the IR spectrum of H-magadiite reveals broad bands at 1184 and 1060  $\text{cm}^{-1}$  and a massive centered around 800  $\text{cm}^{-1}$  with components at 819 and 784  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 8), which suggest some similarities with the TO-LO modes observed on amorphous silica.<sup>45,53</sup> All these features show that despite the differences observed, silica polymorphs could be used advantageously as structural analogues of magadiite.

(49) Bérend, I.; Cases, J. M.; François, M.; Uriot, J. P.; Michot, L.; Masion, A.; Thomas F. *Clays Clay Miner.* **1995**, *43*, 324.

(50) McAtee, J. L.; House, R.; Eugster, H. P. *Am. Miner.* **1968**, *53*, 2061.

(51) Burneau, A.; Humbert, B.; Barrès, O.; Gallas, J. P.; Lavalley, J. C. In *Advances in Chemistry*; Bergna, H., Eds. **1994**, 199.

(52) Wyckoff, R. W. G. In *Crystal Structures*; Interscience: New York, 1963.

(53) Galeener, F. L. *J. Non Cryst. Solids* **1982**, *49*, 53.

**Table 3. Vibrational Data (cm<sup>-1</sup>) and Their Assignments for Hydrated and Dehydrated Na-magadiite and H-magadiite**

Na-Magadiite				H-Magadiite		Assignment
I.R.		Raman		I.R.	Raman	
Hydrated	Dehydrated	Hydrated	Dehydrated			
1238 <sub>m</sub>	1230 <sub>vw</sub>	1240 <sub>vw</sub>		1207 <sub>sh</sub>	1185 <sub>m</sub>	ν <sub>as</sub> (Si-O-Si)
1200 <sub>sh</sub>		1186 <sub>m</sub>		1186 <sub>m</sub>		
1172 <sub>sh</sub>	1172 <sub>m</sub>					
1100 <sub>s</sub>	1087 <sub>s</sub>	1081 <sub>s</sub>	1081 <sub>s</sub>	1078 <sub>vw</sub>	1072 <sub>m</sub>	Si-O-Na <sup>+</sup>
1080 <sub>s</sub>	1074 <sub>s</sub>	1061 <sub>s</sub>		1060 <sub>s</sub>		Si-O(H <sub>2</sub> O) <sub>z</sub> -Na <sup>+</sup>
1057 <sub>m</sub>		1042 <sub>m</sub>				Si-O-H <sub>2</sub> O-Na <sup>+</sup>
1032 <sub>w</sub>				978 <sub>sh</sub>	987 <sub>s</sub>	ν <sub>s</sub> (Si-O-Si)
				917 <sub>sh</sub>	946 <sub>sh</sub>	
				893 <sub>w</sub>	825 <sub>m</sub>	
823 <sub>m</sub>	823 <sub>w</sub>	826 <sub>m</sub>		819 <sub>w</sub>		coupling of silicate layers
807 <sub>w</sub>	807 <sub>vw</sub>			806 <sub>sh</sub>		
781 <sub>m</sub>	776 <sub>w</sub>			784 <sub>m</sub>		
	704 <sub>m</sub>			704 <sub>m</sub>	670 <sub>m</sub>	δ <sub>as</sub> (Si-O-Si)
621 <sub>m</sub>	621 <sub>m</sub>	620 <sub>s</sub>	620 <sub>vw</sub>	688 <sub>m</sub>	620 <sub>s</sub>	
				620 <sub>sh</sub>		
577 <sub>m</sub>	581 <sub>m</sub>			612 <sub>m</sub>		six-membered ring
544 <sub>w</sub>	544 <sub>m</sub>			576 <sub>s</sub>		
		497 <sub>sh</sub>	497 <sub>sh</sub>	540 <sub>m</sub>	487 <sub>s</sub>	
		465 <sub>vs</sub>	465 <sub>vs</sub>		464 <sub>vs</sub>	δ SiO lattice modes
		440 <sub>sh</sub>			453 <sub>s</sub>	
		398 <sub>w</sub>	398 <sub>w</sub>		414 <sub>s</sub>	
		372 <sub>m</sub>	372 <sub>m</sub>		380 <sub>s</sub>	
		338 <sub>s</sub>	338 <sub>w</sub>		342 <sub>s</sub>	
					308 <sub>w</sub>	
		193 <sub>sh</sub>			277 <sub>m</sub>	
		165 <sub>m</sub>	165 <sub>w</sub>		237 <sub>m</sub>	
		128 <sub>w</sub>	128 <sub>w</sub>		198 <sub>s</sub>	
					162 <sub>m</sub>	
					123 <sub>s</sub>	

### Conclusions

The combination of three spectroscopies under variable water content clearly reveals that, in the case of layered silicates such as magadiite, hydration water must be considered as a key structural component which influence cannot be neglected. Indeed hydrated Na-

magadiite is much more crystalline than either the dehydrated form or the proton-exchanged sample that does not incorporate water molecules in its interlayer region. The difference between Na- and H-magadiite then seems to be primarily linked to changes in water content, as NMR and Raman spectra revealed no significant framework alteration upon Na/H exchange.

More information can be obtained by following the evolution of IR and Raman spectra as a function of increasing or decreasing water content. Changes in the water-cation-layer interactions can be followed in parallel on the stretching and bending vibrations of water molecules and on Si-O-Si stretching vibrations. Three distinct hydration states are then clearly evidenced. From a structural point of view, our study also sheds new light on the presence of five-membered rings and silicate chains. Five-membered rings, if present, are sensitive to water content. The presence of Si-O-Si bond angles close to 180° cannot be deduced from the presence of a doublet around 1200 cm<sup>-1</sup>, as the intensities of the two components of the doublet evolve in opposite directions with water content. No definite conclusion about the presence of Si-O-Si chains can then be obtained from vibrational spectroscopic studies. Finally, on the basis of our vibrational spectroscopic study, H-magadiite and dehydrated Na-magadiite may be considered as centrosymmetric, as suggested by complementary electron diffraction measurements currently in progress. In contrast, hydrated Na-magadiite does not seem to be centrosymmetric, which again reveals the importance of water in the structure of this mineral.

**Acknowledgment.** We acknowledge Dr. Piotr Teke-ly (Laboratoire de Méthologie RMN, UPRES A 7042, Nancy I) for giving us access to a Bruker MSL 300 solid-state high-resolution NMR spectrometer.

CM001205+

## IV. Informations complémentaires: Microscopie Électronique en Transmission

### IV.1. Principe et mode opératoire

Les observations de particules élémentaires de Na-magadiite ont été effectuées au Service Commun de Microscopie Électronique en Transmission de l'Université Henry Poincaré de Nancy I, avec l'aide de Jaafar Ghanbaja.

Le microscope utilisé (Philips CM 20) opère sous une tension d'accélération de 200 kV, il est muni d'un canon à filament d'hexaborure de lanthane et dispose d'un pouvoir séparateur de 0,3 nm. Les observations sont effectuées sur des échantillons ultra-minces de quelques micromètres. Dans l'enceinte du microscope, le vide avoisine  $1,33 \cdot 10^{-3}$  à  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Pa.

Un microscope électronique comprend trois systèmes de lentilles :

- le système de condenseurs, dont le réglage change le mode d'éclaircissement de l'objet,
- l'objectif, dont le réglage assure la mise au point de l'image de l'objet,
- le système de projection, dont les lentilles transfèrent l'image donnée par l'objectif sur l'écran (ou le film) ; son réglage change le grandissement et assure le fonctionnement soit en mode image, soit en mode diffraction.

Le microscope est couplé à un spectromètre en dispersion d'énergie (EDS), ce qui permet l'analyse élémentaire semi-quantitative des objets pour les éléments de masse atomique supérieure ou égale à 12.

La Na-magadiite s'amorphisant très rapidement sous le faisceau d'électrons, l'échantillon a été disposé sur une platine goniométrique cryogénique (modèle Gatan) puis refroidi et maintenu à la température de l'azote liquide, afin de minimiser les dégâts d'irradiation. Les observations ont été effectuées aux doses d'électrons les plus faibles.

## IV.2. Résultats

La figure III.4 présente un cliché de diffraction électronique obtenu pour la Na-magadiite. Lors de l'acquisition de ce cliché, le monocristal de magadiite se trouvait orienté parallèlement au plan [110]. Dans ces conditions, il a ainsi été possible d'évaluer l'équidistance d'empilement, dont la valeur a été estimée à 11,9 Å. Cette espacement est tout à fait en accord avec les mesures effectuées *in vacuo* par diffraction des rayons X, qui conduisent à une  $d_{(001)}$  égale à 12,1 Å. Ceci permet donc de valider le protocole de cry-microscopie et confirmer que la Na-magadiite était totalement déshydratée lors des observations microscopiques.

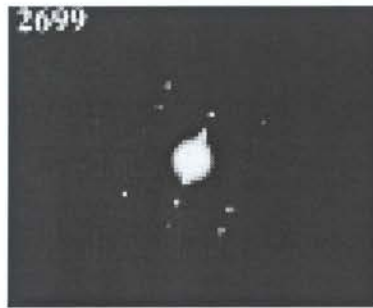
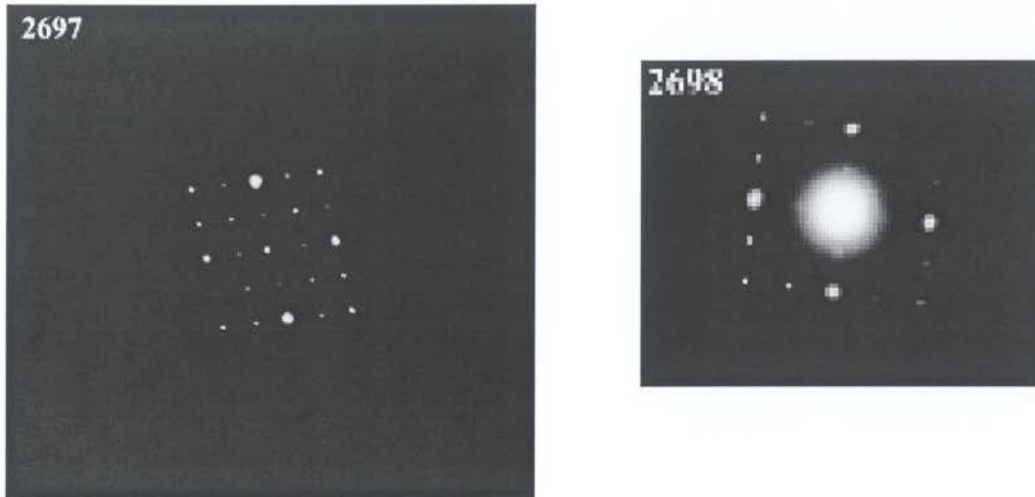


Figure III.4. Cliché de diffraction électronique de la Na-magadiite, parallèle au plan [110].

La figure III.5 présente des clichés de diffraction électronique obtenu pour la Na-magadiite parallèle au plan [001].

Ces clichés mettent en évidence la présence d'un axe binaire et de miroirs, non perpendiculaires entre eux. La mise en évidence de ces éléments de symétrie indique que la Na-magadiite, lorsqu'elle est totalement déshydratée, est centrosymétrique et cristallise dans un groupe monoclinique.

De plus, des tentatives d'affinement de structure par diffraction des rayons X (Annexe II) ont permis de confirmer l'appartenance de la Na-magadiite, lorsqu'elle est totalement hydratée, à un groupe d'espace monoclinique. Toutefois, elles permettent d'exclure l'existence d'un centre de symétrie et démentent ainsi les observations de Huang *et al.* (1999).



Figures III.5: Clichés de diffraction électronique de la Na-magadiite, parallèles au plan [001].

## V. Conclusion

Cette partie de l'étude met en évidence le rôle fondamental de l'eau vis à vis de la surface des magadiites. Il apparaît en effet qu'une magadiite sodique devient moins cristalline lorsqu'elle est totalement déshydratée ou lorsqu'elle est protonée. De plus, lorsqu'elle est totalement déshydratée, la Na-magadiite appartient à un groupe d'espace monoclinique et présente un centre de symétrie, qui n'existe plus dès lors qu'elle est complètement hydratée (Annexe II).

D'autre part, à l'inverse d'autres minéraux, tels que des zéolites ou des phyllosilicates, le feuillet de magadiite n'est pas altéré par un traitement à l'acide.

Enfin, par le suivi de la teneur en eau d'une magadiite sodique, il est possible d'observer finement les interactions entre le feuillet, le cation et les molécules d'eau, et d'en déduire de nouvelles informations structurales.



Hétérogénéité énergétique  
superficielle de silices lamellaires  
synthétiques





# Hétérogénéité énergétique superficielle de silices lamellaires synthétiques

## I. Contexte de l'étude

Les silices lamellaires, telles que la magadiite, la kanémite ou la kényaite, sont des minéraux potentiellement valorisables dans les domaines de l'échange, de la catalyse ou de l'adsorption (Landis *et al.*, 1991, Kim *et al.*, 1997, Jeong *et al.*, 1998). Cependant, à l'exception de la kanémite (Garvie *et al.*, 1999, Vortmann *et al.*, 1999), leur structure, qui demeure encore inconnue, représente une information essentielle à la compréhension de leurs propriétés physicochimiques. Les méthodes classiques d'affinement de structure, telles que la diffraction des rayons X ou la diffraction des électrons ou encore des méthodes spectroscopiques, n'ayant jusqu'ici jamais abouti, ces minéraux ont été étudiés par volumétrie continue haute résolution. Par cette technique d'adsorption de gaz, il est possible d'identifier des sites d'adsorption préférentiels, dont la présence conditionne l'utilisation des minéraux dans des applications futures et qui permet de mieux appréhender les différents mécanismes agissant entre un minéral et son environnement.

Validée sur un grand nombre de minéraux lamellaires (Villieras *et al.*, 1997, Bardot *et al.*, 1998, Michot *et al.*, 2001), la volumétrie continue haute résolution couplée à un traitement par la méthode DIS (Derivative Isotherm Summation), permet d'accéder à l'hétérogénéité morphométrique et énergétique superficielle de solides divisés. Afin d'étudier l'influence de la nature et de la quantité des cations interfoliaires, cette technique a été appliquée à la Na-magadiite et à ses formes échangées par H et Ca, ainsi qu'à la kanémite et la kényaite. Deux sondes ont été utilisées: un gaz "neutre", l'argon et une molécule diatomique pouvant partager des interactions spécifiques avec le support, l'azote. Enfin, dans le cas de la Na-magadiite, les données morphométriques ont pu être validées par exploitation de clichés obtenus par microscopie électronique en transmission.

## II. Matériaux et Méthodes

### II.1. Matériaux

Les synthèses de Na-magadiite et H-magadiite sont décrites dans les chapitres précédents. La Ca-magadiite a été préparée par mise en solution de Na-magadiite avec  $\text{CaCl}_2$  0,1M. Le pH a été ajusté à 9 avec une solution de  $\text{Ca(OH)}_2$  afin de prévenir l'échange des ions calciums par les protons. La suspension a ensuite été lavée, jusqu'à disparition de l'excès de chlorures puis séchée à l'air. La cristallinité du produit résultant a été mesurée par diffraction des rayons X et l'absence de carbonates et d'hydroxydes a été confirmée par infrarouge.

Les formules chimiques des magadiites sous leurs formes Na-, H- et Ca- peuvent respectivement s'écrire  $\text{Na}_{2,07}\text{H}_{1,93}\text{Si}_{14}\text{O}_{30}\cdot 8,27\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{30}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ca}_{0,97}\text{H}_{2,06}\text{Si}_{14}\text{O}_{30}\cdot 5,77\text{H}_2\text{O}$ .

La kanémité a été synthétisée selon la méthode de Johan and Maglione (1972), à partir de NaOH et  $\text{SiO}_2$  et de faibles quantités d'eau. 1 mole de  $\text{SiO}_2$  est dispersée dans 100ml de méthanol et 1 mole de NaOH est doucement ajoutée à 35ml d'eau. L'ensemble a été effectué à température ambiante. Le gel obtenu a ensuite été séché à  $100^\circ\text{C}$ , puis le matériau opaque résultant a été chauffé à  $700^\circ\text{C}$  pendant 5,5 heures. Après refroidissement jusqu'à température ambiante, le produit a été dispersé dans l'eau, filtré puis séché afin d'aboutir à la kanémité. Sa pureté et sa cristallinité ont été contrôlées par diffraction des rayons X.

La kényaite a été synthétisée selon le protocole de Fletcher and Bibby (1987), en mélangeant  $\text{SiO}_2$ , NaOH, et  $\text{H}_2\text{O}$  tels que  $\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O}=9:6:150$ , et en chauffant à  $150^\circ\text{C}$  pendant 42 heures, sans agitation. L'ensemble a ensuite été lavé à la soude 0,1M et séché à l'air pendant une nuit à  $70^\circ\text{C}$ . Sa pureté et sa cristallinité ont été contrôlées par diffraction des rayons X.

## II.2. Volumétrie continue haute résolution à 77K

L'acquisition d'isothermes précises dans une large gamme d'énergies d'adsorption est obtenue par l'emploi de la volumétrie continue haute résolution (Figure IV.1).

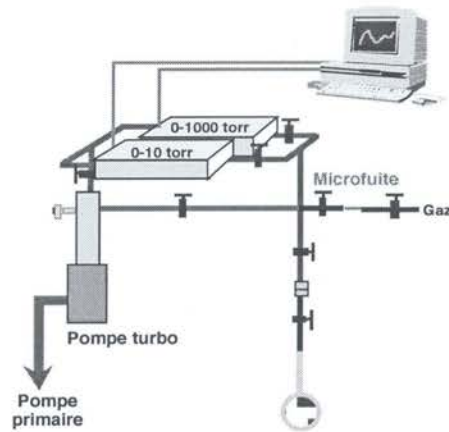


Figure IV.1: Représentation schématique des adsorbomètres très basses pressions utilisés.

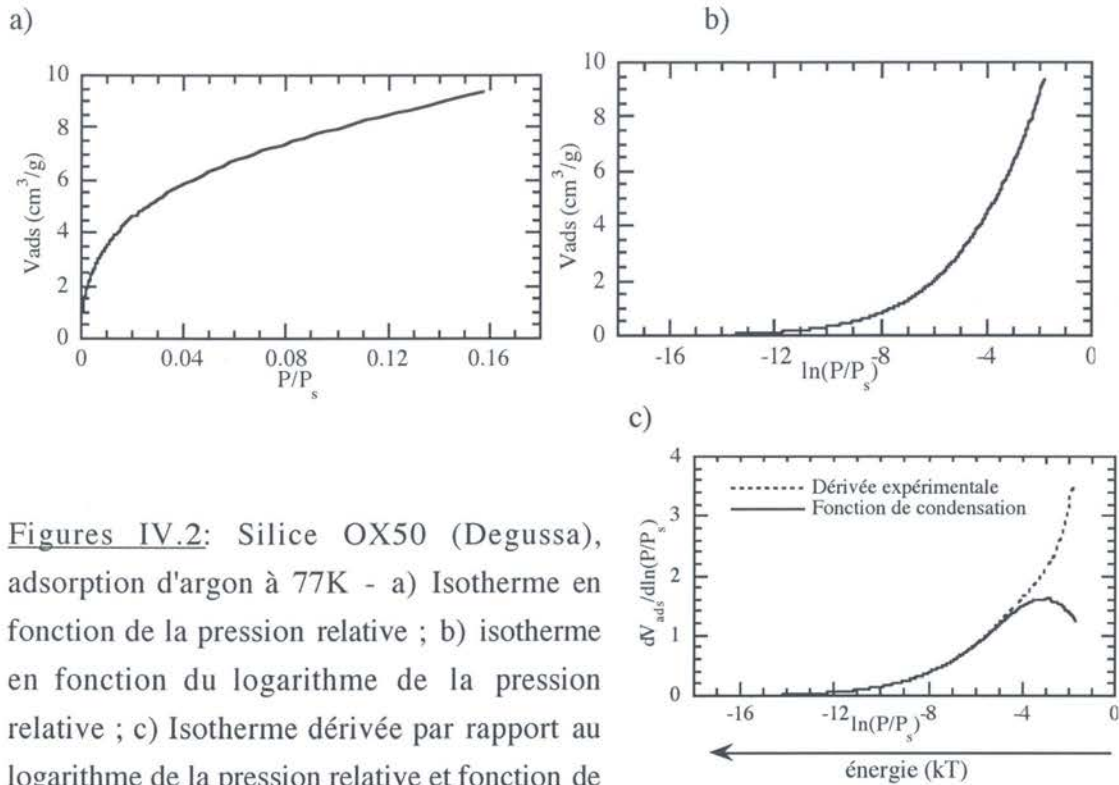
L'utilisation d'une microfuite de très faible débit et de capteurs de pression de haute précision permet d'acquérir, dans des conditions de quasi-équilibre, de nombreux points expérimentaux (2000 à 3000), pour des pressions relatives inférieures à 0.15 (domaine de formation de la monocouche). Ce très grand nombre de points autorise le calcul de la dérivée expérimentale d'adsorption par rapport à l'axe énergétique (logarithme de la pression relative, gradué en unité  $kT$ ). Cette nouvelle représentation permet d'augmenter considérablement la résolution sur les différentes étapes d'adsorption et donc d'envisager le traitement dans de bonnes conditions (Figure IV.2).

### II.2.1. Les bases de la modélisation (méthode DIS modifiée) :

Les isothermes dérivées expérimentales présentent généralement des pics d'adsorption. L'emploi de méthodes de traitement similaires à celles rencontrées en spectroscopie (IR, XPS, ...) est donc envisageable. Dans le cas de l'adsorption de gaz, il est possible d'utiliser des isothermes théoriques dérivées. La méthode mise au point (dite méthode DIS :

*Derivative Isotherm Summation*) est totalement interactive et ne met pas en œuvre les techniques de décomposition automatique (Villieras *et al.*, 1992, 1997).

Initialement, cette méthode a été développée dans le cas de minéraux argileux, présentant une hétérogénéité géométrique évidente.



Figures IV.2: Silice OX50 (Degussa), adsorption d'argon à 77K - a) Isotherme en fonction de la pression relative ; b) isotherme en fonction du logarithme de la pression relative ; c) Isotherme dérivée par rapport au logarithme de la pression relative et fonction de condensation. D'après Chamerois (2000).

Pour un solide cristallin, l'isotherme d'adsorption  $\theta_t$  se décompose en une somme d'isothermes indépendantes relatives aux différentes faces du minéral étudié :

$$\theta_t = \sum_{i=1}^n X_i \theta_{it} \quad (a)$$

avec  $n$  : nombre de faces différentes

$\theta_{it}$  : isotherme d'adsorption sur la  $i^{\text{ième}}$  face

$$X_i : \text{fraction de surface de la } i^{\text{ième}} \text{ face, avec } \sum_{i=1}^n X_i = 1 \quad (b)$$

Chacune des faces d'adsorption  $i$  pouvant présenter une hétérogénéité énergétique,  $\theta_{it}$  s'écrit :

$$\theta_{it}(P, T) = \int_{\Omega} \theta_i(\varepsilon, P, T) \chi_i(\varepsilon) d\varepsilon \quad (c)$$

avec  $\theta_i(\varepsilon)$  : isotherme locale

$\chi_i(\varepsilon)$ : dispersion locale de l'énergie d'adsorption  $\varepsilon$  du  $i^{\text{ième}}$  domaine, définie par :

$$\int_{\Omega} \chi_i(\varepsilon) d\varepsilon = 1 \quad (\text{d})$$

$\Omega$  : ensemble des énergies  $\varepsilon$  à prendre en compte.

Pour résoudre cette équation intégrale, on peut utiliser des modèles d'isothermes d'adsorption sur surfaces hétérogènes, d'après la méthode proposée par Rudzinski et Jagiello (Rudzinski *et al.*, 1982). Cette méthode dite *DIS modifiée* est une variante de la version initiale de la méthode DIS qui supposait, à première vue, homogènes les différentes domaines  $i$  (Villiéras *et al.*, 1992). Elle consiste à calculer une première approche de la fonction de distribution d'énergie  $\chi$  à partir de l'approximation de condensation (Villiéras *et al.*, 1997). Cette dernière considère que :

$$\begin{aligned} \theta_i(\varepsilon, P, T) &= 0 \text{ pour } \varepsilon < \varepsilon_{ci} \\ &= 1 \text{ pour } \varepsilon \geq \varepsilon_{ci} \end{aligned} \quad (\text{e})$$

où  $\varepsilon_{ci}$  : énergie de condensation i.e. énergie à laquelle toutes les molécules sont supposées s'adsorber.

Il vient que :

$$\theta_{it}(P, T) = \int_{\varepsilon_{ci}}^{\infty} \chi_i(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{f})$$

Aux effets de multicouche près, l'isotherme dérivée  $\frac{d\theta_t}{d \ln(P/P_s)}$  est donc une mesure expérimentale de la fonction de distribution des énergies de condensation  $\varepsilon_{ci}$ .  $P_s$  est la pression à laquelle tous les sites de la surface sont saturés, généralement, on prend  $P_s = P_0$ .

Pour résoudre l'équation **a**, il est maintenant nécessaire de définir les isothermes  $\theta_{it}$ . Pour l'adsorption limitée à une couche, l'équation de Dubinin-Astakov donne l'expression des isothermes sur surfaces hétérogènes sous la forme :

$$\theta_{it}(P, T) = e^{-\left[\frac{\varepsilon_{ci} - \varepsilon_{0i}}{E_i}\right]^{\eta_i}} = e^{-\left[\frac{kT}{E_i} \ln(P_{si}/P)\right]^{\eta_i}} \quad (\text{g})$$

où  $r_i$  : paramètre permettant de décrire la symétrie de la fonction de distribution,

$r_i < 3$  : fonction de type gaussienne élargie vers les faibles énergies

$r_i > 3$  : fonction de type gaussienne élargie vers les fortes énergies

$r_i = 3$  : fonction de type gaussienne symétrique

$E_i$  : variance de la distribution du domaine  $i$ .

La fonction de distribution des énergies de condensation, pour le domaine  $i$ , s'écrit alors :

$$\chi_i(\varepsilon_{c_i}) = \frac{d\theta_{it}}{d \ln(P/P_{s_i})} \quad (\text{h})$$

où  $P_{s_i}$  : pression pour laquelle tous les sites du domaine  $i$  sont saturés.

L'équation **g** a également été généralisée à l'adsorption multicouche. L'isotherme d'adsorption multicouches peut s'écrire :

$$\theta_{it}(P) = (1+P) \cdot \theta_{i1}(P) \quad (\text{i})$$

avec  $\theta_{i1}$  : isotherme d'adsorption de la première couche, calculée par l'équation **g**

$$P = \frac{P/P_s}{1 - k'(P/P_s)} \quad \text{où } k' \text{ est généralement pris égal à } 1. \quad (\text{j})$$

Pour chaque domaine  $i$ , il est de plus possible de passer de la distribution de condensation à la distribution réelle, en appliquant la correction proposée par Rudzinski-Jagiello (Bardot, 1998).

## II.2.2. Elimination des multicouches :

Lorsque les solides étudiés présentent de faibles interactions avec l'adsorbat, les isothermes dérivées ne montrent aucun pic, rendant la modélisation délicate (Figure IV.2). La démarche suivie consiste à éliminer l'effet de l'adsorption des multicouches en utilisant les équations **i** et **j**. Ceci permet de faire apparaître sur l'isotherme dérivée, un pic d'adsorption à faible énergie (Figure IV.2.c).

Pour assurer l'homogénéité du document, cette démarche est appliquée à l'ensemble des isothermes dérivées expérimentales d'adsorption. Les courbes dérivées correspondantes se nomment **fonctions de condensation**, et sont décomposées en somme d'isothermes dérivées locales issues de l'équation de Dubinin-Astakov (**g**).

L'utilisation de cette correction ne s'applique que dans le cas de matériaux strictement non microporeux, ce qui n'est pas le cas des silices lamellaires synthétiques étudiées ici (Eypert-Blaison *et al.*, 2001c).

### III. Principaux résultats

Comme cela est généralement le cas, les isothermes d'adsorption d'argon des silices lamellaires étudiées s'avèrent plus simples à interpréter que celles obtenues à l'azote, gaz qui révèle la présence de sites polaires en surface des échantillons et qui rend difficile l'attribution des pics d'adsorption.

A l'exception de la kanémitte, les isothermes d'adsorption d'argon de tous les échantillons étudiés présentent des profils équivalents. La modélisation par la méthode DIS révèle un pic fin à très faible énergie, pour  $\ln P/P_0 \sim -2kT$ , et un pic à moyenne énergie, pour  $\ln P/P_0 \sim -6,5kT$ , dont les positions sont peu dépendantes de la nature et de la quantité de cations compensateurs, montrant ainsi que les cations ne sont pas directement en surface des minéraux étudiés. Par analogie avec le talc, phyllosilicate sans substitution isomorphique et qui présente un profil d'adsorption d'argon semblable à celui obtenu pour la Na-magadiite, il a été possible d'attribuer le pic de faible énergie à l'adsorption d'argon sur les faces basales des silices et le pic à moyenne énergie, à l'adsorption d'argon sur les faces latérales. Ainsi, connaissant quantitativement la part de chacune de ces faces, l'indice de lamellarité de chaque échantillon a pu être calculé. Dans chacun des cas, cet indice est supérieur à 90%. Enfin, connaissant la densité de ces matériaux, ainsi que leur lamellarité, et en faisant l'hypothèse qu'ils se présentent sous forme de plaquettes, il a été possible d'estimer la longueur et l'épaisseur des feuillets étudiés. Ces différentes silices possèdent des longueurs équivalentes, de l'ordre de  $2\mu\text{m}$ , ceci ayant été vérifié et validé par observation au MET, mais différent par leur épaisseur, inversement proportionnelle à leur indice de lamellarité. La nature et la quantité de cation influencent donc la manière dont vont s'agréger les feuillets.

Les isothermes dérivées d'adsorption d'argon de tous ces minéraux, à l'exception de la kanémitte, présentent enfin un pic à haute énergie. Poursuivant l'analogie avec le talc, ce site d'adsorption a pu être attribué à l'adsorption d'argon dans des sites structuraux des surfaces basales. Dans le cas du talc, ce site était généré par la présence de groupements

OH en fond de cages hexagonales. Dans le cas des silices lamellaires, ce site a pu être attribué à des cavités hexagonales, dont la présence avait pu être mise en évidence par des méthodes spectroscopiques (Pinavaia *et al.*, 1986, Huang *et al.*, 1999, Eypert-Blaison *et al.*, 2001b). Toutefois, en observant une surface basale de kanémite, constituée de cycles hexaédriques, il apparaît que leurs formes et leurs dimensions ne peuvent laisser la place à l'adsorption de molécules d'argon, expliquant ainsi l'absence de sites de haute énergie dans le cas de ce minéral.

Enfin, dans le cas des magadiites et de la kényaite, la présence du pic très fin à faible énergie, révèle une commensurabilité entre le film d'argon adsorbé et la surface basale.



**Surface heterogeneity of kanemite,  
magadiite and kenyaite: a high resolution  
gas adsorption study**

Céline Eypert-Blaison, Frédéric Villieras, Laurent.J.  
Michot, Manuel Pelletier, Bernard Humbert, Jaafar  
Ghanbaja, and Jacques Yvon.

soumis à *Clay Minerals*.



**Surface heterogeneity of kanemite, magadiite and kenyaite: a high resolution gas adsorption study.**

C. EYPERT-BLAISON<sup>1,\*</sup>, F. VILLIÉRAS<sup>1</sup>, L. J. MICHOT<sup>1</sup>, M. PELLETIER<sup>1</sup>, B. HUMBERT<sup>2</sup>, J. GHANBAJA<sup>3</sup>, and J. YVON<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>*Laboratoire Environnement et Minéralurgie, INPL-ENSG-CNRS UMR 7569, BP 40, 54501 Vandoeuvre Cedex, France,* <sup>2</sup>*Laboratoire de Chimie Physique Pour l'Environnement, UMR CNRS-UHP, Nancy I 7564, and* <sup>3</sup>*Service Commun de Microscopie Electronique à Transmission, Faculté des Sciences, Université Henri Poincaré, BP 239, 54500 Vandoeuvre Cedex, France.*

\* Corresponding author. E-mail: Celine.Blaison@ensg.inpl-nancy.fr

<sup>1</sup>Laboratoire Environnement et Minéralurgie.

<sup>2</sup>Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement.

<sup>3</sup>Service Commun de Microscopie en Transmission, Université Henri Poincaré.



**Abstract.**

The surface properties of various synthetic layered silicates, Na-kanemite, Na-kenyaite and magadiite, exchanged with H, K, and Ca, were examined using high resolution nitrogen and argon adsorption and the data were treated using the Derivative Isotherm Summation method. Using argon as an adsorbate, the aspect ratio of platelets can be determined. In the case of magadiite exchanged with various cations, the stacking of particles is influenced by the nature of the exchangeable cations, thicker platelets being observed for ions with low polarisability. High resolution argon adsorption data also confirm some structural information previously deduced from Raman spectroscopy experiments concerning the existence of rather open six-membered rings at the surfaces of both magadiite and kenyaite. Furthermore, in the low energy-domain of the isotherms, argon forms a very organized film on basal planes, suggesting a commensurability between silica framework and argon atoms for both magadiite and kenyaite, in opposition with what is observed for kanemite. Nitrogen adsorption results reveal the presence of polar sites on the surface of all the investigated minerals but does not allow to propose a univocal assignment for such sites.

## Introduction

Layered silicates such as magadiite ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), kenyaite ( $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) and kanemite ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) have recently generated growing interest due to various attractive features for materials chemistry. Their basic structures are composed of duplicate  $\text{SiO}_4$  tetrahedra sheets and then present some similarities with aluminum-free clay minerals (Pinnavaia *et al.*, 1983; Dailey & Pinnavaia, 1992; Kim *et al.*, 1997). All members of this family are naturally occurring minerals (Eugster, 1967; McAtee *et al.*, 1968; Rooney, 1969) and can be easily hydrothermally synthesized from aqueous sodium silicate solutions (Johan & Maglione, 1972; Beneke & Lagaly, 1983; Lagaly *et al.*, 1975a; Fletcher & Bibby, 1987). Their physical properties include a high capacity for ion exchange, whereby sodium ions can be replaced by protons (Lagaly *et al.*, 1975a, 1975b; Rojo *et al.*, 1983, 1988; Eypert-Blaison *et al.*, 2001), other cations (Brindley, 1969; Sprung, *et al.*, 1990; Muraishi, 1996, 1999) or large quaternary ammonium ions (Lagaly *et al.*, 1975b). These properties and the availability of many facile synthetic routes suggest potential practical applications as ions exchangers, adsorbents, catalysts or molecular sieves (Landis *et al.*, 1991; Kim *et al.*, 1997; Jeong, & Lee, 1998). However, even if the structure of kanemite has recently been resolved (Garvie *et al.*, 1999; Vortmann *et al.*, 1999), the exact structures of both magadiite and kenyaite remain unknown, essentially because of the difficulties encountered in obtaining single crystals suitable for X-ray diffraction analysis. The resolution of both structures would then represent a significant step as the physical and chemical properties of these silicates are largely structure-dependent.

