

Groupement d'Intérêt Scientifique BRGM-CNRS, Orléans, France

Etude statistique des variations de la teneur en OH et F dans les micas

C. Levillain

Avec 5 figures

Received April 2, 1980;

accepted May 27, 1980

Résumé

On a étudié statistiquement les variations de (OH + F) dans 392 micas (muscovites, biotites, micas lithiques). Dans les muscovites et les micas lithiques alumineux l'écart du nombre de (OH + F) à la valeur théorique apparait dû à des erreurs de dosage de H_2O^+ . Dans les micas lithiques ferreux on observe une moyenne de 4,62 (OH + F)/maille. Cet excès en (OH + F), exprimé en oxonium H_3O^+ , correspond au déficit en cations XII. Dans les micas ferromagnésiens (biotites, phlogopites) on observe un déficit en (OH + F) ($\bar{x} = 3,59$). On rend compte de ce déficit en supposant que Fe^{3+} présent dans la structure est dû à une oxydation in situ par déprotonation.

Les conséquences quant aux erreurs introduites sur le nombre de cations lors du calcul de la formule structurale sont discutées.

Summary

Statistical Study of (OH + F) Content of Muscovites, Biotites, and Lithium Micas

A statistical study of the variations of (OH + F) content of 392 micas (muscovites, biotites, lithium micas) has been undertaken. In muscovites and lithium-aluminium micas, the fluctuation of (OH + F) content can be explain by analytical errors in determination of H_2O^+ and F. In ferrous lithium micas the mean content of (OH + F) is 4.62 at. per unit cell. Converted to oxonium H_3O^+ , this excess is equal to the K^+ deficiency. Biotites and phlogopites are hydroxyl deficient ($\bar{x} = 3.59$). This can be explained if it is assumed that all Fe^{3+} present is due to auto-oxydation of Fe^{2+} with loss of H^+ to maintain charge neutrality.

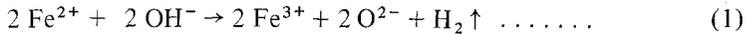
A discussion of the cationic variations introduced in the calculation of the structural formulae is given.

Introduction

Le calcul des formules structurales de minéraux hydroxylés tels que les micas ou les amphiboles montre fréquemment l'existence de variations importantes, par excès ou par défaut, du nombre de OH par rapport à la

valeur théorique. *Foster* (1964) constate que sur 145 analyses chimiques de micas lithinifères, le nombre de (OH, F) varie de 1,70 à 6,76 atomes par maille (la valeur théorique est de 4 at./maille). De même *Borg* (1967) observe que sur 516 amphiboles, 218 ont moins de 1,70 (OH, F) et 126 ont plus de 2,30 (OH, F), la valeur théorique étant 2 pour les amphiboles.

Considérant que les valeurs de H_2O^+ et F^- données par l'analyse chimique sont peu précises *Myashiro* (1957) et *Binns* (1965) calculent la formule structurale des amphiboles sur la base de 23 oxygènes, admettant que (OH, F) a la valeur théorique. *Foster* (1960a) a de même développé une méthode de calcul de la formule structurale des micas basée sur 44 valences cationiques, fixant le nombre d'anions à 24 (soit 20 oxygènes et 4 (OH, F)). Cependant ces méthodes de calcul ne permettent pas de mettre en évidence le déficit en (OH) dû à un rééquilibrage des charges. Ainsi la déprotonation par oxydation *in situ* du fer:



conduit dans l'analyse chimique à un déficit en H_2O^+ sans modification du nombre des anions.

Le groupe hydroxyle peut également se décomposer, à température élevée, en O^{2-} et H_2O selon les réactions:



La déshydratation conduit à créer des lacunes anioniques, sans modifier le nombre de charges cationiques.

Par conséquent, les formules structurales calculées sur la base du nombre de valences cationiques ou sur la base de 24 (O, OH, F) ne seront pas identiques. La réaction (1) conduit à un total de valences cationiques supérieur à la valeur théorique tandis que le nombre des anions reste constant et égal à 24. Un calcul de la formule sur la base de 24 (O, OH, F) est donc correct, tandis que le calcul sur la base des valences cationiques sous-estime le nombre des cations. Inversement, dans le cas de la réaction (2), le nombre de valences cationiques reste constant: le calcul sur la base des valences positives est alors correct, tandis que le calcul sur la base de 24 (O, OH, F) sur-estime le nombre de cations.

Ces réactions conduisent à un déficit en H_2O^+ . L'inverse, c'est-à-dire un excès en H_2O^+ , est également fréquent. Dans les micas *Rieder et al.* (1970), *Chaudhry et Howie* (1973) expliquent cet excès en supposant la présence de groupement oxonium H_3O^+ en sites alcalins. La présence de H_3O^+ en site XII conduira à une sous-estimation du nombre des cations lors du calcul sur la base de 24 (O, OH, F). La détermination de la formule sur la base de 44 valences positives sera pratiquement correcte.

Il apparaît donc important pour le calcul de la formule structurale de déterminer si les écarts entre le nombre de OH observé et la valeur théorique sont dus à des processus de déprotonation et/ou de déshydratation et/ou à la présence d'oxonium H_3O^+ ou bien si ces variations peuvent s'expliquer par des erreurs analytiques sur H_2O^+ et quelle est l'importance de ces erreurs.

