



Thermobarométrie des phyllosilicates dans les séries naturelles : conditions de la diagénèse et du métamorphisme de bas degré

Franck Bourdelle

► To cite this version:

Franck Bourdelle. Thermobarométrie des phyllosilicates dans les séries naturelles : conditions de la diagénèse et du métamorphisme de bas degré. Sciences de la Terre. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112085 . tel-00616543

HAL Id: tel-00616543

<https://theses.hal.science/tel-00616543>

Submitted on 23 Aug 2011

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.

UNIVERSITE PARIS-SUD 11

THESE DE DOCTORAT SPECIALITE GEOLOGIE – SCIENCES DE LA TERRE

Préparée à

**IFP ENERGIES NOUVELLES
ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE PARIS**

Par

Franck BOURDELLE

Pour obtenir le titre de
Docteur de l'Université de Paris-Sud 11

THERMOBAROMETRIE DES PHYLLOSILICATES DANS LES SERIES NATURELLES

CONDITIONS DE LA DIAGENESE ET DU METAMORPHISME DE BAS DEGRE

Soutenue le 22 juin 2011

devant le jury composé de

Maurice Pagel	Président	Université de Paris-Sud XI
Olivier Vidal	Rapporteur	Université de Grenoble
Michel Cathelineau	Rapporteur	Université de Nancy
Alain Meunier	Examineur	Université de Poitiers
Olivier Beyssac	Examineur	Université de Paris VI
Christian Chopin	Directeur de Thèse	Ecole Normale Supérieure de Paris
Teddy Parra	Co-Directeur de Thèse	IFP Energies Nouvelles

RESUME

Les illites et les chlorites sont des minéraux ubiquistes dans la plupart des roches diagénétiques. Leurs compositions chimiques dépendent des conditions physiques subies (pression, P ; température, T) et de la composition de l'encaissant (*e.g.* Vidal *et al.*, 1999 ; Parra *et al.*, 2002a, 2002b). Ces minéraux peuvent donc potentiellement être de très bons marqueurs de l'histoire de l'enfouissement, et sont à la base de nombreuses méthodes empiriques ou thermodynamiques d'estimation des conditions P-T.

Une compilation de données naturelles et la comparaison des thermobaromètres existants ont permis d'établir leurs limitations respectives. Pour s'en affranchir, un nouveau modèle ordonné de solution solide pour les chlorites a été développé, qui rend compte des forts contenus en silicium observés dans les chlorites naturelles de basses températures. La calibration de ce nouveau thermobaromètre sur des domaines géologiques variés de BT-BP a été testée sur des analyses de chlorites naturelles de la Gulf Coast (Texas) au pic de température (où les données P-T ont été mesurées *in situ*) et montre d'excellents résultats. Concernant les illites, le modèle thermodynamique le plus abouti (Dubacq *et al.*, 2010) a également été testé de manière à estimer sa précision. L'étude a été complétée par la quantification de l'influence du fer ferrique.

Les analyses chimiques utilisées ont été obtenues grâce à un protocole analytique à haute résolution spatiale. Alliant FIB et MET-EDS, ce protocole a permis une étude microtexturale et chimique fine des chlorites et des illites. Il en ressort que ces minéraux possèdent une diversité intracristalline dans leurs compositions et que la zonation chimique résultante apparaît comme une potentielle source d'erreurs dans la calibration des thermobaromètres, tout en permettant d'envisager la notion d'équilibre à l'échelle locale.

Cette approche a été utilisée pour quantifier les trajets P-T d'unités géologiques des Alpes de Glarus. Ces résultats, comparés à ceux obtenus avec des méthodes thermobarométriques conventionnelles, donnent une bonne image des processus d'enfouissement et d'exhumation des roches de basse température. Ainsi, il apparaît que chaque composition enregistre une portion du chemin P-T rétrograde. D'une manière générale, chaque zone d'un même cristal renvoie à une partie de l'histoire de la roche.

ABSTRACT

Illite and chlorite are ubiquitous in most diagenetic rocks. Their chemical compositions are sensitive to thermobarometric conditions (pressure, P; temperature, T) and the bulk composition (e.g. Vidal *et al.*, 1999; Parra *et al.*, 2002a, 2002b). These minerals can be good indicators of burial history, and are the basis of several empiric or thermodynamic methods to estimate P-T conditions.

A compilation of natural data and the comparison of existing thermobarometers allowed to establish their limitations. To circumvent it, an ordered model of solid solution for chlorites was developed which considers Si-rich low-T compositions. The calibration of this new thermobarometer on various LT-LP geologic fields was tested on natural chlorites analysis of Gulf Coast (Texas) at metamorphic peak, and gives accurate results. Concerning illites, the thermodynamic model of Dubacq *et al.* (2010) was also tested to estimate its precision. The study was completed by the quantification of the Fe³⁺ effects.

Chemical analyses were obtained by an analytical protocol with high spatial resolution. Combining FIB and EDX-TEM, this protocol allowed an accurate microstructural study of chlorites and illites. These minerals have an intracrystalline diversity of their chemical composition. The resulting chemical zonation is a potential error in calibration of thermometers, but allowed consideration of local equilibrium.

This approach was used to quantify the P-T path of geologic units in Alps (near Glarus). These results, compared to results of conventional thermobarometers, give a good representation of burial and exhumation process for low-T rocks. Thus, the chemistry records a part of retrograde P-T path and each part of a crystal zoning corresponds to a part of rocks history.

AVANT-PROPOS

La rédaction des remerciements : dernier exercice de la thèse, que j'aborde avec joie et soulagement. Mais attention, quoi d'autre que des remerciements mal écrits pour se fâcher à vie avec un proche ou un collègue ? C'est que pour mener à bien cette thèse, il m'en aura fallu de l'aide et je me dois de n'oublier personne ! Je préviens donc tout de suite le lecteur : ces remerciements feront trois pages...

Alors comment rédiger ces remerciements ? Une litanie ? Peu flatteur pour ceux à qui je dois... Une série de citations d'auteurs entre chaque nominé ? Une célèbre émission radiodiffusée a déjà déposé le brevet... Je vais donc me contenter de faire ce que fait tout géologue : partir du présent et remonter dans le passé.

REMERCIEMENTS

Je tiens donc tout d'abord à remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail, à savoir MM. Maurice Pagel, Michel Cathelineau, Olivier Vidal et Alain Meunier. Merci à eux de m'avoir accordé de leur précieux temps et de m'avoir dispensé leurs conseils et remarques avisés.

C'est avec eux que s'est refermée cette « ère » de la thèse, et c'est pourquoi je leur donne priorité. Cette ère avait pour moi commencé en 2007, et j'ai eu à mes côtés pendant les années qui suivirent trois encadrants que j'aimerais remercier chaleureusement, qui ont fait preuve, il faut bien l'avouer, de beaucoup de patience et de compréhension ! Toujours disponibles malgré un emploi du temps à faire pâlir un ministre, ils m'ont fait confiance, m'ont aidé tout en cachant bien leur désespoir, et m'ont soutenu sans réserve. En commençant par mon directeur de thèse, Christian Chopin, qui a toujours su être à l'écoute et m'accorder du temps quand je frappais à l'improviste à la porte de son bureau. Soulevant toujours les interrogations « qui fâchent », il a su me conseiller de manière critique sans critiquer et m'abreuver de conseils pertinents. Merci également à Olivier Beyssac pour sa disponibilité, pour l'intérêt particulier qu'il a toujours porté à mon travail, et pour m'avoir ouvert à de nouvelles techniques, comme le Raman ou le STXM. Enfin, une mention spéciale à Teddy Parra, mon encadrant thermodynamicien-géologue-pédagogue-psychologue, qui m'a fait confiance, m'a choisi pour cette thèse, m'a défendu, encadré, guidé, enseigné, dirigé de manière efficace, pertinente et agréable. C'est lui qui m'a fait venir à l'IFP Energies nouvelles et qui m'a mis le pied à l'étrier pour faire ce travail, croyant plus en moi que moi-même. Je lui dois sincèrement beaucoup, et notamment d'avoir su m'écouter, à tous points de vue. Si cette thèse s'est aussi bien déroulée, c'est en grande partie grâce à lui.

Mais cette thèse a demandé une aide plus large, en particulier pour mettre en place le protocole analytique MEB-FIB-MET-EDS-STXM. Je vais donc profiter de l'occasion qui m'est donnée par moi-même pour remercier toutes les équipes de tous les laboratoires dans lesquels je suis passé pour mener à bien mes travaux. Ainsi, je remercie tout le laboratoire de Géochimie de l'IFP Energies Nouvelles, et notamment Eric Kohler pour ses conseils, toute l'équipe de l'ENS, et plus particulièrement Nathaniel Findling pour son aide et son accueil, et toute l'équipe du CP2M de Marseille, singulièrement Christian Dominici et Martiane Cabie, qui sont restés souvent jusqu'à tard pour me permettre de découper les 81 lames FIB dont j'ai eu besoin pour mes travaux. Je remercie également Florent Moreau et toute l'équipe de l'IFP Energies nouvelles de Solaize pour m'avoir permis de faire 3000 analyses MET tout en rendant mes séjours sur place agréables.

En sus, je voudrais remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à cette thèse, comme Karim Benzerara pour son aide au STXM et sa pédagogie, Alain Meunier (bis), pour m'avoir recommandé à Teddy Parra et m'avoir expédié par colis postal à l'IFPEN, Abderrazak El Albani, l'équipe HydrASA, ou encore Kitty Miliken, Shirley Dutton et James Donnelly pour leur accueil texan et pour leurs efforts à comprendre mon français. Mes remerciements vont aussi à l'équipe du laboratoire GEC de l'Université de Cergy-Pontoise, pour son hospitalité et sa confiance.

Ceci étant, cette ère n'a pas été riche que professionnellement. J'ai croisé, au cours de ces 3 ans, beaucoup de personnes humainement attachantes. La première que j'ai rencontrée (après le chauffeur de la ligne 258) en arrivant à l'IFPEN, est Eglantine Boulard. Je veux la remercier d'avoir su garder le contact pour se soutenir mutuellement pendant cette galère...aventure ! Ensuite, je tiens à remercier également Abdeltif Lahfid, qui a su m'accepter en ne s'arrêtant pas de prime abord à mes remarques de comptoir. Un grand merci aussi à mes nombreux collègues (et amis) de bureau, et notamment Stééphanie Roy, pour m'avoir dispensé son accent chantant et son admirable fidélité envers sa majesté Elisabeth, Luc Fusetti, pour son formidable humour et son autodérision, et JB Fernandez, pour sa conversation, pour les après-midi Grand Prix et pour la détente (et non flemmardise !) qu'il a su insuffler en F/116-118. Mes remerciements vont également à Christèle Vacquand, pour sa gentillesse, son attention et son amitié, et à Bénédicte Blanchet, pour ses gâteaux et nos longues discussions, qui ne sont toujours pas finies. Une dédicace aussi à Clémentine Meiller, Lun Li, Anne Verlaquet et Elodie Salmon, pour les agréables moments qu'ils m'ont fait passer.

Enfin, je ne puis refermer cette ère sans parler évidemment de Gaëlle Grundman : merci à toi pour m'avoir autant apporté et d'être simplement là ...