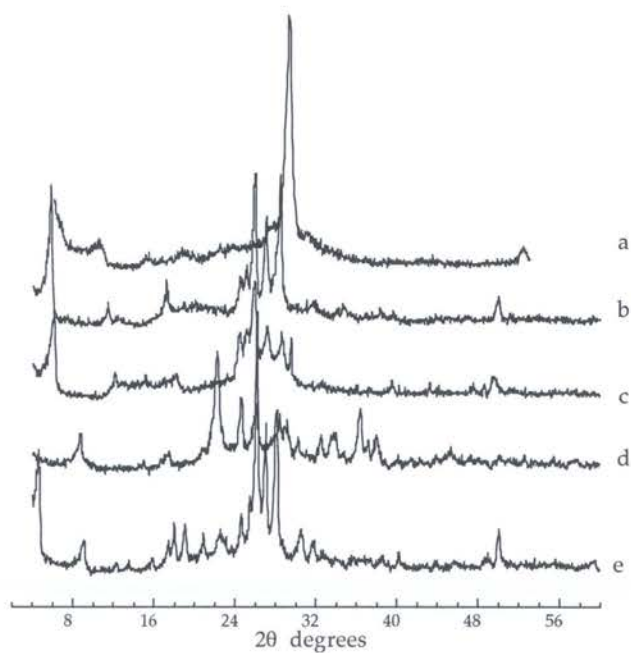
One other important issue related to the chemistry of these hydrated layered silicates, is to clearly define their surface energy properties. Indeed, this should help both to understand the various mechanisms operating in natural environments, such as hydration and adsorption, and to improve the use of these materials in industrial processes. Among the various experimental methods proposed for studying superficial energetic heterogeneity, high resolution gas adsorption techniques appear well suited to the case of lamellar materials as recently evidenced in studies devoted to clay minerals such as kaolinites (Villiéras *et al.*, 1997a, 1997b), talc (Michot *et al.*, 1994) or illites (Bardot *et al.*, 1998, 2000). Indeed, based on the acquisition of gas adsorption isotherms at very low relative pressure and subsequent modelling using the Derivative Isotherm Summation (DIS) method (Villiéras *et al.*, 1992, 1997a, 1997b), much information about the energetic and geometrical heterogeneity of lamellar minerals (Villiéras *et al.*, 1997a, 1997b, Bardot *et al.*, 1998, 2000) can be obtained.

In the present paper, high resolution gas adsorption volumetry was applied to study in parallel various cation exchanged forms of magadiite (sodium, proton, and calcium), and kanemite and kenyaite under their sodic form. Using such approach, the influence of cation nature and abundance can be distinguished from that corresponding to structural features of the silicate framework. The joint use of argon mainly sensitive to geometrical heterogeneity and of nitrogen which quadrupolar momentum can interact with specific electropositive sites, allows to obtain detailed information on the surface energetic heterogeneity of layered silicates which can then be compared in parallel to the features observed for less charged lamellar materials such as clay minerals.

## Experimental

### *Materials*

Magadiite, kanemite and kenyaite were synthesized according to the procedures described by Fletcher *et al.* (1987), Johan & Maglione (1972), and Beneke *et al.* (1983), respectively. The purity and crystallinity were checked by powder X-ray diffraction measurements (Jobin-Yvon Sigma 2080 diffractometer) (Table 1).



**Figure 1.** X-ray powder diffraction pattern of synthetic a) H-magadiite, b) Na-magadiite, c) Ca-magadiite, d) Na-kanemite, and e) Na-kenyaite.

The H-magadiite form (Lagaly *et al.*, 1975a, Rojo *et al.*, 1983, Eypert-Blaison *et al.*, 2001b) was obtained from a slow potentiometric titration of Na-magadiite with aqueous HCl. The final product was air-dried.



	<b>d001 (Å)</b>
<b>H-magadiite</b>	11.8
<b>Na-magadiite</b>	15.5
<b>Ca-magadiite</b>	14.7
<b>Kanemite</b>	10.2
<b>Kenyaite</b>	19.8

**Table 1.** Basal distances  $d_{(001)}$  (Å) of synthetic layered silicates.

Ca-magadiite was prepared by suspending twice the starting Na-magadiite in a 0.1M CaCl<sub>2</sub> solution. The pH of the suspension was adjusted at 9 with Ca(OH)<sub>2</sub> to avoid undesirable proton exchange. The resulting suspension was then washed, until chloride-free, and air-dried. The purity and crystallinity were checked by powder X-ray measurements (Jobin-Yvon sigma 2080) (Figure 1 and Table 1) whereas the absence of precipitated carbonates or hydroxides was confirmed by IR measurements (Bruker IFS 55 Fourier Transform spectrometer).

### ***Methods***

Transmission electron micrographs of Na-magadiite were obtained on an Philips CM 20 electron microscope with an operating voltage of 200 kV. In order to minimize irradiation defects, the Na-magadiite powder was placed on a cryogenic sample holder (Gatan model). After introduction into the microscope, the sample was cooled down to liquid nitrogen temperature and maintained at this temperature thereafter. The micrographs were obtained by using the lowest possible electron doses.

Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77K were obtained using a lab-built classical step by step volumetric set-up. Prior to the experiments, the samples were outgassed at 50 °C under a residual pressure of 0.1 Pa during 18 hours as these conditions have been shown to be adequate for removing hydration water in Na-magadiite (Eypert-Blaison *et al.*, 2001a). Surface areas were determined using the BET treatment and the presence of micropores in the samples was assessed using the t-plot treatment (De Boer *et al.*, 1966).

#### Quasi-equilibrium adsorption volumetry at 77K

##### *Experimental Device*

The resolution of adsorption isotherms in the low relative pressure domain, *i.e.* when the first layer of gas is adsorbed, can be enhanced using low pressure quasi-equilibrium volumetry (Michot *et al.*, 1990). This technique is based on the introduction of the gas into the adsorption system at a slow and constant flow rate. The adsorption isotherms are then derived from the recording of the quasi-equilibrium pressures as a function of time. More than 2000 data points are collected during the adsorption of the first layer. The experimental derivative adsorption isotherms as a function of the logarithm of relative pressure can then be calculated accurately (Villieras *et al.*, 1992). The  $\ln(P/P_0)$  scale corresponds to an energy scale graduated in  $-kT$  unit. The derivative of adsorption isotherms is much more sensitive to surface heterogeneity as it features different peaks that can be simulated using theoretical derivative adsorption isotherms as described in the next section. Experimental curves were obtained using a home-built apparatus. Pressure measurements were performed using two high-accuracy Datametric differential pressure gauges (0 -  $1.3 \cdot 10^2$  Pa and 0 -  $1.3 \cdot 10^5$  Pa 590 type Barocel pressure sensors). About 1 g of sample are introduced into the adsorption cell and outgassed during 18 hours at 50°C

under a residual pressure of  $10^{-4}$  Pa. High purity argon (99.9996 %) and nitrogen (99.9999%) were provided by Alphagaz.

*The Derivative Isotherm Summation method (DIS)*

The adsorption isotherm on a heterogeneous surface formed with different energetic domains, such as distinct crystallographical faces can be written as :

$$\theta_t = \sum_i X_i \theta_{it} = \sum_i X_i \int_{\Omega} \theta_i(\varepsilon) \cdot \chi_i(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \quad (1)$$

The total adsorption isotherm can then be defined as the sum of a limited number of local adsorption isotherms corresponding to various domains on the surfaces investigated. The next step is then to determine the different  $\theta_{it}$  isotherms and their contribution to the total isotherm  $\theta_t$ . These isotherms are different for adsorption occurring in micropores and on an external surface and can take into account or not a random surface heterogeneity on each considered domain.

Four different models can then be used as local isotherms.

If the domains are considered as homogeneous the models used are (Villiéras *et al.*, 1992)

The Langmuir-Temkin model :  $\theta = \frac{C e^{a\theta} P / P_0}{1 + C e^{a\theta} P / P_0}$  (2) and

the BET-Hill model:  $\theta = \frac{C e^{a\theta} P / P_0}{(1 - P / P_0) [1 + (C e^{a\theta} - 1) P / P_0]}$  (3)

for monolayer and multilayer adsorption, respectively where C is an energetic constant and  $a = \omega/kt$  defines the intensity of the lateral interactions between adsorbed molecules.

If the domains bear a random heterogeneity, and using the condensation approximation, the models used are a generalization of the Dubinin-Asthakov

$$\text{formalism } \theta (P / P_0) = e^{-\left[ \frac{kT}{E} \ln \left( \frac{P_0}{P} \right) - \frac{\omega\theta}{E} \right]^r} \quad (4)$$

where E is the variance of the energy distribution and r a parameter governing the shape of the distribution function. For r=2, equation (4) becomes the Dubinin-Radushkevich isotherm. A generalization of equation (4) to the case of multilayer adsorption was also proposed (Villieras *et al.*, 1997a).

In the DIS method, the values of the different parameters of interest are estimated by considering both the coordinates of the maximum where the second derivative equals zero and the width of the derivative curve. The mathematical relations between E, r and P<sub>0</sub> can then easily be derived from the analytical expressions for the first and second derivatives.

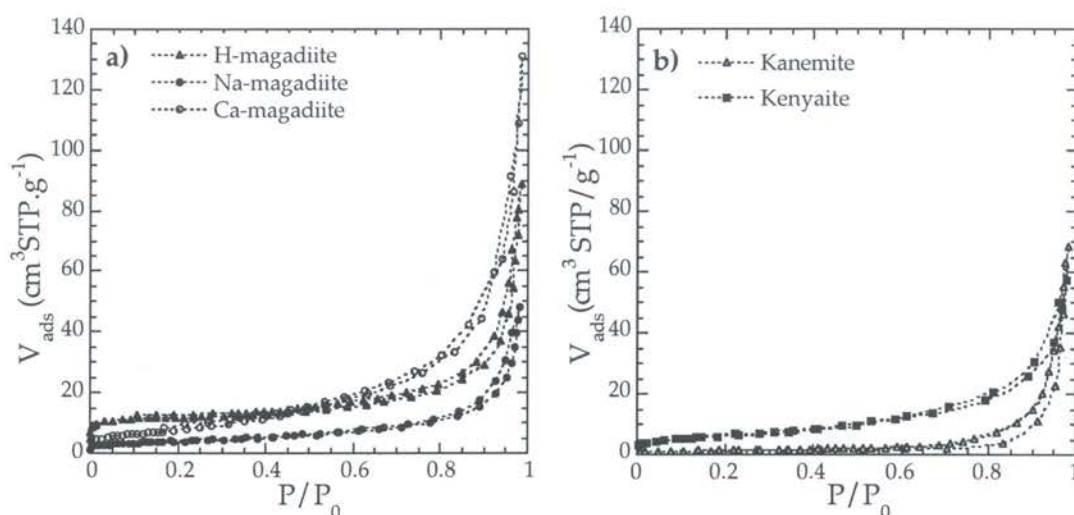
## Results

### *Textural Analysis*

Figure 2 displays the adsorption-desorption isotherms of nitrogen at 77 K onto H-, Na- and Ca-magadiites (Figure 2a) and onto kanemite, Na-magadiite and kenyaite (Figure 2b) whereas the relevant parameters deduced from the BET and t-plot treatments are reported in Table 2.

The adsorption-desorption isotherms of all the tested materials exhibit rather similar shapes corresponding to mostly non-porous products. However, both kanemite and H-magadiite reveal the presence of significant amount of micropores (Table 2) in agreement with their higher C values (Table 2). Furthermore, Ca-magadiite displays a larger hysteresis in desorption indicating the presence of slightly more mesopores. In terms of specific surface areas,

extensive differences are observed as the values evolve between  $4.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  for kanemite and  $44.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  for H-magadiite.



**Figure 2.** Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K onto a) H-, Na- and Ca- magadiites, and b) Na-kanemite and Na-kenyaite. Outgassing conditions:  $50^\circ\text{C}$ ,  $0.001 \text{ Pa}$ .

In any case, these values are much lower than what one could expect for fully delaminated silicate layers as kanemite, magadiite and kenyaite have theoretical surface area values around  $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Lagaly *et al.*, 1975a, 1991; Döring *et al.*, 1992). The difference can then be assigned to layer stacking that results in the formation of particles formed by several elementary layers. It is then relevant to try to plot the surface area as a function of the scattering coherent domain determined using Scherrer's formula on the  $d_{(001)}$  diffraction line of the 5 studied samples (Figure 3). Except for kanemite, the data reveal a linear correlation between the coherent scattering domain and the BET surface area, which suggests that the particles have rather close dimensions in the  $ab$  plane and that changes in the exchangeable cations mainly modify the cohesion of

layer stacks. This point will be discussed in more details in the following sections of this paper.

	$V_m^a$ ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	C	SBET ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	Stor <sup>b</sup> ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	Vmic <sup>c</sup> ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	Sext <sup>d</sup> ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )
<b>H-magadiite</b>	10.3	1261	44.9	50.4	$1.34\cdot 10^{-2}$	10.7
<b>Na-magadiite</b>	3.2	151	14	13.8	$7.7\cdot 10^{-4}$	11.9
<b>Ca-magadiite</b>	6.8	123	29.7	29.8	0	29.0
<b>Kanemite</b>	1	270	4.8	5	$6.7\cdot 10^{-4}$	3.1
<b>Kenyaite</b>	4.9	129	21.7	21.0	0	21

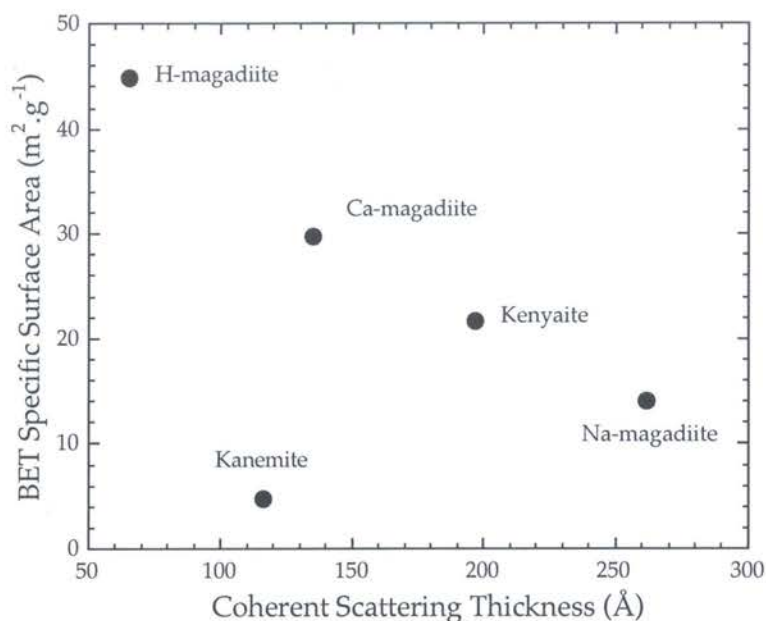
- a: Monolayer capacity derived from the BET treatment.  
b: Surface area derived from the slope of the straight line passing through the origin of the t-plot.  
c: Liquid microporous volume derived from the ordinate at the origin of the second straight line of the t-plot.  
d: Surface area derived from the slope of the second straight line of the t-plot.

**Table 2.** Textural parameters obtained by the BET method on nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K onto H-, Na-, and Ca-magadiites, Na-kanemite and Na-kenyaite. The C parameter is an energetic constant,  $V_m$ , the monolayer capacity and  $S_s$ , the specific surface area. Outgassing conditions:

50°C, 0.001 Pa.

*High resolution argon and nitrogen adsorption on magadiite and its exchanged forms.*

Figure 4 displays the derivative argon and nitrogen adsorption isotherms (together with their decomposition using the DIS method) on magadiite exchanged with different cations.

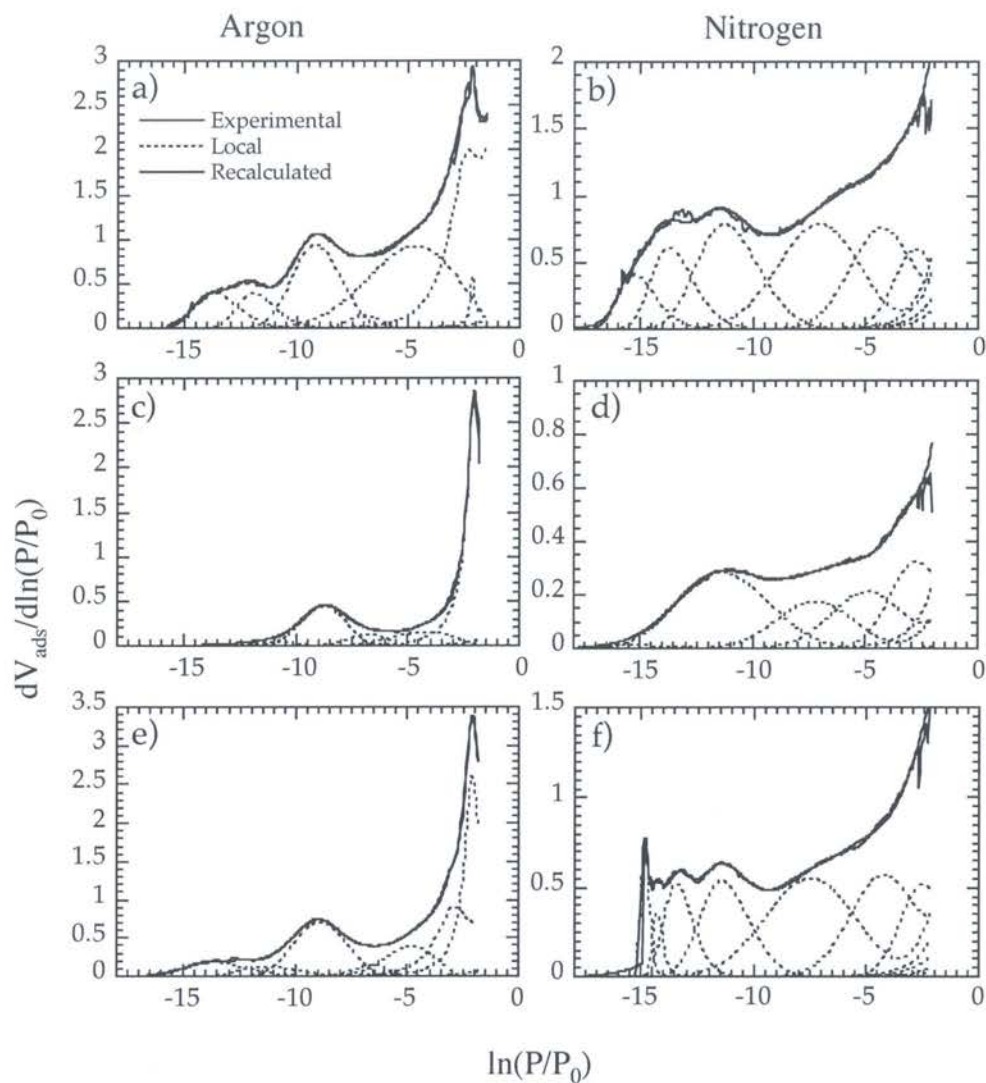


**Figure 3.** Comparison between the coherent scattering thickness (Å) determined using Scherrer's formula on the  $d_{(001)}$  diffraction line of the five studied samples and their BET specific surface area (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).

For  $\ln(P/P_0) > -12$ , the three derivative isotherms present similar shapes with a sharp peak at low energy modelled using one, two or three sub-peaks (Table 3), and a broader peak centered around  $\ln(P/P_0) \approx -9$  (Table 3). The two curves corresponding to H-magadiite and Ca-magadiite exhibit additional peaks at high energy centered around  $\ln(P/P_0) \approx -13$ . These latter features are more pronounced in the case of H-magadiite.

The nitrogen derivative adsorption isotherms are clearly different from the argon ones. The low energy region does not reveal any distinct adsorption peak whereas additional peaks appear at high energy. As in the case of argon, when compared to the sodic form, the curves corresponding to Ca and H-magadiite

reveal additional adsorption in the high energy regions for  $\ln(P/P_0) < -11$  (Table 4).



**Figure 4.** Derivative argon and nitrogen adsorption isotherms obtained at 77K on H-magadiite (a and d) , Na-magadiite (b and e), and Ca-magadiite (c and f), with their decomposition using the Derivative Isotherm Summation method (DIS). Outgassing conditions: 50°C, 0.001 Pa.



		Mode I	H-magadiite	Na-magadiite	Ca-magadiite	Kanemite	Kenyaite
Domain 1	Ln(P/P <sub>0</sub> )	BET	-2.13	-2.03	-2.1	-3	-2.15
	Vm		0.22	2.58	2.45	1.73	3.53
	ω		3	2.15	2.2	0.5	2.5
Domain 2	Ln(P/P <sub>0</sub> )	BET	-2.31		-2.88		
	Vm		3.47	-	1.78	-	-
	ω		1.4		1.5		
Domain 3	Ln(P/P <sub>0</sub> )	DA	-4.68	-4.21	-4.77		-4.48
	Vm		4.44	0.50	1.08		0.34
	r		2.4	2.5	2.4		2.6
Domain 4	Ln(P/P <sub>0</sub> )	MDA	-6.99	-6.79	-6.60	-5.93	-7.26
	Vm		0.24	0.26	0.27	0.26	0.32
	r		3.1	2.6	2.8	2.1	3.1
Domain 5	Ln(P/P <sub>0</sub> )	MDA	-9.18	-8.78	-8.91	-9.95	-9.26
	Vm		2.59	1.06	2.03	0.05	1.42
	r		3.4	3	3.3	3.8	3.5
Domain 6	Ln(P/P <sub>0</sub> )	DA	-11.94	-11.12	-11.31		-11.28
	Vm		0.84	0.12	0.39		0.18
	r		6.8	5.9	5.2		6.7
Domain 7	Ln(P/P <sub>0</sub> )	MDA	-13.74	-12.88	-13.74		-13.30
	Vm		0.98	0.07	0.63		0.04
	r		7.5	6	6		6.5

**Table 3.** Main parameters obtained from the application of the DIS method to argon adsorption at 77K on the five studied samples. Outgassing conditions: 50°C, 0.001 Pa.

*High resolution argon and nitrogen adsorption on the layered silicates kanemite, magadiite and kenyaite.*

Figure 5 displays the derivative argon and nitrogen adsorption isotherms obtained on sodic kanemite, magadiite and kenyaite together with their decomposition using the DIS method (Table 3). The argon derivative isotherms obtained for magadiite and kenyaite present very similar shape with a major sharp peak at low energy and a broader one at medium energy. The positions of the these two peaks are shifted towards higher energy in the case of kenyaite.

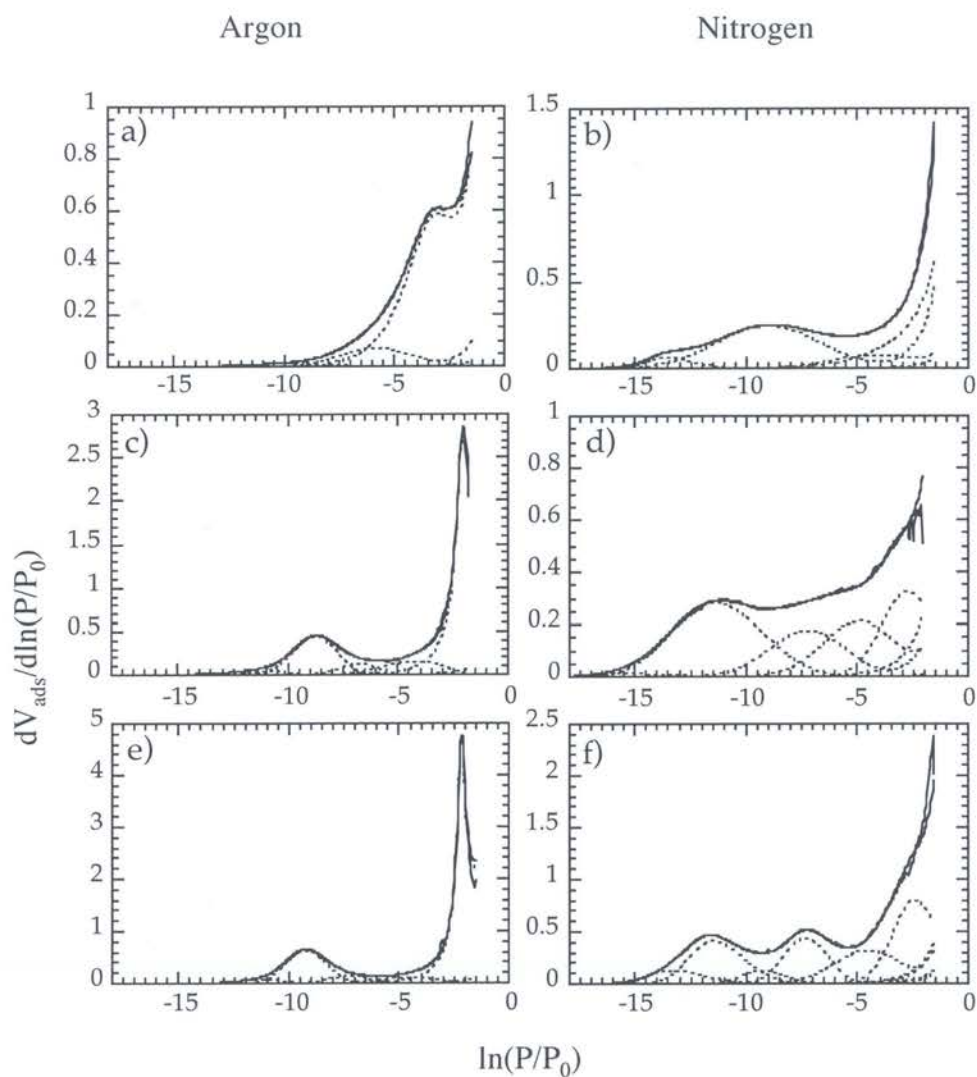
Kanemite exhibits a very different argon isotherm nearly featureless except for the presence of an ill-defined peak around -3.5 kT.

		H-magadiite	Na-magadiite	Ca-magadiite	Kanemite	Kenyaite
Domain 1	Ln(P/PO)	-2.79	-2.76	-2.52	-2.89	-2.43
	Vm	1.03	0.64	0.84	0.94	1.30
	r	2.4	2.4	2.4	1.5	2.4
Domain 2	Ln(P/PO)	-4.29	-4.89	-4.23	-4.21	-4.53
	Vm	2.26	0.74	1.78	0.28	1.01
	r	2.5	2.5	2.6	2.3	2.5
Domain 3	Ln(P/PO)	-7.08	-7.22	-7.47	-	-7.35
	Vm	3.37	0.71	2.60	-	1.04
	r	2.8	2.9	2.8	-	3.3
Domain 4	Ln(P/PO)	-	-	-	-9.02	-9.30
	Vm	-	-	-	1.39	0.29
	r	-	-	-	3.1	4.3
Domain 5	Ln(P/PO)	-11.28	-11.39	-11.43	-	-11.46
	Vm	2.66	1.40	1.46	-	1.23
	r	4.9	3.7	5.5	-	5
Domain 6	Ln(P/PO)	-13.74	-	-13.44	-13.58	-13.26
	Vm	1.45	-	0.84	0.17	0.40
	r	7.5	-	7.7	5.7	5.5
Domain 6	Ln(P/PO)	-	-	-14.31	-	-
	Vm	-	-	0.21	-	-
	r	-	-	7.8	-	-
Domain 8	Ln(P/PO)	-15.3	-15.45	-14.85	-	-
	Vm	0.87	0.05	0.35	-	-
	r	8	6	8	-	-

**Table 4.** Main parameters obtained from the application of the DIS method to nitrogen adsorption at 77K on the five studied samples. Outgassing conditions: 50°C, 0.001 Pa.

As observed for the various cation exchanged forms of magadiite, the shapes of the nitrogen derivative adsorption isotherms are very different from the ones observed when argon is used as an adsorbate. Furthermore, the curves obtained for the three layered silicates are significantly different. Kanemite presents two broad peaks located around -9 kT and -14 kT, respectively whereas kenyaite

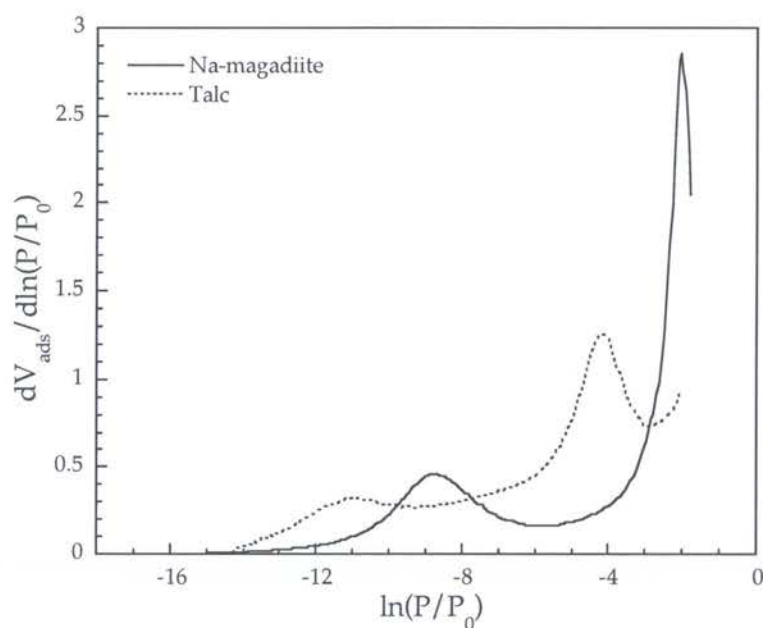
presents two clearly distinct peaks, centered around - 7 kT and -11.5 kT (Table 4). Rather similar peaks are observed on the curve of Na-magadiite but they are much less marked and broader.



**Figure 5.** Derivative argon and nitrogen adsorption isotherms obtained at 77K on synthetic Na-kanemite (a and b), Na-magadiite (c and d), Na-kenyaite (e and f), with their decomposition using the Derivative Isotherm Summation method (DIS). Outgassing conditions: 50°C, 0.001 Pa.

## Discussion

As observed in numerous systems (Villieras *et al.*, 1997a, 1997b, Bardot *et al.*, 1998, 2000, Michot & Villieras, 2001), argon derivative adsorption isotherms obtained for all the investigated layered silicates exhibit much simpler features than the corresponding nitrogen ones. The patterns observed when nitrogen is used as an adsorbate reveal the presence of high energy polar sites on the surface that render a precise assignment of the various domains rather difficult. Therefore, we will focus on assigning the various peaks observed in the decomposition of derivative argon adsorption isotherms. Except for kanemite, all the isotherms exhibit a sharp peak at low energy.



**Figure 6.** Comparison between the argon derivative adsorption isotherms obtained on talc and Na-magadiite.

By analogy with what has been repeatedly observed for clay minerals (kaolinite, talc, illite, saponite) this peak could be assigned to the adsorption of argon on the basal planes. It then seems relevant to compare directly the derivative

adsorption isotherms of argon on layered silicates with that obtained for a clay mineral without any framework substitution, talc (Figure 6). The most striking feature of such a comparison plot is the similarity between both curves with a shift of  $2.16kT$ . In the case of talc, the higher energy peak was assigned to the adsorption of argon atoms in the ditrigonal cavities formed by the arrangement of silicon tetrahedra and the medium energy peak to adsorption on the edge faces of talc particles. Extending the analogy further, all the peaks observed for all layer silicates (except kanemite) for  $\ln P/P_0 \leq -8kT$  (Domains 5 to 7 in Table 3) can be tentatively assigned to the adsorption of argon atoms on some structural sites whose assignment will be discussed below.

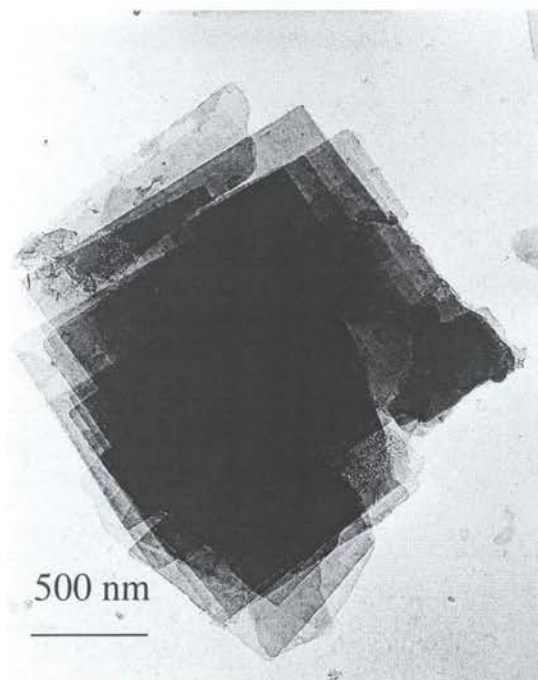
*Geometrical properties of layered silicates.*

According to the previous assignment, domains 1 to 3 (Table 3) can be assigned to adsorption on the basal faces and domain 4 to adsorption on the edges of layered silicates particles. Using such a treatment a lamellarity index defined as  $I_L = (\text{Basal surface area}) / (\text{Basal} + \text{edge surface area})$  can be obtained (Table 5). In all cases except kanemite, the lamellarity index is very high,  $> 90\%$ . On the basis of this assignment and assuming a monodisperse square parallelepiped geometry, the length and thickness of the particles can be calculated (Table 5). The length of all the cation exchanged magadiite appears constant around  $2\mu\text{m}$ , the difference in lamellarity being therefore only due to changes in the stacking of elementary magadiite layers, as already suggested by the evolution of the scattering coherent domain with the total BET surface area (Figure 2). Furthermore, in order to validate our treatment, we managed to obtain images of Na-magadiite particles using cryo TEM (Figure 7).

	H- magadiite	Na- magadiite	Ca- magadiite	Kanemite	Kenyaite
<b>Basal Surface Area</b> (m <sup>2</sup> /g)	31.10	11.40	19.70	6.42	14.40
<b>Edge Surface Area</b> (m <sup>2</sup> /g)	0.90	1.00	1.00	0.97	1.20
<b>Lamellarity Index</b> (%)	97.1	92.3	95.2	86.8	92.4
<b>Length (nm)</b>	2205	2088	1998	2058	1698
<b>Thickness (nm)</b>	33.5	87	51	156	70
<b>Coherent Scattering Domain (nm)</b>	6.5	26.2	13.5	11.6	19.7

**Table 5.** Geometrical parameters deduced from the application of the DIS method to argon adsorption at 77K on the five studied samples.

The shape of the particles is close to a square. The layers appear rather monodisperse with an average size around 1.6  $\mu\text{m}$  thus confirming the results deduced from high resolution gas adsorption measurements. Furthermore the evolution of the thickness of the particles deduced using such a treatment clearly follows that of the scattering coherent domains.