Etude statistique des variations de OH dans la formule structurale des micas

Une compilation des analyses de 392 micas lithiques, biotites et muscovites (Foster, 1960a, 1960b; Deer et al., 1962; Muller, 1966; Butler, 1967; Dodge et al., 1969; Rimsaite, 1970; Roubault et al., 1970; Rieder et al., 1970; Chaudhry et al., 1973; Neiva, 1975, 1976 et Walsh, 1975) recalculés sur le base de 24 (O, OH, F) a été faite afin d'étudier l'influence de la composition chimique sur la fréquence de distribution de (OH + F). Un intervalle de classe de 0,15 (soit $\sigma/2,7$ avec σ muscovites = 0,41) a été choisi pour les muscovites; Chayes (1954) recommandait de ne pas retenir les valeurs supérieures à 0,3–0,5 σ . Cependant, pour les autres micas, en particulier pour les micas lithiques ferreux et pour les micas lithiques alumineux, les intervalles inférieurs à $\sigma/2$ ne donnent pas de résultats satisfaisants. Un intervalle de 0,4 (= $\sigma/1,7$) a été choisi pour les micas lithiques alumineux ($\sigma = 0,69$); l'intervalle de 0,6 a été pris pour les biotites ($\sigma/1,4$ avec σ biotites = 0,82) et pour les micas lithiques ferreux ($\sigma/1,5$ avec $\sigma = 0,92$). Ceci est en accord avec les observations de Ahrens (1954) sur la nécessité d'utiliser des intervalles plus larges que ceux recommandés par Chayes (1954), en particulier quand le nombre d'échantillons est petit (30 à 70 échantillons).

Muscovites

L'histogramme obtenu pour la muscovite (fig. 1A) est légèrement asymétrique par rapport à la valeur théorique. Cette distribution, proche d'une gaussienne, suggère l'existence d'erreurs d'analyse: 78,2% des échantillons se trouvent compris dans un intervalle d'erreur de $\pm 13\% H_2O^+$ (soit environ dans 1 σ) et 97,3% dans un intervalle de $\pm 25\% H_2O^+$ (soit environ dans 2 σ).

La possible présence de H_3O^+ est étudiée à partir des histogrammes de l'occupation du site XII qui sont donnés fig. 1B et 1C. Le déficit (ou l'excès) du nombre de cations dû au calcul lors d'un excès (ou d'un déficit) de (OH + F) a été compensé dans les formules structurales. Un maximum à 1,96–1,98 cations alcalins est observé aussi bien dans les muscovites dont (OH + F) est supérieur à 4 que dans celles dont (OH + F) est inférieur à 4. La présence de H_3O^+ en site XII est donc très improbable.

Le léger excès en (OH + F) que l'on observe est probablement dû à la difficulté de distinguer l'eau de constitution H_2O^+ de l'eau adsorbé H_2O^- . Aucun processus de déshydratation (réaction 2) ne semble présent. L'excès de cations en site XII (jusqu'à $\pm 0,2$ dans les muscovites) peut s'expliquer par des erreurs d'analyse (de l'ordre de 10%), et/ou par la

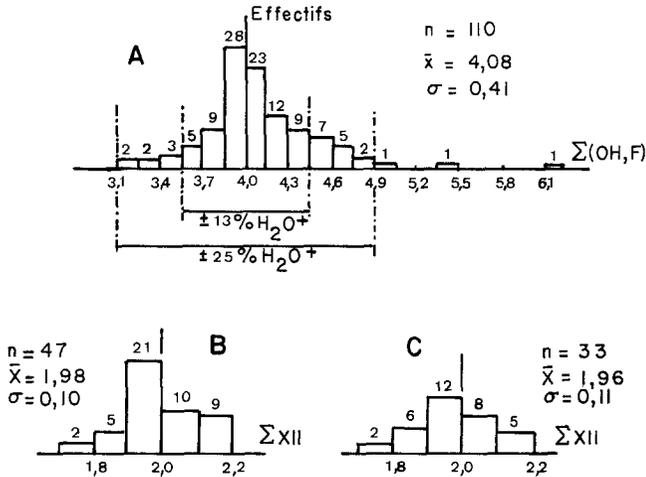


Fig. 1. Muscovites. A) Histogramme de distribution de (OH + F). B) Occupation des sites alcalins (ΣXII) pour (OH + F) > 4. C) Distribution de ΣXII pour (OH + F) < 4

présence de cations non dosés tels que Rb qui interfère avec K lors des dosages par spectrométrie de flamme, ce qui conduit à un nombre d'atomes K supérieur à la somme réelle (Rb + K). Les lacunes en site XII traduisent plus des erreurs d'analyse qu'un déficit réel en alcalins ou calco-alcalins.