Il me faut maintenant parlé de l'ère précédente, 1995-2007, qui a été la période de ma scolarité collège-lycée-université. Pourquoi ? Et bien parce que bon nombre de mes motivations à faire cette thèse et de mes soutiens découlent de cette période et des gens que

j'y ai croisés. La plupart sont heureusement encore près de moi aujourd'hui, et je tiens à les citer. Je remercie tout d'abord tous ces amis issus de la fac avec lesquels j'ai usé mes pantalons sur les bancs en bois des amphis de sciences naturelles. Je citerai particulièrement mes camarades glandagiens, à savoir Erwan Paineau, qui est le plus lorrain des bretons que je connaisse, Thibaut Bienvenu, docteur en paléontologie qui pense que Toumaï, comme lui, ne buvait que du pastis, Romain Robert, qui est un grand fan de Brassens, de Rap et de rugby (rayer la mention inutile), Julien Rivière, avec qui j'ai également usé mes pantalons sur les bancs en plastique des tribunes de circuits automobiles, Adeline Lelong, qui répare les pantalons de Julien, Flo Sorin et Mo Grandin, qui ne refusent jamais une partie de pétanque, Cyrille Riau, qui est toujours d'accord avec Thibaut à propos du pastis, et Daniel Barbeau, qui m'a permis de réaliser mes plus belles parties de pêche. Je suis également reconnaissant envers Pierre-Marie Dhaussy, Aurélie Gandour et Max Bouyer, pour leur accueil, pour leur amitié et pour toutes nos agréables petites balades. Je remercie également Alexandre Dauzères et Lucie Leclerc, ainsi que tous mes anciens camarades, pour m'avoir fait passer 5 merveilleuses années et m'avoir soutenu pendant cette thèse.

Mais ils ne furent pas les seuls à rendre ces moments de vie agréable et à me permettre d'avancer vers mes objectifs. Mes amis de plus longues dates ont tout autant été importants. C'est pour cela que je tiens à « écrire » merci à Maud Retaillaud, pour son amitié, sa compréhension, sa persévérance et sa présence depuis 13 ans, à Samir Sfia et Agnès Le Petitcorps (et Elias, et Artur), qui ont su m'accepter et me garder près d'eux après m'avoir laborieusement enseigné, et au frère Julien, qui depuis son abbaye froide, m'a toujours dispensé d'une amitié sincère et bénéfique. Merci également à Michaux, Alexandra Michaux et Raphaël Pacta pour avoir été là.

A la déjà longue liste de personnes que je viens de citer, je voudrais ajouter ma famille, qui me suit évidemment depuis une ère encore plus ancienne. Merci donc à ma petite sœur, à mon petit frère, et à mes grands-parents, notamment à Jacques Bourdelle, qui nous a quitté pendant ma thèse. Et merci à mes parents, évidemment, qui m'ont toujours soutenu, aidé et appuyé dans mes choix et à qui je dédie ce travail.

Je rassure le lecteur qui s'attend maintenant à ce que je remercie mes phasmes et mes poissons rouges : je n'en ferai rien. Je vais m'arrêter là. Mais je tiens à exprimer toute ma reconnaissance aux personnes que je n'ai pu citer mais qui d'une manière ou d'une autre, m'ont aidé à en arriver là.

à Hervé et Maïté ...

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	13
 NOTION DE THERMOBAROMETRIE APPLIQUEE A BT-BP.....	21
I. DEFINITION DE THERMOMETRE ET DE BAROMETRE	21
II. ESTIMATION DES CONDITIONS P-T PAR RELATIONS EMPIRIQUES.....	21
III. ESTIMATION DES CONDITIONS P-T PAR MODELES THERMODYNAMIQUES	22
III.1. OBTENTION D'UN THERMOMETRE OU D'UN BAROMETRE THERMODYNAMIQUE.....	22
III.2. PRINCIPES DE THERMODYNAMIQUE	23
III.3. NOTION DE MODELE D'ACTIVITE	27
III.4. LIMITES ET APPLICABILITE MATHEMATIQUES DES MODELES THERMODYNAMIQUES.....	29
 LES PHYLLOSILICATES : UNE CHIMIE ET UNE STRUCTURE PARTICULIERES	33
I. STRUCTURE ET COMPOSITION CHIMIQUE	33
I.1. CAS PARTICULIER DES MICAS	35
I.2. CAS PARTICULIER DES CHLORITES	39
I.3. LES INTERSTRATIFIES	42
II. HYPOTHESE DE TRAVAIL : ZONATION CHIMIQUE AU SEIN DES CRISTAUX	43
 OBTENTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES PHYLLOSILICATES A UNE ECHELLE NANOMETRIQUE : MISE EN PLACE D'UN PROTOCOLE D'ANALYSE ADAPTE	49
I. PRINCIPE DE QUANTIFICATION A PARTIR DE K-FACTEURS	50
II. CALIBRATION DU MICROSCOPE D'ANALYSE	52
II.1. APPAREILLAGE ET CONDITIONS ANALYTIQUES	52
II.1.1. Taille du spot d'analyse	52
II.1.2. Temps de comptage	53
II.2. STANDARDISATION ET ESTIMATION DES K-FACTEURS	53
II.3. VALIDATION DE LA CALIBRATION.....	55

III. PROTOCOLE D'ANALYSE A HAUTE RESOLUTION SPATIALE DE TEXTURES MINERALOGIQUES PRESERVEES :

ANALYSE DE LAMES FIB.....	57
III.1. INTRODUCTION	58
III.2. MATERIALS AND METHODS	59
III.2.1. <i>Samples and chemistry calculation</i>	59
III.2.2. <i>Preparation of TEM samples by FIB</i>	60
III.2.3. <i>Modelling of Ga in beam damages to the thin section</i>	60
III.2.4. <i>TEM analyses</i>	61
III.2.5. <i>EMP analyses</i>	61
III.3. ARTEFACTS AND DAMAGES BY FIB-MILLING PROCESS.....	62
III.3.1. <i>Amorphization and Ga²⁺ beam damages</i>	62
III.3.2. <i>Redeposition effects</i>	63
III.4. IDENTIFICATION AND CORRECTION OF THE ANALYTICAL ARTIFACTS SPECIFIC TO TEM-SAMPLES PREPARATION.....	65
III.4.1. <i>k-factors and quantitative corrections</i>	65
III.4.2. <i>Ultrathin section thickness estimation</i>	68
III.4.3. <i>Precaution for TEM analysis to minimize polarization effect and contaminations</i>	70
III.5. EVALUATION OF THE FIB-MILLING PROCEDURE FOR TEM-EDX QUANTITATIVE ANALYSIS	72
III.5.1. <i>Evaluation of the t-O-protocol validity</i>	72
III.5.2. <i>Discussion of corrected TEM results: comparison between EMP and TEM-EDX analysis</i>	76
III.5.3. <i>Extension of the t-O-protocol to Fe-rich clay minerals</i>	78
III.6. CONCLUSION	79
IV. BILAN	81
V. ETUDE SYNCHROTRON ET ESTIMATION DU TAUX DE FE³⁺	82
V.1. ETUDE STXM	82
V.2. ESTIMATION DU TAUX DE FE ³⁺ PAR MODELE NUMERIQUE.....	84

THERMOMETRES ET BAROMETRES CHIMIQUES EXISTANTS : DESCRIPTION, APPLICATION ET COMPARAISON SUR LE DOMAINE DIAGENETIQUE 100-230°C

I. INTRODUCTION.....	90
II. SAMPLES AND GEOLOGICAL SETTINGS.....	92
II.1. <i>SAMPLES</i>	92
II.2. <i>PRESSURE AND TEMPERATURE CONDITIONS: THERMAL HISTORY OF THE GULF COAST</i>	94
III. ANALYTICAL PROCEDURES	96
IV. INTRACRYSTALLINE CHEMICAL VARIATIONS: INTERPRETATION AND IMPLICATION FOR THERMOBAROMETRY.....	97

V. CHLORITE THERMOMETRY	100
V.1. EMPIRICAL CHLORITE THERMOMETERS	101
V.2. CHLORITE THERMODYNAMIC MODELS.....	102
V.3. VIDAL <i>ET AL.</i> (2001) MODEL, REARRANGED BY VIDAL <i>ET AL.</i> (2005, 2006)	103
V.4. THE Fe^{3+} CONTENT OF DIAGENETIC CHLORITES	104
V.5. WALSHE (1986) MODEL.....	105
V.6. INOUE <i>ET AL.</i> (2009) MODEL.....	106
VI. ILLITE THERMOMETRY	106
VI.1. EMPIRICAL ILLITE THERMOMETER.....	106
VI.2. ILLITE THERMODYNAMIC MODEL OF DUBACQ <i>ET AL.</i> (2010)	107
VI.3. THE Fe^{3+} CONTENT OF DIAGENETIC ILLITES.....	109
VII. ILLITE-CHLORITE ASSEMBLAGES.....	109
VII.1. WALSHE (1986) MODEL	109
VII.2. AAGAARD AND JAHREN (1992) THERMOMETER.....	110
VII.3. VIDAL AND PARRA (2000) MULTI-EQUILIBRIUM APPROACH	111
VIII. CHEMICAL COMPOSITION AND P-T CONDITIONS ESTIMATION	113
VIII.1. CHLORITES	113
VIII.2. ILLITES	117
VIII.3. ILLITE-CHLORITE ASSEMBLAGES.....	121
IX. DISCUSSION.....	125
IX.1. EMPIRIC THERMOMETERS.....	125
IX.2. THERMODYNAMIC MODELS	126
IX.2.1. Chlorite models	126
IX.2.2. Pressure impact on chlorite composition.....	128
IX.2.3. Illite model	128
IX.2.4. Illite-Chlorite assemblages.....	129
X. CONCLUSION.....	130
XI. BILAN	132

PROPOSITION D'UN NOUVEL OUTIL THERMOBAROMETRIQUE POUR L'ENSEMBLE DU DOMAINE P-T DE LA DIAGENESE AU METAMORPHISME DE BAS DEGRE 100-400°C, 0-20 KBAR 137

I. MISE EN PLACE ET CALIBRATION DE NOUVEAUX OUTILS THERMOBAROMETRIQUES CONCERNANT LA CHLORITE	138
I.1. MODELE CATIONIQUE « SEMI-ORDONNE »	138
I.2. PROPOSITION D'UN NOUVEAU MODELE POUR LES CHLORITES	140