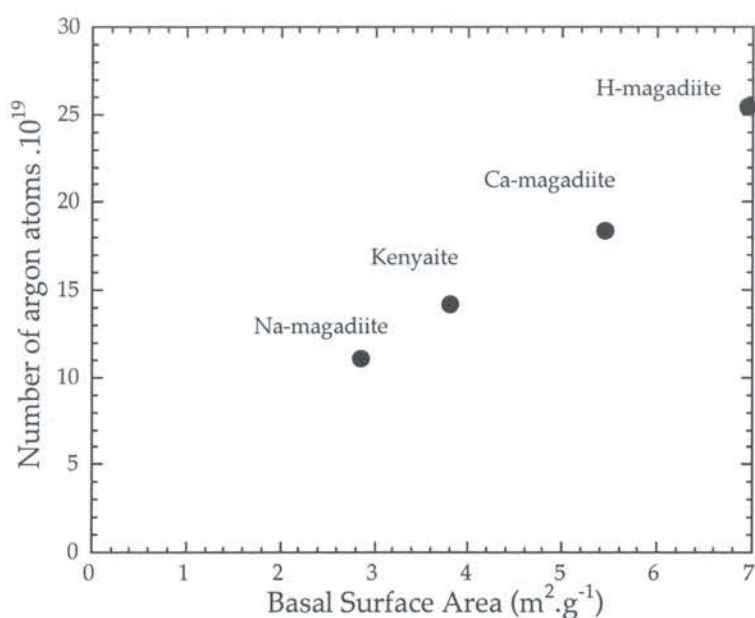


**Figure 7.** TEM micrograph of Na-magadiite particles.

*High energy sites.*

As previously mentioned, all layered silicates except kanemite exhibit one high energy site located around  $-9$  kT (Domain 5 in Table 3). By analogy with talc, this domain can be tentatively assigned to structural sites on the basal planes. Further evidence for the structural nature of these adsorption sites can be deduced from plotting the number of argon atoms adsorbed on this site as a function of the basal surface area (Figure 8) that exhibit a nearly perfect linear correlation. The structural sites thus evidenced may be linked to the presence of six-membered rings of silica tetrahedra which existence in both kenyaite and magadiite was recently proven by Raman spectroscopy (Huang *et al.*, 1999, Eypert-Blaison *et al.*, 2001b). Still, such structural features are also present in kanemite as revealed by recent crystallographical determinations of the unit-cell

of both synthetic and natural kanemite samples (Garvie *et al.*, 1999; Vortmann *et al.*, 1999).

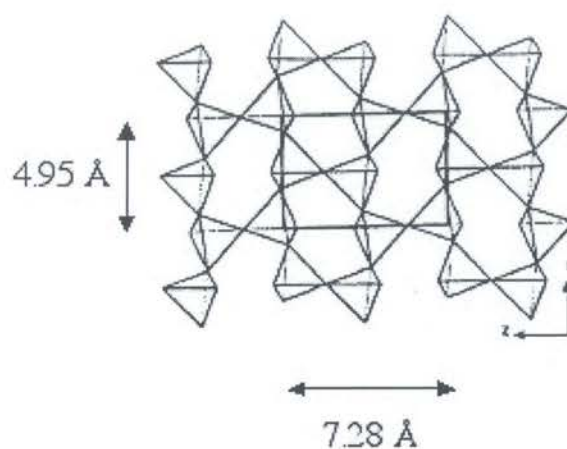


**Figure 8.** Evolution of the number of argon atoms adsorbed on high energy sites as a function of the basal specific surface area.

However, the six-membered rings in kanemite have the shape of an elongated rectangle (Figure 9) which dimension cannot accommodate argon atoms (3.8 nm in diameter). Therefore, assuming that high energy adsorption sites for argon correspond to six-membered rings, such entities definitely have to be more open in kenyaite and magadiite than in kanemite.

Nevertheless, according to the linear regression observed in Figure 5, the area per high energy site corresponds to approximately  $0.35 \text{ nm}^2$ . This value is clearly higher than that corresponding to six-membered rings of silica tetrahedra ( $0.25 \text{ nm}^2$  in talc) as the maximal area reachable for such an arrangement, taking into account Si-O distances of around 0.16 nm, would be  $0.29 \text{ nm}^2$ . Two hypotheses could explain such a discrepancy.





**Figure 9.** Structure of Na-kanemite (adapted from Garvie *et al.*, 1999).

Either, the surface is formed of six-membered rings, some of which only would be accessible to argon atoms, or the basal planes of magadiite and kenyaite include other additional structural entities such as five-membered rings. In view of recent Raman and IR studies (Garcès *et al.*, 1988; Huang *et al.*, 1999; Eypert-Blaison *et al.*, 2001b), we would tend to favor the second hypothesis, as the presence of surface five-membered rings appears very likely.

*Low energy region.*

Compared with other layered materials, magadiite and kenyaite are rather peculiar as their argon derivative adsorption isotherm exhibit a very sharp peak at low energy around  $-2kT$ . Such a feature reveals the presence of a highly structured argon film on the basal planes of magadiite and kenyaite, much more structured than what is observed on other layered materials such as clay minerals (Michot *et al.*, 1994; Villieras *et al.*, 1997a, 1997b; Bardot *et al.*, 1998, 2000; Michot & Villieras, 2001). This strongly suggests that the basal surface network obtained after adsorption of the first argon atoms is *commensurable* towards argon. Further evidence for commensurability arises from nitrogen

adsorption results (Figures 4 and 5) where such a sharp low energy peak does not exist at all. In addition, the existence of this distinctive feature must be somehow linked to the presence of rather open rings, as kanemite does not display any similar shape, the pattern of the derivative argon adsorption isotherm being in this case closer to what is observed on amorphous silicas (Villiéras *et al.*, 1998; Chamerois, 2000).

The nature of the interlayer compensating cation modifies only slightly the shape of the isotherm in the low-energy region and does not influence the peak position on the  $\ln(P/P_0)$  axis, in opposition with what was observed on illite samples exchanged with various monovalent and divalent cations (Bardot *et al.*, 1998). Thus, exchangeable cations of magadiite do not share any direct interactions with argon atoms upon condensation of an adsorbed argon film on the basal planes. This demonstrates that exchangeable cations are not located on the basal surfaces of magadiite crystallites. Still, the nature of the exchangeable cation appears to affect the width of the low energy peak (Table 3), which suggests some local disruption of the long range order in the adsorbed argon film due to small structural modifications of the surface silicate network.

*Additional argon high energy sites on Ca and H-magadiite.*

The existence of additional argon high energy sites for charged layered materials exchanged with divalent cations has already been evidenced in the case of illites (Bardot *et al.*, 1998, 2000). It was then assigned to local charging resulting from one single cation compensating two structural charges. The same interpretation can probably be invoked to explain the presence of additional argon high energy sites on Ca-magadiite. This assignment is partially confirmed by the strong increase in the high energy adsorption domain when nitrogen is used as a probe (Figure 4.f).

Very similar features are observed for H-magadiite on both the argon and nitrogen derivative adsorption isotherms (Figures 4a and 4c). However, at present, no definite explanation can be given for those additional high energy sites. They may be linked to specific Si-OH groups found in H-magadiite only, but could also result from local charge transfers between proton and the silicate network. In the absence of a full structural refinement for magadiite, no clear decision between those two hypotheses can be reached.

### **Conclusions.**

As already proven in the case of both charged and uncharged clay minerals, high resolution argon adsorption appears as a powerful tool for studying the geometrical properties of layered materials. Indeed, using such a technique coupled with the Derivative Isotherm Summation method, the size and shape of kanemite, magadiite and kenyaite platelets can be determined. In the case of magadiite, it appears that the stacking of elementary layers strongly depends on the nature of the exchangeable cation, more polarizable cations seemingly leading to thinner platelets. Such relationship should however be confirmed on other cation-exchanged forms of magadiite and kenyaite.

In addition to geometrical information, high resolution argon adsorption also provides some additional information on the structure of these layered silicates. Indeed, magadiite and kenyaite exhibit specific features that are not observed at all for another member of the same family, kanemite. In particular, it was shown that on the basal planes of magadiite and kenyaite, argon can form a very organized film revealing a commensurability between the surface network and argon atoms. Furthermore, in opposition with kanemite, high energy structural sites were evidenced on the basal planes of both

magadiite and kenyaite which suggests that the surfaces feature some rather open six-membered rings of silica tetrahedra, at least more open than those present in kanemite. The structural information thus indirectly obtained can certainly provide some useful constraints for future crystallographic refinements of layered silicates.

## References:

Bardot F., Villiéras F., Michot L.J., François M., Gérard G. & Cases J.M. (1998) High Resolution Gas Adsorption Study on Illites permuted with Various Cations: Assessment of Surface Energetic Properties. *J. Dispersion Science and Technology*, **19**, 739-759.

Bardot F., Villiéras F., Michot L.J., François M., Gérard G. & Cases J.M. (2000) Application of very low relative pressure adsorption volumetry to study surface properties of clay minerals. Pp 339-344 in: "*Clays for our future*" *Proceedings of 11th. Int. Clay Conf. Ottawa, Canada, 1997*. (H. Kodama, A. Mermut & J. Torrance Editors).

Beneke K. & Lagaly G.(1983) Kenyaite- synthesis and properties *Am. Miner.* **68**, 818-826.

Brindley G.W. (1969) Unit cell of magadiite in air, in vacuo, and other conditions. *Am. Miner.* **54**, 1583-1591.

Chamerois M. (2000) *Interactions entre trisiloxanes fonctionnalisés et surfaces minérales: Applications à l'hydrofugation*. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Dailey J.S., & Pinnavaia T.J. (1992) Silica-pillared derivatives of H<sup>+</sup>-magadiite, a crystalline hydrated silica. *Chem. Mater.* **4**, 855-863.

De Boer J.H., Lippens B.C., Linsen B.G., Broekhoff J.C.P., Van den Heuvel A. & Osinga Th. J. (1966) The t-curve of multimolecular N<sub>2</sub> adsorption. *J. Coll. Interface Sci.* **21**, 405-414.

Döring J., Beneke K. & Lagaly G. (1992) Adsorption properties of crystalline silicas: (II) Adsorption of anionic surfactants and delamination. *Colloid and Polymer Science*, **270**, 609-616.

Eugster, H.P. (1967) Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: Precursors of bedded chert. *Science*, **157**, 1177-1180.

Eypert-Blaison C., Sauzéat E., Pelletier M., Michot L.J., Villiéras F. & Humbert B. (2001a) Hydration mechanisms and swelling behavior of Na-magadiite. *Chem. Mater.* **13**, 1480-1486.

Eypert-Blaison C., Humbert B., Michot L.J., Pelletier M., Sauzéat E. & Villiéras F. (2001b) Structural role of hydration water in Na- and H-magadiite: a spectroscopic study. *Chem. Mater.* Submitted manuscript.

Fletcher R.A. & Bibby D.M. (1987) Synthesis of Kenyaite and Magadiite in the presence of various anions. *Clays Clay Miner.* **35**, 318-320.

Garcès J.M., Rocke S.C., Crowder C.E., & Hasha D.L. (1988) Hypothetical structures of magadiite and sodium octosilicate and structural relationships between the layered alkali metal silicates and the mordenite- and pentasil- group zeolites. *Clays Clay Miner.* **36**, 409-418.

Garvie L.A.J., Devouard B., Groy T.L., Camara F. & Buseck P.R. (1999) Crystal structure of kanemite,  $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , from the Aris phonolite, Namibia. *Am. Miner.* **84**, 1170-1175.

Huang Y., Jiang Z., & Schwieger W. (1999) Vibrational Spectroscopic Studies of Layered Silicates. *Chem. Mater.* **11**, 1210-1217.

Jeong S.Y & Lee J.M. (1998) Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Adsorption on Magadiite. *Bull. Korean Chem. Soc.* **19**, 218-222.

Johan Z. & Maglione J.F. (1972) La kanémité, nouveau silicate de sodium hydraté de néoformation. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* **95**, 371-382.

Kim C.S., Yates D.M. & Heaney P.J. (1997) The layered sodium silicate magadiite: an analog to smectite for benzene sorption from water. *Clays Clay Miner.* **45**, 881-885.

Lagaly G. & Beneke K. (1991) Intercalation and ion exchange reactions of clay minerals and non-layer compounds. *Colloid Polym. Sci.* **269**, 1198-1211.

Lagaly G., Beneke K. & Weiss A. (1975a) Magadiite and H-magadiite: I. Sodium magadiite and some of its derivatives. *Am. Miner.* **60** 642-649.

Lagaly G., Beneke K. & Weiss A. (1975b) Magadiite and H-magadiite: II. H-magadiite and its intercalation compounds. *Am. Miner.* **60**, 650-658.

Landis M.E., Aufdembrink B.A., Chu P., Johnson I.D., Kirker G.W. & Rubin M.K. (1991) Preparation of molecular sieves from dense, layered metal oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3189-3190.

McAtee J.L., House R. & Eugster H.P. (1968) Magadiite from Trinity County, California *Am. Miner.* **53**, 2061-2069.

Michot L.J., François M., & Cases J.M. (1990) Surface heterogeneity studied by a quasi-equilibrium gas adsorption procedure. *Langmuir*, **6**, 677-681.

Michot L.J., Villieras F., François M., Yvon J., Le Dred R., & Cases J.M. (1994) The structural microscopic hydrophobicity of talc. *Langmuir*, **10**, 3765-3773.

Michot L.J., & Villieras F. (2001) Assessment of surface energetic heterogeneity of synthetic Na-saponites. The role of layer charge. *Clay Miner.* in press.

Muraishi H. (1996) Variations of surface property and interplanar spacing of kenyaite and magadiite with ion exchange and heating. *Nendo Kagaku*, **36**, 22-34.

Muraishi H. (1999) Effects of the exchangeable alkali metal ions on the thermal behavior of magadiite and kenyaite. *Nendo Kagaku*, **38**, 188-196.



- Pinnavaia T.J. (1983) Intercalated clay catalysts. *Science*, **220**, 371-389.
- Rojo J.M., Ruiz-Hitzky E., Sanz J., & Serratosa J.M. (1983) Characterization of surface Si-OH groups in layer silicic acids by IR and NMR spectroscopies. *Rev. Chim. Minerale* , **20**, 807-816.
- Rojo J.M., Ruiz-Hitzky E., & Sanz J. (1988) Proton-Sodium Exchange in Magadiite. Spectroscopic Study (NMR, IR) of the Evolution of Interlayer OH groups. *Inorg. Chem.* **27**, 2785-2790.
- Rooney T.P. (1969) Magadiite from alkali lake, Oregon. *Am. Miner.* **54**, 1034-1043.
- Sprung R., Davis M.E., Kauffman J.S. & Dybowski C. (1990) Pillaring of Magadiite with silicate species. *Ind. Eng. Chem. Res.* **29**, 213-220.
- Villieras F., Cases J.M, François M., Michot L.J., & Thomas F. (1992) Texture and surface energetic heterogeneity of solids from modeling of low pressure gas adsorption isotherms. *Langmuir*, **8**, 1789-1795.
- Villieras F., Michot L.J., Bardot F., Cases J.M, François M., & Rudzinski W. (1997a) An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals. *Langmuir*, **13**, 1104-1117.
- Villieras F., Michot L.J., Cases J.M., Bérend I., Bardot F., François M., Gérard G., & Yvon J. (1997b) Static and dynamic studies of the energetic surface

heterogeneity of clay minerals. in "Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces". W. Rudzinski, W.A. Steele and G. Zgrablich Eds., Studies in Surface Science and Catalysis, 104, 573-623, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

Villiéras F., Leboda R., Charmas R., Bardot F., Gérard G., & Rudzinski, W. (1998) High resolution argon and nitrogen adsorption assessment of the surface heterogeneity of carbosils. *Carbon*, **36**, 1501-1510.

Vortmann S., Rius J., Marler B. & Gies H. (1999) Structure solution from powder data of the hydrous layer silicate kanemite, a precursor of the industrial ion exchanger SKS-6. *Eur. J. Mineral*, **11**, 125-134.

#### **IV. Conclusion**

La volumétrie continue d'adsorption d'argon et d'azote sur des silices lamellaires synthétiques permet d'obtenir des informations morphométriques, de mettre en évidence des sites de haute énergie et des sites polaires en surface.

De plus, corrélée à d'autres techniques, elle peut conduire à affiner des données structurales.

Enfin, l'étude de la magadiite et de ses formes échangées par H et Ca, a montré que la nature et le nombre de cations compensateurs influencent l'organisation des particules élémentaires, celles-ci devenant plus fines avec les cations les plus polarisables.

Il conviendra ainsi de vérifier dans quelle mesure la polarisabilité du cation influence les propriétés d'hydratation et de gonflement des magadiites échangées par des ions alcalins ou alcalino-terreux.



Influence de la nature du cation  
interfoliaire sur les propriétés  
d'hydratation et de gonflement



# Influence de la nature du cation interfoliaire sur les propriétés d'hydratation et de gonflement

## I. Contexte de l'étude

L'adsorption d'argon effectuée sur des formes échangées de magadiite a permis de définir l'état déshydraté de ces minéraux en terme de morphologie et de mettre en évidence la faible influence du cation compensateur (Eypert-Blaison *et al.* 2001c). A l'état sec, il apparaît que plus un cation est polarisable et moins les feuillets de magadiite seront épais. De plus, l'étude des mécanismes d'adsorption d'eau de la Na-magadiite a mis en évidence le rôle conjoint du cation et de la surface (Eypert-Blaison *et al.* 2001a, 2001b). Dans le cas de minéraux argileux gonflants, l'adsorption d'eau est directement corrélée à la polarisabilité du cation interfoliaire. C'est donc l'hydratation de celui-ci qui représente le moteur principal du gonflement cristallin (Bérend, 1991).

Les suites de l'étude ont donc porté sur l'influence du cation compensateur vis à vis des propriétés de gonflement de la magadiite. La démarche appliquée a été la même que celle qui a permis de déterminer les étapes de l'hydratation d'une Na-magadiite en suivant le statut des molécules d'eau (Eypert-Blaison *et al.* 2001a). L'influence sur le feuillet silicaté des matériaux échangés a été suivi en parallèle, en fonction de l'adsorption de vapeur d'eau.

## II. Matériaux et méthodes

Les magadiites échangées ont été obtenues à partir d'une forme sodique (Chapitre II). Les magadiites K et Mg ont été, tout comme la forme Ca (Chapitre IV), obtenues par échange de Na-magadiite avec les hydroxydes des cations correspondants. Les analyses thermiques et chimiques ont conduit aux formules schématiques suivantes:  $H_4Si_{14}O_{30} \cdot 0.5H_2O$ ,  $Na_{2.07}H_{1.93}Si_{14}O_{30} \cdot 8.27H_2O$ ,  $K_{1.86}H_{2.14}Si_{14}O_{30} \cdot 8.04H_2O$ ,  $Mg_{0.96}H_{2.08}Si_{14}O_{30} \cdot 4.15H_2O$  et  $Ca_{0.97}H_{2.06}Si_{14}O_{30} \cdot 5.77H_2O$ .

La cristallinité des échantillons a été mesurée par diffraction des rayons X et l'absence de carbonates et hydroxydes, vérifiée par infrarouge en réflexion diffuse.

Toutes les techniques employées pour cette étude ont été préalablement décrites dans les chapitres précédents.

La caractérisation des échantillons a été effectuée par diffraction des rayons X et RMN du  $^{29}\text{Si}$  en MAS et CP-MAS.

L'analyse thermique à vitesse de décomposition constante (ATVC), la gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau et la diffraction des rayons X sous différentes pressions relative en vapeur d'eau ont été utilisées pour suivre la déshydratation et l'hydratation des échantillons. Ces techniques ont mis en évidence des étapes de gonflement associées à des changements structuraux. L'évaluation de ces phénomènes a ensuite conditionné la mise en oeuvre des techniques spectroscopiques.

Ainsi, par absorption infrarouge sous différentes pressions relatives en vapeur d'eau et diffusion Raman sous différentes conditions de mise sous vide, il a été possible de suivre le statut des molécules d'eau et leur influence sur le feuillet silicaté, au cours des étapes successives du gonflement.

### **III. Résultats et discussion**

L'étude de la cristallinité des magadiites échangées par diffraction des rayons X montre que le cation compensateur modifie l'empilement des feuillets. Cette modification est engendrée par la polarisabilité du cation, qui génère des empilements moindres dans le cas des polarisabilités les plus élevées. De plus, la RMN du  $^{29}\text{Si}$  permet de mettre en évidence que les ratios  $Q^3/Q^4$  demeurent à 0,4, ce qui indique que l'arrangement des tétraèdres de silice n'est pas influencé par les échanges de cation. Seules les magadiites divalentes et la forme protonée conduisent à des distributions d'angles Si-O-Si plus larges.

Les analyses thermiques par ATVC des cinq échantillons révèlent différents statuts d'eau, dont le nombre varie avec la valence du cation (trois dans le cas des monovalents  $\text{Na}^+$  et



$K^+$  et deux dans le cas des divalents). A l'exception de la magadiite-H qui ne présente pas de propriétés de gonflement, les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau suivies par gravimétrie et comparées aux résultats obtenus par adsorption-désorption d'azote mettent en évidence les propriétés de gonflement des magadiites monovalentes et divalentes. De plus, l'équidistance d'empilement suivie par diffraction des rayons X sous différentes pressions relatives en vapeur d'eau révèle des comportements identiques à ceux obtenus par gravimétrie, où les magadiites monovalentes sont équivalentes entre elles d'une part les divalentes le sont d'autre part, avec des étapes retardées par rapport aux monovalentes. Toutefois, les étapes de gonflement révélées par ces techniques ne peuvent être corrélées à la taille du cation compensateur.

La mise en évidence de différentes populations d'eau et d'étapes successives de gonflement nous a conduit à suivre la structure des molécules d'eau par absorption infrarouge sous différentes pressions relatives en vapeur d'eau au cours de l'hydratation. Cette technique permet de confirmer le caractère non gonflant de la magadiite-H, les silanols étant de très mauvais accepteurs des molécules d'eau. Dans le cas des magadiites monovalentes, les signatures spectroscopiques dans la région des déformations des molécules d'eau sont équivalentes, avec toutefois des tendances moins marquées pour le potassium, en raison de sa plus grande taille. Lors de la première étape de gonflement, une composante unique à  $1635\text{ cm}^{-1}$  est observée. La seconde étape conduit à deux composantes à  $1626$  et  $1663\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1626\text{ cm}^{-1}$  est attribuée, tout comme dans le cas des argiles gonflantes, à des molécules d'eau en interaction avec le cation, tandis que la bande à  $1663\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de molécules d'eau perturbées par des liaisons hydrogène. Enfin, au vu des changements structuraux observés lors de la première étape de gonflement, la composante à  $1635\text{ cm}^{-1}$  ne peut être attribuée à une signature d'eau liquide. Par comparaison avec des données obtenues pour des complexes binaires 1:1 eau/bases organiques, et par observation dans la région des élongations des molécules d'eau corrigées des coefficients d'absorption, cette composante peut être attribuée à des molécules d'eau possédant une symétrie  $C_1$ , avec deux OH non équivalents et qui partageraient des interactions à la fois avec le cation et la surface. Dans le cas des magadiites divalentes, malgré les similitudes

observées par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau et diffraction des rayons X sous différentes pressions relatives, les spectres infrarouges obtenus dans la région des déformations et des élongations des molécules d'eau sont différents. La première étape de gonflement ne s'accompagne pas de l'apparition d'une composante à  $1635\text{ cm}^{-1}$  comme c'était le cas avec les magadiites monovalentes. Cependant, la composante à  $1626\text{ cm}^{-1}$  de la magadiite-Mg étant large, il n'est pas possible d'écarter la présence concomitante d'une bande à  $1635\text{ cm}^{-1}$ . Au cours de l'hydratation, son spectre infrarouge dans la région des déformations des molécules d'eau devient semblable à ceux observés avec les cations monovalents. En revanche, la magadiite-Ca présente une évolution différente. La première étape de gonflement s'accompagne d'une composante à  $1626\text{ cm}^{-1}$ , et la seconde, de la croissance d'une composante à  $1645\text{ cm}^{-1}$ . L'observation de ces spectres dans la région des élongations des molécules d'eau indique des signatures caractéristiques de l'eau liquide, en écartant l'existence de molécules d'eau en symétrie  $C_1$ .

Afin de valider et poursuivre l'interprétation de ces différences de comportement au gonflement et évaluer leur influence vis à vis du feuillet silicaté, les échantillons ont été analysés par absorption infrarouge et diffusion Raman. Cette technique montre que la composante à  $465\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des modes de torsion des tétraèdres n'est pas influencée par la nature du cation compensateur de la magadiite. De plus, des informations complémentaires sur les interactions feuillet/eau/cation peuvent être obtenues dans la région comprise entre  $1000$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas des cations monovalents, les composantes à  $1042\text{ cm}^{-1}$  (Na-magadiite) et  $1030\text{ cm}^{-1}$  (K-magadiite) peuvent être attribuées à des associations  $\text{Si-O}(\text{H}_2\text{O})\text{-Ct}^+$ , tandis que les composantes à  $1061\text{ cm}^{-1}$  (Na-magadiite) et  $1055\text{ cm}^{-1}$  (K-magadiite) peuvent être associées à des groupements  $\text{Si-O}(\text{H}_2\text{O})_x\text{-Ct}^+$ . Dans le cas de la magadiite-Mg une bande est présente à  $1055\text{ cm}^{-1}$ , toutefois, la qualité des spectres obtenus ne permet pas de conclure quant à l'existence d'une composante à  $1040\text{ cm}^{-1}$ . Enfin, les spectres de la magadiite-Ca demeurent inchangés dans cette région spectrale qui ne présente qu'une unique composante à  $1086\text{ cm}^{-1}$ . Les interactions entre feuillet et calcium sont si fortes que le cation reste dans sa position et insensible à la présence des molécules d'eau.

Cette approche a donc permis de proposer des schémas d'hydratation pour chacun des cations amenant à un gonflement de la magadiite (Figures 15 à 17, Eypert-Blaison *et al.* 2001d). Pour les cations monovalents, l'adsorption des premières molécules d'eau entraîne le déplacement du cation et génère des molécules d'eau en symétrie  $C_1$ . Lorsque le déplacement est achevé, l'hydratation du cation est dominante et les molécules d'eau sont principalement liées au cation. Enfin, il apparaît des molécules d'eau perturbées par des liaisons hydrogènes dans l'espace interfoliaire et des groupements OH libres.

Lorsque le magnésium est le cation compensateur de la magadiite, sa polarisabilité et sa petite taille conduisent à des interactions eau/cation dominantes par rapport aux interactions feuillet/cation, qui déplacent le magnésium de sa position initiale. Ces phénomènes ont lieu à pression relative plus élevée que dans le cas des cations monovalents. De plus, même si des molécules d'eau sont en symétrie  $C_1$ , l'existence d'une telle population ne correspond pas à des étapes d'hydratation nettes mais à un état intermédiaire où les cations sont liés aux molécules d'eau. A plus forte pression relative, la situation devient équivalente à celle observée dans le cas de  $Na^+$  et  $K^+$ . Enfin, lorsque le calcium est le cation compensateur, il est en forte interaction avec les liaisons  $Si-O^-$  et les interactions eau/cation ne sont pas suffisantes pour déplacer le calcium de sa position initiale. Lors de la première étape d'hydratation, il n'existe donc pas de molécules d'eau en symétrie  $C_1$  et seules sont observées des molécules d'eau liées au cation. Pour de plus fortes pressions relatives en vapeur d'eau, des molécules d'eau liquide sont présentes dans l'espace interfoliaire. Dans le cas des magadiites compensées par des cations divalents, la balance des interactions dépend donc de la taille du cation plus que de sa polarisabilité.



**Hydration water and swelling behavior  
of magadiite. The H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and  
Ca<sup>2+</sup>- exchanged forms**

Céline Eypert-Blaison, Laurent.J. Michot, Bernard  
Humbert, Manuel Pelletier, Frédéric Villiéras, and Jean-  
Baptiste d'Espinose de la Caillerie.

*Journal of Physical Chemistry B*, sous presse.



**Hydration water and swelling behavior of magadiite. The H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>,  
K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> exchanged forms.**

Céline Eypert-Blaison,<sup>\*,†</sup> Laurent J. Michot,<sup>\*,†</sup> Bernard Humbert,<sup>‡</sup> Manuel Pelletier,<sup>†</sup>  
Frédéric Villiéras<sup>†</sup> and Jean-Baptiste d'Espinose de la Caillerie.<sup>§</sup>

*Laboratoire Environnement et Minéralurgie, INPL-ENSG-CNRS UMR 7569, BP 40,  
54501 Vandoeuvre Cedex, France, Laboratoire de Chimie Physique Pour  
l'Environnement, UMR CNRS-UHP, Nancy I 7564 and Laboratoire de Physique  
Quantique, CNRS FRE 2312, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, 10  
rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.*

\* Corresponding authors: Celine.Blaison@ensg.inpl-nancy.fr,  
laurent.michot@ensg.inpl-nancy.fr

† Laboratoire Environnement et Minéralurgie.

‡ Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement.

§ Laboratoire de Physique Quantique.





## Abstract

The hydration behavior of synthetic magadiite exchanged with  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  was investigated by combining thermal analyses, water adsorption gravimetry, X ray diffraction and spectroscopic techniques:  $^{29}Si$  NMR, infrared and Raman under various pressures. Thermal analyses reveal distinct water populations, which number depends on the valency of the cation. Except for H-magadiite that does not swell, water adsorption isotherms exhibit two steps, corresponding to two increases of the interlayer distance. These phenomena are shifted towards higher relative pressures in the case of divalent exchanged samples. For Na and K-magadiite, the adsorption of the first water molecules generates a water molecule in a  $C_1$  symmetry, interacting simultaneously with both cation and surface. For higher relative pressure, two new populations of water molecules appear : (i) water molecules linked to the cation and (ii) doubly-hydrogen bonded molecules. In the case of  $Mg^{2+}$ , the first hydration step is much less clearly defined and spectroscopic analyses suggest the simultaneous existence of water molecules in  $C_1$  symmetry, and linked to the magnesium cations. Finally, when calcium ions are exchanged in the interlayer space, they interact strongly with  $SiO^-$  groups and water/cation interactions are not strong enough for displacing  $Ca^{2+}$  from its initial position. For this reason, no water molecules in  $C_1$  symmetry develop and only water molecules linked to the cation are observed at first. For higher relative pressures, liquid-like water molecules are present in the intragallery space but no doubly hydrogen-bonded network develops.



## Introduction

Solids with layered structures possess basal planes of atoms that are tightly bonded within the planes, but relatively weakly bonded in the direction perpendicular to the planes. In several classes of layered solids, such as smectite clay minerals, layered double hydroxides, Group 4 metal phosphates, calcium silicate hydrates or layered silicic acids, the solid layers carry a net electrical charge. This electrical charge is compensated by counterions occupying the gallery region between layers. Due to the presence of these charge-balancing ions, the interlayer space is generally accessible to water molecules, which can then provoke a swelling of the structure in the direction perpendicular to the layers. Consequently, the status and location of water molecules in the intergallery space and its evolution with water vapor relative pressure largely control the mechanical strength, ionic conductivity, acid base properties and ion-exchange behavior of charged layered solids.

Due to their ubiquitous presence in soils, the most extensively studied family of charged layered solids is by far swelling clay minerals. Numerous experimental works<sup>1</sup> and computer simulation studies<sup>2</sup> have been devoted to understand the arrangement of water molecules in the interlayer spaces of clay minerals and its evolution with increasing water content. It appears clearly, especially for low-charged materials, that cation hydration plays a major role in controlling the initial swelling stages. For higher charges, there is still an ongoing debate regarding the relative importance of water/cation and water/surface interactions. Comparatively, very little is known on the detailed hydration behavior of other classes of charged layered solids, except for a few studies.<sup>3-7</sup> This appears rather surprising as such information could shed new light on the role of charge amount, charge localization and layer structure on the arrangement of water molecules in confined interlayer spaces.

For this reason, we recently focused our attention on magadiite, the most studied member of the family of hydrous sodium silicates. Magadiite was first found and described by Eugster who reported its chemical composition as  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .<sup>8</sup> Due to the small dimensions of single crystals of natural and synthetic magadiite the exact

structure of this mineral remains unknown. Still, it is clear that Na-magadiite is a charged layered structure in which solid layers are formed by the arrangement of silicon tetrahedra that contain terminal oxygen atoms neutralized by intragallery Na<sup>+</sup> ions. As shown by McAtee *et al.*<sup>9</sup> and Brindley<sup>10</sup> the interlamellar distance of Na-magadiite evolves with water content, thus revealing a swelling character. Though various studies mention the importance of water content on the structure of this mineral,<sup>11-13</sup> the swelling pathway of Na-magadiite and the status of water molecules with increasing water content was not fully known until recently. In a previous paper, we analyzed this phenomenon in detail by combining thermal analyses, water adsorption gravimetry and X-ray diffraction and infrared spectroscopy under controlled water pressure.<sup>14</sup> Such a study clearly evidenced three distinct hydrated states for Na-magadiite. In addition, it also revealed that cation hydration alone does not explain water adsorption in this mineral and that water/cation/surface interactions play a major role as well in structuring water molecules. Furthermore, by comparing Na-magadiite and its proton exchanged form, H-magadiite, and by focusing on the evolution of the vibrational spectra of the silicate layers, we were able to refine the three different statuses of water molecules on the basis of evolving cation/water/layer interaction.<sup>15</sup> The aim of the present paper is to apply the same approach to various ion-exchanged forms of magadiite by studying in parallel, upon water adsorption, the structural changes of water molecules as well as the possible modifications of the silicate layer. We will show that, depending on the nature of the interlayer cation, the delicate balance of the various interactions between water, cation and solid layers can lead to distinct swelling behaviors.

## **Experimental section**

### Materials

Na-magadiite was synthesised according to the procedure described by Fletcher *et al.*<sup>16</sup> The cristallinity and purity was checked by powder X-ray diffraction measurements (Jobin-Yvon Sigma 2080 diffractometer). According to chemical and thermal analyses, the

unit cell formula of Na-magadiite can be written as  $\text{Na}_{2.07}\text{H}_{1.93}\text{Si}_{14}\text{O}_{30}\cdot 8.27\text{H}_2\text{O}$ .<sup>14,15</sup> On the basis of this formula, and assuming that all sodium cations are exchangeable, the resulting theoretical cationic exchange capacity would be equal to 225 meq/100g. In addition, the theoretical surface area of this sample is around  $710\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .

The H-magadiite form was obtained from a slow potentiometric titration of Na-magadiite with aqueous HCl.<sup>17</sup> The final product was air-dried. Its unit cell formula can be written as  $\text{H}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{30}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . The K-, Mg- and Ca- forms were obtained by suspending twice the starting Na-magadiite in a 0.1 M KCl,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  solution, respectively. In order to avoid undesirable proton exchange, solutions were stabilized at  $\text{pH} = 9$  with KOH,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , respectively. The resulting suspensions were then washed, until chloride-free, and air-dried. The purity and crystallinity were checked by powder X-ray measurements (Jobin-Yvon Sigma 2080 diffractometer), whereas the absence of precipitated carbonates or hydroxides was verified by IR measurements (Bruker IFS 55 Fourier transform Spectrometer). According to chemical and thermal analyses, unit cell formulae of K-magadiite, Mg-magadiite and Ca-magadiite can be written as  $\text{K}_{1.86}\text{H}_{2.14}\text{Si}_{14}\text{O}_{30}\cdot 8.04\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_{0.96}\text{H}_{2.08}\text{Si}_{14}\text{O}_{30}\cdot 4.15\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{Ca}_{0.97}\text{H}_{2.06}\text{Si}_{14}\text{O}_{30}\cdot 5.77\text{H}_2\text{O}$ , respectively.

## Methods

Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77K were obtained using a lab-built classical step by step volumetric set-up. Prior to the experiments, the samples were outgassed at 50 °C under a residual pressure of 0.1 Pa during 18 hours. Surface area was determined using the BET treatment.