Micas lithiques alumineux

Dans les muscovites lithiques et les lépidolites, la distribution des cations alcalins (fig. 2B et C) est assez proche de celle observée dans les muscovites bien qu'il y ait une nette augmentation de la fréquence des effectifs dans l'intervalle 2,0–2,1 pour les micas dont OH + F > 4. La valeur moyenne est égale à la valeur théorique ($\bar{x} = 2,00$). L'excès du nombre de cations alcalins est du même ordre que dans les muscovites (10%) et correspond probablement à des erreurs d'analyse, Rb et Cs étant généralement dosés dans ces micas. Ainsi H_3O^+ ne semble pas présent dans les lépidolites, les micas lithiques et les muscovites. L'excès marqué en (OH + F) dans les

micas lithiques alumineux (fig. 2A) ne peut s'expliquer que par une erreur de dosage de H_2O^+ , de l'eau adsorbée étant probablement incluse dans le dosage de l'eau de constitution (cf. paragraphe 4).

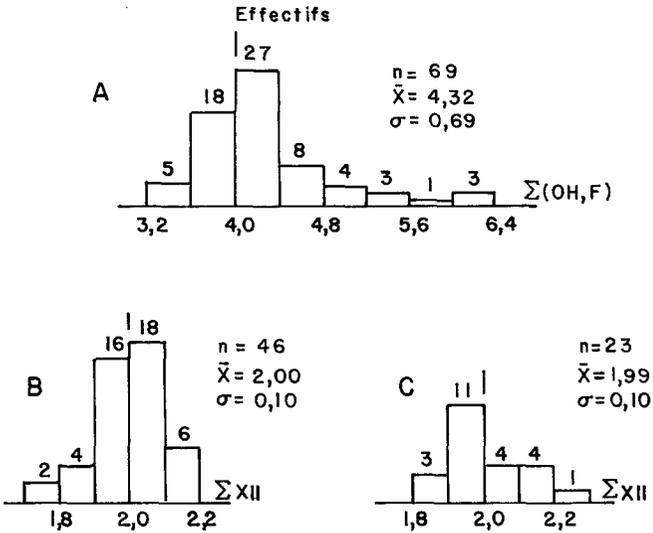


Fig. 2. Muscovites lithiques et lépidolites alumineuses. A) Histogramme de distribution de (OH + F). B) Occupation des sites alcalins (ΣXII) pour (OH + F) > 4. C) Distribution de ΣXII pour (OH + F) < 4

Micas ferromagnésiens

Dans les biotites et les phlogopites la valeur moyenne de (OH + F) est de 3,59, soit un déficit de 0,41 (fig. 3A). On observe d'autre part un maximum de la distribution du nombre d'atomes de Fe^{3+} dans ces micas pour $x = 0,36$ (fig. 3B). L'histogramme de distribution de (OH + F + $O_{Fe^{3+}}^{2-}$) des biotites et des phlogopites (fig. 3C a été calculé en supposant que dans ces micas l'excès de charges positives dû à la présence du fer ferrique est compensé par la déprotonation de OH et donc qu'à chaque Fe^{3+} correspond un oxygène en position O(4), que nous avons désigné par $O_{Fe^{3+}}^{2-}$. La valeur moyenne de (OH + F + $O_{Fe^{3+}}^{2-}$) est 4,11, soit un léger excès, voisin de celui observé dans les muscovites (4,08). La correction apportée au décalage de l'histogramme de (OH + F) en tenant compte uniquement d'un processus déprotonation-oxydation *in situ* de Fe^{2+} est donc très satisfaisante et donne à penser que ce type de rééquilibrage des charges est fréquent dans les micas

ferromagnésiens naturels. D'autre part, on observe que l'histogramme de distribution de $(OH + F + O_{Fe^{3+}}^{2-})$ est symétrique, ce qui permet de conclure à l'absence ou à la rareté de processus de déprotonation autres que ceux dus à l'oxydation de Fe^{2+} .

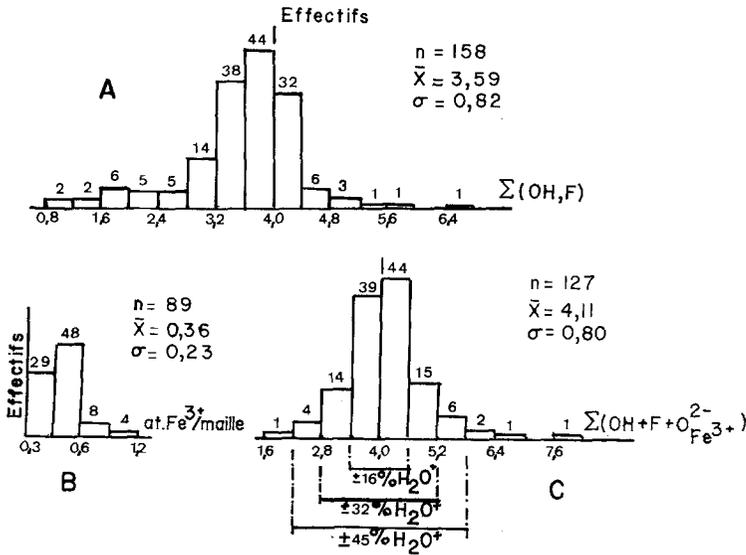


Fig. 3. Biotites et phlogopites. A) Histogramme de distribution de $(OH + F)$. B) Histogramme de distribution de Fe^{3+} . C) Histogramme de distribution de $(OH + F + O_{Fe^{3+}}^{2-})$ dans l'hypothèse d'un processus de déprotonation-oxydation de Fe^{2+}