I.3. CALIBRATION DU NOUVEAU MODELE CHLORITE – EQUILIBRE CHLORITE-QUARTZ-EAU	143
<i>I.3.1. Base de calibration : compilation d'analyses publiées.....</i>	<i>143</i>
<i>I.3.2. Détermination d'un thermobaromètre calibré.....</i>	<i>146</i>
I.4. NON-IDEALITE	152
I.5. COMPARAISON AVEC LES MODELES THERMODYNAMIQUES PREEXISTANTS SUR LE DOMAINE DIAGENETIQUE 100-350°C ET P < 2.7 KBAR.	159
I.6. TEST DE LA VALIDITE DU NOUVEAU MODELE SUR LES DONNEES DE LA GULF COAST.....	161
I.7. INFLUENCE DU Fe^{3+} SUR L'ESTIMATION THERMODYNAMIQUE DE LA TEMPERATURE.....	163
<i>I.7.1. Fer ferrique et analyses de la Gulf Coast (Texas).....</i>	<i>163</i>
<i>I.7.2. Fer ferrique et analyses de la littérature.....</i>	<i>167</i>
II. ESTIMATION DE LA VALIDITE DES OUTILS THERMOBAROMETRIQUES CONCERNANT LES ILLITES.....	170
II.1. ESTIMATION DE LA VALIDITE DES THERMOMETRES ILLITE.....	170
<i>II.1.1. Validité du thermomètre empirique de Battaglia (2004).....</i>	<i>172</i>
<i>II.1.2. Validité de l'aspect thermométrique du modèle de Dubacq et al. (2010).....</i>	<i>173</i>
II.2. ESTIMATION DE LA VALIDITE DU BAROMETRE ILLITE (DUBACQ ET AL., 2010)	173
II.3. APPLICABILITE EN FONCTION DU PARTAGE Fe^{2+}/Fe^{3+} (DUBACQ ET AL., 2010).....	174
II.4. TEST D'UNE NOUVELLE CALIBRATION	175
III. ASSEMBLAGES DIAGENETIQUES ILLITE-CHLORITE : POSSIBLE OUTIL THERMOBAROMETRIQUE ?.....	177
III.1. EQUILIBRE LOCAL – DEFINITION DES EQUILIBRES REACTIONNELS ILLITE-CHLORITE	177
III.3. EQUILIBRE FERRO-MAGNESIEN ENTRE ILLITES ET CHLORITES	182

COMPARAISON DES THERMOBAROMETRES ILLITE ET CHLORITE AUX THERMOBAROMETRES CONVENTIONNELS - ETUDE DE LA TRANSITION DIAGENESE-METAMORPHISME 230-330°C 189

I. PRESENTATION DES THERMOBAROMETRES CONVENTIONNELS.....	189
I.1. ASSEMBLAGE MINERALOGIQUE	189
I.2. INCLUSIONS FLUIDES.....	190
I.3. REFLECTANCE DE LA VITRINITE	192
I.4. THERMOMETRIE RSCM	193
I.5. ISOTOPIE	193
I.6. CRISTALLINITE DE L'ILLITE (IC)	193
I.7. PARAMETRE CRISTALLOGRAPHIQUE DE L'ILLITE ET DES MICAS.	194
II. DONNEES GEOLOGIQUES ET ECHANTILLONNAGE.....	194
II.1. CONTEXTE GEOLOGIQUE.....	194
II.2. ECHANTILLONNAGE – MINERALOGIE ET ANALYSE DRX	196
III. ESTIMATION DES CONDITIONS P-T – RESULTATS DES THERMOBAROMETRES CONVENTIONNELS.....	200
III.1. ASSEMBLAGE MINERALOGIQUE.....	200
III.2. INCLUSIONS FLUIDES	200

III.3. CRISTALLINITE DE L'ILLITE	201
III.4. REFLECTANCE DE LA VITRINITE.....	202
III.5. SPECTROSCOPIE RAMAN	203
III.6. BAROMETRIE.....	204
III.7. SYNTHESE	205
IV. COMPOSITION CHIMIQUE DES PHYLLOSILICATES DE LA ZONE DE GLARUS ET APPLICATION DES OUTILS	
THERMOBAROMETRIQUES CHL+QZ, ILL+QZ ET CHL+ILL	207
IV.1. CAS DES CHLORITES	207
IV.1.1. Chimie des bords de cristaux	207
IV.1.2. Estimation de la température par le nouveau modèle Chl+Qz.....	209
IV.1.3. Chimie des cœurs de cristaux et zonation	210
IV.1.4. Interprétations – Applicabilité du nouveau modèle Chl+Qz.....	212
IV.2. CAS DES ILLITES	218
IV.2.1. Chimie des bords de cristaux	218
IV.2.2. Application de l'aspect thermométrique du modèle de Dubacq et al. (2010) au métamorphisme de bas degré.....	218
IV.2.3. Chimie des cœurs de cristaux et zonation	220
IV.2.4. Application de l'aspect barométrique du modèle de Dubacq et al. (2010) à la transition diagenèse-métamorphisme.....	221
IV.3. CAS DES ASSEMBLAGES ILLITES-CHLORITES.....	225
IV.3.1. Equilibre Tschermak entre Illites et chlorites de Glarus (système magnésien).....	225
IV.3.2. Equilibre Ferromagnésien entre Illites et chlorites de Glarus.....	226
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	233
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	241
ANNEXE A - PRINCIPES DE THERMODYNAMIQUE.....	259
ANNEXE B – DESCRIPTION DES THERMOBAROMETRES PHYLLOSILICATES EXISTANTS.....	269
ANNEXE C – ANALYSES QUANTITATIVES MET-EDS ET EMPA	273

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les illites et les chlorites sont des minéraux ubiquistes dans la plupart des roches diagénétiques. Leurs compositions chimiques dépendent des conditions physiques subies (pression, P ; température, T) et de la composition de l'encaissant (*e.g.* Vidal *et al.*, 1999, Parra *et al.*, 2002a, 2002b). Ces minéraux peuvent donc potentiellement être de très bons marqueurs de l'histoire de l'enfouissement.

Une des particularités de ces phyllosilicates réside dans la très grande variété de compositions chimiques acceptables par leur structure cristalline « en feuillet ». Cette dernière autorise en effet plusieurs échanges cationiques électriquement neutres en fonction des conditions P-T de formation et des éléments à disposition dans le système. Cette propriété a souvent été exploitée afin de reconstituer *a posteriori* les conditions de pression et de température subies par la roche. De ce point de vue, les relations obtenues à partir de la chimie des phyllosilicates ont en général été liées en priorité à la température (*e.g.* Cathelineau et Nieva, 1985), et ont ainsi permis d'établir un certain nombre de thermomètres linéaires. Mais le domaine d'applicabilité de ces derniers en terme de composition de roche et de conditions P-T reste cependant discuté (*e.g.* De Caritat *et al.*, 1993).

Des modèles faisant appel aux propriétés thermodynamiques des phyllosilicates ont été proposés afin de dépasser ces domaines P-T d'applicabilité. Les premiers de ces modèles ont été contraints par des expériences de solubilité (Rouston et Kittrick, 1971 ; Reesman, 1974 ; Kittrick, 1984 ; Sass *et al.* 1987, Aja *et al.*, 1991a ; 1991b), qui permettent d'estimer les constantes de solubilité (Ks) des minéraux, et donc leur énergie libre de formation (Aagaard et Helgeson, 1982 ; 1983 ; Aja *et al.*, 1991a ; 1991b, Madé, 1991). Il existe cependant de nombreux problèmes techniques liés à ces expériences, comme la prise en compte de la salinité, la présence de phases métastables ou encore l'incertitude sur les résultats. Ce type d'approche requiert également de déterminer la solubilité de toutes les variantes chimiques du même minéral, ce qui n'est pas trivial dans le cas des phyllosilicates, tant la diversité compositionnelle de ces derniers est grande.

Les méthodes proposées ultérieurement contournent ces problèmes en privilégiant une représentation thermodynamique des phyllosilicates en terme de solution solide. Chaque composition chimique est alors décrite comme la combinaison linéaire de plusieurs compositions de référence, nommées pôles purs, à partir desquelles un modèle d'activité peut

être élaboré. Ce choix de méthode présente toutefois quelques limitations, comme la connaissance de l'état d'hydratation des argiles (Ransom et Helgeson, 1994a ; 1994b ; 1995) qui peut modifier les conditions P-T d'équilibre, ou comme la définition précise de la solution solide utilisée (pôles purs choisis, substitutions impliquées, modèle mathématique appliqué, etc...). Malgré ces difficultés, les paramètres thermodynamiques de certaines familles de phyllosilicates sont maintenant relativement bien connus, comme les chlorites (Vidal *et al.*, 2001) ou les micas (Parra *et al.*, 2002a), et ont permis la mise en place de thermobaromètres fiables, notamment pour les conditions du métamorphisme ($300^{\circ}\text{C} < T < 800^{\circ}\text{C}$, $P > 3$ kbar).

Mais avant la réalisation de toute étude de cette nature sur les phases phyllosilicatées du domaine diagénétique basse pression - basse température, il était important d'aborder la problématique de la nature même des argiles au sens large. En effet, l'existence d'un domaine de stabilité de ces phases a souvent été débattue (*e.g.* Essene, 1989 ; Jiang *et al.*, 1990 ; Aja *et al.*, 1991a et 1991b ; Jiang *et al.*, 1992 ; Aja et Rosenberg, 1992 ; Aja, 1995 ; Essene et Peacor, 1995 ; Vidal et Dubacq, 2009). Certains auteurs (Lippmann, 1977 ; Jiang *et al.*, 1990) considèrent que les minéraux telle que l'illite ne sont pas des phases au sens thermodynamique, ne possédant pas de domaine de stabilité P-T propre (Essene, 1989) et les décrivent plutôt comme des formes métastables à basse température d'assemblages de haute température (*e.g.* quartz-feldspath-muscovite). Les argiles sont cependant observables dans de nombreux domaines P-T-*pH* différents, et dans des systèmes chimiques variés. D'autres auteurs (Sass *et al.*, 1987 ; Aja *et al.*, 1991a) évoquent les phyllosilicates comme des phases de composition fixe, définies par leur constante de solubilité. Mais les argiles présentent des variations importantes de composition chimique, et ne peuvent donc pas être abordées comme des phases de composition fixe. Ce débat a fait l'objet des travaux de Baldeyrou (2003) qui a pu observer la formation à l'équilibre d'assemblages de phyllosilicates de basse-température grâce à un protocole expérimental novateur. Ce dernier a permis de contraindre les conditions thermodynamiques de formation des argiles et d'obtenir des champs de stabilité thermique de différents assemblages argileux tout en contrôlant le gradient thermique, la pression et la chimie de départ. S'en suivant, la prise en compte de l'état d'hydratation des feuillets a rendu possible la mise en évidence d'un champ de stabilité pour ces phases dans l'intervalle de température 200-350°C (Baldeyrou, 2003 ; Vidal et Dubacq, 2009). Cette étude expérimentale laisse donc entrevoir la possibilité d'étendre au domaine diagénétique des modèles thermodynamiques de solutions solides contraints à HT-HP.

Compte tenu de la grande diversité de composition chimique de ces minéraux, une approche purement expérimentale ne peut pas être complète. Certains auteurs (Parra *et al.*, 2002a ; Parra, 2001 ; Vidal *et al.*, 2001) ont montré qu'en complétant les contraintes issues de l'expérimentation par d'autres issues de l'étude d'échantillons naturels, il était possible de construire des modèles thermodynamiques applicables aux roches de manière fiable. Dans ce cas, l'étude d'échantillons naturels provenant de cibles géologiques bien connues doit permettre de compléter, de contraindre et d'établir les domaines chimiques à éventuellement investiguer expérimentalement.