Controlled-Transformation-Rate Thermal Analysis (CTRTA), described by Rouquerol,<sup>18</sup> is coupled with a quadrupole mass-spectrometer. In this process, the heating rate is not fixed, but directly depends on the gas pressure generated by outgassing or reactions occurring during sample heating. The experimental conditions selected in the present study were a sample mass of 235 mg, a residual pressure of 2 Pa, and a heating

rate of 1°C/min, from -196 to 400 °C. Between -196°C and 20°C, the increase in temperature is not controlled by pressure and corresponds to the free heating of the sample at a rate of  $\approx 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ . From 20°C upward, true CTRTA conditions are used with a maximal heating rate of 2°C/min. The apparatus is coupled with a mass-spectrometer to identify and quantify gas emission. The mass spectra were obtained on a Balzers QMG 420C mass spectrometer.

The MAS-NMR  $^{29}\text{Si}$  spectra were recorded on a Bruker MSL 300 spectrometer at 59.62 MHz. Hydrated samples were placed into 7 mm rotors and spun at 2 kHz. One-pulse  $^{29}\text{Si}$  spectra were recorded using pulse width ( $\pi/2$ ) of 3.9  $\mu\text{s}$ . The recycle delay was 3s and 400 transients were accumulated.  $\{^1\text{H}-^{29}\text{Si}\}$  CP/MAS-NMR spectra were obtained with  $\pi/2$  proton pulses of 5  $\mu\text{s}$ , contact times of 6ms, recycle delays of 5s and 10000 transients. The chemical shifts were quoted relative to tetramethylsilane.

Water vapor gravimetric adsorption experiments were carried out using a lab built quasi-equilibrium set-up designed around a Setaram MTB 10-8 symmetrical microbalance. Water vapor was supplied to the sample (thermostated at 30 °C) from a source kept at 41 °C, at a slow flow rate to ensure quasi equilibrium conditions at all times. The simultaneous recording of mass uptake and equilibrium pressure directly yields the water vapor adsorption isotherm. The experimental conditions were a sample mass of 105 mg and an outgassing at 50 °C during 18 hours under a residual pressure of 1 Pa.

The evolution of X-ray diffraction patterns with water relative pressure was followed using a specially designed experimental set-up. The oriented sample was placed inside a chamber allowing the control of relative humidity and temperature. The chamber kept at 30 °C is connected to a water vapor source. The water relative pressure in the chamber is controlled by changing the temperature of the source. X-ray diffraction patterns are recorded simultaneously over 30° ( $\theta$ ) on an Inel CPS 120 curved detector using transmission geometry with  $\text{CoK}\alpha$  radiation. The sample is outgassed before

experiment at 50 °C under a residual pressure of  $10^{-3}$  Torr during 24 hours. For each hydration state, the X-ray diffraction patterns were recorded after 24 hours equilibrium time.

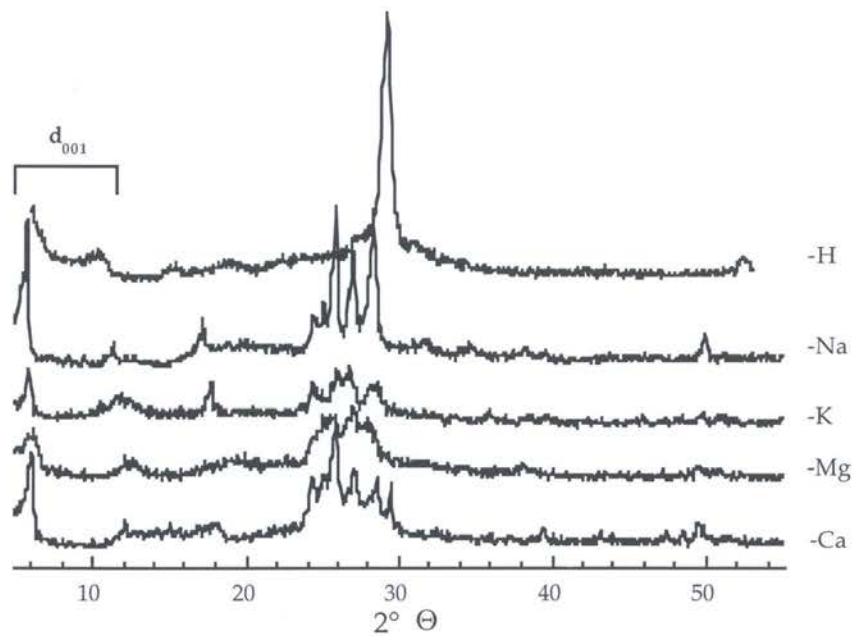
IR spectra were recorded using an IR transmission cell specially designed for investigating the first hydration states of clay minerals.<sup>19</sup> The temperature and moisture of the sample are controlled. For these experiments, a magadiite film was prepared by depositing a few drops of a dilute aqueous suspension onto a ZnSe slide. The film is kept at  $30\text{ °C} \pm 0.1\text{ °C}$ . The relative water vapor pressure is controlled in the cell in a  $P/P_0$  range between 0.01 and 0.85 by setting the temperature of a water source between  $-29$  and  $+27.2 \pm 0.1\text{ °C}$ . The cell is equipped with ZnSe windows. The FT-IR spectra were recorded on a Bruker FT-IR spectrometer using a DTGS detector. The IR spectra consisted of 100 averaged scans in the range  $7000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , with a resolution of  $2\text{ cm}^{-1}$ . The spectra were recorded at least 24 h after changing the temperature of the water vapor source.

The Raman spectra excited by the laser beam of an Argon Spectra Physic Laser Stabilité 2017 were collected on a Jobin-Yvon T64000 spectrometer equipped with an optical microscope, a threefold monochromator and a CCD (Charged Coupled Camera) camera cooled at 144K. The laser beam at the 514.5 nm wavelength was focused using a long-frontal x50 objective (Numerical Aperture = 0.5) on an area of about  $3\text{ }\mu\text{m}^2$ . Ambient conditions experiments at  $25\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$  were carried out using a laser power on the sample of approximately 30 mW. Vacuum experiments were performed in a closed cell, related to a primary vacuum up to  $10^{-2}$  mbar, with a laser power of approximately 45 mW on the sample. The backscattered Raman spectra were collected in a confocal mode to avoid optical artifact. The spectral resolution was  $3\text{ cm}^{-1}$ , with a wavenumber precision better than  $1\text{ cm}^{-1}$ .

## Results and Discussion

*Characterization of the starting ion-exchanged magadiite samples*

In order to check that ion-exchange does not provoke any major structural changes and that the basic layered structure of the material is conserved, X-ray diffraction patterns and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra were measured for the five ion-exchanged magadiite samples.



**Figure 1.** X-ray powder diffraction pattern of the five exchanged magadiites.

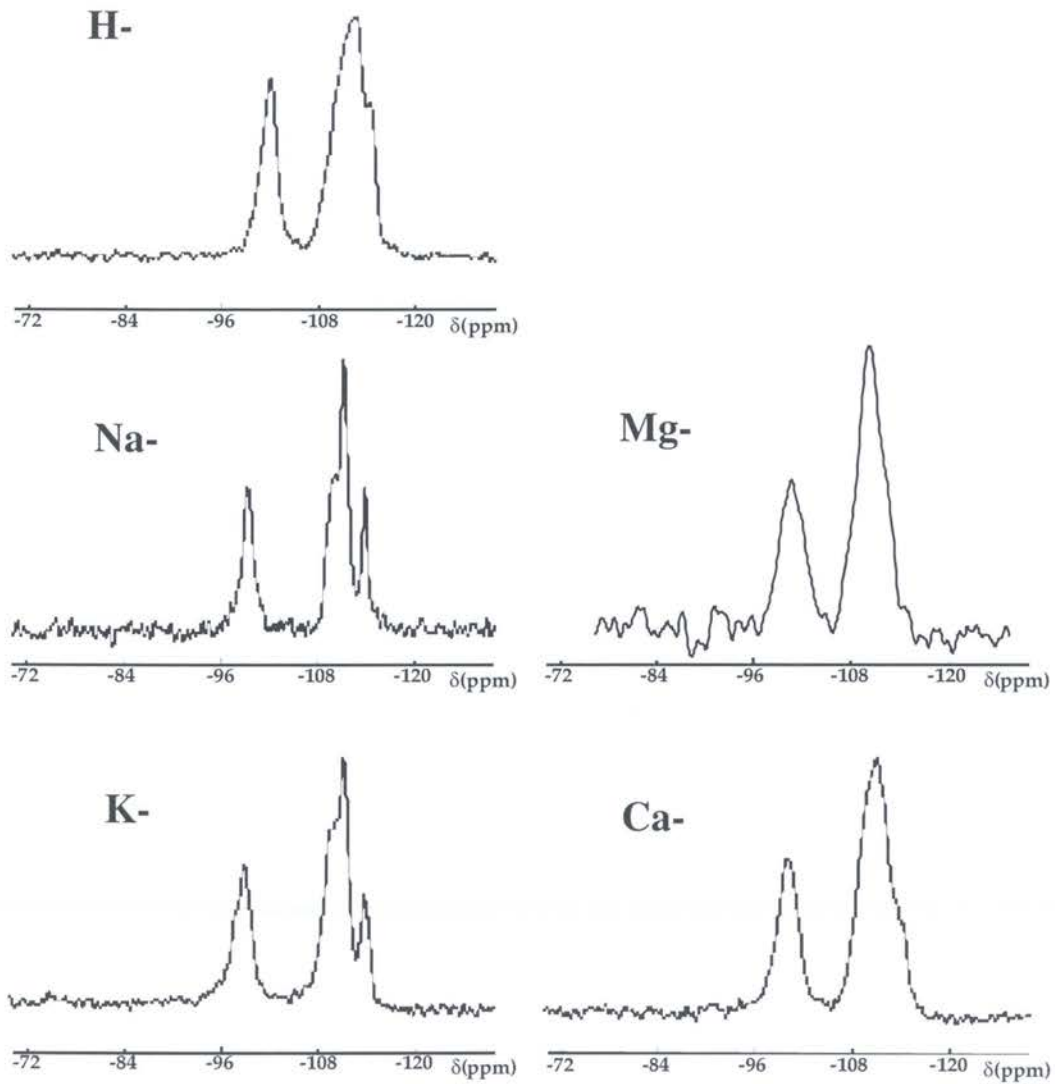


	<b>d<sub>001</sub></b> <b>(Å)</b>	<b>D (Å)</b>
<b>H-</b> <b>magadiite</b>	11.8	65
<b>Na-</b> <b>magadiite</b>	15.5	262
<b>K-</b> <b>magadiite</b>	14.9	179
<b>Mg-</b> <b>magadiite</b>	14.7	79
<b>Ca-</b> <b>magadiite</b>	14.7	135

**Table 1.** Basal distances  $d_{001}$  (Å) for the five ion-exchanged magadiites and their coherent scattering thickness  $D$  (Å).

Though changes can be observed on the diffractograms (Figure 1), two arguments show that the layered structure of the initial Na-magadiite is conserved after cation exchange : (i) As shown in table 1, most of the observed variations related to the nature of the interlayer cation can indeed be assigned to changes in the number of stacked elementary layers (around 5 for H- and Mg- magadiites, 9 for Ca-magadiite, 12 for K-magadiite and 17 for Na-magadiite). (ii)  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of the five samples (Figure 2) display only signals assignable to silicon atoms in  $Q^3$  or  $Q^4$  coordination. The  $Q^3/Q^4$  ratio (Table 2) is equal to 0.4 for all the studied samples, which reveals that the number of silicon tetrahedra and their arrangement in the layers are not strongly modified upon cation exchange.

## $^{29}\text{Si}$ MAS



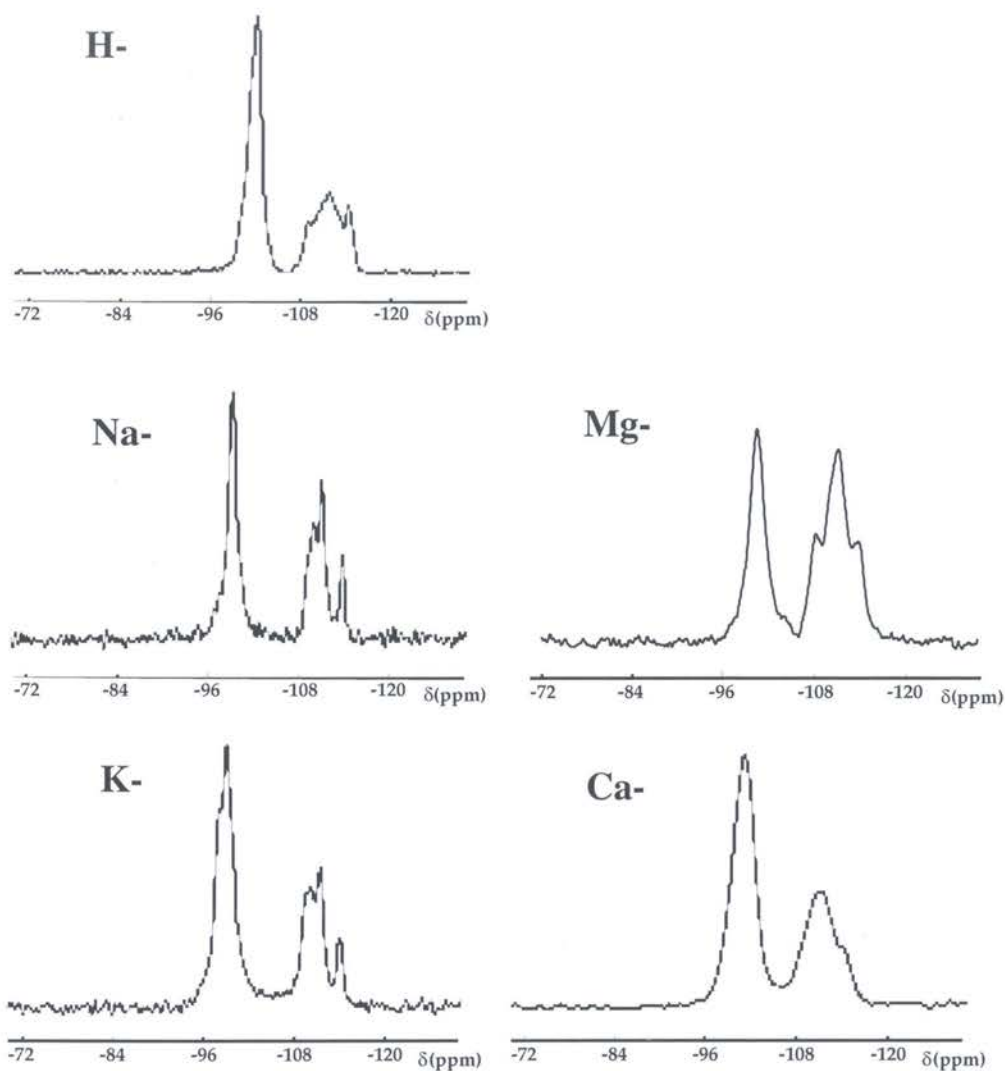
**Figure 2.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of the five ion-exchanged magadiites. All chemical shifts values are given in ppm from liquid  $\text{Me}_4\text{Si}$ .

	MAS		CP-MAS		Ratio Q <sup>3</sup> /Q <sup>4</sup>
	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>	
<b>H-magadiite</b>	-101.7	-111.7 -114.5	-101.7	-109.0 -111.5 -114.1	0.4
<b>Na-magadiite</b>	-99.1	-109.6 -111.1 -113.7	-99.1	-109.7 -111.1 -113.7	0.4
<b>K-magadiite</b>	-97.5 -98.7	-109.7 -111.3 -113.8	-97.6 -98.8	-109.7 -111.4 -113.9	0.4
<b>Mg-magadiite</b>	-99.7	-111.5 -113.7	-100.6	-108.4 -111.4 -114.0	0.4
<b>Ca-magadiite</b>	-100.0	-110.7 -114.0	-100.7	-110.6 -114.2	0.4

**Table 2.** <sup>29</sup>Si MAS and CP-MAS NMR chemical shifts (ppm) and calculated Q<sup>3</sup>/Q<sup>4</sup> ratios for the five ion-exchanged magadiites.

Except for K-magadiite, that exhibits a shoulder for low chemical shift values, only one Q<sup>3</sup> signal is observed. The chemical shift of Q<sup>3</sup> depends on the nature of the interlayer cation (Table 2), which strongly suggests that cations are located in the vicinity of the Si-O<sup>-</sup> groups. The fact that the NMR spectra do not exhibit two distinct Q<sup>3</sup> signals corresponding to Si-O<sup>-</sup> and Si-OH is likely due to the relatively high amount of water in the samples. Indeed, high humidity likely allows fast exchanges between the two species, which, in turn, yield a single average resonance. Three distinct Q<sup>4</sup> signals can be evidenced on the spectra corresponding to Na- and K-magadiite whereas H-, Mg- and Ca- magadiite exhibit a rather broad massive with a shoulder on the high chemical shift side. Still, the nature of the exchangeable cation does not appear to provoke any displacement of the Q<sup>4</sup> signals. The influence of the nature of the cation on the Q<sup>4</sup> peaks is then mainly revealed through a broadening of the signals, divalent species and proton leading to broader signals. Such a tendency observed for ilerite samples<sup>20</sup> can be assigned to a broader distribution of chemical shifts resulting from an ordering loss in the structural network.

## $^{29}\text{Si}$ CP MAS



**Figure 3.**  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS NMR spectra of the five ion-exchanged magadiites. All chemical shifts values are given in ppm from liquid  $\text{Me}_4\text{Si}$ .

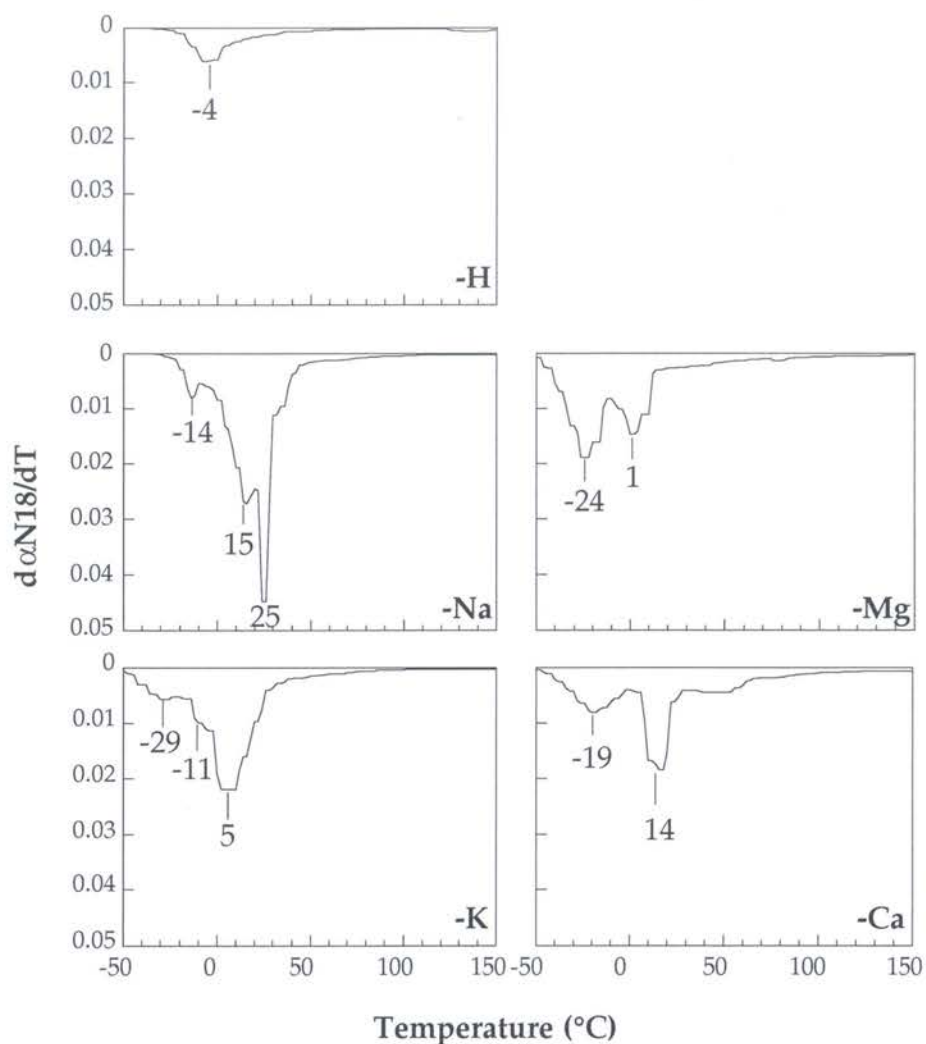
Magadiite exchanged with divalent cations then present a broader distribution of Si-O-Si angles. When the same samples are analyzed using the cross polarization technique (Figure 3), the relative intensity of  $\text{Q}^3$  signals clearly increases without any changes in position compared to classical MAS experiments (Table 2), which reveals that protons are closer to silicon atoms in  $\text{Q}^3$  coordination than to those in  $\text{Q}^4$  positions. CP-MAS experiments also result in a better resolution of the  $\text{Q}^4$  signals for H- and Mg-magadiite as three distinct peaks can then be observed.

The characterization results obtained for the five different ion-exchanged forms of magadiite clearly reveal common features for all the samples, i.e. a layered structure with a constant amount of Q<sup>3</sup> and Q<sup>4</sup> environments. The nature of the exchangeable cations appears to influence the stacking of elementary layers which clearly depends on the polarisability of the interlayer species. Other changes related to the valency of the cation can be deduced from the <sup>29</sup>Si NMR spectra and reveal several chemical environments of Si atoms for divalent interlamellar cations.

*Role of the exchangeable cation on water adsorption features.*

#### Thermal analysis.

As shown in various studies dealing with water-swellaible materials,<sup>1h,1i,14</sup> Controlled Transformation Rate Thermal Analysis (CTRTA) is well adapted to discriminate between various families of adsorbed water molecules. Figure 4 presents for the 5 magadiite samples, the derivative curves of weight loss, calculated from the intensity of the mass 18, analyzed by mass spectrometry. The corresponding weight losses are equal to 1.8, 13.5, 13.2, 9.4 et 6.8 % for H-, Na-, K-, Mg- and Ca-magadiite, respectively. Three groups can then be clearly distinguished: H-magadiite with a very low weight loss, divalent exchanged samples with medium weight losses and monovalent exchanged magadiites with higher weight losses. In the first case (Figure 4a), only one single peak centered around -4°C can be observed. In the second case (Figures 4d and 4e), two peaks located at -24 and 1°C (Mg-magadiite) and -19 and 14 °C (Ca-magadiite), can be distinguished. Finally, for monovalent exchanged samples, one observes three distinct peaks located at -14, 15 and 25 °C for the Na-form and at -29, -11 and 5 °C, for the K-sample. CTRTA results then clearly suggest the existence of various water statuses for the different exchanged forms of magadiite, the number of which depends on the valency of the cation for swellaible materials. Indeed, the low water content and single peak observed for H-magadiite can be related to the fact that such a sample does not adsorb water molecules in the interlayer space.<sup>15,21,22</sup>

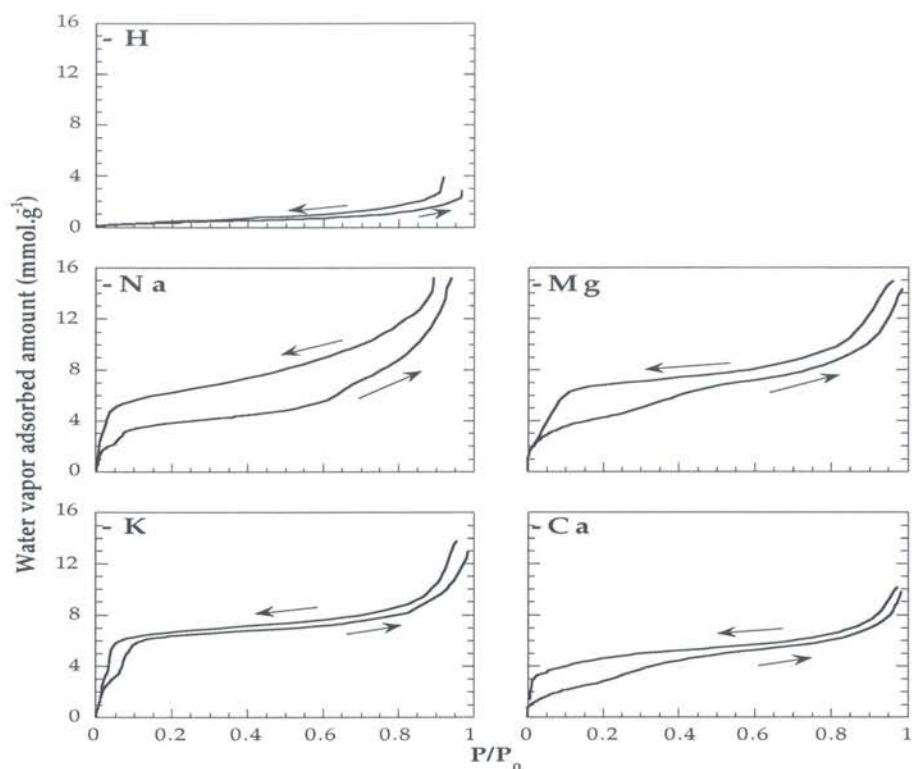


**Figure 4.** Derivative curves obtained from CTRTA experiments, for mass 18, for the five ion-exchanged magadiites.

Water adsorption gravimetry and X-ray diffraction under controlled water pressure.

The water adsorption-desorption isotherms obtained at 303K for the five magadiite samples are presented in Figure 5. As already suggested by CTRTA results (Figure 4), water uptake by H-magadiite remains very limited on the whole range of water relative pressure, especially when compared to the other ion-exchanged materials. This feature is particularly well illustrated in Table 3 which presents together the specific surface areas obtained for the five different samples using either nitrogen or water as an adsorbate. Even if the notion of specific surface area could be debatable in the case of swelling materials,<sup>23</sup>

data from Table 3 clearly show that except for H-magadiite, the water BET surface area is much higher than the corresponding nitrogen one.



**Figure 5.** Water vapor adsorption-desorption isotherms at 30°C onto the five ion-exchanged magadiites.

The presence of an hysteresis loop extending down to low water pressures in desorption could be interpreted as indicative of the presence of micropores in the sample. However, we recently showed<sup>14</sup> that, in the case of Na-magadiite, water uptake and release were governed by the same mechanisms. The hysteresis loops can then be assumed to be related to different activation energies in adsorption or desorption.

As already suggested by CTRTA results, the shape of the isotherms is strongly affected by the valency of the interlayer cation, Na- and K-samples exhibiting similar

shapes as well as Mg- and Ca-magadiites. The isotherms corresponding to monovalent samples display two well defined steps for  $P/P_0$  values of around 0.05 and 0.12. In the case of divalent samples, the curves are much less resolved. A first step can be observed around  $P/P_0$  values of 0.2 and 0.25 for Ca- and Mg-magadiites, respectively. A small inflection can also be noticed for  $P/P_0$  values around 0.4 for Ca-magadiite and 0.5 for Mg-magadiite. Such a behavior is opposite to that observed for montmorillonite clay samples where water adsorption isotherms exhibit a sharper rise for increasing polarising power of the interlayer cation. In the case of montmorillonite, hydration was shown to be mainly governed by cation-water interactions.<sup>1</sup>

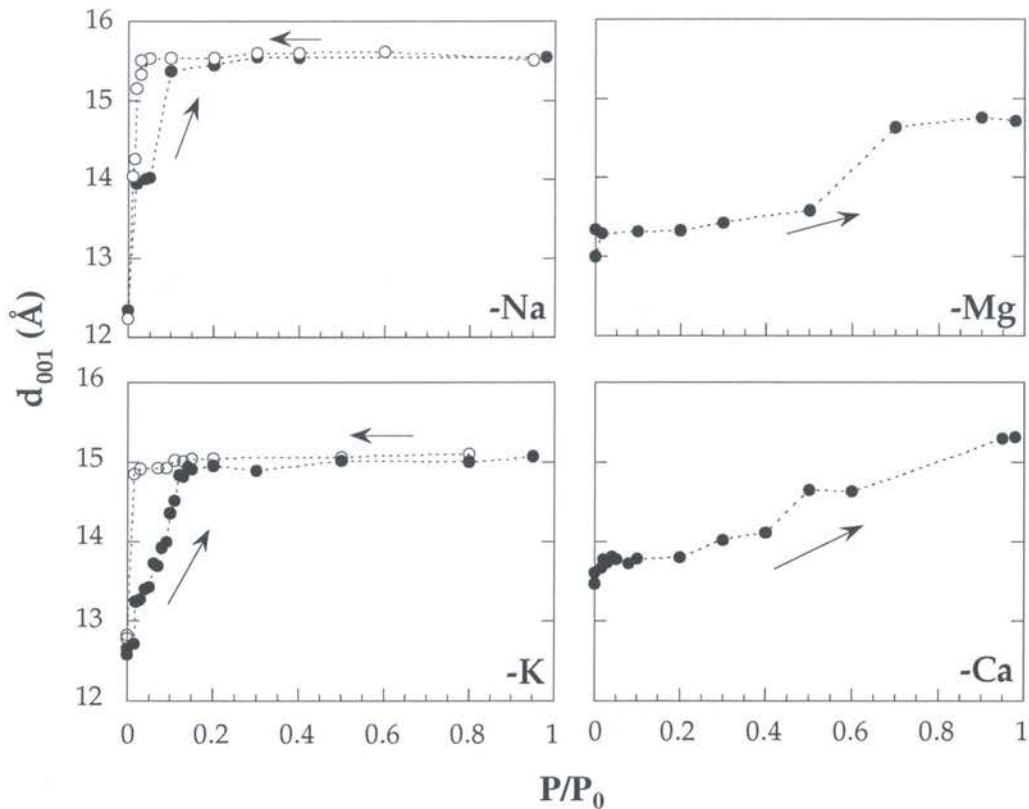
	<b>Ss N<sub>2</sub> (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ss H<sub>2</sub>O (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>
<b>H-magadiite</b>	45	24
<b>Na-magadiite</b>	14	267
<b>K-magadiite</b>	27	390
<b>Mg-magadiite</b>	40	219
<b>Ca-magadiite</b>	30	323

**Table 3.** BET specific surface areas (m<sup>2</sup>/g) of the five ion-exchanged magadiites, using nitrogen and water as an adsorbate.

The features observed for magadiite samples strongly suggest that for such materials, layer/cation/water interactions also play a determining role in controlling hydration behavior. To probe the structural changes occurring along the water adsorption isotherms, the evolution of the basal distance  $d_{(001)}$  with water pressure was plotted for the four swelling samples (Figure 6). Under vacuum, for both monovalent and divalent samples, the interlayer distance is directly linked to the size of the exchangeable cation as it evolves from 12.3 to 12.7 Å between Na<sup>+</sup> (ionic radius, 0.95 Å) and K<sup>+</sup> (ionic radius, 1.33 Å), and from 13.3 to 13.6 Å between Mg<sup>2+</sup> (ionic radius, 0.65 Å) and Ca<sup>2+</sup> (ionic radius, 0.99 Å). However, the origin for the differences between monovalent and divalent cations cannot be explained on the basis of size and must then be related somehow to the arrangement of



cations with regard to the silica framework. The evolution of  $d(001)$  with water pressure reproduces the various steps described on the water adsorption isotherms (Figure 5). The steps observed in the case of Na- and K-magadiites are accompanied by sharp increases of the basal distance, whereas the evolution of  $d(001)$  for divalent exchanged samples exhibit much less step changes in agreement with the adsorption isotherms.

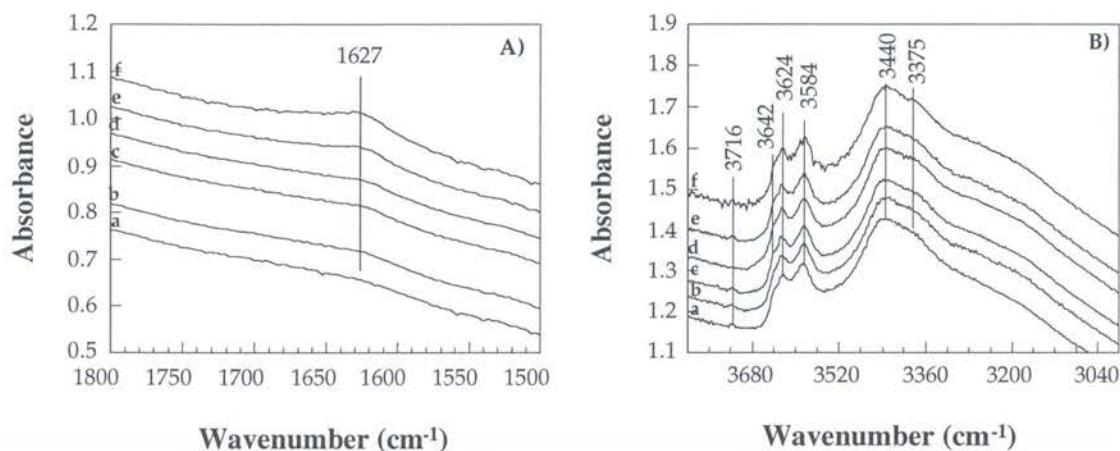


**Figure 6.** Evolution of the experimental 001 reflection of the four swelling ion-exchanged magadiites with water relative pressure at 30°C.

The small inflections observed on the adsorption isotherms of Ca- and Mg-magadiite around  $P/P_0 = 0.5$  appear to be related to changes in the interlamellar distances. As already shown for Na-magadiite,<sup>14</sup> these steps cannot be assigned to the development of successive layers of water molecules as the increase in interlamellar distance is always much lower than  $3\text{Å}$ .

## Infrared spectroscopy study of water signals

As shown in numerous studies dealing with the hydration of swelling minerals,<sup>23-25</sup> infrared spectroscopy can provide detailed information about water structure in interlayer spaces. We then followed the evolution of the infrared spectra of the different ion-exchanged forms of magadiite with water adsorption. Spectra obtained upon water desorption (not shown) provide similar information in agreement with water adsorption gravimetry and XRD results which evidenced reversible hydration phenomena. Figure 7 presents the evolution with water relative pressure of the spectra of H-magadiite in the regions corresponding to water bending (Figure 7A) and water stretching vibrations (Figure 7B).