Forbes (1972) a observé l'existence d'une corrélation linéaire négative entre les variations de (OH, F, Cl) et celles des charges cationiques (fig. 4) et concluait „the data demonstrate that the hydroxyl group (OH, F, Cl) in phlogopites, biotites and muscovites varies in reponse to net cationic charges and hence cationic substitutions”. Il faut cependant remarquer que la variation de H_2O^+ entraîne une variation inverse du facteur de conversion k (avec $k = 24/\Sigma O + F$) et, par conséquent, une variation inverse du nombre de cations (donc des charges) dans la maille. Ainsi ces deux paramètres ne sont pas des variables indépendantes et sont liés par une corrélation linéaire négative. Un exemple de l'interdépendance du déficit en OH^- et de l'excès de charges cationiques dû à la méthode de calcul est montré dans le cas d'une annite de composition théorique. On a recalculé Δ (Δ est l'écart des charges IV et VI à la valeur théorique) dans ce mica en supposant des erreurs de $\pm 0,5$ et $\pm 1\%$ H_2O^+ lors de l'analyse. On constate que la droite de régres-

sion calculée $[(OH, F, Cl) = -1,05 \Delta + 4]$ est identique (Fig. 4) à celle observée par Forbes (1972) [$a = -1,03$ (3) et $b = 4,02$ (2)]. On ne peut donc pas, à la suite de cet auteur, conclure de ces données à l'existence de processus impliquant H^+ tels que:

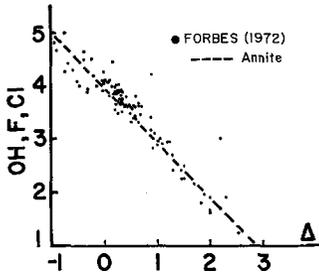
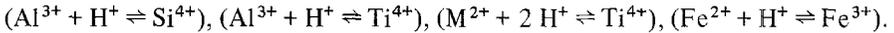


Fig. 4. Relation entre l'écart à la neutralité de charge (Δ , voir texte) et les teneurs en (OH, F, Cl) des micas ferromagnésiens

La fig. 3C montre que la répartition des valeurs de $(OH + F + O^{2-})$ est celle d'une distribution normale. Ceci suggère l'existence d'erreurs de dosage de H_2O^+ . On constate que 65% des échantillons se trouvent compris dans un intervalle d'erreur de $\pm 16\% H_2O^+$ et 88% dans un intervalle de $\pm 32\% H_2O^+$. Parmi les 19 micas fortement déficitaires en OH (OH inférieur à 3,4, soit une erreur supérieure à 16% sur H_2O^+ (fig. 3C), le rajustement du nombre de $(OH + F + O^{2-})$ à 4, par ajout des OH „manquants”, (dosage déficitaire en H_2O^+), ne conduit que dans un seul cas, à un bilan excédentaire lors de l'analyse chimique (total supérieur à 100,75). Cette valeur est considérée par Washington (1917, cité par Hey, 1973) comme normale pour une analyse chimique. Ainsi, il apparaît dans les biotites et les phlogopites que l'existence d'erreurs de dosage est très probable et que les seuls processus de déprotonation sont ceux en liaison avec l'oxydation *in situ* du fer. L'excédent à 4 des anions en position O(4) (4,11 dans les micas ferromagnésiens et 4,08 dans les muscovites) pourrait-être dû à de l'eau adsorbée piégée dans les interfeuilletts et les fractures. Celle-ci n'est libérée, apparemment, que très au-dessus de 110°C (Zimmermann, 1970).

Micas lithiques ferreux et siderophyllites

L'histogramme de la distribution de $(OH + F)$ des micas lithiques ferreux et des siderophyllites (lépidolites non incluses) montre que celle-ci est parfaitement symétrique et centrée à $\bar{x} = 4,62$ (fig. 5A). D'autre part, pour

les micas dont $(OH + F)$ est supérieur à 4, la distribution des sites alcalins présente un maximum à $\bar{x} = 1,88$ avec une asymétrie très accentuée pour les valeurs élevées de ΣXII ($\Sigma XII > 2,2$) (fig. 5B). A ces valeurs correspondent le plus souvent des teneurs élevées en Na, aussi est-il possible que l'on soit en présence d'une phase annexe sodique. Si l'on exclut les valeurs supérieures à 2,2, la valeur moyenne est alors $\bar{x} = 1,82$. Ces faibles valeurs

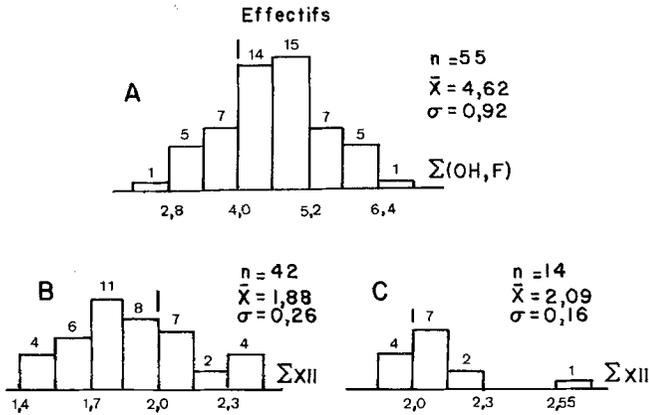


Fig. 5. Micas lithiques ferreux et sidérophyllites. A) Histogramme de distribution de $(OH + F)$. B) Occupation des sites alcalins (ΣXII) pour $(OH + F) > 4$. C) Distribution de ΣXII pour $(OH + F) < 4$