Ce travail de thèse se place dans cette optique :

- quantifier les variations de composition chimique des illites et des chlorites en fonction de la pression et de la température, variables déterminées indépendamment par d'autres techniques quantitatives,
- mettre en évidence les variations chimiques susceptibles de contraindre des outils thermobarométriques pertinents (thermomètres et baromètres),
- calibrer, valider et tester ces nouveaux outils sur des échantillons naturels,
- mettre au point un protocole analytique adapté aux phyllosilicates de basse température de petite taille, qui permette la mise en évidence d'équilibres chimiques locaux à l'échelle nanométrique,

Les illites et les chlorites sont les phyllosilicates idéaux pour cette étude, car ce sont des minéraux de basse température et de basse pression ($< 350^{\circ}\text{C}$ et < 10 kbar), ubiquistes et bien connus, à la base de plusieurs méthodes thermobarométriques développées dans le domaine métamorphique (*nota* : phengites à la place d'illites). Il ne reste alors plus qu'à étendre ces méthodes au domaine diagénétique. Il est probable d'ailleurs qu'une partie de l'histoire d'enfouissement soit conservée au sein de la chimie des illites-chlorites pendant la diagenèse, tout comme une partie des chemins prograde et rétrograde est préservée chimiquement au cours des processus métamorphiques (*e.g.* Vidal et Parra, 2000 ; Trotet *et al.*, 2001 ; Rimmelé *et al.*, 2004 ; Yamato *et al.*, 2007). Ainsi, les illites et chlorites sont *a priori* des minéraux qui cristallisent à l'équilibre thermodynamique avec la pression et la température de l'encaissant comme contraintes (Velde et Medhioub, 1988), mais qui de part la lenteur de la cinétique de ré-homogénéisation de leurs compositions, préservent des reliques des conditions physico-chimiques antérieures (Vidal et Parra, 2000).

De ce point de vue, l'objectif de ces travaux est l'évaluation des qualités thermobarométriques des illites et des chlorites dans le domaine de la diagenèse, en quantifiant leurs capacités à enregistrer chimiquement les changements de conditions P-T. La méthode employée pour atteindre cet objectif est l'application et la comparaison des différents modèles existants, soit empiriques et calibrés à basse température, soit thermodynamiques et calibrés sur une large gamme de conditions P-T, sur de nouvelles données analytiques acquises à partir d'échantillons naturels de température et de pression de formation connues. Le présent manuscrit va ainsi suivre le cheminement de ce préambule :

- La **première partie** traitera du principe théorique de l'obtention d'un thermomètre ou d'un baromètre, notamment thermodynamique,
- La **deuxième partie** sera focalisée sur cette singularité des phyllosilicates qu'est la variabilité compositionnelle, propriété à la base des géothermomètres et géobaromètres. Les différents échanges cationiques mis en jeu et la structure « en feuillet » de ces minéraux seront décrits. Sera également abordé le principe de « zonation chimique », car l'ambiguïté des thermomètres et baromètres repose en partie sur le fait que les variations de compositions des minéraux étudiés peuvent être importantes à l'échelle de la lame mince mais aussi à celle du cristal (Jahren, 1991).
- La **troisième partie** sera consacrée à la mise en place du protocole analytique adapté, permettant d'obtenir des analyses ciblées sur des points spécifiques (bords) des cristaux et préservant la texture des phyllosilicates. Le protocole mis en place allie les techniques MET (Microscope Electronique en Transmission) avec sonde EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) et FIB (*Focused Ion Beam*). Cette dernière permet le découpage de lames de roches ultraminces à des endroits définis préalablement (MEB, Microscopie Electronique à Balayage).
- La **quatrième partie** considérera la validité et l'applicabilité des différents thermobaromètres illite/chlorite existant dans la littérature. Les modèles seront présentés et testés sur de nouvelles analyses, effectuées sur des échantillons gréseux de la Gulf Coast (Texas), où les données de température et de pression sont obtenues par des mesures directes en fond de puits, sur une gamme T°C allant de 100 à 230°C.

- La **cinquième partie** permettra de faire un premier bilan sur les capacités thermobarométriques de l'illite et de la chlorite BT - BP, et de proposer des modèles ou des approches plus adaptés à la diagenèse. Une compilation d'analyses naturelles de phyllosilicates, publiées par des tiers, permettra d'isoler les paramètres les plus sensibles aux changements thermiques et de confirmer ou non l'applicabilité des modèles à diverses compositions de roches et de conditions de formations.

- Enfin, la **sixième partie** sera l'occasion d'étudier une région géologique connue, dans les Alpes, en appliquant les nouveaux modèles potentiels et en les confrontant aux thermomètres conventionnels. Ces derniers utilisent des propriétés diverses de la roche, à travers l'observation de la fraction non minérale d'un échantillon (inclusions fluides, matière organique), ou de la minéralogie, d'un point de vue chimique et/ou structural. Ils ne sont que partiellement satisfaisants car ils négligent souvent plusieurs paramètres essentiels telle que la pression ou la composition de la roche, mais ils constituent des méthodes simples, indirectes et indépendantes, permettant d'obtenir une relative précision lorsqu'ils sont couplés et qu'ils aboutissent à des conclusions concordantes.

NOTION DE THERMOBAROMETRIE

NOTION DE THERMOBAROMETRIE APPLIQUEE A BT-BP

*Ce chapitre n'a pas pour objectif de présenter une revue complète des thermomètres et des baromètres existants. Seront simplement exposées ici les notions, notamment thermodynamiques, indispensables à l'étude. Cette partie décrira donc les différentes méthodes d'élaboration d'un thermomètre et/ou baromètre chimique, les principes des modèles d'activité, ainsi que les limites de telles méthodes. Chacune d'entre elles sera proprement décrite mathématiquement et thermodynamiquement dans la suite du manuscrit (Cf. **Partie IV**).*

I. DEFINITION DE THERMOMETRE ET DE BAROMETRE

Les thermomètres et les baromètres chimiques sont des équations et des modèles qui permettent d'estimer respectivement la température et la pression d'un système à partir de la chimie des minéraux qui le composent. L'idée de ces méthodes a été évoquée après celle sur l'existence d'un domaine de stabilité, *i.e.* un champ P-T, où un minéral avec une chimie donnée peut cristalliser. Il en résulte que la chimie d'un minéral va être dépendante du domaine P-T dans lequel il se forme. En inversant la réflexion, il devient possible, au moins en théorie, de déduire les conditions P-T de cristallisation à partir de la composition chimique du minéral étudié. Les thermomètres et les baromètres définissent mathématiquement cette relation, et ils doivent donc être préalablement calibrés sur des chimies et des données P-T connues, pour être ensuite appliqués à des cas d'étude inconnus.

Les thermomètres et les baromètres existants sont de deux types : les équations empiriques et les modèles thermodynamiques.

II. ESTIMATION DES CONDITIONS P-T PAR RELATIONS EMPIRIQUES

Les méthodes empiriques reposent sur une idée simple : celle de relier, de manière directe, un changement de composition chimique représentée par un ou plusieurs paramètres, à l'évolution d'une seule variable, soit la température, soit la pression. En réalité, la très grande majorité de ces méthodes sont calibrées en fonction de la température, en négligeant le

rôle de la pression (*e.g.* Cathelineau, 1988 ; Hillier et Velde, 1991). Il est donc véritablement notion ici de **thermomètre**. Ces relations découlent de l'observation des variations de composition en fonction de la température, sans formalisme physique. Le thermomètre empirique de basse-température le plus connu basé sur un phyllosilicate est le thermomètre de Cathelineau (1988). Ce dernier a en effet mis en évidence une corrélation directe entre le taux d'aluminium tétraédrique Al^{IV} des chlorites et des températures mesurées indépendamment. Le paramètre de composition unique est alors Al^{IV} et l'unique variable est la température. L'inconvénient de cette méthode résulte dans le fait que si, d'une manière générale, il est admis que la proportion d' Al^{IV} des chlorites augmente au détriment du Si quand la température croît, en revanche, la corrélation directe est particulière à chaque cas d'étude. De fait, le taux d' Al^{IV} sera aussi dépendant du milieu et de la chimie de la roche. Les thermomètres empiriques tel que celui-ci, bien que facilement calculables et applicables, ne peuvent donc *a priori* être valides que pour la chimie du milieu pour lequel ils ont été calibrés et sur la gamme P-T de leur estimation. Cependant, plusieurs tentatives d'extension du domaine de validité de ces méthodes ont été proposées, en ajoutant notamment aux relations un paramètre chimique supplémentaire comme la quantité de cations divalents (*e.g.* Jowett, 1991 ; Zang et Fyfe, 1995 ; Xie *et al.*, 1997).

Ces thermomètres empiriques seront cependant présentés et testés dans le présent travail, car ils permettent entre autres de dégager les paramètres chimiques les plus sensibles aux variations de température (Cf. **Partie IV**).

III. ESTIMATION DES CONDITIONS P-T PAR MODELES THERMODYNAMIQUES

III.1. OBTENTION D'UN THERMOMETRE OU D'UN BAROMETRE THERMODYNAMIQUE

Les thermomètres et les baromètres thermodynamiques permettent de relier la chimie des minéraux aux conditions de pression et de température en considérant simultanément plusieurs variations de composition chimique. Ces méthodes mettent en jeu, au contraire des équations empiriques, toute une série de substitutions cationiques bien contraintes et se présentent sous forme d'équilibres réactionnels aux propriétés thermodynamiques particulières. Les réactions se formalisent grâce à des pôles purs, de compositions fixées aux propriétés thermodynamiques établies. La composition réelle des minéraux étudiés doit alors pouvoir être décrite par une combinaison linéaire de ces pôles purs, et doit être en équilibre

avec les conditions P-T du milieu et avec les autres minéraux appartenant à la réaction considérée. Un minéral subissant des variations de composition par échanges cationiques devient un « mélange de pôles purs », décrivant ainsi la notion de « solution solide cristalline ».

Un thermomètre et/ou baromètre se définit donc :

- par un choix préalable de pôles purs. Ces derniers, par leur chimie, doivent couvrir la totalité de la gamme de compositions présentes dans le milieu étudié, doivent représenter toutes les substitutions identifiées, et doivent avoir des propriétés thermodynamiques connues.
- par un ou plusieurs équilibre(s) réactionnel(s) entre différents pôles purs représentant le même minéral, ou entre différents groupes de pôles purs représentant plusieurs minéraux distincts.
- par le choix d'un modèle mathématique permettant de traduire une composition quelconque en une combinaison de fractions molaires de pôles purs.

Le thermomètre et/ou baromètre se présente donc sous la forme d'une relation calibrée entre un équilibre, caractérisé par sa constante K , et les conditions P-T, suivant les lois de la thermodynamique. Comme pour toute réaction, la constante K est définie par le rapport des activités des produits et des réactifs. Le lien thermodynamique entre la composition réelle du minéral et le calcul de T et/ou P sera donc l'activité de chaque pôle pur intervenant dans la réaction.