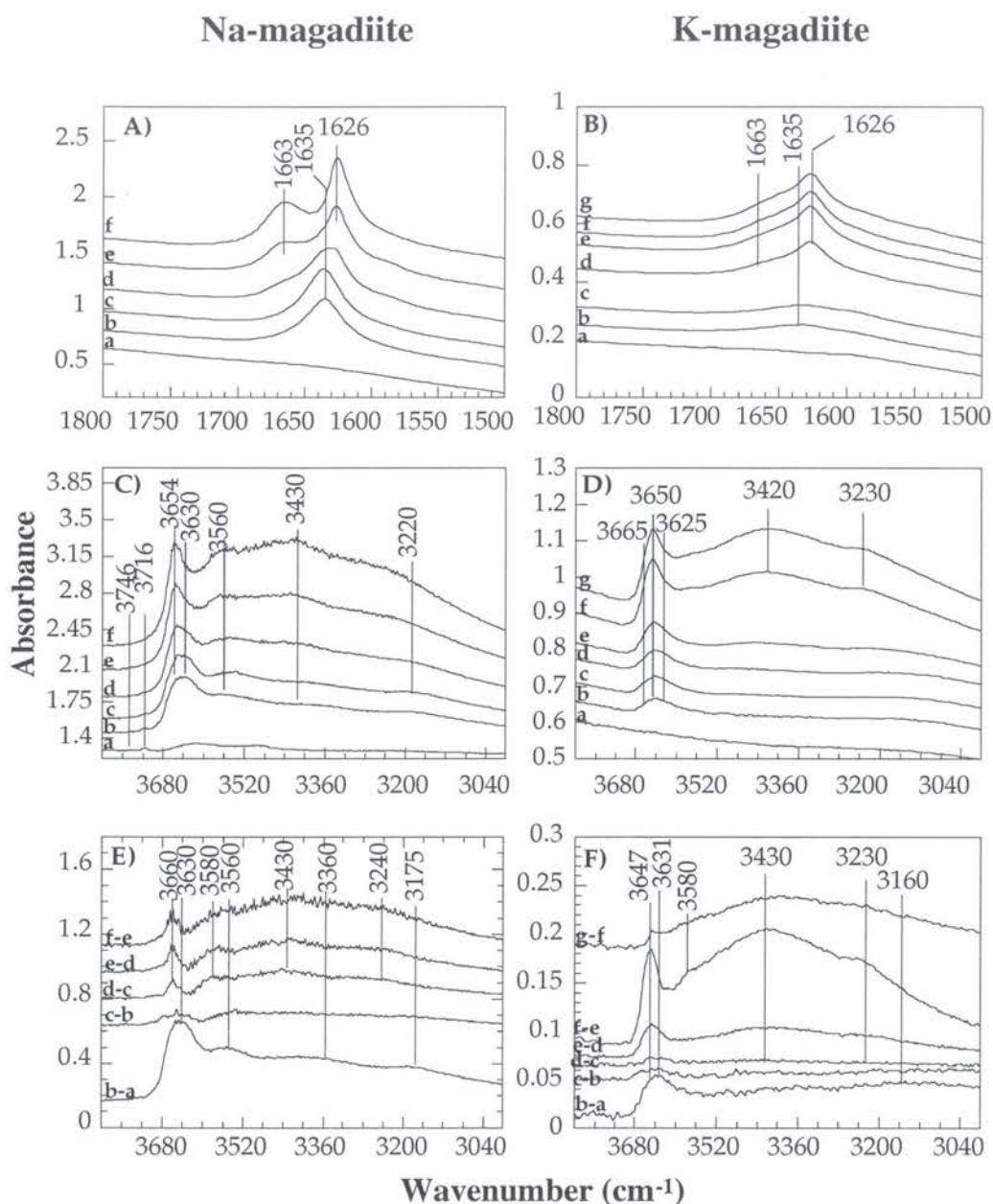


**Figure 7.** Evolution of infrared spectra of H-magadiite at 30°C upon water adsorption in the water bending (A) and in the water stretching (B) vibrations domains. From **a** to **f**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.030, 0.063, 0.100, 0.260$  and  $0.800$ .

The spectra exhibit very few changes. In the bending region, a single band at 1627 cm<sup>-1</sup> displays a weak increase with water adsorption. In the stretching domain, only the signal around 3400 cm<sup>-1</sup> evolves with water pressure. In contrast, all the signals corresponding to

Si-OH groups with very little H-bonding (3624 and 3584  $\text{cm}^{-1}$ ), remain unaffected by water content. The observed changes can be assigned to physisorbed water molecules on the external surfaces of the particles, which confirms the non-swelling character of H-magadiite.

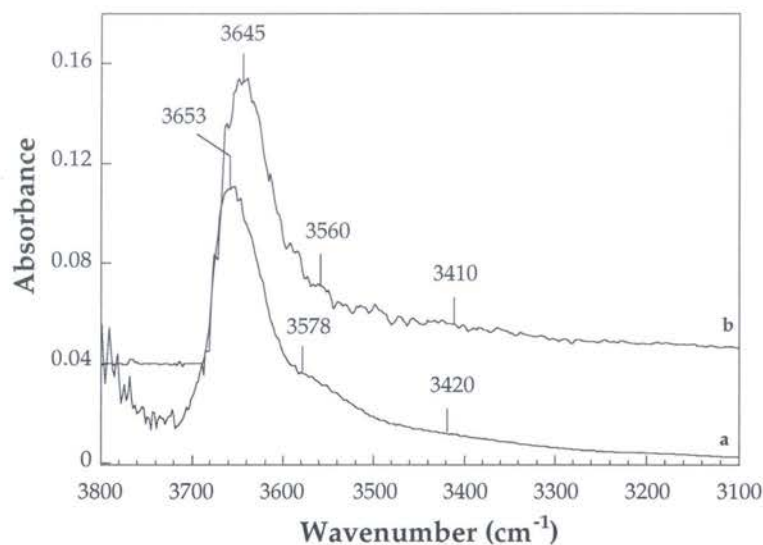
The infrared spectra obtained for Na- and K-magadiite under increasing water relative pressure are shown in Figure 8. In the bending region (Figure 8A and 8B), common features can be observed for both samples, the tendencies being more marked for the Na- form. For low  $P/P_0$ , i.e. in the first opening step evidenced by the evolution of  $d(001)$  with water vapor pressure, a single band at 1635  $\text{cm}^{-1}$  is observed. It is much broader for K-magadiite (FWHM  $\approx 70 \text{ cm}^{-1}$ ) than for the Na-form (FWHM  $\approx 35 \text{ cm}^{-1}$ ). In the second opening step, the maximum of the  $\nu_2$  band shifts towards lower wavenumbers at 1626  $\text{cm}^{-1}$ , and a shoulder appears around 1663  $\text{cm}^{-1}$ . The shape of the band at 1626  $\text{cm}^{-1}$  suggests that the initial component at 1635  $\text{cm}^{-1}$  may still be present. For higher relative pressures, the three components can be noticed with two distinct maxima at 1626 and 1663  $\text{cm}^{-1}$ . The position at 1626  $\text{cm}^{-1}$  can be assigned to water molecules interacting with the monovalent cation and corresponds to the frequency observed in swelling clay minerals<sup>1a-1e</sup>. The signal at 1663  $\text{cm}^{-1}$  characterizes doubly hydrogen bonded water molecules.<sup>14</sup> The position of the initial bending signal (1635  $\text{cm}^{-1}$ ), is similar to that observed in liquid water.<sup>26</sup>



**Figure 8.** Evolution of infrared spectra at 30°C upon water adsorption of Na-magadiite (A) and K-magadiite (B) in the water bending and in the water stretching (C) and (D) vibrations domains. In the case of Na-magadiite: from **a** to **f**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.015, 0.040, 0.060, 0.080$  and  $0.600$ . In the case of K-magadiite: from **a** to **g**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.015, 0.033, 0.050, 0.100, 0.400$  and  $0.600$ . Spectrum to spectrum subtraction of infrared signals in the water stretching vibrations for Na-magadiite (E) and K-magadiite (F) conditioned under various water vapor relative pressure.

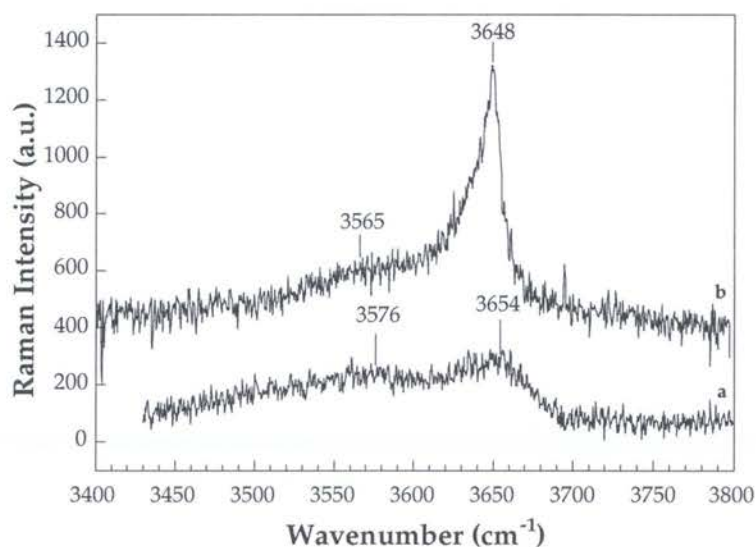
However, with regard to the important structural changes associated with the appearance of such a signal, it seems unlikely that this band can be assigned to liquid water. Another interpretation could be to relate the position of this component to what is observed in some binary water/organic bases 1:1 complexes where  $\delta$  H<sub>2</sub>O around 1630 cm<sup>-1</sup> can be obtained. According to such an assignment, the initial water molecules would be in a  $\mathcal{C}_1$  symmetry with two non-equivalent OH vibrations and would share interactions with both the cation and the silica framework.

Confirmation of this latter hypothesis should be obtained in the OH stretching region through the simultaneous appearance of both a low- and high-frequency signal. In order to better visualize changes in this range, both the raw spectra (Figures 8C and 8D) and the spectrum to spectrum subtraction have been plotted (Figures 8E and 8F). Under vacuum, the IR spectrum of Na-magadiite displays two weak signals around 3615 and 3490 cm<sup>-1</sup> that could be assigned to traces of hydration water. Such a feature can be related to CTRTA results which show that at 30°C under vacuum, Na-magadiite may not be fully dehydrated. Another interpretation could be to assign those two signals to the stretching of silanols. Between vacuum and P/P<sub>0</sub> = 0.015 (Figure 8E), new signals appear around 3630, 3560, 3360 and 3175 cm<sup>-1</sup> for Na-magadiite, and around 3630, 3430 and 3160 cm<sup>-1</sup> for K-magadiite. In this spectral region, as the absorption coefficients are strongly dependent on wavenumber the pattern observed does not reflect the true abundance of the various OH types. In order to better evidence the relative importance of the infrared bands appearing in the first hydration step, the first subtracted spectra (spectra b-a in Figure 8E and 8F) were treated using the proposed relationship relating absorption coefficient to wavenumber<sup>27,28</sup> in silicas :  $B = (6462 - 1.687\nu)^2$ . This relation, first established for wavenumbers between 3300 and 3650 cm<sup>-1</sup> was extrapolated to provide the distribution  $D_{OH}$  of hydroxyl groups between 3760 and 3100 cm<sup>-1</sup>. This was achieved by normalising the spectra  $k(\nu)$  at 3747 cm<sup>-1</sup> :  $D_{OH} = k(\nu)B(3747)/B(\nu)^{28}$ . The spectra resulting from such a treatment are plotted in Figure 9.



**Figure 9.** Corrected subtracted infrared spectra of **a)** Na-magadiite and **b)** K-magadiite.

It reveals that the first hydration stage is mainly linked to the appearance of two bands at 3653 and 3578  $\text{cm}^{-1}$  for Na-magadiite, and 3645 and 3560  $\text{cm}^{-1}$  for K-magadiite.



**Figure 10.** Raman spectra ( $3400\text{-}3800\text{cm}^{-1}$ ) at  $25^\circ\text{C}$  of **a)** Na-magadiite and **b)** K-magadiite after short time rehydration.

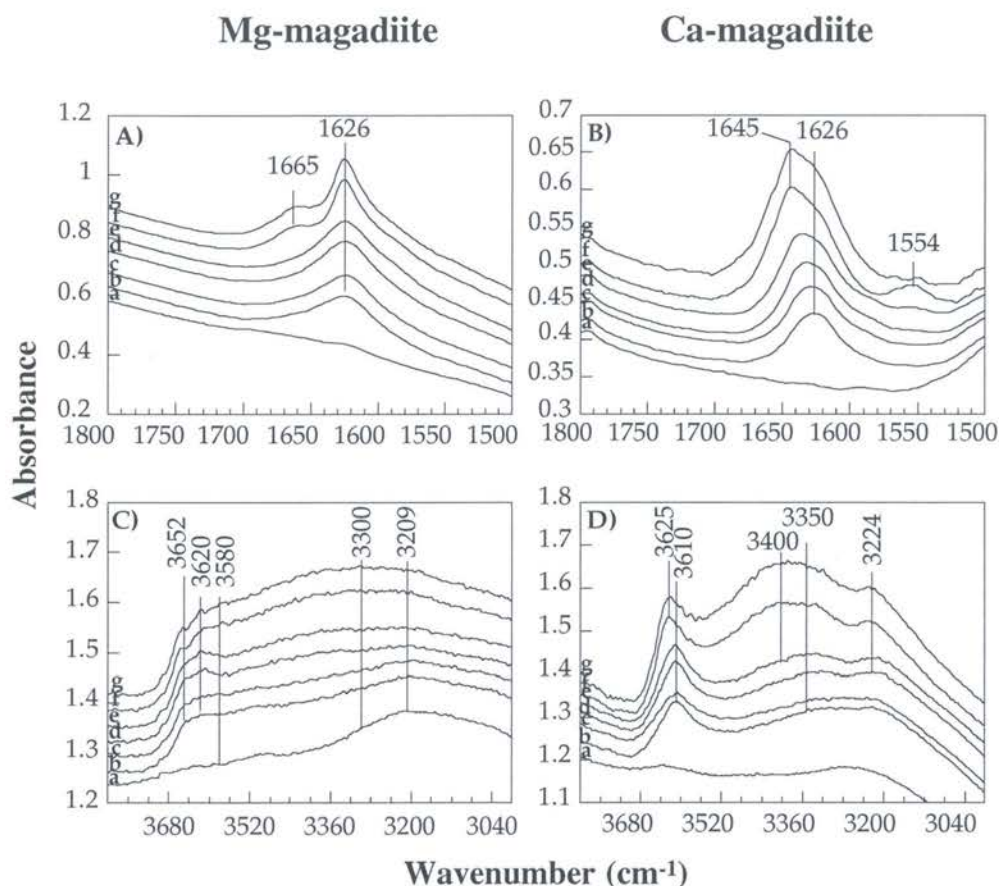
As shown in Figure 10, such positions are perfectly coherent with those observed by Raman spectroscopy on Na- and K-magadiites rehydrated during 3 minutes by introducing air in a cell previously kept under dynamic vacuum during 15 hours, i.e. in the

first stage of hydration. The combination of Raman and IR spectroscopy in the stretching region thus clearly shows that the  $1635\text{ cm}^{-1}$  can be assigned to weakly H-bonded water molecules. Furthermore, a decomposition of the IR profiles of Figure 9 (not shown) reveals that both components ( $3650\text{ cm}^{-1}$  with a FWHH of  $\approx 70\text{ cm}^{-1}$  and  $3570\text{ cm}^{-1}$  with a FWHH of  $\approx 120\text{ cm}^{-1}$ ) have equivalent integrated areas. This confirms that those two bands are related to the same population of water molecules. Then, either these water molecules are bonded to the cations and the two components at  $3650\text{ cm}^{-1}$  and  $3570\text{ cm}^{-1}$  represent the  $\nu_{\text{as}}$  and  $\nu_{\text{s}}$  modes of water in a  $\mathcal{C}_{2v}$  symmetry, or only one of the hydroxyl groups ( $3570\text{ cm}^{-1}$ ) is weakly H-bonded and the other one is free. The wavenumber of the bending mode at  $1635\text{ cm}^{-1}$ , clearly favours the second hypothesis. The influence of the nature of the monovalent cation at this stage is marked by a shift towards lower wavenumbers in the case of K-magadiite. Taking into account the observed relationships between  $\nu_{\text{OH}}$  and the O-O distance in O-H $\cdots$ O bonds <sup>29</sup> this would tend to suggest shorter O-O distances for K-magadiite. A partial confirmation of such an interpretation can be derived from the evolution of  $d(001)$  in this range of relative water vapor pressure. Indeed, K-magadiite exhibits a lower interlayer swelling than Na-magadiite (Figure 6).

For water vapor relative pressures up to 0.04 (Na-magadiite, Figure 8C) and 0.05 (K-magadiite, Figure 8D) very limited changes are noticeable in agreement with other water adsorption results. For higher relative pressures, new components start growing at  $3660$ ,  $3580$ ,  $3430$  and  $3240\text{ cm}^{-1}$  (Na-form) and at  $3647$ ,  $3580$ ,  $3430$  and  $3230\text{ cm}^{-1}$  (K-form). This clearly agrees with the development of a second hydration stage. Even if an unequivocal assignment of signals in this region cannot be achieved, these positions confirm the interpretation deduced from results obtained in the bending region, i.e., water molecules linked to the cations ( $3660$ ,  $3580\text{ cm}^{-1}$ ) and doubly hydrogen-bonded water molecules ( $3430$ ,  $3240\text{ cm}^{-1}$ ). Differences between Na- and K-magadiite lie in (i) the higher amount of hydration water found for K-magadiite for high relative pressures in agreement with water gravimetry adsorption results and (ii) the position of the lower frequency component that is shifted towards lower wavenumbers for the K-sample. Such a

difference could be tentatively assigned to an effect of confinement related to the lower d-spacing and higher cation size in potassium exchanged magadiite.

Figure 11 presents the evolution of the infrared spectra of divalent exchanged magadiites with increasing water vapor relative pressure.



**Figure 11.** Evolution of infrared spectra at 30°C upon water adsorption of Mg-magadiite (A) and Ca-magadiite (B) in the water bending and in the water stretching (C) and (D) vibrations domains. In the case of Mg-magadiite: from **a** to **g**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.018, 0.050, 0.199, 0.297, 0.594$  and  $0.860$ . In the case of Ca-magadiite: from **a** to **g**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.015, 0.050, 0.150, 0.250, 0.600$  and  $0.850$ .

In the OH<sub>2</sub> bending region (Figures 11A and 11B), the infrared signals are rather different from those obtained for Na and K- samples as no signal at 1635 cm<sup>-1</sup> is observed for low relative pressures. However, considering the width of the band centered at 1626 cm<sup>-1</sup> for Mg-magadiite and its sharpening upon increasing hydration the presence of a hindered



component around  $1635\text{ cm}^{-1}$  for low  $P/P_0$  values cannot be totally ruled out. With increasing water pressure, the evolution of the spectra for Mg-magadiite are rather similar to what was observed for monovalent samples as the increase of the component at  $1626\text{ cm}^{-1}$  is followed by the appearance of a well defined shoulder at  $1665\text{ cm}^{-1}$ . The situation is markedly different for Ca-magadiite where the evolution of the spectra reveals only two signals<sup>30</sup>,  $1625\text{ cm}^{-1}$  at low  $P/P_0$  and  $1645\text{ cm}^{-1}$  that appears for  $P/P_0 = 0.15$  and whose height increases with increasing water content. If, for Mg-magadiite, one believes in the presence of a component around  $1635\text{ cm}^{-1}$ , then the signals observed can be assigned in the same way as previously made for monovalent magadiites, i.e. (i) water molecules sharing interactions with both the cation and the silica surface, (ii) water molecules directly linked to the magnesium ion and (iii) doubly hydrogen-bonded water molecules. However, with regard to monovalent samples, the changes between the different hydration steps are much less clear-cut (no single band at  $1635\text{ cm}^{-1}$ ) and occur at much higher values of water vapor pressure. In the case of Ca-magadiite, the component at  $1625\text{ cm}^{-1}$  can be assigned to water molecules interacting with the cation. The position at  $1645\text{ cm}^{-1}$  is close to that observed in liquid water. As previously discussed, such a component could also be assigned to water molecules with two non-equivalent OH vibrations. However, as only limited structural changes are associated to the appearance of the component at  $1645\text{ cm}^{-1}$ , the assignment to liquid water-like molecules would appear more likely. The analysis of the spectra in the OH stretching region should provide a clear answer for assigning the various signals observed for divalent exchanged magadiite samples.

Unfortunately, spectra obtained in the OH stretching region (Figures 11C and 11D) are rather noisy with an ill-defined baseline. For this reason, subtraction were not carried out, as they may lead to unreal infrared bands. In the case of the Mg-form, it may still be possible to distinguish two main hydration steps. The first one (spectra a to e) is linked to the growth of a signal at  $3620\text{ cm}^{-1}$ . In this region, when the data are corrected from the variation of absorption coefficients with wavenumber (not shown), it seems that, as in the case of monovalent samples, it may be possible to distinguish a high frequency and a low frequency component. This would suggest that water molecules in a  $\mathcal{C}_1$

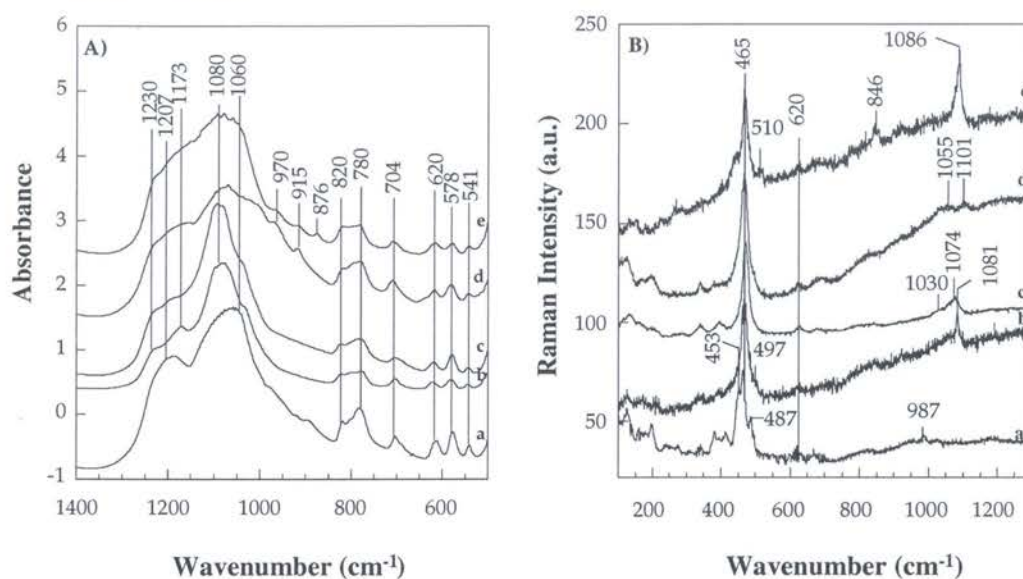
symmetry are also present at that stage together with water molecules linked to the  $Mg^{2+}$  cation. The second hydration step is related to the appearance of a component around  $3652\text{ cm}^{-1}$ , coupled with the growth of lower frequency signals (spectra f and g). Two hydration stages can also be observed for Ca-magadiite and can be deduced from the presence of an initial signal around  $3610\text{ cm}^{-1}$  (spectra a to e) followed by the concomitant growth of components at  $3625$ ,  $3400$  and  $3225\text{ cm}^{-1}$  (spectra f and g). In that latter case, the observed signals are rather typical of liquid-like water and seem to preclude the existence of water molecules with two non-equivalent OH bonds. The signal at  $3625\text{ cm}^{-1}$  may also be assigned to silanol groups whose transition momentum would change orientation upon hydration but at that stage of our study no definite conclusion regarding the assignment of that signal can be given.

The results obtained by IR spectroscopy evidence various important points regarding the influence of the nature of the interlayer cation on the hydration of magadiite. Monovalent samples swell in two distinct steps related to clearly distinguishable water statuses. The presence of  $Mg^{2+}$  cations in the interlayer space provokes a shift towards higher water vapor relative pressures, but with similar spectroscopic signatures though less clearly defined. When  $Ca^{2+}$  cations compensate the layer charge, the water statuses associated to swelling are markedly different from all the other cases, although water adsorption and XRD measurements suggested an equivalent behavior for Ca- and Mg-magadiites. However, the poor quality of the IR spectra for divalent samples prevents a clear understanding of the differences observed between Ca and Mg- samples. Additional information regarding those evolutions may be obtained from a detailed vibrational spectroscopic study of the possible modifications of the structural silica framework upon water adsorption. Furthermore, such a study should provide new insights into the cation/water/layer interactions and their role in controlling swelling.

*Structural role of water and cation on the silica framework.*

### Influence of the interlayer cation on the spectra of dehydrated samples.

Figure 12 presents the infrared and Raman spectra of the 5 ion-exchanged samples obtained under vacuum.



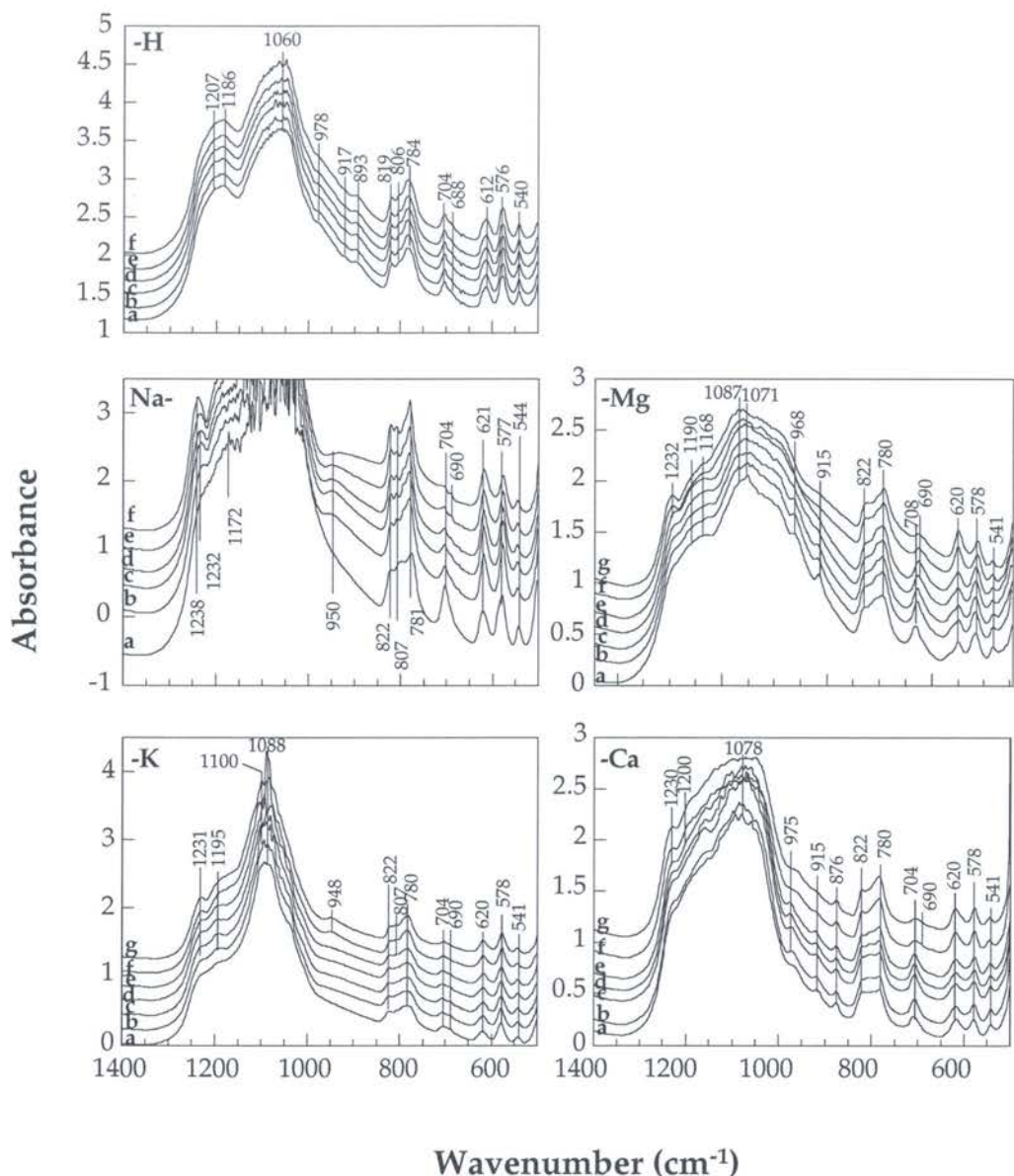
**Figure 12.** Infrared (A) and Raman (B) spectra of the five ion-exchanged magadiites obtained under vacuum. **a:** H-magadiite, **b:** Na-magadiite, **c:** K-magadiite, **d:** Mg-magadiite and **e:** Ca-magadiite.

Significant differences in the IR spectra can only be observed in the 1000-1200 cm<sup>-1</sup> range, i.e. in the domain corresponding to antisymmetric Si-O-Si stretching modes (TO, LO). H- and divalent exchanged magadiite display a much broader massive confirming the <sup>29</sup>Si MAS NMR results that revealed a wider distribution of Si-O-Si angles for those three samples when compared to monovalent magadiites. In addition, unassigned bands around 970 and 915 cm<sup>-1</sup> are present only for the Ca- and Mg- forms whereas a component at 876 cm<sup>-1</sup> exists only in the Ca- sample. Additional information can be deduced from the Raman spectra. H-magadiite presents a component at 987 cm<sup>-1</sup>, typical of a Si-OH stretching whereas the other magadiites exhibit well defined bands assignable to Si-O<sup>-</sup> around 1030-1090 cm<sup>-1</sup>. In this region, Ca-magadiite is markedly distinct as this component is located at 1086 cm<sup>-1</sup> whereas it is constant around 1080 cm<sup>-1</sup> for the Na-, K- and Mg-samples. The particular status of H- and Ca-magadiites is also apparent in the 480-510 cm<sup>-1</sup> range. Indeed, H-magadiite exhibits a clear band at 487 cm<sup>-1</sup> assignable to

an O<sub>3</sub> Si-OH torsional mode<sup>31</sup> whereas Ca-magadiite displays a component at 510 cm<sup>-1</sup> which must be assigned to a Si-O<sup>-</sup> group<sup>32</sup> strongly perturbed by the presence of Ca atoms in its vicinity. In this range, no bands are visible for Mg- and K-magadiite whereas a weak shoulder at 497 cm<sup>-1</sup> can be noticed for both the Na and K-sample. Finally, the Raman spectra of the samples under vacuum reveal that the torsional mode of silica tetrahedra evidenced by the 465 cm<sup>-1</sup> component is not affected by the nature of the exchangeable cation.

#### Influence of hydration water on the vibrations of the silica framework.

The evolution of the IR spectra of the 5 ion-exchanged forms of magadiite with water vapor relative pressure is presented in Figure 13. In the case of H-magadiite, in agreement with all the previously obtained results that confirmed the non-swelling character of this sample, no significant changes are observed on the spectra. The spectra corresponding to the other ion-exchanged form of magadiites exhibit only very limited changes in the first hydration stage (spectra a to e for divalent samples and a to c for the monovalent ones) as the only noticeable change for all the magadiites lies in a slight increase of a band around 1230 cm<sup>-1</sup>. For Na-magadiite only, this first hydration step is also accompanied by a decrease of the signal at 704 cm<sup>-1</sup> and the appearance of a component at 950 cm<sup>-1</sup>. Modifications of the spectra are much more marked in the second hydration stage (spectra f and g for divalent magadiites and d to g for the monovalent ones). Indeed, the signal at 1230 cm<sup>-1</sup> exhibits a further increase. The band at 780 cm<sup>-1</sup> grows significantly. The components around 975 and 915 cm<sup>-1</sup> tend to disappear for Ca- and Mg-magadiite and, in the case of the Ca-sample, this is accompanied by the development of a shoulder around 960 cm<sup>-1</sup>. A band at 948 cm<sup>-1</sup> appears for K-magadiite whereas in this region, the spectra for Na-magadiite exhibit a component around 930 cm<sup>-1</sup>. This region must then be assigned to a  $\delta(\text{Si-O-H})$  influenced by the presence of water molecules.<sup>33</sup> For all samples the unassigned signal at 780 cm<sup>-1</sup> is clearly sensitive to water for all the samples as it exhibits a significant increase in the second hydration stage.



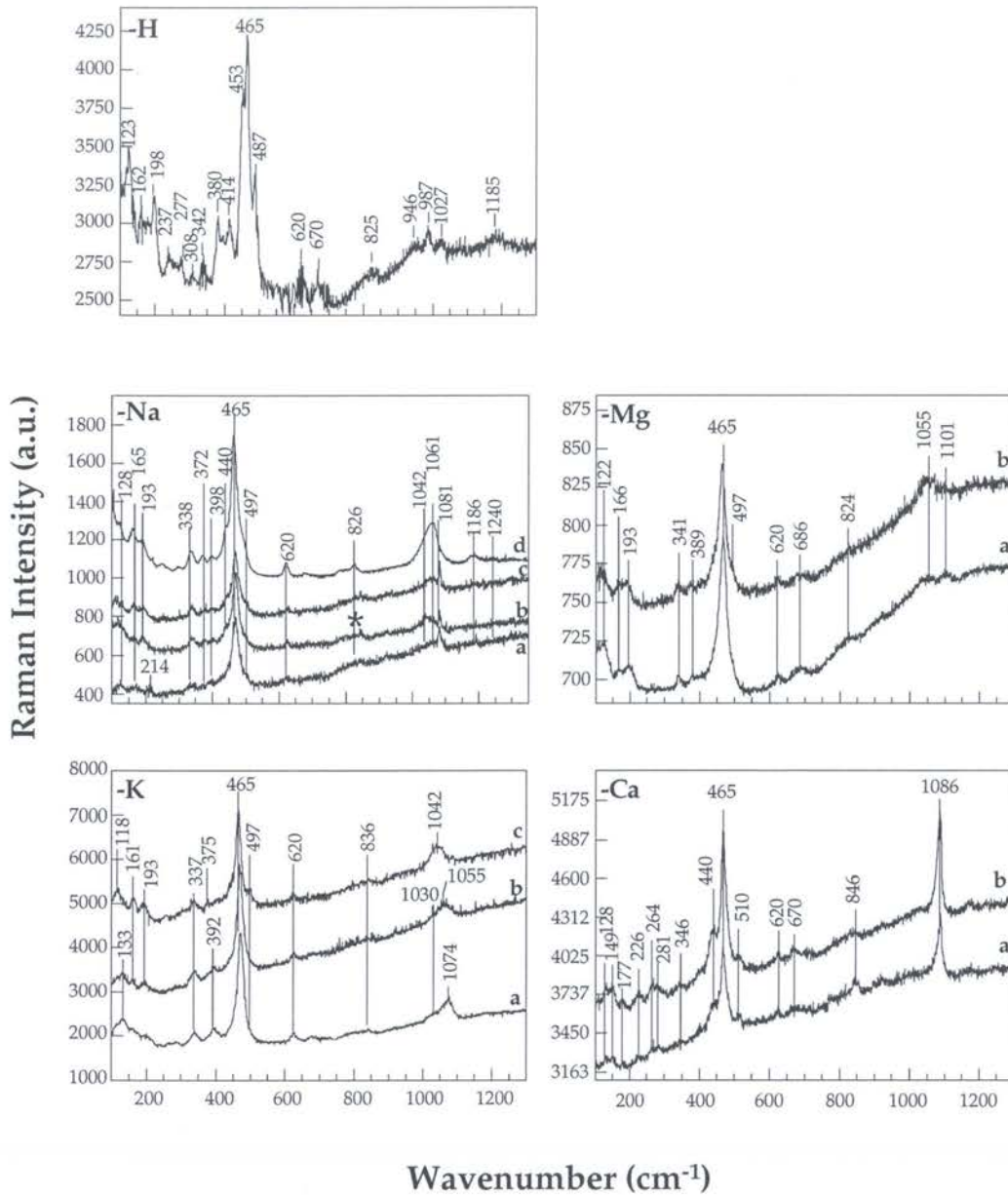
**Figure 13.** Evolution of infrared spectra ( $1400 - 500 \text{ cm}^{-1}$ ) of the five ion-exchanged magadiites at  $30^\circ\text{C}$  upon water adsorption. In the case of H-magadiite: from **a** to **f**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.030, 0.063, 0.100, 0.260$  and  $0.800$ . In the case of Na-magadiite: from **a** to **f**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.015, 0.040, 0.060, 0.080$  and  $0.600$ . In the case of K-magadiite: from **a** to **g**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.015, 0.033, 0.050, 0.100, 0.400$  and  $0.600$ . In the case of Mg-magadiite: from **a** to **g**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.018, 0.050, 0.199, 0.297, 0.594$  and  $0.860$ . In the case of Ca-magadiite: from **a** to **g**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.015, 0.050, 0.150, 0.250, 0.600$  and  $0.850$ .