de l'occupation des sites alcalins associées aux valeurs très élevées de $(OH + F)$ font supposer l'existence de H_3O^+ en site alcalin ainsi que l'avait envisagé Rieder et al. (1970), pour les micas lithiques des Krusné Hory Mts, Tchécoslovaquie. A cet excès de 0,62 $(OH + F)$ doit correspondre 0,21 H_3O^+ et donc une occupation moyenne de $\bar{x} = 1,79$ alcalins et calco-alcalins, valeur très proche de celle observée. On notera qu'il n'y a pas de déficit des alcalins ($\bar{x} = 2,09$) pour les micas dont $(OH + F)$ est inférieur à 4 (Fig. 5C).

Calcul des formules structurales

Calcul des formules structurales à partir des analyses chimiques obtenues par voie humide

Les résultats précédents montrent que la moyenne des valeurs de $(OH + F)$ dans les muscovites et dans les micas lithiques aluminieux est égale à la valeur théorique et que les écarts à cette valeur sont dûs à des erreurs

d'analyse sur H_2O^+ . Dans les micas lithiques ferreux on observe un excès de (OH + F) qui doit s'expliquer par la présence de H_3O^+ en site alcalin. En conséquence, pour ces micas, le calcul de la formule structurale sur la base de 24 (O, OH, F) sera erroné et ce, particulièrement dans les micas lithiques ferreux. Par contre, dans ces micas, les processus de déprotonation et de déshydratation sont négligeables ou inexistantes et le nombre de charges cationiques reste constant; le calcul de la formule structurale sur la base de 44 valences cationiques sera donc correct et il conviendra de l'utiliser de préférence à la méthode de calcul sur 24 (O, OH, F). Cette méthode conduit à une légère surestimation des cations dans les micas lithiques ferreux quand H_3O^+ est présent (excès de 0,06 cations/maille sur ΣVI pour 0,2 H_3O^+ /maille). Dans ce cas les erreurs introduites dans le calcul se calculent par les formules suivantes:

$$\begin{aligned} & \text{-- excès sur le cation } X = \delta \text{ (x nombre at. } X) \\ \text{avec } \delta &= \frac{44}{44 - \text{déficit XII}} - 1 \text{ et déficit XII} = 2 - \Sigma (\text{alc.} + \text{calco-alc.}) \\ & \text{-- déficit sur le cation } Y_{IV} = \text{excès Si} \\ & \text{-- excès sur le cation } Y_{VI} = \delta \text{ (nombre at. Si} + \text{nombre at. } Y_{\text{tot}}) \\ & \text{-- excès sur } \Sigma VI = \delta \text{ (6} + \text{nombre at. Si).} \end{aligned}$$

Le calcul de la formule structurale des biotites et des phlogopites est plus délicat. Dans ces micas, les processus de déprotonation dus à l'oxydation *in situ* de Fe^{2+} entraînent une variation du nombre de charges positives et par conséquent la formule calculée sur la base de 44 valences cationiques sera erronée. Le calcul sur la base de 24 (O, OH, F) est également incorrect car les erreurs de dosage de H_2O^+ peuvent être très importantes ($\pm 32\%$). D'autre part, on ne peut pas considérer comme exactes les analyses de micas dont l'occupation octaédrique est proche de l'occupation théorique (soit 6 atomes/maille) car les biotites et phlogopites naturelles sont souvent lacunaires du fait de l'existence de substitutions telles que $3 Mg_{VI} \rightleftharpoons 2 Al_{VI}, \square_{VI}$ (Rutherford, 1973) ou $2 Al_{IV}, Mg_{VI} \rightleftharpoons 2 Si_{IV}, \square_{VI}$ (Seifert et Schreyer, 1971). Il est donc nécessaire de déterminer l'importance des variations du nombre de cations dues aux méthodes de calcul de la formule. Dans le tableau I, on a calculé, sur la base de 24 (O, OH, F), les formules structurales d'une annite de composition théorique dans laquelle une erreur de dosage sur H_2O^+ de $\pm 16\%$ et de $\pm 32\%$ a été supposée. Ces erreurs ont été choisies en fonction de celles observées dans l'histogramme de distribution (fig. 3C). On a également calculé (tableau I), sur la base de 44 valences cationiques, la formule d'une annite dans laquelle on a supposé que 0,6 Fe^{2+} (soit 4,7% Fe_2O_3) s'est oxydé *in situ* par déprotonation. Cette valeur de 0,6 Fe^{3+} a été choisie d'après la répartition de Fe^{3+}

Tableau 1. Calcul des erreurs sur la formule structurale d'une annite en supposant soit des erreurs sur H_2O^+ , soit des processus de déprotonation