III.2. PRINCIPES DE THERMODYNAMIQUE

Afin de définir les notions d'activité et de constante d'équilibre, il convient de poser préalablement leur sens thermodynamique. *Pour de plus amples détails, se reporter à l'annexe A.*

Le premier principe de la thermodynamique établit la conservation de l'énergie (Steffens, 1979). Il est ainsi admis que l'énergie interne U d'un système est indépendante des mécanismes de transformation de ce même système, ne considérant que les états initial et

final (Prigogine et Defay, 1954). Dans l'hypothèse d'un système minéralogique avec une quantité de matière stable au cours du temps, la variation d'énergie dU d'un minéral M passant d'un état 1 à un état 2 dépendra d'un travail W lié au changement de volume V , et d'un échange de chaleur avec le milieu extérieur Q_p à pression constante.

$$\text{Eq. 1} \quad dU = \delta Q_p + dW \quad \text{avec} \quad W = - \int_{V_1}^{V_2} P.dV$$

La notion importante à quantifier sera l'échange de chaleur avec le milieu extérieur lorsque le système passera d'un état initial (U_1, V_1) à un état final (U_2, V_2), établissant ainsi l'enthalpie H (fonction d'état), en fonction de la température et de la pression. Soit :

$$\text{Eq. 2} \quad \delta Q_p = \partial H_p = (U_2 + P.V_2) - (U_1 + P.V_1) \quad \text{avec} \quad H = U + P.V$$

Pour une réaction entre plusieurs composés :

$$\text{Eq. 3} \quad \Delta H_r^0(T_2, P_2) = \Delta H_r^0(T_1, P_1) + \int_{T_0}^T \Delta C_p . dT + \int_{P_0}^P (\Delta V_r - \Delta V_r . \alpha . T) . dP$$

Avec C_p la capacité calorifique et $\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ définissant l'expansion thermique d'un cristal.

Le second principe de la thermodynamique pose que la quantité de chaleur échangée δQ_p entre le milieu extérieur et un système évoluant selon P et T ne dépend que des états initial et final du système, sans considération pour les états intermédiaires, et ce, dans le cadre d'un processus réversible. Est ainsi déduit la fonction d'état S , appelé entropie (Cf. Spear, 1993 et références associées).

$$\text{Eq. 4} \quad dS = \frac{\delta Q_p}{T} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \Leftrightarrow \delta Q_p = T dS$$

Et pour une température et une pression quelconques, ΔS d'une réaction sera donnée par :

$$\text{Eq. 5} \quad \Delta S_r^0(T_2, P_2) = \Delta S_r^0(T_1, P_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} .dT - \int_{P_1}^{P_2} \Delta V .\alpha .dP$$

La notion de potentiel chimique μ_i doit ensuite être introduite pour tenir compte des transferts de masse entre le système et le milieu extérieur. Ce potentiel chimique pour une certaine quantité de matière, définit l'énergie libre de Gibbs G (Gibbs, 1961):

$$\text{Eq. 6} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} \quad \text{et} \quad \text{Eq. 7} \quad G_i = \mu_i n_i$$

En reliant l'énergie libre de Gibbs aux notions d'enthalpie et d'entropie, on obtient :

$$U = TS - PV + \sum \mu_i n_i \Leftrightarrow H = U + PV = TS + \sum \mu_i n_i \Leftrightarrow G = H - TS$$

Pour une réaction :

Eq. 8

$$\Leftrightarrow \Delta G_r^0(T_2, P_2) = \sum \mu_i \nu_i = \Delta H_r^0(T_1, P_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p .dT + \int_{P_1}^{P_2} (V_1 - V_1 .\alpha .T) .dP - T \left(\Delta S_r^0(T_1, P_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} .dT - \int_{P_1}^{P_2} V .\alpha .dP \right)$$

Si l'on considère à présent une solution solide, où la composition d'un minéral est décrite par une combinaison de pôles purs, l'écart entre la composition observée et la composition des standards doit être intégré au calcul. Cet écart sera pris en compte par le terme a_i , correspondant à l'activité du pôle pur i .

$$\text{Eq. 9} \quad \Delta G_r = \sum_i \mu_i .\nu_i = \Delta G_r^0 + R.T .\ln \prod_i (a_i)^{\nu_i} \quad \text{avec} \quad K_{eq} = \prod_i (a_i)^{\nu_i}$$

K est ici la constante d'équilibre de la réaction. Pour un seul composé i , le potentiel chimique μ_i sera donc, pour T et P données :

$$\text{Eq. 10} \quad G_i = \mu_i = \mu_i^0 + R.T .\ln a_i$$

Lorsqu'une réaction atteint son équilibre, il n'y a plus de transfert de masse, et l'énergie libre de Gibbs G devient nulle. Alors :

$$\Delta G_r = \sum_i \mu_i \cdot \nu_i = 0 = \Delta G_r^0 + R.T. \ln K_{eq} \Leftrightarrow \Delta G_r^0 = -R.T. \ln K_{eq}$$

$$\Leftrightarrow \ln K_{eq} = -\frac{\Delta G_r^0}{R.T} = -\frac{1}{R.T} \left(\Delta H(298,1) + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT + \int_1^P \Delta V \cdot dP \right) + \frac{1}{R} \left(\Delta S(298,1) + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT \right)$$

Eq. 11 $\Leftrightarrow \ln K_{eq} = -\frac{\Delta G_r^0}{R.T} = -\frac{1}{T} \frac{\Delta H(T,P)}{R} + \frac{\Delta S(T,P)}{R}$

Le logarithme de la constante d'équilibre de la réaction est donc une fonction linéaire de coefficient directeur $-\Delta H(T,P)/R$ et d'ordonnée à l'origine de $\Delta S(T,P)/R$, pour une pression et une température données. Suivant le coefficient directeur, la fonction sera tantôt sensible à la pression, tantôt sensible à la température dans le champ P-T, définissant le caractère plutôt thermométrique ou plutôt barométrique de l'équilibre considéré.

Cependant, pour que la fonction de $\ln K$ soit un outil thermométrique ou barométrique facile d'utilisation, il faut que cette dernière soit linéairement dépendante de T et/ou de P, et il est donc nécessaire de pouvoir négliger les variations de volume ΔV et de capacité calorifique C_p des phases en fonction de P et de T. Ainsi, seuls les équilibres supportant les approximations suivantes peuvent être utilisés :

$$- \int_1^P \Delta V \cdot dP \approx (P-1)\Delta V$$

C'est le cas de la plupart des réactions solide(s)-solide(s) qui ne font pas intervenir les fluides.

$$- \Delta C_p \text{ ou } \frac{\Delta C_p}{T} \approx 0 \text{ ou constants et } \Delta V \approx 0$$

C'est le cas de beaucoup de réactions d'échanges de cations de même rayon atomique. A défaut, il est possible de faire l'hypothèse que la capacité calorifique est constante dans l'intervalle de température considéré.

III.3. NOTION DE MODELE D'ACTIVITE

L'activité est donc le lien indispensable entre la composition d'un minéral et la thermodynamique d'un modèle. La notion de « modèle d'activité » s'explique par le fait que plusieurs méthodes de calcul de ces activités sont envisageables, suivant la prise en compte ou non de plusieurs paramètres, comme par exemple les préférences cationiques de sites dans une structure cristalline donnée.

De ce point de vue, deux approches ont été décrites :

- une approche dite « moléculaire », où la solution solide est considérée comme étant un mélange cristallin entre tous les pôles purs. Dans ce cas, il est supposé que la répartition des différents cations dans la structure cristalline du minéral se fait de manière totalement aléatoire, sans préférences de sites.
- une approche dite « ionique », où la solution solide est considérée comme étant une combinaison des pôles purs mis en jeu par les sites où s'effectuent les substitutions. Dans ce cas, les échanges cationiques ont lieu dans des sites précis du cristal, prenant en compte les lois de remplissage de la structure, comme par exemple les restrictions concernant la cohabitation d'éléments identiques dans des sites adjacents.

Il apparaît que de nombreuses relations activité-composition différentes sont possibles, en fonction des hypothèses préliminaires, du modèle de solution solide choisi et du formalisme utilisé pour définir le modèle. Un modèle acceptable doit se rapprocher des propriétés cristallographiques réelles du minéral considéré, et envisager toutes les variations compositionnelles possibles dans la nature.

L'activité d'un pôle pur sera directement dépendante de la quantité des éléments présents dans la composition observée. Par exemple, l'activité d'un pôle pur a_i sera égale à la fraction molaire X d'atome j de magnésium présent dans M , dans le cas où le minéral M ne comporte qu'un unique site cristallographique. Dans une structure multi-site, il en sera de même pour chaque site (α_j : multiplicité des sites), et ainsi :

$$\text{Eq. 12} \quad a_i = \prod_{j=1}^{nC} X_j^{\alpha_j}$$

avec nC le nombre de cations. Cela est vrai lorsque le modèle est idéal, c'est-à-dire lorsque aucune interaction entre les sites cristallographiques ou entre les cations échangés dans un même site n'influence l'enthalpie, l'entropie et le volume. Si cette approximation n'est pas possible, il convient d'intégrer au calcul une part de non-idéalité γ .

$$\text{Eq. 13} \quad a_i = \prod_{j=1}^{nC} X_j^{\alpha_j} \gamma_j$$

L'activité comporte alors deux termes, un idéal et un non-idéal. L'énergie libre de Gibbs G se définit alors, pour un composé i avec un seul type de site occupé par l'atome j , par (Berman et Brown, 1984 ; Berman, 1988, 1990):

$$\text{Eq. 14} \quad G_i = \mu_i = \mu_i^0 + \alpha \cdot R.T. \ln X_j + \alpha \cdot R.T. \ln \gamma_j \quad \text{et}$$

$$\text{Eq. 15} \quad \alpha \cdot R.T. \ln \gamma_j = \sum_{i=1}^{nC-1} \sum_{j=i}^{nC} \sum_{k=j, k \neq 1}^{nC} W_{Gijk} \cdot \left(\frac{Q_m \cdot X_i \cdot X_j \cdot X_k}{X_m} - 2 \cdot X_i \cdot X_j \cdot X_k \right)$$

avec α multiplicité de site. W_{ij} représente les paramètres de Margules, Q_m est égal au nombre de i, j et k égaux à m , et nC le nombre de cations. Lorsque les contraintes sont insuffisantes, les interactions sont considérées comme symétriques, donc $W_{AlMg} = W_{MgAl}$, et les interactions triples comme égales à 0.

Les relations entre l'énergie d'excès de Gibbs G_{exces} et les coefficients de non-idéalité γ_i pour un composé i dépendent du nombre d'atomes différents capables d'être échangés pour un même site cristallographique. γ_i est défini à partir des fractions molaires X_j des atomes j et des paramètres de Margules W_G , et va donc être influencé par les variations de pression et de température. Ainsi, pour que $\ln K$ reste une fonction linéaire de T et de P , il est souhaitable, comme pour la partie idéale de l'activité, que la non-idéalité ne soit pas elle-même sensible à P et T , *i.e.* que W_p et W_s soient nuls.