Finally in the region around  $700\text{ cm}^{-1}$ , the signal at  $704\text{ cm}^{-1}$  is strongly reduced for Ca- and Mg-magadiite and nearly vanishes for Na-magadiite. K-magadiite displays a similar evolution though the disappearing band is located at  $690\text{ cm}^{-1}$ . The region around  $700\text{ cm}^{-1}$  can be assigned to a  $\nu_s(\text{Si-O-Si})$  vibration which appears only when some coupling exists between adjacent silicate layers. Looking at the evolution of IR spectra and taking into account XRD results, it appears that this band remains intense for interlayer distances  $< 14\text{Å}$ , i.e. during all the first hydration step for K-, Mg- and Ca-magadiites. When the interlayer distance is higher, then the intensity of this signal decreases apparently as a function of the separation between adjacent layers. The lowest intensity of this band at high water vapor relative pressure is indeed observed for Na-magadiite, that presents the highest interlamellar distance.

Raman spectra obtained at various water contents are presented in Figure 14. Compared to infrared data, it is more difficult to derive precise values of water vapor relative pressure for each spectrum. For Ca and Mg-magadiite, two spectra are presented corresponding to the fully dehydrated state and to a high water content ( $P/P_0 \approx 0.5$ ). For K-magadiite, three spectra are presented corresponding to a partially dehydrated state, a low water content ( $P/P_0 \approx 0.05$ ) and a high water content ( $P/P_0 \approx 0.5$ ). For Na-magadiite, four spectra are presented corresponding to the fully dehydrated state, a low water content ( $P/P_0 \approx 0.01$ ), a medium water content ( $P/P_0 \approx 0.1$ ) and a high water content ( $P/P_0 \approx 0.75$ ). The effect of water content is obvious in different domains of the spectra. In the low frequency region ( $< 400\text{ cm}^{-1}$ ), bands around  $130$ ,  $160$  and  $200\text{ cm}^{-1}$  increase with water content. In the case of quartz,<sup>34</sup> all low frequency signals ( $450$ ,  $400$ ,  $394$ ,  $265$  and  $128\text{ cm}^{-1}$ ) assigned to torsional modes of the structure are degenerated. The presence of more components in the case of magadiite suggests that, due to its different structure, the degeneracy is suppressed.

As already mentioned, the torsional mode of silica tetrahedra at  $465\text{ cm}^{-1}$  is insensitive to the nature of the interlayer cation. It is also unaffected by water content. The high frequency side of this component evolves in a similar way for Na-, K- and Mg-

magadiites with the development of a shoulder at 497  $\text{cm}^{-1}$ . This band is the signature of the formation of Si-O<sup>-</sup> and Si-OH groups upon hydration.



**Figure 14.** Evolution of Raman spectra ( $100 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ ) of the five ion-exchanged magadiites at  $25^\circ\text{C}$  upon water desorption. In the case of Na-magadiite: from **a** to **d**: 0.9 Pa, 40 Pa, 300 Pa and normal air conditions. In the case of K-magadiite: from **a** to **c**: 40 Pa, 100 Pa and normal air conditions. In the case of Mg- and Ca-magadiite: **a** : and **b**: 40 Pa and normal air conditions.

The fact that it is observed under vacuum for monovalent magadiites is then due to an incomplete dehydration of this sample. In the case of Na-magadiite, this was already suggested by IR spectra in the OH stretching region and must be related to the sample itself. In the case of K-magadiite, it must come from an improper dehydration procedure when recording Raman spectra. On the contrary, Ca-magadiite never exhibits this band, as the signal at  $510\text{ cm}^{-1}$ , previously assigned to Si-O<sup>-</sup> groups perturbed by the presence of Ca<sup>2+</sup> ions in their vicinity, remains constant whatever the water content. Related information concerning the layer/water/cation interactions can be found in the region between  $1000$  and  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Indeed, when dehydrated all the samples except H-magadiite exhibit sharp signals between  $1079\text{ cm}^{-1}$  (K-magadiite) and  $1101\text{ cm}^{-1}$  (Mg-magadiite). Such signals are associated with the stretching vibrations of the terminal nonbridging oxygens,  $\nu(\text{Si-O}^-)$ , in Q<sup>3</sup> species.<sup>32,34-36</sup> In the particular case of magadiite, they must be associated to a Si-O<sup>-</sup>-Ct<sub>1/2</sub><sup>z+</sup> association, where Ct stands for an interlayer cation. For monovalent samples, upon hydration, two new components appear successively at  $1042\text{ cm}^{-1}$  (Na-magadiite) and  $1030\text{ cm}^{-1}$  (K-magadiite), assignable to Si-O<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)-Ct<sup>+</sup> and  $1061\text{ cm}^{-1}$  (Na-magadiite) and  $1055\text{ cm}^{-1}$  (K-magadiite), assignable to Si-O<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-Ct<sup>+</sup>. For a highly hydrated state, one single band can be observed for both samples. In the case of Na-magadiite, such an evolution is coherent with that observed by <sup>29</sup>Si NMR CP-MAS measurements carried out on a partially dehydrated sample.<sup>15</sup> Indeed whereas one single Q<sup>3</sup> environment is observed for the hydrated sample (Figure 3), two signals are clearly observed for the partially dehydrated sample thus confirming the existence of a Si-O<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)-Na<sup>+</sup> contribution. In the case of Mg-magadiite one single band appears at  $1055\text{ cm}^{-1}$  though the poor quality of the spectrum does not allow to fully rule out the presence of a component around  $1040\text{ cm}^{-1}$ . In contrast, for Ca-magadiite, this spectral region is totally unaffected, the sharp band at  $1086\text{ cm}^{-1}$  being independent of water content. These observations coupled with those made in the spectral region around  $500\text{ cm}^{-1}$  definitely confirm the special hydration behavior of Ca-magadiite already suggested from the spectroscopic study of water molecules. The interaction of Ca<sup>2+</sup> ions with the silica layer evidenced by Raman signals at  $510$  and  $1086\text{ cm}^{-1}$  is strong enough to maintain calcium



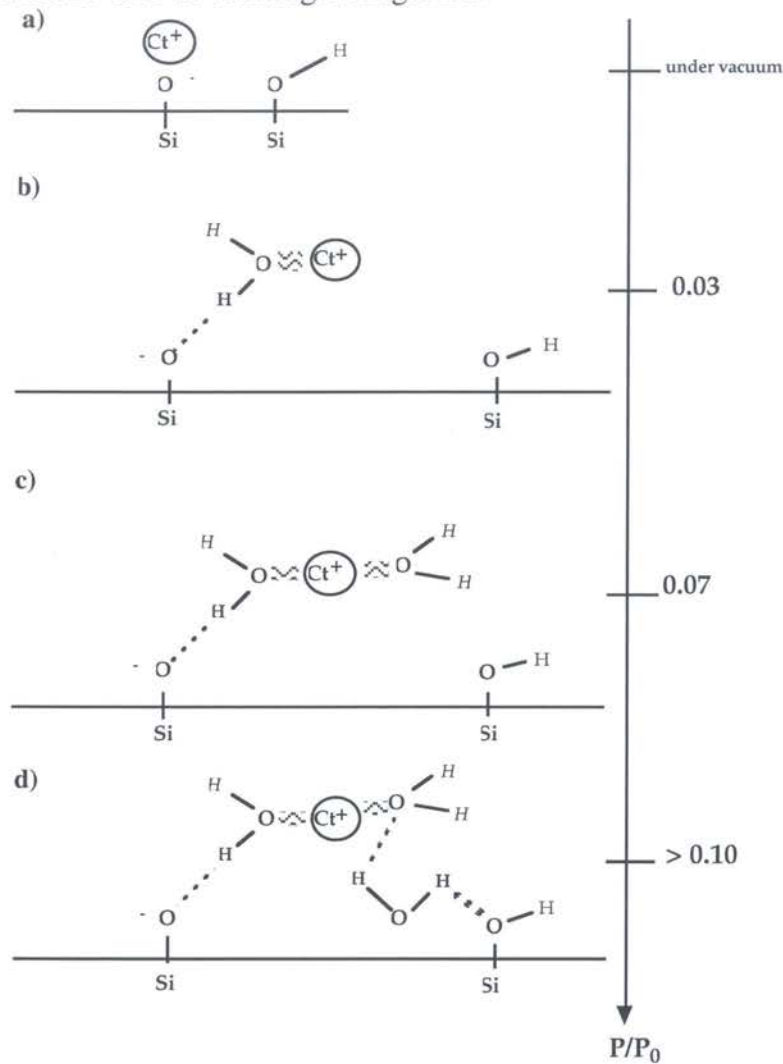
ions in their initial position when water molecules enter the interlayer space. For all the other cases studied here, including magnesium, the balance of water/layer/cation interactions enables the displacement of the interlayer cations from their initial position. The peculiar status of calcium likely results from a structural fit between the organisation of the silicate layer and the size of the  $\text{Ca}^{2+}$  species.

### **Summary and conclusions.**

The information gathered from the combination of thermal analyses, water adsorption gravimetry and spectroscopic techniques (XRD, NMR, IR, Raman) can be schematically summarized in Figures 15 to 17 that propose an evolution of the intragallery space of various ion-exchanged forms of magadiite as a function of water content. In all cases, the exact structure and location of water molecules remain partially uncertain, as some of these water molecules may be engaged in the creation of silanol groups. Furthermore, the analysis we carried out is not quantitative as we did not take into account possible preferential orientations of magadiite particles due to their lamellar character. The use of polarized beams would then be needed to address this problem. Additional IR experiments in the near IR region and the implementation of deuteration procedures would also provide very valuable information for refining the present schematic pictures.

For monovalent cations (Figure 15), the adsorption of the first water molecules displaces the cation from its initial position close to the silicate layer, which generates a water molecule in a  $\mathcal{C}_1$  symmetry. Once such a displacement is achieved, cation hydration becomes dominant and water molecules are mainly linked to the cation. Finally some kind of hydrogen-bonded network develops in the interlayer space but free OH groups appear to be present as well. Such a situation agrees with  $^{23}\text{Na}$  NMR results<sup>37</sup> that revealed, for hydrated samples, a single environment for sodium ions surrounded by mobile water molecules. Differences between Na-magadiite and K-magadiite being rather limited, it

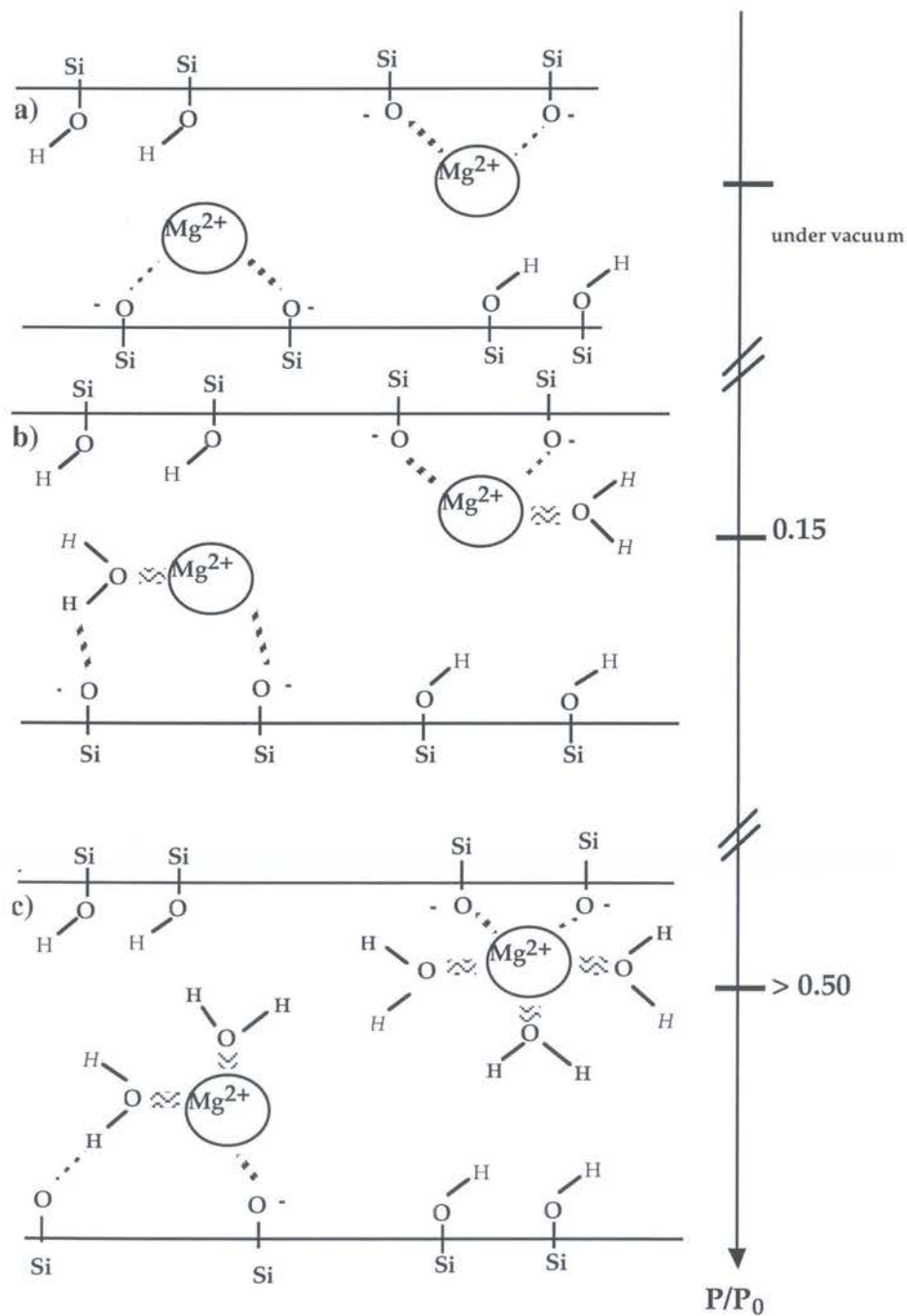
would certainly be fruitful to extend the range of cation polarisabilities on both sides by using for instance Li- and Cs-exchanged magadiite.



**Figure 15.** Idealized scheme for the different hydration steps of Na- and K-magadiite.

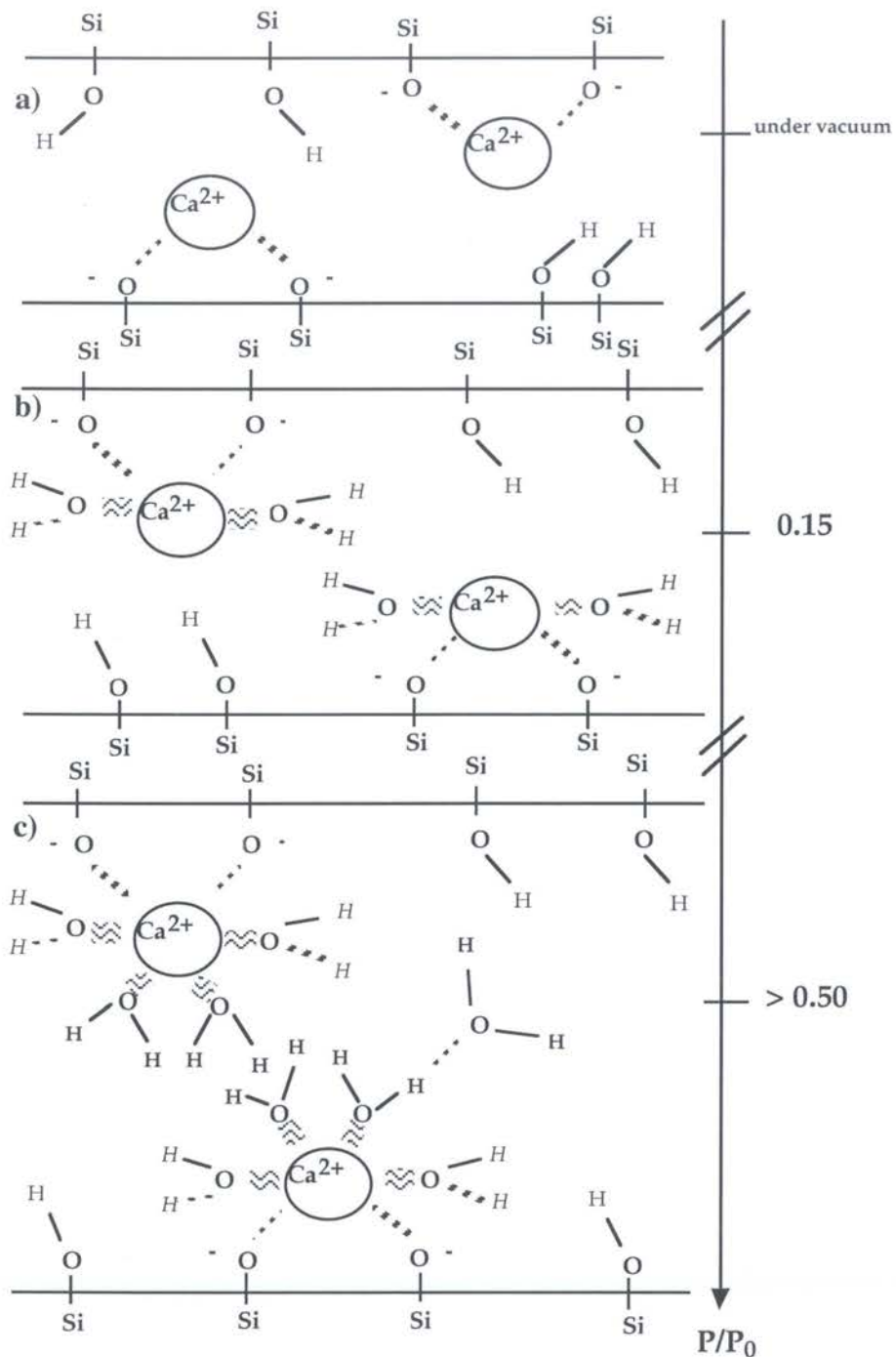
In the case of magadiite exchanged with divalent cations (Figures 16 and 17), the interlayer species could bind either to SiO<sup>-</sup> groups belonging to the same clay surface, or to SiO<sup>-</sup> from two facing sheets. According to the results obtained with Ca<sup>2+</sup> ions that show that Ca-magadiite swells (Figure 6) while Si-O-Ca signals at 1086 cm<sup>-1</sup> remain unaffected by water content (Figure 14), the first situation appears more likely. Depending on the size of the exchangeable cation, different situations are encountered for divalent magadiites. In the case of Mg<sup>2+</sup> (Figure 16), due to the high polarisability and small size of magnesium, water/cation interactions dominate cation/layer interactions, which displaces magnesium from its initial position. This occurs at much higher relative pressure than in

the case of Na- and K-magadiite. Furthermore, even if some water molecules may be in a  $\mathcal{C}_1$  symmetry, the existence of such a water population does not correspond to a separate hydration step (Figure 16b) but is in a mixed state with water molecules linked to the  $\text{Mg}^{2+}$  ion. For higher relative pressures, the situation becomes similar to that occurring for Na- and K-magadiites, i.e. a mixture of water molecules linked to the cation, a doubly hydrogen-bonded network and a few free OH groups.



**Figure 16.** Idealized scheme for the different hydration steps of Mg-magadiite.

When calcium ions are exchanged in the interlayer space (Figure 17), they interact strongly with SiO<sup>-</sup> groups and water/cation interactions are not strong enough for displacing Ca<sup>2+</sup> from its initial position. For this reason, no water molecules in  $\mathcal{C}_1$  symmetry develop and only water molecules linked to the cation are observed at first (Figure 17b).



**Figure 17.** Idealized scheme for the different hydration steps of Ca-magadiite.

For higher relative pressures, liquid-like water molecules are present in the intragallery space but no doubly hydrogen-bonded network develops. In the case of divalent-exchanged magadiite, the balance of interactions then appear to depend on cation size as much (if not more) as on polarisability. It would then be extremely fruitful to observe the

hydration behavior of magadiite exchanged with larger divalent cations such as  $\text{Sr}^{2+}$  or  $\text{Ba}^{2+}$ .

The general picture arising from our study is that magadiite hydration is markedly distinct from what is observed in other swelling minerals, such as smectites. In the case of aluminum-free layered silicates, cation hydration alone does not explain water adsorption as surface chemistry and surface structure obviously play a major role in structuring water molecules. A better understanding of such phenomena could certainly be achieved by applying the same approach to other minerals of the same family with different charge densities. In that regard, makatite<sup>38</sup> and kanemite<sup>39</sup> whose crystallographical structures are completely refined would certainly represent very valuable models.

Finally, as vibrational spectroscopies probe very short times only, the image of interlayer water derived from such techniques does not provide any dynamical information in the nanosecond to millisecond range. However, the structural complexity evidenced using vibrational techniques suggest potentially complex dynamics for water and ions in such confined space, that could be approached using NMR relaxometry and inelastic neutron scattering.

## References

- (1) (a) Farmer, V.C.; Russell, J.D. *Trans. Faraday Soc.*, **1971**, *67*, 2737. (b) Prost, R. *Ann. Agron.* **1975**, *26*, 463. (c) Suquet, H.; Prost, R.; Pézerat, R. *Clay Miner.* **1977**, *12*, 113. (d) Cariati, F.; Erre, L.; Micera, G.; Piu, P.; Gessa, C. *Clays Clay Miner.* **1981**, *29*, 157. (e) Sposito, G.; Prost, R. *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 553. (f) Bishop, J.L.; Pieters, C.M.; Edwards, J.O. *Clays Clay Miner.* **1994**, *42*, 702. (g) Glaeser, R.; Méring, J. *C.R. Acad. Sci. Série D* **1968**, 267, 463. (h) Bérend, I.; Cases, J.M.; François, M.; Uriot, J.P.; Michot, L.; Masion, A.; Thomas, F. *Clays Clay Miner.* **1995**, *43*, 324. (i) Cases, J.M.; Berend, I.; François, M.; Uriot, J.P.; Michot, L.J.; Thomas, F. *Clays Clay Miner.* **1997**, *45*, 8. (j) Pelletier, M.; de Donato, P.; Thomas, F.; Michot, L.J.; Cases, J.M. In "*Clays for our future.*" Kodama H., Mermut, A., Torrance, J. Eds. 2000, 555. (k) Slade, P.G.; Quirk, J.P.; Norrish, K. *Clays Clay Miner.* **1991**, *39*, 234. (l) Laird, D.A. *Clays Clay Miner.* **1999**, *47*, 630. (m) Cebula, D.J.; Thomas, R.K.; Middleton, S.; Ottewill, R.H.; White, J.W. *Clays Clay Miner.* **1979**, *27*, 39. (n) Hawkins, R.K.; Egelstaff, P.A. *Clays Clay Miner.* **1980**, *28*, 1. (o) Poinsignon, C.; Estrade-Schwarzckopf, J.; Conard, J.; Dianoux, A.J. In "*Proced. Intl. Clay Conference, Denver*", Schultz, L.G.; Van Olphen, H.; Mumpton, F.A. Eds. The Clay Minerals Society, 1987. (p) Skipper, N.T.; Soper, A.K.; Smalley, M.V. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 942. (q) Skipper, N.T.; Smalley, M.V.; Williams, G.D.; Soper, A.K.; Thompson, C.H. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 14201. (r) Powell, D.H.; Tongkhao, K.; Kennedy, S.J.; Slade, P.G. *Clays Clay Miner.* **1997**, *45*, 290. (s) Conard, J. In "*Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science*", ACS Symposium serie T, American Chemical Society, Washinton DC, 1997.
- (2) (a) Delville, A. *Langmuir* **1992**, *8*, 1796. (b) Boek, E.S.; Coveney, P.V.; Skipper, N. T. *Langmuir* **1995**, *11*, 4629. (c) Boek, E.S., Coveney, P.V.; Skipper, N. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12608. (d) Chang, F.R.C.; Skipper, N.T.; Sposito, G. *Langmuir* **1995**, *11*, 2734. (e) Delville, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2033. (f) Young, D.A.; Smith, D.E. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2033
- (3) Crosnier-Lopez, M.P.; Le Berre, F.; Foirquet, J.L. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1146.
- (4) (a) Yun, S.K.; Pinnavaia, T.J. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 348. (b) Wang, J.W.; Kalinichev, A.G.; Kirkpatrick, R.J.; Hou, X.Q. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 145.
- (5) (a) Takahara, D.; Kittaka, S.; Kuroda, Y.; Yamagushi, T.; Fujii, H.; Bellissent-Funel, M.C. *Langmuir* **2000**, *16*, 10559. (b) Kittaka, S.; Hamagushi, H.; Shinno, T.; Takenaka, T. *Langmuir* **1996**, *12*, 1078.
- (6) Sasaki, T.; Watanabe, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4682.
- (7) (a) Taylor, H.F.W. *Cement Chemistry*, 2nd Edition, Thomas Telford Edition, London, 1997. (b) Rakiewicz, E.F.; Benesi, A.J.; Grutzeck, M.W.; Kwan, S. *J. Am. Chem. Soc.*

- 1998, 120, 6415. (c) Viallis, H.; Faucon, P.; Petit, J.C.; Nonat, A. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, 103, 5212.
- (8) Eugster, H.P. *Science* **1967**, 157, 1177.
- (9) McAtee, J.L.; House, R.; Eugster, H.P. *Am. Miner.* **1968**, 53, 2061.
- (10) Brindley, G.W. *Am. Miner.* **1969**, 54, 1583.
- (11) Schwieger, W.; Heidemann, D.; Bergk, K.H. *Rev. Chim. Minerale* **1985**, 22, 639.
- (12) Pinnavaia, T.J.; Johnson, I.D.; Lipsicas, M. *J Solid State Chem.* **1986**, 63, 118.
- (13) Almond, G.G.; Harris, R.K.; Franklin, K.R. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 681.
- (14) Eypert-Blaison, C.; Sauzéat, E.; Pelletier, M.; Michot, L.J.; Villiéras, F.; Humbert, B. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1480.
- (15) Eypert-Blaison, C.; Humbert, B.; Michot, L.J.; Pelletier, M.; Sauzéat, E., Villiéras, F. *Chem. Mater.* **2001**, accepted.
- (16) Fletcher, R.A.; Bibby, D.M. *Clays Clay Miner.* **1987**, 35, 318.
- (17) Rojo, J.M.; Ruiz-Hitzky, E.; Sanz, J.; Serratos, J.M. *Rev. Chim. Minerale* **1983**, 20, 807.
- (18) Rouquerol, J. *J. Thermal. Anal.* **1970**, 2, 123.
- (19) Pelletier, M. Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine Nancy, 1999.
- (20) Jähnig, R. Diplomarbeit, Universität Leipzig, 1998.
- (21) Lagaly, G.; Beneke, K.; Weiss, A. *Am. Miner.* **1975**, 60, 650.
- (22) Rojo, J.M.; Ruiz-Hitzky, E.; Sanz, J. *J. Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2785.
- (23) Cases, J.M.; Bérend, I.; Besson, G.; François, M.; Uriot, J.P.; Thomas, F.; Poirier, J.E. *Langmuir* **1992**, 8, 2730.
- (24) Poinsignon, C.; Cases, J.M.; Fripiat, J.J. *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 1855.
- (25) Sposito, G.; Prost, R. *Chem. Rev.* **1982**, 82, 553.
- (26) Franck, H.S. In *Water. A Comprehensive Treatise*. Francks, F., Eds.; Plenum Press: New-York, 1972.
- (27) Elmer, T.H.; Chapman, I.D.; Nordberg, M.E. *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 2219.
- (28) Legrand, A.P.; Hommel, H.; Tuel, A.; Vidal, A.; Balard, H.; Papirer, E.; Levitz, P.; Czernichowski, M.; Erre, R.; Van Damme, H.; Gallas, J.P.; Hemidy, J.F.; Lavalley, J.C.; Barrès, O.; Burneau, A.; Grillet, Y. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1990**, 33, 91.
- (29) Falk, M. In *Chemistry and Physics of Aqueous Gas Solutions*. Adams W.A., Ed., 1975.
- (30) Spectra e to g display a component at  $1554\text{ cm}^{-1}$ . This band can be assigned to an unidentified organic pollution from the pumping system and not to a water signal. Indeed, deuteration experiments carried out after an adsorption-desorption cycle do not lead to any displacement of this component.
- (31) Burneau, A.; Humbert, B.; Barrès, O.; Gallas, J.P.; Lavalley, J.C. *The Colloid Chemistry of Silica*, Bergna H.E., Ed., ACS Advances in Chemistry series 234, American Chemical Society, Washinton DC, 1994.



- (32) Furukawa, T.; Fox, K.E.; White, W.B. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 3226.
- (33) Burneau, A.; Barrès, O.; Gallas, J.P.; Lavalley, J.C. In E.F. Vansant, Ed.; Proceedings of International Workshop on Fourier Transform Spectroscopy, Antwerp, Belgium, 1990, 108.
- (34) Bates, J.B. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 1910.
- (35) Bates, J.B. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 4042.
- (36) Mc Millan, P. *Am. Miner.* **1984**, *69*, 622.
- (37) Almond, G.G.; Harris, R.K.; Franklin, K.R.; Graham, P. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 843.
- (38) Annehed, H.; Fälth, L.; Lincoln, F.J. *Z. Kristallogr.* **1982**, *159*, 203.
- (39) Garvie, L.A.J.; Devouard, B.; Groy, T.L.; Camara, F.; Buseck, P.R. *Am. Miner.* **1999**, *84*, 1170.



## Conclusion



## Conclusion

Ces travaux avaient pour objectif principal de déterminer le rôle de l'eau sur les propriétés physico-chimiques de gonflement et d'échange de silices lamellaires synthétiques. L'étude s'est principalement axée autour de leur représentant le plus couramment étudié et utilisé: la Na-magadiite,  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , obtenue par synthèse hydrothermale et dont les ions sodium ont ensuite été échangés par le proton, le potassium, le magnésium et le calcium. Deux silices lamellaires sodiques de la même famille de minéraux la kanémitte  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , plus chargée que la magadiite et la kényaite  $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , moins chargée que la magadiite, ont également été caractérisées et partiellement étudiées.

Leur structure en feuillet, leurs propriétés d'échange cationique et leur chimie d'intercalation laisseraient suggérer des analogies possibles entre ces minéraux et certains phyllosilicates gonflants (smectites). Pour cette raison, les démarches appliquées à l'étude de ces argiles ont pu être étendues au cas des silices lamellaires.

L'originalité des travaux exposés dans ce mémoire repose sur la combinaison de différentes techniques expérimentales et, plus particulièrement, spectroscopiques. Elles ont pu être menées sous différentes conditions d'hydratation ou de déshydratation.

Un des facteurs limitants à cette étude est venu de la méconnaissance de la structure cristallographique. L'organisation des cristallites de magadiite n'étant pas suffisamment ordonnée, les tentatives d'affinement de structure n'ont pas permis d'aboutir à la définition des positions atomiques. Toutefois, il a été possible de confirmer l'appartenance de la Na-magadiite à un groupe d'espace monoclinique et de déterminer plus finement ses paramètres de maille (Annexe II). De plus, des données obtenues par les méthodes spectroscopiques et par adsorption d'argon ont permis de confirmer certaines données structurales. La magadiite synthétisée pour ces travaux se présente sous forme de plaquettes d'environ 2  $\mu\text{m}$  de largeur, dont l'épaisseur varie à l'inverse de la polarisabilité du cation compensateur. A l'exception de la forme protonée, elle développe, comme les matériaux gonflants, une surface spécifique à l'eau beaucoup



plus importante que la surface spécifique à l'azote. Seule la forme protonée ne présente pas de propriétés de gonflement. A l'inverse de ce qui est couramment annoncé dans la littérature, des silanols isolés sans liaisons hydrogène entre eux sont de mauvais accepteurs de molécules d'eau. Enfin, ses feuillets silicatés, peu affectés par le changement de cation compensateur et qui présentent uniquement des atomes de silicium en coordinence  $Q^3$  et  $Q^4$ , sont constitués de cycles à six tétraèdres. A l'inverse d'autres minéraux lamellaires, les cations ne migrent pas dans ces cavités hexagonales lors de la déshydratation des magadiites. Les échanges de cation compensateur sont réversibles, témoignant d'une certaine flexibilité du feuillet, qui résiste même à des pH très acides. Lorsqu'elle est déshydratée et sous forme sodique, la structure de la magadiite est centrosymétrique. L'hydratation engendre d'importantes variations structurales. On peut ainsi comprendre qu'aucune description complète de la structure cristallographique n'avait abouti en raison de la méconnaissance et de la non prise en compte du statut de l'eau dans ce matériau.

L'hydratation des magadiites monovalentes a lieu en deux étapes. A faible pression relative, les molécules d'eau se trouvent en symétrie  $C_1$ . Ces molécules d'eau seraient alors conjointement en interaction avec le cation interfoliaire et la surface. Dans cette gamme de pression, les interactions de l'eau avec les magadiites sont très énergétiques, ce qui se manifeste notamment par le fait qu'un fort dessicant tel que  $P_2O_5$  ne parvient pas à déshydrater totalement ces matériaux (cf. Annexe I). A plus forte pression relative, la seconde étape du gonflement génère des molécules d'eau en symétrie  $C_{2v}$ . Des molécules sont associées d'une part aux cations et d'autre part perturbées par des liaisons hydrogènes. Ce schéma d'hydratation reste valable lorsque le magnésium est le cation interfoliaire, avec toutefois des étapes de gonflement retardées par rapport à celles des cations monovalents. En revanche, le calcium, bien que divalent et de taille équivalente au sodium, se place entre deux liaisons  $Si-O^-$  du feuillet et les molécules d'eau ne parviennent pas à le perturber. La symétrie des molécules d'eau au cours des deux étapes successives du gonflement a été confirmée par des expériences de deutération partielle suivies par absorption infrarouge. Il serait à présent intéressant de

poursuivre la même démarche avec les autres cations compensateurs et en particulier le calcium. De plus, les orientations de l'ensemble des liaisons OH des molécules d'eau au cours de l'hydratation pourraient être définies à l'aide des diffractogrammes de neutrons lors du suivi du gonflement de la magadiite sous D<sub>2</sub>O.