	Calcul sur la base de 24 (O, OH, F) Annite $K_2Fe_6^{2+}(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$		Calcul sur la base de 44 valences + Annite déprotonée ($4,7\% Fe_2O_3$) $K_2(Fe_{3,4}^{2+}Fe_{0,6}^{3+})(Si_6Al_2)O_{20,6}(OH)_{3,4}$	
	Intervalle $\pm 16\% H_2O^+$	Intervalle $\pm 32\% H_2O^+$	Intervalle $\pm 32\% H_2O^+$	Intervalle $\pm 32\% H_2O^+$
	2,96% H_2O^+	2,39% H_2O^+	4,65% H_2O^+	2,99% H_2O^+
Si	6,08	6,17	5,84	5,92
Al ^{IV}	1,92	1,83	1,95	1,97
„Fe ³⁺⁴ “	—	—	0,21	0,11
ΣIV	8,00	8,00	8,00	8,00
Al ^{VI}	0,11	0,22	—	—
Fe ³⁺	—	—	—	0,48
Fe ²⁺	6,08	6,16	5,63	5,32
ΣVI	6,19	6,38	5,63	5,80
K	2,03	2,05	1,95	1,97
OH	3,4	2,79	5,15	4

observée dans l'histogramme de distribution (fig. 3B). D'après ces résultats on constate qu'une incertitude d'au moins $\pm 0,2$ cation sur ΣVI doit être prise en considération. Une incertitude de $\pm 0,4$ cations sur ΣVI peut exister quand on utilise le calcul sur la base de 24 (O, OH, F). On remarquera que l'erreur maximale affecte le cation en site VI de l'élément qui se distribue entre le site IV et le site VI. Sur ce cation VI (Al par exemple) se somme en effet l'erreur sur Si et l'erreur sur Al, car on a par convention :

$$Al_{IV}^{calc} = 8 - (Si_{„vrai“} \pm \Delta Si)$$

et

$$Al_{VI}^{calc} = Al_{total}^{calc} - Al_{IV}^{calc}$$

$$\begin{aligned} Al_{VI}^{calc} &= (Al_{tot}^{„vrai“} \pm \Delta Al_{tot}) - [8 - (Si_{„vrai“} \pm \Delta Si)] \\ &= Al_{tot}^{„vrai“} - (8 - Si_{„vrai“}) \pm (\Delta Si + \Delta Al_{tot}) \\ &= Al_{VI}^{„vrai“} \pm (\Delta Si + \Delta Al_{tot}) \end{aligned}$$

d'où

$$Al_{VI}^{„vrai“} = Al_{VI}^{calc} \pm (\Delta Si + \Delta Al_{tot})$$

L'erreur sur H_2O^+ pouvant être importante dans les micas ferromagnésiens, on minimise donc l'incertitude ($< 0,2$ sur ΣVI) pour les biotites et phlogopites qui ont moins de 4 à 5% en Fe_2O_3 (tableau 3) (soit 87% des micas étudiés) en calculant la formule structurale sur la base de 44 valences cationiques et ce, quel que soit le processus de compensation de l'excès de charges positives dû à la présence de Fe^{3+} et quelles que soient les erreurs de dosage sur H_2O^+ .

Pour des teneurs en Fe_2O_3 , supérieures à 5–6%, le déficit sur ΣVI peut devenir important quand l'oxydation de Fe^{2+} est accompagnée d'une déprotonation. L'erreur introduite lors du calcul de la formule sur la base de 44 valences cationiques peut-être supprimée en se basant sur $(44 + z)$ valences (z étant la différence entre le nombre de charges cationiques avant et après oxydation) (Rimsaite, 1970). Cette méthode peut se simplifier en déterminant la formule sur la base de 44 valences cationiques à partir du pourcentage en FeO_{total} de l'analyse (après conversion de Fe_2O_3 en FeO), la teneur en Fe^{2+} obtenue étant celle présente dans le mica avant oxydation. Les teneurs en Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le mica après oxydation se calculent à partir du pourcentage en FeO et Fe_2O_3 de l'analyse chimique à l'aide de facteur de conversion précédemment déterminé.

Cette méthode a été appliquée en exemple sur l'oxy-annite (tableau 2, colonne a) qui constitue un cas extrême de déprotonation. Cependant, au cas où la présence de Fe^{3+} ne serait pas due à une oxydation par déprotonation, ce calcul entraînerait une erreur, le nombre de valences cationiques étant alors de 44.

Tableau 2. *Calcul de la formule structurale de l'oxy-annite sur la base de 44 valences cationiques à partir, soit de FeO_{total}, soit de FeO et Fe₂O₃*

Analyse chimique (%) de l'oxy-annite de composition K ₂ (Fe ₂ ²⁺ Fe ₄ ³⁺)(Si ₆ Al ₂)O ₂₄		Calcul de la formule structurale sur la base de 44 valences cationiques		
		(a) Calcul du facteur de conversion à partir de FeO _T		(b) Calcul du facteur de conversion à partir de FeO et Fe ₂ O ₃
SiO ₂	35,34	Si	6,00	5,50
Al ₂ O ₃	10,00	Al _{IV}	2,00	1,83
		„Fe ³⁺ “	—	0,67
				} 2,50
FeO	14,09	Σ IV	8,00	8,00
Fe ₂ O ₃	31,31	Fe ²⁺	} 6,00 → 2,00* → 4,00*	1,83
K ₂ O	9,26	Fe ³⁺		3,00
Σ	100,00	Σ VI	6,00	4,83
Fe ₂ O ₃ ≡ FeO = 28,17%		K	2,00	1,83
soit FeO _T = 42,26%		Facteur de** conversion	10,20	9,35