III.4. LIMITES ET APPLICABILITE MATHEMATIQUES DES MODELES THERMODYNAMIQUES

Choix de la méthode d'analyse, choix des cristaux analysés, choix du type de modèle, choix des pôles purs, choix de la méthode mathématique etc... Les paramètres qui doivent être sélectionnés comme hypothèse de départ pour établir un modèle sont nombreux et complexes. Dans le cas des phyllosilicates, ces choix et cette complexité imposent souvent une limitation du domaine d'applicabilité du thermomètre ou du baromètre, notamment si ces derniers ne sont basés que sur une seule phase. Ces derniers ne sont donc souvent applicables qu'à des systèmes chimiques particuliers et pour des domaines P-T restreints. Leur utilisation en-dehors du contexte pour lequel ils ont été calibrés devient source d'erreurs (De Caritat *et al.*, 1993), et leurs résultats doivent être corrélés à des méthodes tierces indépendantes. Les meilleurs choix de paramètres sont ceux qui permettent au modèle de représenter au mieux les substitutions cationiques impliquées, les propriétés cristallographiques du minéral et son champ de stabilité.

Parfois s'ajoutent à ces choix des imprécisions inhérentes aux techniques d'analyses actuelles. Ainsi, précision de l'analyse, prise en compte du Fe^{3+} souvent négligé car difficilement discriminable du Fe^{2+} , ou encore précision dans la calibration des données P-T sont autant de facteurs limitant la validation des méthodes thermobarométriques. Il en résulte que l'erreur absolue sur les températures et les pressions calculées peut être importante et/ou difficile à quantifier.

En revanche, l'erreur relative, résultante de la comparaison entre plusieurs résultats obtenus avec la même méthode, est souvent très faible. En effet, toutes les erreurs systématiques et reproductibles sont alors prises en compte, à la condition expresse cependant que la technique d'analyse usitée soit celle préconisée par l'auteur du thermobaromètre utilisé. Il en est de même concernant la présence du Fe^{3+} , qui ne doit être intégrée au calcul que si l'auteur de la méthode l'évoque, et qui doit être estimée suivant ses recommandations. Le géothermomètre ou géobaromètre sera d'autant plus pertinent qu'il aura été calibré sur des données P-T précises et indiscutables et qu'il ne sera pas trop sensible aux variations de composition des minéraux autres que celles qu'il utilise.

L'autre facteur limitant est la prise en compte ou non par le modèle des interactions cationiques résultantes des différentes substitutions. En effet, il est souvent difficile de rendre compte des paramètres non-idéaux des échanges cationiques, qui sont souvent approximés malgré leur potentielle importance. Ceci étant, et même si ce point peut être crucial, les

modèles d'activité simples restent de bons outils d'estimation des conditions P-T en l'absence de modèle plus complet et plus performant.

Toujours concernant l'applicabilité des modèles thermodynamiques, il est également possible d'obtenir des résultats erronés dont l'invalidité est indépendante de la méthode. C'est le cas notamment lorsqu'un modèle convenable est utilisé sur des compositions minéralogiques qui ne sont pas en équilibre. En effet, même si les paramètres microstructuraux sont pris en compte, même si la nature chimique des minéraux est un bon indice, et même si l'intuition du pétrologue peut aider à son appréhension, il n'est pas trivial de caractériser un équilibre de manière irréfutable (Cf. **Partie II**).

Pour s'affranchir de tous ces éléments et pour tester la validité d'un modèle, il a été choisi dans la présente étude de mettre ce dernier à l'épreuve sur une série d'analyses déjà publiées, recouvrant toutes les techniques d'analyses, avec leur propre domaine d'erreur, un grand nombre de contextes géologiques et une grande majorité des compositions de roche. La généralisation de l'applicabilité d'un modèle se fera naturellement si celui-ci donne des résultats satisfaisants pour tous les types d'analyses répertoriées (Cf. **Partie IV**).

**LES PHYLLOSILICATES :
UNE STRUCTURE ET UNE CHIMIE
PARTICULIERES**

LES PHYLLOSILICATES : UNE CHIMIE ET UNE STRUCTURE PARTICULIERES

La grande souplesse quant à la nature des éléments acceptés au sein de la structure cristalline des phyllosilicates est à la base même des thermomètres et des baromètres. Cette partie est donc l'occasion de faire quelques rappels sur la structure et la chimie particulières de ces minéraux, tout en exposant de manière simple les différentes règles de substitutions cationiques. En respectant l'électroneutralité, il est en effet possible d'interchanger des éléments de nature et de valence très différentes, soit par simple substitution d'un cation par un autre, soit par des substitutions jumelées en plusieurs sites de la structure. Dans ce dernier cas, on parlera de substitutions couplées ou hétérovamentes.

Cette partie a été rédigée à partir des écrits de Bailey (1980, 1984a, 1984b, 1988), Claret (2001), Parra (2001), Baldeyrou-Bailly (2003), Meunier (2005), et Dubacq (2008).

I. STRUCTURE ET COMPOSITION CHIMIQUE

Les phyllosilicates sont constitués d'empilements de feuillets, eux-mêmes composés de différentes couches, tétraédriques et octaédriques. La couche tétraédrique (notée T ou IV) est formée par un réseau de tétraèdres, tous définis par 4 atomes d'oxygènes, se développant suivant le plan basal (ab). Ceci est rendu possible par la mise en commun par chaque tétraèdre de trois oxygènes dits basaux avec les tétraèdres adjacents, formant ainsi un réseau pseudo-hexagonal (ou plan basal). Chaque tétraèdre peut être occupé en son centre par un cation tétra ou trivalent, classiquement Si^{4+} , Ti^{4+} , Al^{3+} et Fe^{3+} , utile à la compensation de la charge des oxygènes sommitaux. La couche octaédrique (notée O ou VI) est formée par un réseau d'octaèdres d'oxygènes et d'hydroxyles se développant également suivant le plan (ab). Chaque octaèdre partage alors tous ses oxygènes et hydroxyles avec les octaèdres voisins (Figure 1). Les sites (notés M) formés par ce réseau octaédrique peuvent accueillir des cations tri ou divalent, souvent Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} ou encore Fe^{3+} .

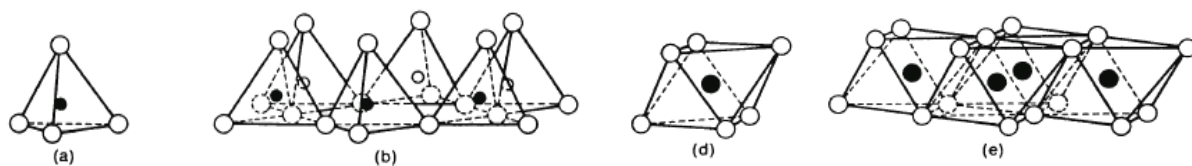


Figure 1 : Tétraèdre (a) d'oxygènes et organisation (b) suivant le plan (ab), formant ainsi le plan basal. Octaèdres (d) d'oxygènes et d'hydroxyles et organisation (e) suivant le plan (ab). D'après Eslinger et Peaver (1988).

Plusieurs motifs, découlant de différentes combinaisons de couches T et O, sont ainsi possibles (Figure 2) :

- le motif TO, où une couche octaédrique est associée à une unique couche tétraédrique. Le feuillet est dans ce cas de type 1:1 et l'épaisseur du motif est de 7Å. La composition générale de ce motif est $[Y_{4-6}(\text{OH})_2]^{6+}[\text{Z}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^{6-}$. C'est le cas de la kaolinite.

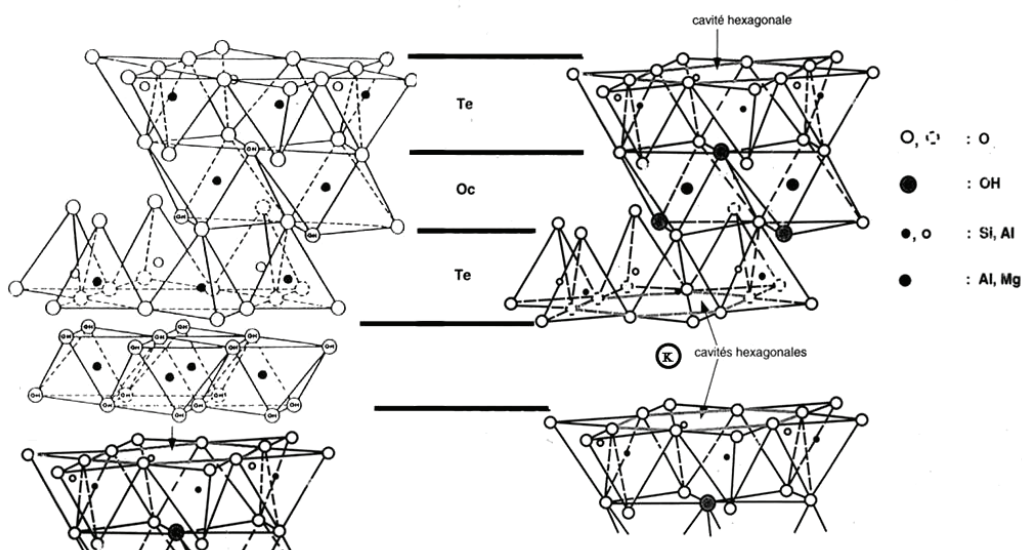


Figure 2 : Empilements des couches octaédriques et tétraédriques. A gauche, empilement TOT O représentant la chlorite et à droite, un empilement TOT (avec un atome de potassium dans l'espace interfoliaire) représentant le mica.

- le motif TOT, où une couche octaédrique est encadrée par deux couches tétraédriques. Le feuillet est alors dit de type 2:1 et l'épaisseur du motif est de 10Å. La composition générale de l'ensemble est alors $[Y_{2-3}]^{6+}[Z_4O_{10}(OH)_2]^{6-}$. C'est le cas des micas.

- le motif TOT O, où une couche octaédrique libre s'associe à un motif TOT. L'épaisseur de l'ensemble, noté 2 : 1 : 1, est de 14 Å. Cette structure se caractérise par la formule générale $[Y'_{2-3}Y_{2-3}(OH)_6]^{6+}[Z_4O_{10}(OH)_2]^{6-}$. C'est là le cas des chlorites.

I.1. CAS PARTICULIER DES MICAS

Les micas sont donc constitués d'un motif TOT. La charge du feuillet ($11 O^{2-}$) est élevée et n'est pas toujours totalement équilibrée par les cations occupant les sites tétraédriques et octaédriques, notamment en raison de la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} (Cf. Ci-après). Pour compenser ce déficit de charges, des cations peuvent être disposés dans l'espace interfoliaire. Cet espace, noté A ou XII, est celui séparant deux motifs TOT successifs, et qui correspond à la cavité hexagonale formée par les oxygènes basaux des tétraèdres. Les cations compensateurs de charges occupant cette couche interfoliaire sont généralement des alcalins (Na^+ , K^+) ou des alcalino-terreux (Ca^{2+}). Ainsi, suivant la nature des cations occupant les sites octaédriques et en prenant en compte la couche cationique interfoliaire, les formules structurales des micas sont :



X, cation interfoliaire = **K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Cs⁺, Rb⁺**...

Y, cation octaédrique trivalent ou divalent = **Mg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺, Ti³⁺**...