La diversité de statut des molécules d'eau dans ces minéraux nous a donc amené à conclure que le cation n'est pas le seul moteur de l'hydratation. A la différence de certains phyllosilicates gonflants, le gonflement de la magadiite est limité. L'analogie qui pouvait donc être faite entre ces silices lamellaires et les smectites, ne peut être maintenue au vue des phénomènes d'hydratation et de gonflement. En revanche, ces propriétés pourraient être reliées à celles d'autres minéraux lamellaires chargés, ayant une surface très réactive et des cations compensateurs, comme le sont les hydrates cimentaires ou CSH.

L'ensemble des données acquises sur l'hydratation et les interprétations schématiques qui en ont été faites ont montré que la richesse de comportement de ces minéraux provenait de la balance des interactions eau/cation, eau/feuille et cation/feuille. Il serait opportun d'analyser les effets de cations compensateurs de taille très différente, tels que le lithium ou le césium. Afin d'éliminer des effets artéfactuels dus aux procédures d'échange cationique, il serait intéressant, par exemple, de comparer une forme K synthétisée à partir de KOH, SiO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O à une forme K obtenue à partir d'une Na-magadiite. De même, étendre la démarche suivie ici à d'autres silices lamellaires, telles que la kényaite, la kanémite ou la makatite, permettrait d'évaluer les conséquences de la densité de charge. Les structures cristallographiques parfaitement déterminées de la makatite et de la kanémite donneraient la possibilité aux méthodes spectroscopiques, d'adsorption d'eau et d'adsorption de gaz d'atteindre des descriptions plus précises.



## Références bibliographiques



Almond G.G., Harris R.K., Graham P. (1994), A study of the layered alkali metal silicate, Magadiite, by one and two-dimensional  $^1\text{H}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 851-852.

Almond G.G., Harris, R.K., and Franklin K.R. (1997), A structural consideration of kanemite, octosilicate, magadiite and kenyaite. *J. Mater. Chem.*, 7, 681-687.

Almond G.G., Harris, R.K., Franklin K.R., and Graham P. (1996), A  $^{23}\text{Na}$  NMR Study of hydrous layered silicates. *J. Mater. Chem.*, 6, 843-847.

Annehed H., Fälth L., Lincoln F.J. (1982), Crystal structure of synthetic makatite  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Zeitschrift für Kristallographie*, 159, 203-210.

Araya A., Lowe B.M. (1985), A partial determination of the stability fields of ferrierite and zeolites ZSM-5, ZSM-48 and Nu-10 in the  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  system. *J. Chem. Res.*, 23, 192-193.

Bardot F. (1998), Les minéraux argileux et leur hétérogénéité superficielle: influence de la nature des cations compensateurs de l'illite sur les mécanismes d'adsorption de gaz. Thèse de Doctorat INPL, Nancy, 232p.

Bardot F., Villiéras F., Michot L.J., François M., Gérard G., Cases J.M. (1998), High Resolution Gas Adsorption Study on Illites permuted with Various Cations: Assessment of Surface Energetic Properties. *J. Dispersion Science and Technology*, 19, 739-759.

Benedict W.S., Gailar N., Plyler E.K. (1956), Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor. *The Journal of Chemical Physics*, 24, 1139-1165.

Bérend I. (1991), Les mécanismes d'hydratation des montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0,95. Thèse de Doctorat INPL, Nancy, 308p.

Bérend I., Cases J.M., François M., Uriot J.P., Michot L., Masion A., Thomas F. (1995), Mechanism of Adsorption and Desorption of water vapor by homoionic montmorillonites. 2. The  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  and  $\text{Cs}^+$ -exchanged forms. *Clays and Clay Miner.*, 43, 3, 324-336.

Bihannic I. (1998), Structure et microtexture du gonflement cristallin de la montmorillonite. Thèse de doctorat INPL, Nancy, 175p.



- Binette M.J., Detellier C. (1998), Contamination of Magadiite by fluorine in commonly used synthetic procedures. *Clays and Clay Minerals*, 46, 4, 478-480.
- Brandt A., Schwieger W., and Bergk K.H. (1987), A new model structure of sheet sodium (Na) Silicate hydrates (Na-SH)-theoretical view based on known X-ray and NMR-measurements. *Rev. Chim. Minerale*, 24, 564-571.
- Brandt A., Schwieger W., Bergk K.H., Grabner P., and Porsch M. (1989), Structure and Properties of Na-Magadiite Dependent on Temperature. *Cryst. Res. Technol.*, 24, 47-54.
- Brenn U., Schwieger W., Wuttig K. (1999), Rearrangement of cationic surfactants in magadiite. *Colloid Polym. Sci.*, 277, 394-399.
- Bricker O.P. (1969), Stability constants and Gibbs free energies of formation of Magadiite and Kenyaite. *The American Mineralogist*, 54, 1026-1033.
- Bricknell B.C., Ford T.A., Letcher T.M. (1997), Spectroscopic and thermodynamic properties of hydrogen bonded water molecules in binary liquid mixtures. *Spectrochimica Acta, Part A*, 53, 7, 299-315.
- Brindley G.W. (1969), Unit cell of magadiite in air, in vacuo, and other conditions. *The American Mineralogist*, 54, 1583-1591.
- Brinker C.J., Brow R.K., Tallant D.R., Kirkpatrick R.J. (1990), Surface structure and chemistry of high surface area silica gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 120, 26-33.
- Burneau A. (1970), Contribution à l'étude, par spectroscopie infrarouge, de l'eau en solution. Transitions vibrationnelles simultanées d'un donneur et d'un accepteur de protons. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Université de Paris VI, 118p.
- Carteret C. Étude par spectroscopie dans le proche infrarouge, et modélisation des structures de surface et de l'hydratation de silices amorphes. Thèse de Doctorat de l'UHP, Nancy, 144p.
- Cases J.M., Bérend I., Besson G., François M., Uriot J.P., Thomas F., and Poirier J.E. (1992), Mechanism of adsorption and desorption of water by homoionic montmorillonite. 1. The sodium-exchanged form. *Langmuir*, 8, 2730-2739.

Cases J.M., Bérend I., François M., Uriot J.P., Michot L.J., Thomas F. (1997), Mechanism of adsorption and desorption of water by homoionic montmorillonite. 3. The Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup>-exchanged forms. *Clays and Clay Minerals*, 45, 8-22.

Cases J.M., François M. (1982), Étude des propriétés de l'eau au voisinage des interfaces. *Agronomie*, 2, 931-938.

Chamerois M. (2000), Interactions entre trisiloxanes fonctionnalisés et surfaces minérales: applications à l'hydrofugation. Thèse de Doctorat INPL, Nancy, 304p.

Crone I.A., Franklin K.R., and Graham P. (1990), A new route for the preparation of hydrated alkali-metal silicates. *Journal of Material Chemistry*, 5 (11), 2007-2011.

Dailey J.S., and Pinnavaia T.J. (1992), Intercalative Reaction of a Cobalt (III) Cage Complex, Co(sep)<sup>3+</sup>, with magadiite, a Layered Sodium Silicate. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 13, 47-61.

Döring J., Beneke K., Lagaly, G. (1992), Adsorption properties of crystalline silicas: (II) Adsorption of anionic surfactants and delamination. *Colloid and Polymer Science*, 270, 609-616.

Döring J., Lagaly G., Beneke K., Dékány I. (1993), Interlamellar adsorption of alcohols. 4. Adsorption properties of crystalline silicas. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 71, 219-231.

Eugster H.P. (1967), Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: Precursors of bedded chert. *Science*, 157, 1177-1180.

Eypert-Blaison C., Humbert B., Michot L.J., Pelletier M., Sauzéat E., and Villiéras F. (2001b), Structural role of hydration water in Na- and H-magadiite: a spectroscopic study. *Chem. Mater.*, in press.

Eypert-Blaison C., Michot L.J., Humbert B., Pelletier M., Villiéras F., d'Espinose de la Caillerie J.B. (2001d), Hydration water and swelling behavior of magadiite. The H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> exchanged forms. *J. Phys. Chem. B*, soumis.

Eypert-Blaison C., Villiéras F., Michot L.J., Pelletier M., Humbert B., Ghanbaja J., Yvon J. (2001c), Surface heterogeneity of kanemite, magadiite and kenyaite: a high resolution gas adsorption study. *Clay Minerals*, submitted.

Eypert-Blaison C., Sauzéat E., Pelletier M., Michot L.J., Villiéras F., and Humbert B. (2001a), Hydration Mechanisms and Swelling Behavior of Na-Magadiite. *Chem. Mater.*, 13, 5, 1480-1486.

Falk M., Knop O. (1972), Water in stoichiometric hydrates. Chapitre 2, dans Water, a comprehensive treatise, Volume 2, Water in crystalline hydrates: aqueous solutions of simple nonelectrolytes. F. Francks éditeur, Plenum Press, New York, 55-113.

Farmer V.C (1974), The infrared spectra of minerals. *Mineral Soc. Monogr.*, 4. Adlard, Dorking, 539p.

Farmer V.C., Russel J.D. (1964), The infra-red spectra of layer silicates. *Spectrochimica Acta*, 20, 1149-1173.

Fletcher R.A., and Bibby D.M. (1987), Synthesis of Kenyaite and Magadiite in the presence of various anions. *Clays and Clay Minerals*, 35, 318-320.

Fripiat J., Cases J.M., François M., Letellier M. (1982), Thermodynamic and microdynamic behavior of water in clay suspensions and gel. *J. Coll. Interf. Sci.*, 89, 2, 378-400.

Garcès J.M., Rocke S.C., Crowder C.E., and Hasha D.L. (1988), Hypothetical structures of magadiite and sodium octosilicate and structural relationships between the layered alkali metal silicates and the mordenite- and pentasil- group zeolites. *Clays and Clay Minerals*, 36, 5, 409-418.

Garvie L.A.J., Devouard B., Groy T.L., Camara F., Buseck P.R. (1999), Crystal structure of kanemite,  $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , from the Aris phonolite, Namibia. *Am. Miner.*, 84, 1170-1175.

Glaeser R., Méring J. (1968), Domaines d'hydratation homogène des smectites. *C. R. Acad. Sc.*, Paris, t. 267, Série D, 463-466.

Hadjar H., Balard H., Papirer E. (1995), Comparison of crystalline (H-magadiite) and amorphous silicas using inverse gas chromatography at finite concentration conditions. *Colloids and surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects* 103, 111-117.

Hanaya M., and Harris R.K. (1998), Two-Dimensional  $^{23}\text{Na}$  MQ MAS NMR study of layered silicates. *J. Mater. Chem.*, 8 (4), 1073-1079.

Houser B.B. (1982), Chert derived from magadiite in the middle Eocene McBean formation, South Carolina. *Abstracts, Combined 17th Annual Meeting Northeastern Section and 31st Ann. Meet. Southeastern Section, Geol. Soc. Amer.*, 14, 27.

Huang Y., Jiang Z., and Schwieger W. (1999), Vibrational Spectroscopic Studies of Layered Silicates. *Chem. Mater.*, 11, 1210-1217.

Icole M., Durand A., Perinet, G., Lafont R. (1983), Sodium silicates of Manga (Niger) as paleoenvironment indicators. *Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol.*, 42, 273-284.

Isoda K., Kuroda K., Ogawa M. (2000), Interlamellar grafting of  $\gamma$ -methacryloxypropylsilyl groups on magadiite and copolymerization with methyl methacrylate. *Chemistry of Materials*, 12, 1702-1707.

Jansen J.C., van der Gaag F.J., and van Bekkum H. (1984), Identification of ZSM-type and other 5-ring containing zeolites by I.R. spectroscopy. *Zeolites*, 4, 369-372.

Jeong S.Y, Lee J.M. (1998), Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Adsorption on Magadiite. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 19, 2, 218-222.

Johan Z., et Maglione G.F. (1972), La kanemite, nouveau silicate de sodium hydraté de néoformation. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 95, 371-382.

Kim C.S., Yates D.M., and Heaney P.J. (1997), The layered sodium silicate magadiite: an analog to smectite for benzene sorption from water. *Clays and Clay Minerals*, 45, 6, 881-885.

Kosuge K, Tsunashima A. (1995), Dispersion of H-Magadiite and H-Kenyaite Particles by Ion exchange of  $\text{H}^+$  with Alkali Ions. *Langmuir*, 12, 1124-1126.

Kosuge K, Tsunashima A. (1995), Dispersion of H-Magadiite and H-Kenyaite Particles by Ion exchange of  $\text{H}^+$  with Alkali Ions. *Langmuir*, 12, 1124-1126.

Kruse H.H., Beneke K., Lagaly G. (1989), Gas adsorption by a crystalline silicic acid. *Colloid and Polymer Science*, 267, 844-852.



Kwon O., Shin H., Choi S. (2000), Preparation of porous silica-pillared layered phase: Simultaneous intercalation of amine-tetraethylorthosilicate into the H<sup>+</sup>-magadiite and intragallery amine catalyzed hydrolysis of tetraethylorthosilicate. *Chemistry of Materials*, 12, 1273-1278.

Lagaly G. (1979), Crystalline silicic acids and their interface reactions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 11, 105-148.

Lagaly G., Beneke K., and Weiss A. (1975a), Magadiite and H-magadiite: I. Sodium magadiite and some of its derivatives. *American Mineralogist*, 60, 642-649.

Lagaly G., Beneke K., and Weiss A. (1975b), Magadiite and H-magadiite: II: H-magadiite and its intercalation compounds compounds. *American Mineralogist*, 60, 650-658.

Lagaly G., Beneke K., Weiss A. (1972), Organic complexes of synthetic magadiite. *Proc. Int. Clay Conf. Madrid 1972*, 663-673.

Landis M.E., Aufdembrink B.A., Chu P., Johnson I.D., Kirker G.W., Rubin M.K. (1991), Preparation of molecular sieves from dense, layered metal oxides. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 3189-3190.

Maglione G. (1970), Magadiite, an authentic sodic silicate of the evaporite facies in kanem, northeast shore of Lake Chad. *Alsace-Lorraine Serv. Carte Geol. Bull.*, 23, 177-189.

McAtee J.L., House R., and Eugster H.P. (1968), Magadiite from Trinity County, California. *The American Mineralogist*, 53, 2061-2069.

McCulloch L. (1952), A new highly silicious soda-silica compound. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2453-2456.

Michot L.J. Villiéras F. (2001), Assessment of surface energetic heterogeneity of synthetic Na-saponites. The role of layer charge. *Clay Minerals*, in press.

Morvan M., Espinat D., Lambard J., Zemb T. (1994), Ultrasmall- and small-angle X-ray scattering of smectite clay suspensions. *Colloids and Surfaces: A: Physicochemical and engineering aspects*, 82, 193-203.

Muraishi H. (1999), Effects of the exchangeable alkali metal ions on the thermal behavior of magadiite and kenyaite. *Nendo Kagaku*, 38, 3, 188-196.

- Ogawa M., Miyoshi M., Kuroda K. (1998), Perfluoroalkylsilylation of the interlayer silanol groups of a layered silicate, Magadiite. *Chem. Mater.*, 10, 3787-3789.
- Pal-Borbely G., Beyer H.K., Kiyozumi Y., and Mizukami F. (1997), Recrystallisation of magadiite varieties isomorphically substituted with aluminium to MFI and MEL zeolites. *Microporous Materials*, 11, 45-51.
- Partyka S., Rouquerol F., Rouquerol J. (1979), Calorimetric determination of surface areas: possibilities of a modified Harkins and Jura procedure. *J. Coll. Interf. Sci.*, 1, 21-31.
- Pastore H.O., Munsignatti M., Mascarenhas A.J.S. (2000), One-step synthesis of alkyltrimethylammonium-intercalated magadiite. *Clays and Clay Minerals*, 48, 224-229.
- Pelletier M. (1999), Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude de l'organisation de l'eau aux interfaces: le cas des phyllosilicates 2:1. Thèse de Doctorat INPL, Nancy, 375p.
- Pinnavaia T.J., Johnson I.D., and Lipsicas M. (1986), A  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR study of tetrahedral site distributions in the layered silicic acid  $\text{H}^+$ -magadiite ( $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) and in  $\text{Na}^+$ -magadiite ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). *Journal of solid State Chemistry*, 63, 118-121.
- Poirier J.E., François M., Cases J.M., Rouquerol F. (1987), Study of water adsorption on Na-montmorillonite: New data owing to the use of a continuous procedure. in: fundamentals of adsorption, Liapis A.T. ed., AIChE, New York, 473-482.
- Prelot B. (2001), Mesure et modélisation de l'hétérogénéité énergétique à l'interface oxyde/électrolyte/solution. Thèse de Doctorat INPL, Nancy, 234p.
- Prost R. (1975), Étude de l'hydratation des argiles: interactions eau-minéral et mécanisme de la rétention de de l'eau. Thèse de Doctorat d'État ès Sciences Physiques, Université Paris VI, 134p.
- Rojo J.M., Ruiz-Hitzky E., Sanz J., and Serratosa J.M. (1983), Characterization of surface Si-OH groups in layer silicic acids by IR and NMR spectroscopies. *Rev. Chim. Minerale*, 20, 807-816.

Rojo J.M., Ruiz-Hitzky E. and , Sanz J. (1988), Proton-Sodium Exchange in Magadiite. Spectroscopic Study (NMR, IR) of the Evolution of Interlayer OH groups. *Inorg. Chem.*, 27, 2785-2790.

Rooney T.P. (1969), Magadiite from alkali lake, Oregon. *The American Mineralogist*, 54, 1034-1043.

Rouquerol J. (1970), L'analyse thermique à vitesse de décomposition constante. *J. Thermal Analysis*, 2, 123-140.

Rouquerol J. (1989), Controlled transformation rate thermal analysis: The hidden face of thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 144, 209-224.

Rouquerol J., Bordère S., Rouquerol F. (1992), Controlled rate evolved gas analysis: recent experimental set-up and typical results. *Thermochimica Acta*, 203, 193-202.

Rudzinski W., Jagiello J., Griller Y. (1982), Physical adsorption of gases on heterogeneous surfaces. Academic press, London, 578p.

Ruiz-Hitzky E., Rojo J.M. (1980), Intracrystalline grafting on layer silicic acids. *Nature*, 287, 28-30.

Ruiz-Hitzky E., Rojo J.M., Lagaly G. (1985), Mechanism of the grafting of organosilanes on mineral surfaces. III. Interlamellar grafting of layer silicic acids. *Colloid and Polymer Science*, 263, 1025-1030.

Schwieger W., Heidemann D., and Bergk K.H. (1985), High-resolution solid-state silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic studies of synthetic sodium silicates hydrates. *Rev. Chim. Minerale* , 22, 639-650.

Sprung R., Davis M.E., Kauffman J.S., Dybowski C. (1990), Pillaring of Magadiite with silicate species. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 213-220.

Suquet H., Pézerat H. (1987), Parameters influencing layer stacking types in saponite and vermiculite: a review. *Clays and Clay Minerals*, 35, 353-362.

Suquet H., Prost R., Pézerat H. (1982), Étude par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X des intercalations eau-cation-feuillet dans les phases à 14,6, 12,2 et 10,1 Å d'une saponite-Li de synthèse. *Clay Minerals*, 17, 231-241.

Surdam R.C., Eugster H.P., Mariner R.H. (1972), Magadi-type chert in Jurassic and Eocene to Pleistocene rocks, Wyoming. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 83, 2261-2265.

Terrès E., and Dominguez J.M. (1995), Synthesis and Modification Layered Silicates: Kanemite and Magadiite. *Symposium on Synthesis of zeolites, layered compounds and other microporous solids, American society Anaheim*, 261-265.

Van der Gaag F.J., Jansen J.C., Van Bekkum H. (1985), Template variation in the synthesis of zeolite ZSM-5. *Applied Catal.*, 17, 261-271.

Villiéras F. (1993), Étude des modifications des propriétés du talc et de la chlorite par traitement thermique. Thèse de Doctorat INPL, Nancy, 568p.

Villiéras F., Cases J.M, François M., Michot L.J., and Thomas F. (1992), Texture and surface energetic heterogeneity of solids from modeling of low pressure gas adsorption isotherms. *Langmuir*, 8, 1789-1795.

Villiéras F., Michot L.J., Bardot F., Cases J.M, François M., and Rudzinski W. (1997), An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals. *Langmuir*, 13, 1104-1117.

Villiéras F., Michot L.J., Cases J.M., Berend I., Bardot F., François M., Gérard G., Yvon J. (1996), Statistic and dynamic studies of the energetic surface heterogeneity of clay minerals.

Vortmann S., Rius J., Marler B., Gies H. (1999), Structure solution from powder data of the hydrous layer silicate kanemite, a precursor of the industrial ion exchanger SKS-6. *Eur. J. Mineral*, 11, 125-134.

Wang Z., Lan T., Pinnavaia, T.J. (1996), Hybrid Organic-Inorganic nanocomposites formed from an epoxy polymer and a layered silicic acid (Magadiite). *Chem. Mater.*, 8, 2200-2204.

Wong S.T., Cheng S. (1993), Preparation and Characterization of Pillared Magadiite. *Chem. Mater.*, 5, 770-777.

## Liste des figures



## Chapitre I.

Figure I.1: Structure d'une makatite synthétique. A gauche, représentation des feuillets  $[\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})]_n^{n-}$  dans le plan [010]. Les pointillés délimitent une maille primitive. A droite, représentation de l'espace interfoliaire où les atomes d'oxygène de l'eau sont représentés par des cercles noirs, et les atomes de sodium, en coordination 5 ou 6, sont figurés par les cercles blancs. ( $\beta=90,64^\circ$ ). (d'après Annehed *et al.* 1982).

Figure I.2.: Vues des feuillets de la kanémite. a) projection dans le plan [010], montrant les cycles à 6 tétraèdres. b) Projection dans le plan [100], montrant l'ondulation des feuillets (d'après Garvie *et al.* 1999).

Figure I.3: Modèle structural des feuillets de magadiite d'après Brandt *et al.* (1989).

Figure I.4: Vue schématique du comportement thermique de la magadiite. a): représentation du "little tothing", l'eau est piégée entre les octogones; b): représentation du "great tothing", où la taille des cristaux est réduite; c): déshydratation par compression et perte des octogones; d): début de la dégradation irréversible de la structure, d'après Brandt *et al.* (1989).

Figure I.5: Représentation schématique d'un feuillet de magadiite, d'après Pinnavaia *et al.* (1986). Les lignes grisées représentent les plans d'atomes d'oxygènes.

Figure I.6: Structure hypothétique de la magadiite d'après Garcès *et al.* 1988.

Figure I.7: Représentation schématique de la Na-magadiite, d'après Almond *et al.* (1997).

Figure I.8: Représentation schématique de l'espace interfoliaire d'une magadiite sodique (A) et de sa forme protonée (B), d'après Rojo *et al.* (1988).

Figure I.9: Schéma possible de l'espace interfoliaire pour la kanémite, l'octosilicate, la magadiite et la kenyaite. (Les cercles représentent un nombre indéfini de molécules d'eau) d'après Almond *et al.* (1997).

Figure I.10: Modèles de l'intercalation de dérivés organiques à longues chaînes dans une magadiite. (a): arrangement de chaînes alkyl dans des magadiite-alkylammonium; (b): arrangement d'ions n-alkylpyridine dans des magadiite-n-alkylpyridine; (c): structure gauche des blocs de chaînes alkyles, d'après Lagaly *et al.* (1975b).





Figure I.11: Schéma des mécanismes d'intercalation de silicates lamellaires alcalins (d'après Lagaly 1979).

Figure I.12: Comportement thermique de la magadiite. (a): Diagramme ATD (10°C/min) d'une magadiite synthétique (-) et d'une magadiite naturelle de Trinity Center (---); (b): courbe ATG; (c): températures pour la déshydratation réversible de la magadiite et la formation de quartz et de tridymite, d'après Lagaly *et al.* (1975b).

Figure I.13: Comportement thermique de la magadiite-H. (a): courbes ATD; (b): courbe ATG; (c): variation de l'aire spécifique en fonction de la température avec mesures à l'oxygène (°), à l'azote(•) et à l'argon (Δ), d'après Lagaly *et al.* (1975b).

## Chapitre II.

Figure II.1: Schéma du dispositif expérimental de gravimétrie d'adsorption d'eau : GAÉTAN (d'après Poirier *et al.* 1987)

Figure II.2: Schéma du montage expérimental de la chambre de diffraction des rayons X à température et pression relative en vapeur d'eau contrôlées. D'après Cases *et al.* (1995). A : chambre de mesure, B : détecteur courbe, C : Tube de rayons X, D : entrée de vapeur d'eau, E : fenêtre en aluminium, F : fente micrométrique et G : thermocouple.

Figure II.3: Schéma de la cellule de mesure IR en transmission, à pression de vapeur d'eau et température contrôlées.

### *Hydration Mechanisms and Swelling Behavior of Na-Magadiite*

**Figure 1.** X-ray powder diffraction data of synthesized Na-magadiite.

**Figure 2.** Conventional thermogravimetric analysis of Na-magadiite: TGA and DTA curves.

**Figure 3.** Derivative curve obtained from CTRTA experiment, for mass18.

**Figure 4.** Water vapor adsorption-desorption isotherm at 30°C, and nitrogen adsorption-desorption isotherm at -196°C, onto magadiite .

**Figure 5.** Evolution of the experimental 001 reflection of magadiite with water vapour relative pressure at 30°C.

**Figure 6.** Number of water molecules per unit cell versus basal distance, during adsorption and desorption of water vapor onto magadiite.

**Figure 7.** Evolution of infrared spectra (2000-1600cm<sup>-1</sup>) of Na-magadiite at 30°C upon water adsorption **a.**) and water desorption **b.**)

**Figure 8.** Evolution of the infrared spectra ( $4000-3000\text{cm}^{-1}$ ) of Na-magadiite at  $30^\circ\text{C}$  upon water adsorption.

**Figure 9.** Spectrum to spectrum subtraction infrared signals in the range ( $4000-3000\text{cm}^{-1}$ ) for Na-magadiite conditioned under various water vapor relative pressure.

**Figure 10.** Idealized scheme for the different hydration steps of Na-magadiite.

Figure II.4: Résultats obtenus par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau et spectres infrarouges correspondants pris à  $P/P_0 = 0,03$  (A) et  $P/P_0 = 0,40$  (B).

Figure II.5: Évolution des spectres infrarouges dans la région des déformations des molécules  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HOD}$  et  $\text{D}_2\text{O}$  pour  $P/P_0 = 0,03$  (A) (a:0, b:15mn, c:1h et d:4h30) et pour  $P/P_0 = 0,40$  (B) (a:0, b:1h30, c:3h15 et d:72h).

Figure II.6: Évolution des spectres infrarouges à  $P/P_0 = 0,03$ , a): dans la région des élongations des molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  (après 0, 1h et 4h30 de contact) et b): dans le domaine des élongations des molécules de  $\text{D}_2\text{O}$  (après 0, 15mn, 1h et 4h30 de contact).

Figure II.7: Évolution des spectres infrarouges à  $P/P_0 = 0,40$ , a): dans la région des élongations des molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  (après 0, 1h, et 3h15 de contact) et b): dans la région des élongations des molécules de  $\text{D}_2\text{O}$  (après 0, 1h30 et 3h15 de contact).

Figure II.8: Représentation schématique de molécules d'eau en symétrie  $C_{1v}$ .

Figure II.9: Représentation schématique de molécules d'eau en symétrie  $C_{2v}$ .

Figure II.10: Spectres de diffusion X aux petits angles d'une magadiite sèche et d'une magadiite mise en contact avec une solution tamponnée à  $\text{pH}=9$  à différents temps.

Figure II.11: Variation de la chaleur d'immersion dans l'eau avec l'état de précouvreurment d'une surface de magadiite.

Figure II.12: Chaleur d'immersion de la magadiite comparée à la gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau.

### **Chapitre III.**

Figures III.1: Titration acido-basique d'une magadiite sodique. a): titration acide de la magadiite  $-\text{Na}$ , b): titration basique en retour de la magadiite  $-\text{H}$ .

Figure III.2: Diffractogrammes X de la magadiite-Na (a), de la magadiite-H obtenue par titrage acide (pH final = 2) (b), et de la magadiite-Na obtenue après titrage basique de la magadiite-H (pH final = 9) (c).

Figure III.3: Illustration des phénomènes observés pour une molécule possédant deux niveaux d'énergie de vibration ( $\nu=1$  et  $\nu=2$ ) soumise à une onde électromagnétique.

#### *Structural role of hydration water in Na- and H-magadiite: a spectroscopic study*

**Figure 1.** Water vapor adsorption-desorption isotherms at 30°C of Na- and H-magadiite.

**Figure 2.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of synthetic Na-magadiite and H-magadiite samples. On the left, the FT NMR spectra, on the right the CP-NMR spectra are shown. All chemical shift values are given in ppm from liquid  $\text{Me}_4\text{Si}$ .

**Figure 3.** Evolution of infrared spectra (1400 - 500  $\text{cm}^{-1}$ ) of Na-magadiite at 30 °C upon water desorption. From **a** to **f**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.010, 0.020, 0.030, 0.360$  and  $0.440$ .

**Figure 4.** Evolution of infrared spectra (1400 - 500  $\text{cm}^{-1}$ ) of Na-magadiite at 30 °C upon water adsorption. From **a** to **f**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.020, 0.030, 0.060, 0.300$  and  $0.850$ .

**Figure 5.** Evolution of infrared spectra (1400 - 500  $\text{cm}^{-1}$ ) of H-magadiite at 30 °C upon water desorption. From **a** to **g**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.030, 0.060, 0.100, 0.260, 0.760$  and  $0.850$ .

**Figure 6.** Evolution of Raman spectra (1300 - 100  $\text{cm}^{-1}$ ) of Na-magadiite at 25 °C upon desorption. From **a** to **e**:  $P = 0.9 \text{ Pa}, 40 \text{ Pa}, 300 \text{ Pa}$ , normal air conditions and under water.

**Figure 7.** Raman spectra (1300 - 100  $\text{cm}^{-1}$ ) at 25 °C of **a.**) Na-magadiite in normal air conditions and **b.**) H-magadiite.

**Figure 8.** IR spectra (1400 - 500  $\text{cm}^{-1}$ ) at 30 °C of **a.**) Na-magadiite under vacuum and **b.**) H-magadiite under vacuum.

Figure III.4: Cliché de diffraction électronique de la Na-magadiite, parallèle au plan [110].

Figures III.5: Clichés de diffraction électronique de la Na-magadiite, parallèles au plan [001].

## **Chapitre IV.**

Figure IV.1: Représentation schématique des adsorbomètres très basses pressions utilisés.

Figures IV.2: Silice OX50 (Degussa), adsorption d'argon à 77K - a) Isotherme en fonction de la pression relative ; b) isotherme en fonction du logarithme de la pression relative ; c) Isotherme dérivée par rapport au logarithme de la pression relative et fonction de condensation. D'après Chamerois (2000).

*Surface heterogeneity of kanemite, magadiite and kenyaite: a high resolution gas adsorption study*

**Figure 1.** X-ray powder diffraction pattern of synthetic a) H-magadiite, b) Na-magadiite, c) Ca-magadiite, d) Na-kanemite, and e) Na-kenyaite.

**Figure 2.** Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K onto a) H-, Na- and Ca-magadiites, and b) Na-kanemite and Na-kenyaite. Outgassing conditions: 50°C, 0.001 Pa.

**Figure 3.** Comparison between the coherent scattering thickness (Å) determined using Scherrer's formula on the  $d_{(001)}$  diffraction line of the five studied samples and their BET specific surface area ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

**Figure 4.** Derivative argon and nitrogen adsorption isotherms obtained at 77K on H-magadiite (a and d) , Na-magadiite (b and e), and Ca-magadiite (c and f), with their decomposition using the Derivative Isotherm Summation method (DIS). Outgassing conditions: 50°C, 0.001 Pa.

**Figure 5.** Derivative argon and nitrogen adsorption isotherms obtained at 77K on synthetic Na-kanemite (a and d), Na-magadiite (b and e), Na-kenyaite (c and f), with their decomposition using the Derivative Isotherm Summation method (DIS). Outgassing conditions: 50°C, 0.001 Pa.

**Figure 6.** Comparison between the argon derivative adsorption isotherms obtained on talc and Na-magadiite.

**Figure 7.** TEM micrograph of Na-magadiite particles.

**Figure 8.** Evolution of the number of argon atoms adsorbed on high energy sites as a function of the basal specific surface area

**Figure 9.** Structure of Na-kanemite (adapted from Garvie et al., 1999).

## Chapitre V.

*Hydration water and swelling behavior of magadiite. The  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  exchanged forms*

**Figure 1.** X-ray powder diffraction pattern of the five exchanged magadiites.

**Figure 2.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of the five ion-exchanged magadiites. All chemical shifts values are given in ppm from liquid  $\text{Me}_4\text{Si}$ .

**Figure 3.**  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS NMR spectra of the five ion-exchanged magadiites. All chemical shifts values are given in ppm from liquid  $\text{Me}_4\text{Si}$ .

**Figure 4.** Derivative curves obtained from CTRTA experiments, for mass 18, for the five ion-exchanged magadiites.

**Figure 5.** Water vapor adsorption-desorption isotherms at 30°C onto the five ion-exchanged magadiites.

**Figure 6.** Evolution of the experimental 001 reflection of the four swelling ion-exchanged magadiites with water relative pressure at 30°C.

**Figure 7.** Evolution of infrared spectra of H-magadiite at 30°C upon water adsorption in the water bending (A) and in the water stretching (B) vibrations domains. From **a** to **f**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.030, 0.063, 0.100, 0.260$  and  $0.800$ .

**Figure 8.** Evolution of infrared spectra at 30°C upon water adsorption of Na-magadiite (A) and K-magadiite (B) in the water bending and in the water stretching (C) and (D) vibrations domains. In the case of Na-magadiite: from **a** to **f**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.015, 0.040, 0.060, 0.080$  and  $0.600$ . In the case of K-magadiite: from **a** to **g**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.015, 0.033, 0.050, 0.100, 0.400$  and  $0.600$ . Spectrum to spectrum subtraction of infrared signals in the water stretching vibrations for Na-magadiite (E) and K-magadiite (F) conditioned under various water vapor relative pressure.

**Figure 9.** Corrected subtracted infrared spectra of **a**) Na-magadiite and **b**) K-magadiite.

**Figure 10.** Raman spectra ( $3400-3800\text{cm}^{-1}$ ) at 25°C of **a**) Na-magadiite and **b**) K-magadiite after rehydration.

**Figure 11.** Evolution of infrared spectra at 30°C upon water adsorption of Mg-magadiite (A) and Ca-magadiite (B) in the water bending and in the water stretching (C) and (D) vibrations domains. In the case of Mg-magadiite: from **a** to **g**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.018, 0.050, 0.199, 0.297, 0.594$  and  $0.860$ . In the case of Ca-magadiite: from **a** to **g**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.015, 0.050, 0.150, 0.250, 0.600$  and  $0.850$ .

**Figure 12.** Infrared (A) and Raman (B) spectra of the five ion-exchanged magadiites obtained under vacuum. **a**: H-magadiite, **b**: Na-magadiite, **c**: K-magadiite, **d**: Mg-magadiite and **e**: Ca-magadiite.