* Fe²⁺ et Fe³⁺ sont calculés à partir des pourcentages en FeO et Fe₂O₃ en utilisant de facteur le conversion $k = 10,20$.

$$** k = \frac{44}{\Sigma(+)} \text{ avec } (+)_i = \frac{\text{valence du cation } i \cdot \% \text{ oxyde } i \cdot \text{nombre cation } i \text{ dans oxyde}}{\text{poids moléculaire de l'oxyde } i}$$

Tableau 3. *Calcul de la formule structurale sur la base de 22 oxygènes à partir des données microsonde électronique, d'une annite oxydée in situ par déprotonation et d'une annite dans laquelle on observe le processus Fe²⁺, Si ≡ Fe³⁺, Al_{IV}*

Annite déprotonée K ₂ (Fe ₅ ²⁺ Fe ³⁺)(Si ₆ Al ₂)O ₂₁ (OH) ₃		Annite non déprotonée K ₂ (Fe ₅ ²⁺ Fe ³⁺)(Si ₅ Al ₃)O ₂₀ (OH) ₄	
Composition chimique en moles		Composition chimique en moles	
Données réelles	Données microsonde	Données réelles	Données microsonde
6 SiO ₂	6 SiO ₂	5 SiO ₂	5 SiO ₂
1 Al ₂ O ₃	1 Al ₂ O ₃	1,5 Al ₂ O ₃	1,5 Al ₂ O ₃
5 FeO		5 FeO	
0,5 Fe ₂ O ₃	6 FeO	0,5 Fe ₂ O ₃	6 FeO
1 K ₂ O	1 K ₂ O	1 K ₂ O	1 K ₂ O
Σ oxyg = 22,5	Σ oxyg = 22	Σ oxyg = 22	Σ oxyg = 21,5
* K ₂ (Fe ₆ ²⁺)(Si ₆ Al ₂)O ₂₀ (OH) ₄		* K _{2,05} (Fe _{6,14} Al _{0,19}) (Si _{5,12} Al _{2,88})O ₂₀ (OH) ₄	

* Formule recalculée à partir des données microsonde.

Calcul des formules structurales à partir des analyses chimiques par microsonde électronique

Les analyses chimiques par microsonde électronique sont de plus en plus fréquentes. Les formules structurales sont alors calculées sur la base de 22 oxygènes du fait que H_2O^+ et F ne sont pas dosés. Les résultats obtenus par cette méthode sont identiques à ceux calculés à partir de 44 valences cationiques puisque la présence de 22 oxygènes implique la présence de 44 charges positives. En conséquence, cette méthode donne des résultats corrects pour les muscovites et les micas lithiques alumineux mais peut aboutir à des valeurs erronées pour les micas ferromagnésiens, les micas lithiques ferreux et les sidérophyllites quand Fe^{3+} est présent.

Le fer ferrique n'est pas dosé à la microsonde électronique; on détermine en fait le nombre d'atomes de fer métallique qui est alors inclus conventionnellement dans l'analyse au tant que FeO. Or, un atome de Fe^{3+} contribuera à l'apport de 1,5 oxygènes, tandis que ce même Fe^{3+} assimilé à 1 Fe^{2+} n'apportera plus que 1 oxygène. La présence de Fe^{3+} dans le mica se traduit donc par un déficit en oxygène lors de la sommation de ceux-ci à partir des analyses à la microsonde. Il s'en suit que le calcul de la formule structurale sera correct ou erroné selon que l'excès de charges positives est compensé ou non par déprotonation (tableau 3). En effet, l'existence d'un processus de déprotonation augmente le nombre des oxygènes présents d'une quantité égale au déficit observé lors de l'analyse par microsonde et par conséquent la sommation des oxygènes à partir des oxydes dosés par microsonde sera toujours de 22 (tableau 3).

Nous avons vu que le processus d'oxydation par déprotonation est très fréquent dans les biotites et les phlogopites. Les formules structurales calculées sur la base de 22 oxygènes seront le plus généralement correctes. Ceci n'est pas le cas pour les micas lithiques ferreux et les sidérophyllites dans lesquels on observe des teneurs constantes en $(\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+})$. Dans ces micas l'équilibre des charges se fait par substitution isomorphique du type $\text{Fe}^{2+}, \text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{R}^{3+}, \text{Al}_{\text{IV}}^{3+}$ avec $\text{R}^{3+} = \text{Al}$ ou Fe^{3+} ce qui entraîne un excès en cations dans la détermination de la formule structurale du fait que le nombre d'oxygènes observés dans les analyses à la microsonde est inférieur à 22 (tableau 3).