Z, cation tétraédrique tétra ou trivalent = **Si⁴⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺, Fe³⁺**

Comme il est possible de le constater dans la formule générale ci-dessus, la couche octaédrique comporte 3 sites O pour 6 charges négatives libres par maille unitaire, et peut donc être occupée soit par 2 cations Y^{3+} (e.g. Al^{3+} ou Fe^{3+}), soit par 3 cations Y^{2+} (e.g. Fe^{2+} ou Mg^{2+}). Ceci conduit à distinguer deux types de micas (Bailey, 1980 ; 1988) :

- Les micas dioctaédriques, qui se caractérisent par une occupation partielle des sites octaédriques. Ce cas est décrit lorsque les couches O de la structure comportent uniquement des cations trivalents. Comme une occupation totale des 3 sites O par des cations M^{3+} entraînerait un excès de charge, 1 site O sur 3 est laissé vacant.

- Les micas trioctaédriques, qui se caractérisent par une occupation totale de leurs sites octaédriques. Cette configuration est rendue possible par la présence exclusive de cations divalents Fe^{2+} , Mg^{2+} ou Mn^{2+} au sein de la structure.

Les sites tétraédriques sont en général occupés par des cations tétravalents, et en particulier Si^{4+} , mais le remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} est courant. Le déficit de charge en résultant doit être comblé, soit par l'ajout de cations dans la couche interfoliaire (alcalins ou alcalino-terreux), soit par la modification de la charge cationique dans la couche octaédrique. Ainsi (Figure 3 ; Figure 4) :

- Si la charge est compensée dans l'interfoliaire, l'échange cationique est une substitution dite pyrophyllitique (PR), décrite par $Si^{IV} \square^{XII} = Al^{IV} K^{XII}$, où $\square$ symbolise une lacune de site. Cette substitution peut être (i) partielle, comme dans le cas des illites $(Si_{3+x} Al_{1-x})^{IV} (Al_2)^{VI} K_{1-x}^{XII} O_{10} (OH)_2$ avec $x < 1$, ou (ii) totale, comme dans le cas des muscovites $(Si_3 Al)^{IV} (Al_2)^{VI} (K, Na)^{XII} O_{10} (OH)_2$.

- Si la charge est compensée par une diminution de la charge de la couche octaédrique, l'échange cationique est une substitution dite Tschermak (TK) décrite par $Si^{IV} (Fe, Mg)^{VI} = Al^{IV} Al^{VI}$, comme l'illustre le cas des phengites $(Si_{3+x} Al_{1-x})^{IV} (Al_{2-x} (Mg, Fe^{2+})_x)^{IV} K^{XII} O_{10} (OH)_2$ avec $x < 1$.

D'autres échanges cationiques sont possibles, sans que les sites de la couche tétraédrique soient mis en jeu. Ainsi, le remplissage d'une lacune par un cation divalent au sein de la couche octaédrique peut s'effectuer singulièrement en demandant au niveau interfoliaire de jouer le rôle de compensateur de charge. Cette substitution sera ici dite illitique (I), exprimée par $2 K^{XII}, \square^{VI} = 2 \square^{XII}, (Fe^{2+}, Mg^{2+})^{VI}$.

Des échanges se produisent également au sein d'une seule et unique couche. Ainsi, concernant la couche octaédrique, plusieurs substitutions sont possibles : l'échange di-trioctaédrique $2\text{Al}^{\text{VI}} + \square^{\text{VI}} = 3(\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+})^{\text{VI}}$, l'échange ferromagnésien $\text{Fe}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$, ou encore l'échange $\text{Al}^{3+} = \text{Fe}^{3+}$. Concernant le niveau interfoliaire, les substitutions se limitent à de simples échanges cationiques entre Na^+ , Ca^{2+} et K^+ , comme la substitution paragonitique (PG) $\text{K}^{\text{XII}} = \text{Na}^{\text{XII}}$.

Enfin, il faut noter que les combinaisons des substitutions illitique et di-trioctaédrique ou des substitutions pyrophyllitique et Tschermak aboutissent à une même substitution « composée » importante représentée par $\text{K}^{\text{XII}} (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+})^{\text{VI}} = \square^{\text{XIII}} \text{Al}^{\text{VI}}$. Cette substitution, décrite par Bailey (1988), permet le passage d'une composition pyrophyllite à une composition céladonite (Figure 4).

Il faut maintenant s'arrêter sur les définitions même d'illite, de mica et de phengite. Besson *et al.* (1990) propose une différenciation basée sur la valeur de la charge tétraédrique, c'est-à-dire sur la quantité de Si^{4+} échangé. Cependant, cette approche n'est pas complète.

Le terme « mica » est fréquemment employé comme un terme générique, regroupant ou non tous les phyllosilicates 2 : 1 non expansibles, et chaque auteur décrit lui-même ce qu'il convient d'inclure ou non sous cette appellation. Par exemple, Grim *et al.* (1937) incluent les illites dans le groupe des micas, avec comme attribut celui d'un sous-groupe représentant les argiles. De fait, la nomenclature proposée par l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) propose l'utilisation du terme « mica » pour tous les phyllosilicates 2 : 1 non hydratés, argileux ou non, avec 3 sous groupes (« *True mica* », « *Interlayer-deficient mica* » et « *Brittle mica* ») définis en fonction de leur charge interfoliaire, *id est* du taux de remplissage cationique du niveau interfoliaire (Guggenheim *et al.*, 2006).

Le terme « phengite » décrit généralement quant à lui les phyllosilicates 2 : 1 dioctaédriques issus du métamorphisme. Souvent sujet aux substitutions cationiques, elles cristallisent fréquemment à partir des argiles issues de la diagenèse.

Le terme « illite » est quant à lui plus difficile à définir. Tous les auteurs se rejoignent sur le fait que les « illites » sont des micas pauvres en cations interfoliaires, mais ne s'accordent pas tous sur l'ampleur du déficit de charge. Certains suggèrent que l'illite contient 0.75 K apfu (Hower et Mowatt, 1966 ; Sródon et Eberl, 1984), d'autres proposent une charge interfoliaire plus élevée, de 0.90 K atom par demi-maille (Meunier et Velde, 1989 ; Meunier *et al.*, 2004 ; Srodon *et al.*, 1992 ; Lanson et Champion, 1991). Cependant, la classification

proposée par l'AIPEA indique que l'illite est un mica non hydraté ayant une charge interfoliaire comprise entre 0.6 et 0.85 apfu, assurée par des cations mono ou divalents, alors que les micas dont la charge est comprise entre 0.85 et 1 sont classés comme des micas « vrais ». Ainsi, pour l'AIPEA, vermiculites et illites ont une même charge interfoliaire et ne peuvent être discriminées que par la nature hydratée ou non de ce niveau.

De ces faits et de la difficulté à classer de manière non ambiguë l'illite, parti pris sera de ne pas faire de distinction entre les termes « mica » et « illite » en considérant une unique solution solide. Tout phyllosilicate 2:1 de charge comprise entre 0.50 et 1.0 apfu sera dénommé indifféremment mica ou illite, sans distinction aucune dans la suite du manuscrit. De même, les vermiculites et autres smectites de hautes charges ne seront pas dissociées de cette solution solide, et donc du terme « illite » la symbolisant, même si leur caractère gonflant ne permet pas *a priori* de les classer dans le même sous-groupe. Cela implique également qu'aucune distinction ne sera apportée avec les interstratifiés illite/smectite, si toutefois leur présence était révélée.

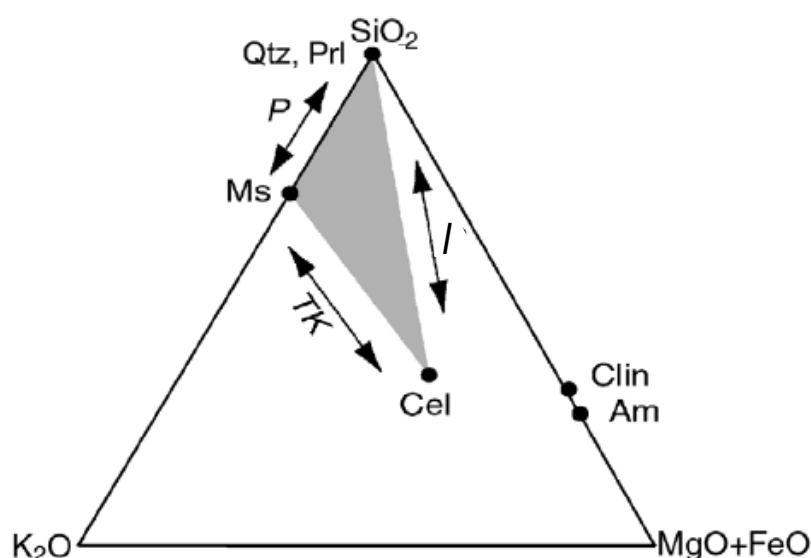


Figure 3 : Domaine de composition (en grisé) des micas dioctaédriques dans un diagramme ternaire $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} - (\text{MgO}+\text{FeO})$. P : substitution pyrophyllitique ; TK : substitution Tschermak ; I : substitution composée illitique + di/trioctaédrique. D'après Parra (2001).