**Figure 13.** Evolution of infrared spectra ( $1400 - 500\text{ cm}^{-1}$ ) of the five ion-exchanged magadiites at 30°C upon water adsorption. In the case of H-magadiite: from **a** to **f**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.030, 0.063, 0.100, 0.260$  and  $0.800$ . In the case of Na-magadiite: from **a** to **f**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.015, 0.040, 0.060, 0.080$  and  $0.600$ . In the case of K-magadiite: from **a** to **g**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.015, 0.033, 0.050, 0.100, 0.400$  and  $0.600$ . In the case of Mg-magadiite: from **a** to **g**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.018, 0.050, 0.199, 0.297, 0.594$  and  $0.860$ . In the case of Ca-magadiite: from **a** to **g**: under vacuum and  $P/P_0 = 0.015, 0.050, 0.150, 0.250, 0.600$  and  $0.850$ .

**Figure 14.** Evolution of Raman spectra ( $100 - 1300\text{ cm}^{-1}$ ) of the five ion-exchanged magadiites at 25°C upon water desorption. In the case of Na-magadiite: from **a** to **d**: 0.9 Pa, 40 Pa, 300 Pa and normal air conditions. In the case of K-magadiite: from **a** to **c**: 40

Pa, 100 Pa and normal air conditions. In the case of Mg- and Ca-magadiite: **a** : and **b**: 40 Pa and normal air conditions.

**Figure 15.** Idealized scheme for the different hydration steps of Na- and K-magadiite.

**Figure 16.** Idealized scheme for the different hydration steps of Mg-magadiite.

**Figure 17.** Idealized scheme for the different hydration steps of Ca-magadiite.

## **Annexe I.**

Figure 1: Derivative curve of Na-magadiite obtained from CTRTA experiments, for mass 18 and from TGA experiments.

Figure 2: Evolution of Raman spectra (3400-3700  $\text{cm}^{-1}$ ) of fully hydrated synthetic Na-magadiite (a) and fully dehydrated (b) after heating under vacuum at 110°C.

Figure 3: Evolution of Raman spectra (800-1200  $\text{cm}^{-1}$ ) of synthetic basic zinc sulfate in a closed cell (a) and in contact with  $\text{P}_2\text{O}_5$  (b).

Figure 4: Evolution of Raman spectra (3400-3800  $\text{cm}^{-1}$ ) of synthetic Na-magadiite in a closed cell (a), with  $\text{P}_2\text{O}_5$  during 24h (b), with  $\text{P}_2\text{O}_5$  during 1 month (c) and with  $\text{P}_2\text{O}_5$  during 3 months (d).

Figure 5: Evolution of Raman spectra (100-1300  $\text{cm}^{-1}$ ) of synthetic Na-magadiite in a closed cell (a), with  $\text{P}_2\text{O}_5$  during 24h (b), with  $\text{P}_2\text{O}_5$  during 1 month (c) and with  $\text{P}_2\text{O}_5$  during 3 months (d).

## **Annexe II.**

Figure A.II.1.: Diffractogramme-X d'une poudre synthétique de Na-magadiite, et diffractogramme simulé (traits pointillés).

## Liste des tableaux





## Chapitre I.

Tableau I.1: Formule des cinq silices lamellaires hydratées.

Tableau I.2: Données RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  pour divers échantillons de Na-magadiite.

## Chapitre II.

Tableau II.1: Résultats d'analyses chimiques de la magadiite sodique.

Tableau II.2: Récapitulatif des bandes  $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$  et  $\nu_{\text{OD}}$ .

Tableau II.3: Comparaison des variations de chaleur d'immersion d'une illite-Na, d'une montmorillonite-Na et d'une magadiite-Na.

## Chapitre III.

*Structural role of hydration water in Na- and H-magadiite: a spectroscopic study*

**Table 1.**  $^{29}\text{Si}$  MAS and CP-MAS NMR chemical shifts (ppm) and calculated  $Q^3/Q^4$  ratios, for Na- and H-magadiite.

**Table 2.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR chemical shifts of Na- and H-magadiite, with the estimated characteristic mean Si-O-Si bond angle, Si-O length and Si-Si length of the corresponding  $Q^4$  units.

**Table 3.** Vibrational data ( $\text{cm}^{-1}$ ) and their assignments for hydrated and dehydrated Na-magadiite and H-magadiite.

## Chapitre IV.

*Surface heterogeneity of kanemite, magadiite and kenyaite: a high resolution gas adsorption study*

**Table 1.** Basal distances  $d_{(001)}$  (Å) of synthetic layered silicates.

**Table 2.** Textural parameters obtained by the BET method on nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K onto H-, Na-, and Ca-magadiites, Na-kanemite and Na-kenyaite. The C parameter is an energetic constant,  $V_m$ , the monolayer capacity and  $S_s$ , the specific surface area. Outgassing conditions: 50°C, 0.001 Pa.

**Table 3.** Main parameters obtained from the application of the DIS method to argon adsorption at 77K on the five studied samples. Outgassing conditions: 50°C, 0.001 Pa.

**Table 4.** Main parameters obtained from the application of the DIS method to nitrogen adsorption at 77K on the five studied samples. Outgassing conditions: 50°C, 0.001 Pa.



**Table 5.** Geometrical parameters deduced from the application of the DIS method to argon adsorption at 77K on the five studied samples.

## Chapitre V.

*Hydration water and swelling behavior of magadiite. The  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  exchanged forms*

**Table 1.** Basal distances  $d_{001}$  (Å) for the five ion-exchanged magadiites and their coherent scattering thickness  $D$  (Å).

**Table 2.**  $^{29}Si$  MAS and CP-MAS NMR chemical shifts (ppm) and calculated  $Q^3/Q^4$  ratios for the five ion-exchanged magadiites.

**Table 3.** BET specific surface areas ( $m^2/g$ ) of the five ion-exchanged magadiites, using nitrogen and water as an adsorbate.



# Annexe I

Projet de note à soumettre à

*Journal of Physics and Chemistry of Solids*



## **Dehydration of Na-magadiite : a comparison between some commonly used procedures.**

Céline Eypert-Blaison\*<sup>1</sup>, Jérôme Grausem<sup>2</sup>, Bernard Humbert<sup>2</sup>, Manuel Pelletier<sup>1</sup>,  
Laurent J. Michot<sup>1</sup>, F. Villiéras<sup>1</sup>.

*1. Laboratoire Environnement et Minéralurgie, INPL-ENSG-CNRS UMR 7569, BP 40,  
54501 Vandoeuvre Cedex, France.*

*2. Laboratoire de Chimie Physique et de Microbiologie pour l'Environnement, UHP-  
Nancy I-CNRS UMR 7564. Route de Vandoeuvre...*

### **Abstract.**

Thermal analyses and Raman spectroscopy were used to follow the water content of synthetic Na-magadiite upon dehydration. The influence of the dehydration procedure was followed by comparing the results obtained by thermal desorption (under static air conditions or under a constant residual pressure) with those achieved by using desiccants under NTP conditions.

### **Introduction.**

Magadiite, a naturally occurring mineral, first found at Lake Magadi, Kenya, was described by Eugster in 1967[1]. Its idealized formula was reported as  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [2]. The structure of this mineral, which can be easily synthesized in hydrothermal conditions [2-4] remains unknown. However, on the basis of studies dealing with the evolution of its XRD pattern in air and in vacuo[5] and after contact with various organic cations[2], it is now clearly established that Na-magadiite has a layered structure : negatively charged silicate layers are compensated by exchangeable interlayer sodium ions and the mineral exhibits reversible stepwise hydration. When Na-magadiite is thermally treated[2,6-7] or outgassed under vacuum[5,7], the mineral loses its hydration water which leads to changes in the interlayer spacing. In contrast the use of  $\text{P}_2\text{O}_5$ , the strongest desiccating salt, does not

seem to induce any dehydration of Na-magadiite as observed by Brindley[5] and Almond et al.[8] The aim of the present note is to study in more detail the influence of the type of dessicating treatment on the dehydration behavior of Na-magadiite.

## **Experimental.**

### *Sample preparation.*

Na-magadiite was prepared by reacting silica gel with aqueous NaOH according to previously described methods[3,7]. The X-ray powder diffraction pattern exhibits a basal spacing at 15.5 Å in agreement with literature data[3,7]. On the basis of chemical and thermal analyses, the unit cell formula of the synthesized sample can be written as  $\text{Na}_{2.07}\text{H}_{1.93}\text{Si}_{14}\text{O}_{30} \cdot 8.27 \text{H}_2\text{O}$ . For comparison purposes, a sample of basic zinc sulfate was also synthesized by immersing pure ZnO during 30 days in an aqueous solution of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  at pH 5.5. The final pH of the suspension was 7.2 and the general formula of the basic zinc sulfate thus obtained can be written as  $\text{ZnSO}_4(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  where the value of x varies with water relative pressure [9,10].

*Thermogravimetric Analysis (TGA)* curves were obtained with a Ugine-Eyraud B70 thermobalance Setaram under static air conditions. The weight loss is measured by magnetic compensation and the temperature is recorded using Pt-Pt thermocouples, placed under the crucibles. The operating conditions were a sample mass of about 100 mgs and a heating rate of 2°C/min from 30°C to 1020°C.

*Controlled-Transformation-Rate Thermal Analysis (CTRTA)* curves were obtained on a lab-built set-up. In this experiment [7], the heating rate is not fixed, but directly depends on the gas pressure generated by outgassing or reactions occurring upon sample heating. The experimental conditions selected for the present study were a sample mass of 235 mgs, a residual pressure of 2Pa and a heating rate of 1°C/min from 20°C to 400°C. In order to access the outgassing of weakly bound water molecules, the experiments were started from liquid nitrogen temperature. Between -196°C and 20°C, the increase in temperature is not controlled by the residual pressure and corresponds to the free heating



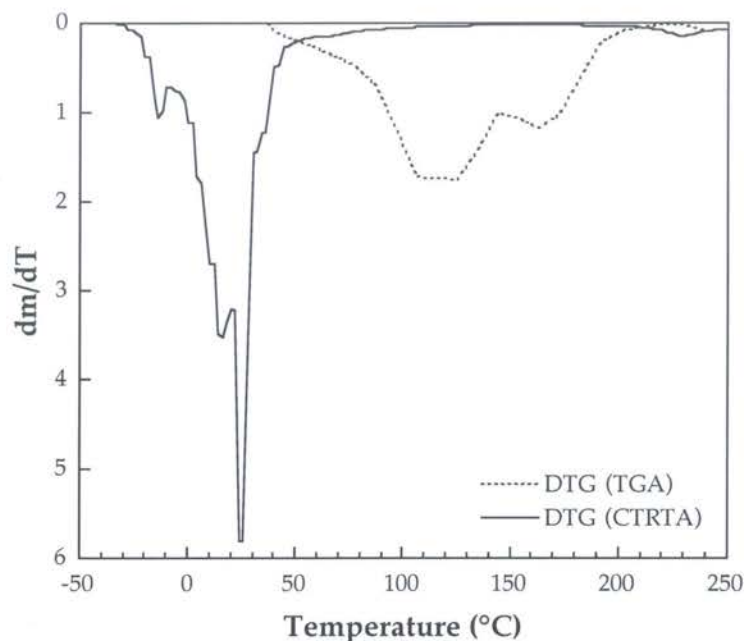
of the sample at a rate of  $\approx 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ . From  $20^\circ\text{C}$  upward, the experiments were truly under CTRTA conditions. The apparatus is coupled with a Balzers QMG 420C mass spectrometer in order to identify and quantify gas emission.

*Raman spectra* were collected on a Jobin-Yvon T64000 Raman spectrometer equipped with an Argon SpectraPhysic Laser stabilisé 2017, a confocal microscope, a three-fold monochromator and a nitrogen cooled CCD camera. A 514.5 nm wavelength laser beam was focused using a long-frontal x50 objective (numerical aperture = 0.5) on an area of about  $3\ \mu\text{m}^2$ . Experiments were performed in a closed cell at a laser power of approximately 40 mW on the sample. The backscattered Raman spectra were collected in a confocal mode to avoid parasite light and optical artifacts. The spectral resolution was  $3\ \text{cm}^{-1}$ , with a wavenumber precision better than  $1\ \text{cm}^{-1}$ .

## **Results and discussion.**

Figure 1 presents the derivative weight losses deduced from both TGA and CTRTA analyses.

The DTG curve derived from TGA displays two broad dehydration peaks centered around  $110^\circ\text{C}$  and  $170^\circ\text{C}$ , whereas the DTG curve corresponding to CTRTA displays at least three well-defined peaks at  $-14^\circ\text{C}$ ,  $15^\circ\text{C}$  and  $25^\circ\text{C}$ . Even considering the slightly lower heating rate used in CTRTA experiments, the difference in DTG curves clearly shows that low pressures such as those used in CTRTA favour the dehydration of Na-magadiite. This behaviour can be related to results obtained previously by Brandt et al.[6] who compared the thermal behavior of Na-magadiite using either a continuous or discontinuous method. In the continuous method, the sample is placed into a close crucible thus inducing a permanent contact between the solid and the water vapor evolved. In the discontinuous method, the geometry of the sample holder is open and water vapor leaves the sample freely. The discontinuous method lead to a shift of around  $50^\circ\text{C}$  towards higher temperatures which lead Brandt et al.[6] to the conclusion that kinetic factors play an important role in Na-magadiite dehydration processes.



**Figure 1:** Derivative curve of Na-magadiite obtained from CTRТА experiments, for mass 18 and from TGA experiments.

Figure 2 compares the Raman spectra corresponding to a fully hydrated Na-magadiite sample (Figure 2a) with that corresponding to a fully dehydrated sample obtained after heating under vacuum at 110 °C (Figure 2b). Signals at 3577  $\text{cm}^{-1}$  and 3660  $\text{cm}^{-1}$  clearly disappear.

With regard to what was observed in thermal analysis techniques, it seemed worthwhile to use Raman spectroscopy to check the efficiency of a commonly used dehydration procedure, i.e. the use of dessicating salts.

As an illustration, Figure 3 presents the Raman spectra of a lamellar zinc hydroxysulfate placed in a closed cell in the absence (Figure 3a) and in the presence (Figure 3b) of  $\text{P}_2\text{O}_5$ . After 10 minutes of contact time with  $\text{P}_2\text{O}_5$ , the signals at 969 and 1016  $\text{cm}^{-1}$  are strongly reduced which reveals a fast and nearly complete dehydration of lamellar zinc hydroxysulfate that evolves from a component with 5 water molecules towards one with only one water molecule per unit cell.

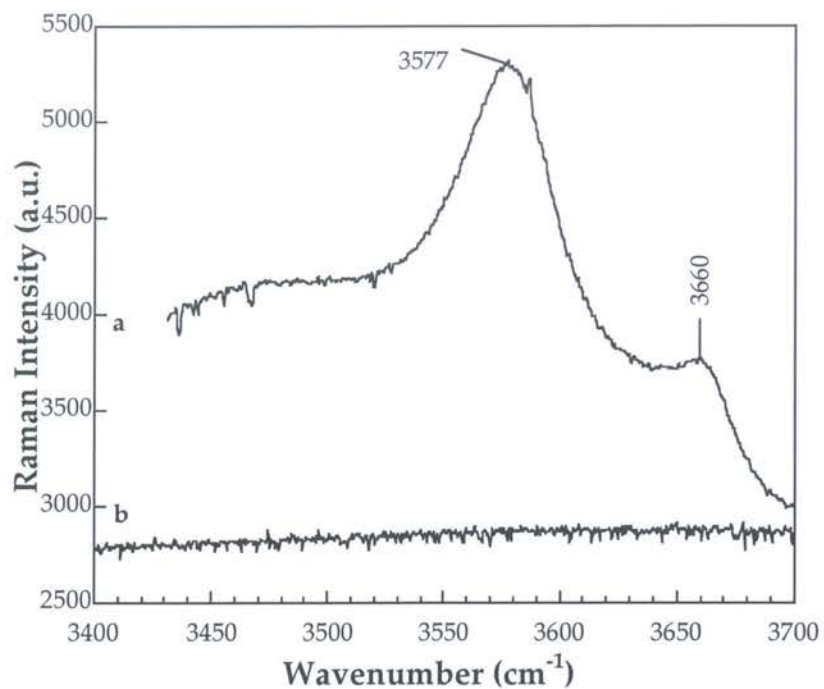


Figure 2: Evolution of Raman spectra (3400-3700  $\text{cm}^{-1}$ ) of fully hydrated synthetic Na-magadiite (a) and fully dehydrated (b) after heating under vacuum at 110°C.

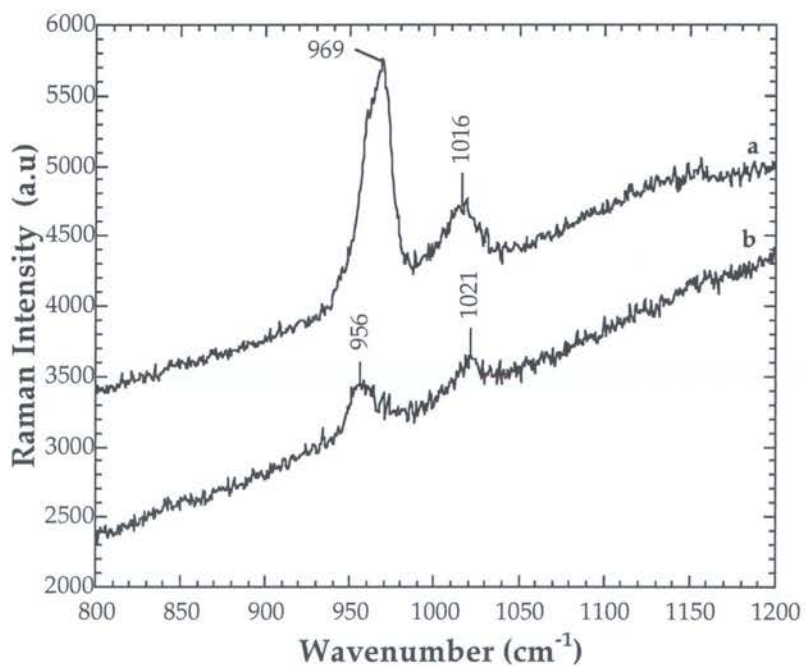


Figure 3: Evolution of Raman spectra (800-1200  $\text{cm}^{-1}$ ) of synthetic basic zinc sulfate in a closed cell (a) and in contact with  $\text{P}_2\text{O}_5$  (b).

When the same treatment is applied to Na-magadiite (Figures 4a and 4b), the Raman spectra in the region of OH stretching do not exhibit any difference in the presence or in the absence of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as the signals at 3580 and 3660 cm<sup>-1</sup> are not modified.

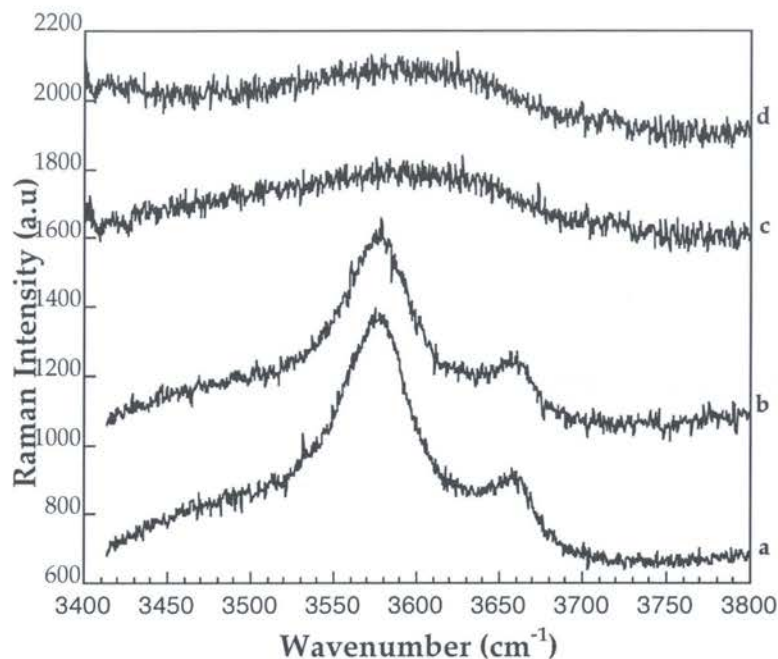


Figure 4: Evolution of Raman spectra (3400-3800 cm<sup>-1</sup>) of synthetic Na-magadiite in a closed cell (a), with P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> during 24h (b), with P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> during 1 month (c) and with P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> during 3 months (d).

However after a contact time of one month (Figure 4c), a strong decrease is observed in both signals revealing at least a partial dehydration of Na-magadiite. A longer treatment period up to three months does not induce any further changes (Figure 4d). A more precise assignment of the changes occurring upon contact with P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> can be obtained in the region 100-1300 cm<sup>-1</sup> (Figure 5). Indeed after one month in the cell, the broad massive centered around 1060 cm<sup>-1</sup> for the starting Na-magadiite transforms into two defined components at 1042 and 1061 cm<sup>-1</sup>. As demonstrated in a recent study dealing with the influence of hydration water on the Si-O-Si vibrations[11], observed by both infrared and Raman spectroscopy, the broad massive can be assigned to Si-O-(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-Na<sup>+</sup> associations whereas the components at 1042 and 1061 cm<sup>-1</sup> can be assigned to Si-O-H<sub>2</sub>O-Na<sup>+</sup> and Si-O-Na<sup>+</sup>, respectively.

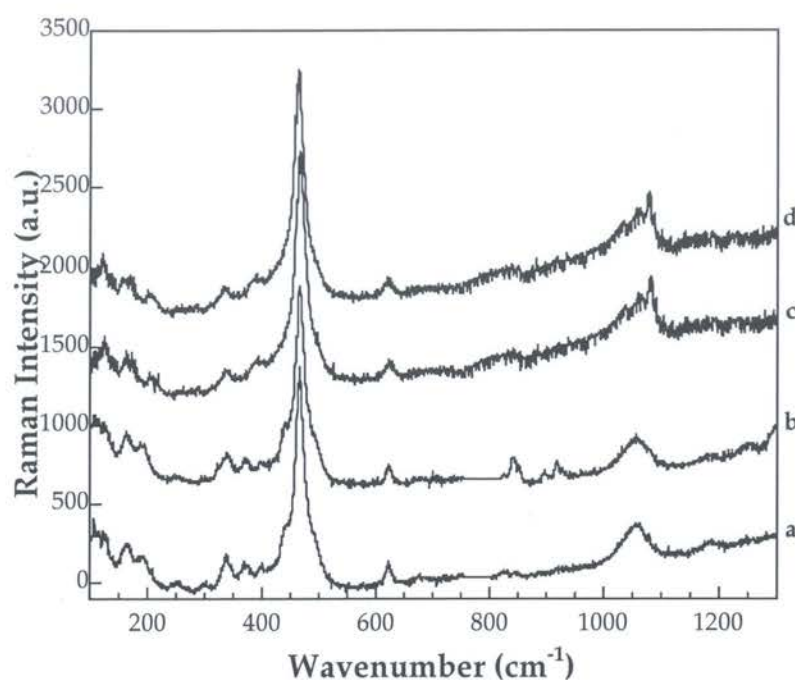


Figure 5: Evolution of Raman spectra (100-1300  $\text{cm}^{-1}$ ) of synthetic Na-magadiite in a closed cell (a), with  $\text{P}_2\text{O}_5$  during 24h (b), with  $\text{P}_2\text{O}_5$  during 1 month (c) and with  $\text{P}_2\text{O}_5$  during 3 months (d).

### Conclusion

*L'ensemble de ces résultats montre que la Na-magadiite ne se déshydrate pas totalement sous l'effet d'un puissant dessiccant tel que  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Cet effet peut être expliqué soit par une origine purement cinétique, soit par l'énergie d'hydratation de la Na-magadiite qui serait telle que ce minéral pourrait être considéré comme un dessiccant plus efficace que  $\text{P}_2\text{O}_5$ .*

*Afin de vérifier cette dernière hypothèse, deux expériences peuvent être envisagées:*

- la première consistera à prendre deux surfaces équivalentes de Na-magadiite et d'hydroxysulfate de zinc, de les placer dans la balance de l'appareil de gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau et d'observer la prise d'eau lors de l'hydratation;*

- la seconde consistera à placer, dans une cellule Raman étanche à double compartiment (en cours de construction), un échantillon de Na-magadiite totalement déshydraté et d'hydroxysulfate de zinc afin d'observer l'évolution des spectres Raman et savoir si le déplacement des molécules d'eau s'effectue en faveur de la Na-magadiite.

## References

1. H.P. Eugster, Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: Precursors of bedded cherts, *Science*, 157 (1967), 1177-1180.
2. G. Lagaly, K. Beneke, A. Weiss, Magadiite and H-magadiite. I: Sodium magadiite and some of its derivatives, *Am. Miner.* 60 (1975), 642-649.
3. R.A. Fletcher, D.M. Bibby, Synthesis of Kenyaite and Magadiite in the presence of various anions, *Clays Clay Miner.* 35 (1987), 318-320.
4. I.A. Crone, K.R. Franklin, P. Graham, *J. Mater. Chem.* 5 (1990), 2007-2011.
5. G.W. Brindley, Unit cell of magadiite in air, in vacuo, and other conditions, *Am. Miner.* 54 (1969), 1583-1591.
6. A. Brandt, W. Schwieger, K.H. Bergk, P. Grabner, M. Porsch, Structure and properties of Na-magadiite dependant on temperature, *Cryst. Res. Technol.* 24 (1989), 47-54.
7. C. Eypert-Blaison, E. Sauzeat, M. Pelletier, L.J. Michot, F. Villiéras, B. Humbert, Hydration and swelling behavior of Na-magadiite, *Chem. Mater.* 13 (2001), 1480-1486.
8. G.G. Almond, R.K. Harris, P. Graham, A study of the layered alkali metal silicate, Magadiite, by one and two-dimensional  $^1\text{H}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994), 851-852.
9. I.J. Bear, I.E. Grey, I.C. Madsen, I.E. Newnham, I.J. Rogers, Structures of the basic zinc sulfates  $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ,  $m=3$  and  $5$ , *Acta Crystallographica, B*, B42 (1986), 32-39.
10. C. Merlin, Approches analytique et électrochimique de la dégradation des tôles d'acier revêtues cataphor s es en atmosphères corrosives contenant des ions sulfates, Thesis, Université Henri Poincaré Nancy, 1999, p 218.
11. C. Eypert-Blaison, B. Humbert, L.J. Michot, M. Pelletier, E. Sauzeat, F. Villiéras, Chem. Mater. Structural role of hydration water in Na- and H-magadiite: a spectroscopic study, (2001), in press.





## Annexe II



## Essai d'affinement de la structure de la Na-magadiite par diffraction des rayons X

Le diffractogramme-X sur poudre de la Na-magadiite a été obtenu au laboratoire avec un diffractomètre D8 Brüker muni d'une anode au cobalt ( $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$ ). L'acquisition a été réalisée avec un détecteur linéaire à flux gazeux dont les fenêtres sont réduites afin de limiter la divergence axiale. Le temps de comptage était de 30 s par point et le pas, de 0,0142 en  $2^\circ\theta$ . La puissance du générateur a été fixée à 35 kW et 45 mA.

Le diagramme obtenu (Figure A.II.1.) montre d'une part, des raies étroites, et d'autre part, des raies très larges, liées à un empilement turbostratique.

Aucune donnée fiable n'existant sur ce minéral, la première étape d'analyse a consisté à valider le réseau cristallin. Un affinement du diagramme mesuré a été réalisé à partir des paramètres de la maille, les intensités des raies restant libres. Au cours de cet affinement, les pics de diffraction sont modélisés par une fonction dont le profil dépend des conditions instrumentales, ainsi que des indices de Miller. L'affinement réalisé au moyen du programme XND par Jean-François Bérar du Laboratoire de Cristallographie de Grenoble, confirme l'appartenance de la magadiite au système monoclinique avec les paramètres de maille suivants:

$$a = 7,297 \text{ \AA}$$

$$b = 7,297 \text{ \AA}$$

$$c = 15,64 \text{ \AA}$$

$$\beta = 96,494^\circ,$$

et est compatible avec un groupe de symétrie P21. La forme des pics de diffraction s'explique en introduisant une dimension apparente (largeur de Scherrer) voisine de 50  $\text{\AA}$  dans la direction (1,1,2).

Cependant, il n'a pas été possible jusqu'ici de résoudre totalement la structure de ce minéral. L'élargissement des pics de diffraction restreint en effet considérablement la connaissance de l'espace réciproque et environ 200 facteurs de structure  $F_{hkl}$  indépendants seulement ont pu être mesurés. Cette décroissance rapide des intensités

diffractées ne permet pas au programme de résolution structurale de converger vers des solutions vraies.

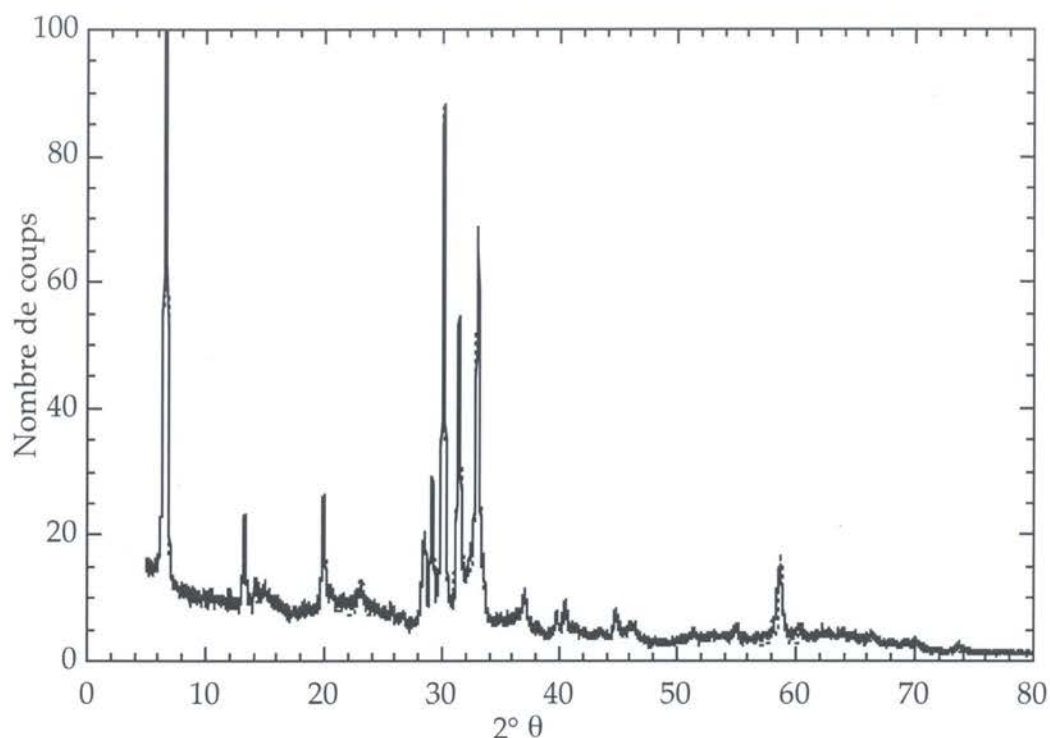


Figure A.II.1.: Diffractogramme-X d'une poudre synthétique de Na-magadiite, et diffractogramme simulé (traits pointillés).

Une solution "classique" d'obtention de meilleures données peut passer par la réalisation d'un enregistrement au Synchrotron. Toutefois, dans le cas de la magadiite, le gain de qualité serait négligeable. En effet, la résolution du diffractogramme est fortement limitée par la nature intrinsèque de l'échantillon, et non par celle de l'appareil de mesure.

La connaissance réelle de la structure de la magadiite nécessitera probablement l'utilisation conjointe de données provenant de plusieurs méthodes expérimentales.



**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

VUEES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur VAN DAMME Henri, Professeur, ESPIC, Paris**

**Monsieur BONAT André, Professeur, Université de Bourgogne, Dijon**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Madame BLAISON Céline**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Etude des propriétés physico-chimiques de silices lamellaires synthétiques : le rôle de  
l'eau"**

en vue de l'obtention du titre de

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : « Géosciences »

Fait à Vandoeuvre, le 12 septembre 2001

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

J. HARDY



NANCY BELBOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-MAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 54 001  
VANDOEUVRE CEDEX



## Résumé

Cette étude contribue à la compréhension des mécanismes d'hydratation et de gonflement de silices lamellaires synthétiques. Le solide utilisé, dont la structure cristallographique est inconnue, est une magadiite,  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , obtenue par synthèse hydrothermale et dont les ions sodium ont ensuite été échangés par  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ . Ces échantillons ont été caractérisés par analyses chimiques, thermiques, texturales, DRX, RMN du  $^{29}\text{Si}$  et IR. La magadiite se présente sous forme de plaquettes d'environ  $2\ \mu\text{m}$  de largeur, dont l'épaisseur varie à l'inverse de la polarisabilité du cation compensateur. Ses feuillets silicatés, peu affectés par le changement de cation compensateur, sont constitués de cycles à six tétraèdres qui, à l'inverse d'autres minéraux lamellaires, ne contiennent pas le cation interfoliaire. A l'exception de la forme protonée, elle développe, comme les matériaux gonflants, une surface spécifique à l'eau beaucoup plus importante que la surface spécifique à l'azote. L'hydratation a été suivie par gravimétrie d'adsorption d'eau, DRX et IR à différentes pressions relatives en eau et deutération, RMN du  $^{29}\text{Si}$  et Raman sous différentes conditions de mise sous vide. L'hydratation des magadiites monovalentes a lieu en deux étapes. A faible pression relative, les molécules d'eau se trouvent en symétrie  $\text{C}_1$ . A plus forte pression relative, la seconde étape du gonflement génère des molécules d'eau en symétrie  $\text{C}_{2v}$ . Ce schéma d'hydratation reste valable lorsque le magnésium est le cation interfoliaire, avec toutefois des étapes de gonflement retardées par rapport à celles des cations monovalents. En revanche, le calcium, bien que divalent et de taille équivalente au sodium, se place entre deux liaisons  $\text{Si-O}^-$  du feuillet et les molécules d'eau ne parviennent pas à le perturber.

---

**Mots clés :** silices lamellaires, hydratation, cation interfoliaire, surface, spectroscopies vibrationnelles, adsorption de gaz.

---

### **Influence of water on the physico-chemical properties of a synthetic layered silica: magadiite**

#### **Abstract**

This study is devoted to the hydration and swelling behavior of a synthetic layered silica: magadiite, which formula can be written as  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . This mineral of unknown crystallographic structure was obtained by hydrothermal synthesis and subsequently exchanged with  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ . All the samples were characterized by chemical, thermal and textural analyses, XRD,  $^{29}\text{Si}$  NMR and IR. Magadiite is formed by platelets about  $2\ \mu\text{m}$  in length, which thickness inversely depends on cation polarisability. The layer formed by six-membered rings of silica that do not contain the interlayer cation, is not significantly affected by the nature of the exchangeable species. Except for H-magadiite, the water BET specific surface area is much higher than the nitrogen one. Hydration was followed by water adsorption gravimetry, XRD and IR (including deuteration experiments) under controlled water pressures, and  $^{29}\text{Si}$  NMR and Raman under adjustable vacuum. The hydration of monovalent magadiites occurs in two steps. At low relative pressure, water molecules are in a  $\text{C}_1$  symmetry. For higher relative pressure, the second step of hydration leads to water molecules with a  $\text{C}_{2v}$  symmetry. This scheme remains valid for magnesium but all the phenomena occur at much higher relative pressure. On the contrary, calcium is located between two  $\text{Si-O}^-$  bonds of the silica framework. Even high water contents do not induce calcium displacement from its initial position.