En conclusion on constate que, parmi les micas étudiés, les erreurs d'analyse sur H_2O^+ sont systématiques. Les deux tiers de ceux-ci ont des teneurs en H_2O^+ situées dans l'intervalle d'erreur de 10–15% et la quasi-totalité est comprise dans un intervalle de 20–30%. D'autre part, H_3O^+ en site XII n'est présent que dans les micas lithiques ferreux. On constate, à partir des analyses chimiques par voie humide que le calcul des formules structurales des muscovites et des micas lithiques sur la base de 44 valences cationiques n'entraîne que peu (cas des micas lithiques ferreux contenant H_3O^+) ou pas

d'erreur. Dans les biotites et les phlogopites, il apparaît que l'oxydation de Fe^{2+} par déprotonation est un processus très fréquent. Il faut alors considérer une incertitude inférieure ou égale à 0,2 cations sur ΣVI quand on calcule, sur la base de 44 valences cationiques, les formules structurales des micas ferromagnésiens contenant 4 à 5% de Fe_2O_3 . Pour des teneurs plus élevées en Fe_2O_3 le calcul sur la base de $(44 + z)$ valences sera correct si Fe^{3+} provient d'une oxydation par déprotonation. Il est évident que c'est pour les micas ferromagnésiens à forte teneur en Fe_2O_3 que l'incertitude sur la détermination de la formule structurale sera la plus élevée. Il faudra également tenir compte d'une sur-estimation du nombre de cations dans les micas lithiques ferreux et dans les sidérophyllites dosés à la microsonde électronique (ainsi que dans les muscovites contenant Fe^{3+}). Cette incertitude sur le nombre des cations présents peut conduire à la présence „artificielle” de Fe^{3+} ou Ti en site IV et il sera nécessaire, lors de recherches de corrélations impliquant des lacunes cationiques octaédriques, de tenir compte des lacunes „créées” ou „disparues” lors du calcul de la formule structurale.

Bibliographie

- Ahrens, L. J.*, 1954: The lognormal distribution of the element. *Geochim. Cosmochim. Acta* 6, 121–131.
- Binns, R. A.*, 1965: The mineralogy of metamorphosed basic rocks from the Willyama Complex, Broken Hill district, New South Wales. Part I, hornblende. *Min. Mag.* 35, 306–326.
- Borg, I. Y.*, 1967: On conventional calculation of amphiboles formulae from chemical analyses with inaccurate H_2O^+ and F determinations. *Min. Mag.* 36, 583–590.
- Butler, B. C. M.*, 1967: Chemical study of minerals from the Moine schists of the Ardnamurchan Area, Argyllshire, Scotland. *J. Petrol.* 8, 233–267.
- Chaudhry, N., Howie, R. A.*, 1973: Lithium-aluminium micas from the Meldon Aplite, Devonshire, England. *Min. Mag.* 39, 289–296.
- Chayes, F.*, 1954: The lognormal distribution of the elements: a discussion. *Geochim. Cosmochim. Acta* 6, 119–120.
- Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J.*, 1962: *Rock Forming Minerals*, Vol. 3, Sheet silicates. London: Longmans.
- Dodge, F. C. W., Smith, V. C., Mays, R. E.*, 1969: Biotites from granitic rocks of the central Sierra Nevada Batholith, California. *J. Petrol.* 10, 250–271.
- Forbes, W.*, 1972: An interpretation of the hydroxyl contents of biotites and muscovites. *Min. Mag.* 38, 712–720.
- Foster, M. D.*, 1960a: Interpretation of the composition of trioctahedral micas. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 354-B.
- 1960b: Interpretation of the composition of lithium micas. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 354-E, 115–147.

- Hey, M. H.*, 1973: Mineral analysis and analyst. *Min. Mag.* 39, 4–24.
- Muller, G.*, 1966: Der Einfluß verschiedener Substitutionen auf die Gitterkonstanten von existierenden Biotiten und Muskovititen. *Contr. Min. Petrol.* 13, 59–74.
- Neiva, A. M. R.*, 1976: The geochemistry of biotites from granites of northern Portugal with special reference to their tin content. *Min. Mag.* 40, 453–466.
- Rieder, M., Huka, M., Kucerova, D., Minarik, L., Obermajer, J., Povondra, P.*, 1970: Chemical composition and physical properties of lithium iron micas from the Krušné Hory Mts. (Erzgebirge). Part A. Chemical composition. *Contr. Min. Petrol.* 27, 131–158.
- Rimsaite, J.*, 1970: Structural formulae of oxidized and hydroxyl-deficient micas and decomposition of the hydroxyl group. *Contr. Min. Petrol.* 25, 225–240.
- Roubault, M., de la Roche, H., Govindaraju, K.*, 1970: Etat actuel (1970) des études coopératives sur les standards géochimiques du centre de recherches pétrographiques et géochimiques. *Sci. de la Terre XV*, n° 4, 351–393.
- Rutherford, M. J.*, 1973: The phase relations of aluminous iron biotites in the system $\text{KAlSi}_8\text{O}_8\text{--KAlSiO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Fe--O--OH}$. *J. Petrol.* 14, 159–180.
- Seifert, F., Schreyer, W.*, 1971: Synthesis and stability of micas in the system $\text{K}_2\text{O--MgO--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ and their relation to phlogopite. *Contr. Min. Petrol.* 30, 196–215.
- Walsh, J. N.*, 1975: Clinopyroxenes and biotites from the centre III igneous complex, Ardnamurchan, Argyllshire. *Min. Mag.* 40, 335–345.
- Zimmermann, J. L.*, 1970: Contribution à l'étude de la déshydratation et de la libération de l'argon des micas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 1327–1350.

L'adresse de l'auteur: Dr. C. Levillain, Groupement d'Intérêt Scientifique BRGM-CNRS CRSCM, 1A, rue de la Férollerie, F-45045 Orléans Cedex, France.