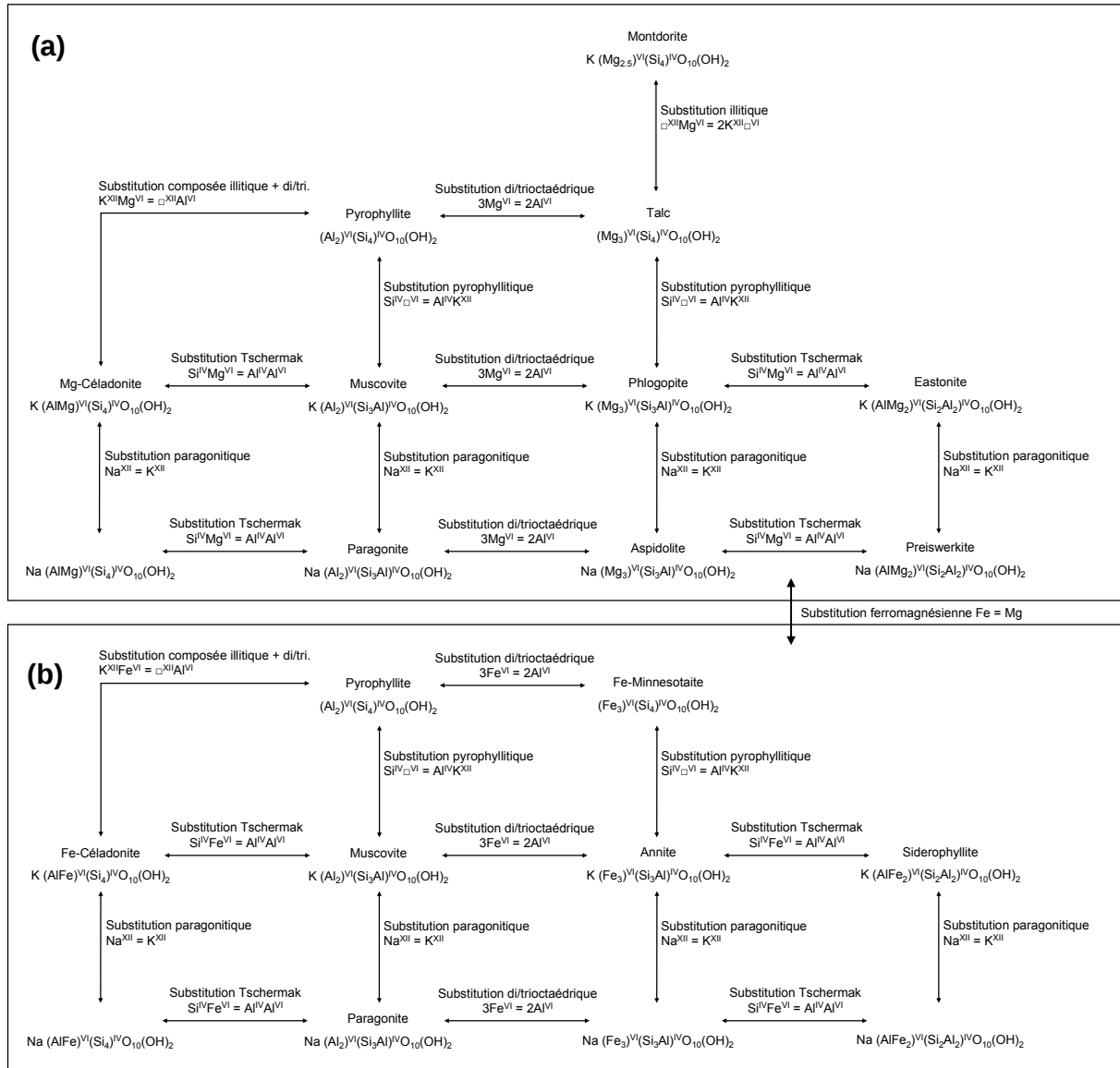


Figure 4 : Pôles purs et compositions intermédiaires des micas potassiques et sodiques (naturels ou théoriques) ; ainsi que les substitutions les reliant entre eux, pour les systèmes Mg (a) et Fe (b).

1.2. CAS PARTICULIER DES CHLORITES

Comme pour les micas, les feuillets de chlorite ont une charge négative élevée, qui, en raison encore d'un important échange tétraédrique $Si^{4+} \leftrightarrow Al^{3+}$, n'est pas entièrement compensée. Pour équilibrer ce déficit de charge positive, une couche octaédrique supplémentaire se place dans l'espace interfoliaire, caractéristique du motif TOT O. Les chlorites sont donc représentées par la formule structurale :



avec Y et Y' occupés généralement par Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , et Z par Si^{4+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} . Y représente les cations de la couche O du motif TOT, et Y' symbolise les cations de la couche O interfoliaire.

Bailey (1998) fait la synthèse des études effectuées sur la structure de la chlorite, et identifie ainsi 2 types de sites cristallographiques tétraédriques (notés T1 et T2) et 4 types de sites cristallographiques octaédriques (notés M1, M2, M3 et M4). Ainsi, la structure basique de la chlorite peut se définir comme une succession de couches de talc et de couches brucitiques suivant le motif $\{\text{M1}(\text{M2})_2[(\text{T1})_2(\text{T2})_2]\} + \{(\text{M3})_2\text{M4}(\text{OH})_6\}$.

Cristallographiquement, Bailey (1988) constate que le site M1 est plus grand que les sites M2. Bailey (1988) précise également, concernant la couche octaédrique interfoliaire, que les cations trivalents comme Al^{VI} auraient une préférence pour le site M4, en raison (i) des règles de répulsion cation/cation, liées notamment à l'entourage tétraédrique, (ii) des règles de minimisation de l'énergie, l'occupation d'un seul site par l' Al^{VI} ou le Fe^{3+} augmentant la stabilité de la structure.

Dans la plupart des cas cependant, les deux couches octaédriques du motif TOT ont leurs sites occupés par des cations divalents Fe^{2+} , Mg^{2+} et Mn^{2+} . Mais dans le même esprit que pour les micas, de multiples substitutions peuvent entrer en jeu, notamment par l'échange des cations divalents par des cations trivalents. Ainsi, il est possible de distinguer plusieurs cas, avec des couches O soit dioctaédriques, soit trioctaédriques, de manière indépendante :

- les chlorites tri-trioctaédriques, où tous les sites octaédriques des 2 couches O sont occupés par des cations divalents. Si un échange tétraédrique de Si^{4+} par Al^{3+} intervient, une compensation de charge doit s'effectuer dans au moins une couche O (ou les deux), en remplaçant des cations divalents par des trivalents (passage progressif à des couches O dioctaédriques).

- les chlorites di-trioctaédriques et tri-dioctaédriques. Ces cas définissent des chlorites où seule une couche octaédrique, soit du motif TOT, soit de l'interfoliaire, est dioctaédrique.

- les chlorites di-dioctaédriques, de formule structurale $(\text{Si}_4)^{\text{IV}}(\text{M}^{3+}_4)^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, où l'ensemble des sites O sont occupés par des cations trivalents, quelque soit la nature de la couche octaédriques.

Ces structures particulières sont des configurations propices aux substitutions cationiques suivantes (Figure 5 ; Figure 6) :

- échange tétraédrique et charge compensée dans une couche octaédrique : substitution Tschermak (TK) décrite par $\text{Si}^{\text{IV}}(\text{Fe},\text{Mg})^{\text{VI}} = \text{Al}^{\text{IV}}\text{Al}^{\text{VI}}$
- échange octaédrique et charge compensée dans la même couche : substitution di/trioctaédrique (DT) décrite par $2\text{Al}^{\text{VI}} + \square^{\text{VI}} = 3(\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+})^{\text{VI}}$
- échange de cations de même valence : échange ferromagnésien $\text{Mg}^{2+} = \text{Fe}^{2+}$ (FM) ou échange $\text{Al}^{3+} = \text{Fe}^{3+}$.

Il faut noter que la substitution Tschermak n'est pas possible dans le cas des chlorites tri-trioctaédriques, car elles ne comportent pas de cations octaédriques divalents pouvant être remplacés par des Al^{3+} .

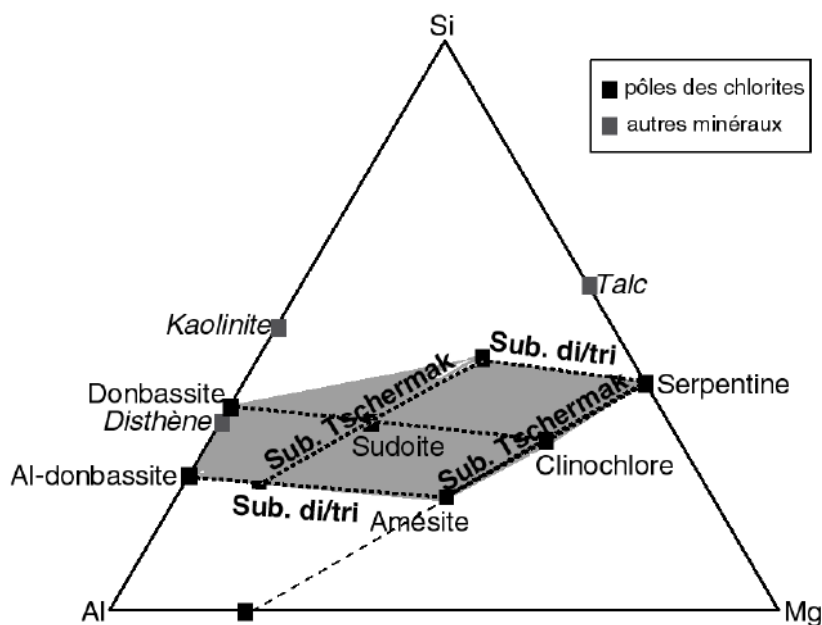


Figure 5 : Domaine de composition (en grisé) des chlorites dans un diagramme ternaire Si – Al – Mg. Di/tri : substitution di-trioctaédrique ; TK : substitution Tschermak. D'après Vidal et Parra (2001).

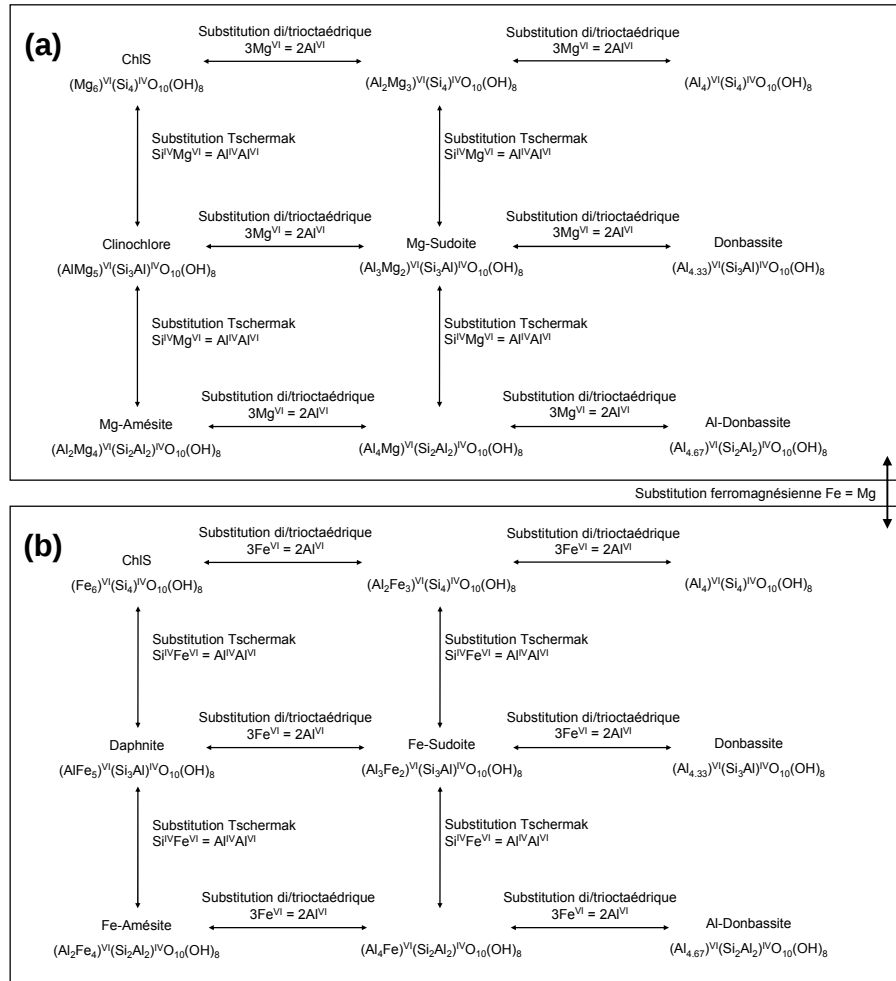


Figure 6 : Pôles purs et intermédiaires des chlorites (naturels ou théoriques), ainsi que les substitutions les reliant, pour les systèmes Mg (a) et Fe (b). D'après Baldeyrou (*thèse*, 2003)

I.3. LES INTERSTRATIFIÉS

Les minéraux argileux interstratifiés sont formés par l'alternance plus ou moins régulière de feuillets de natures différentes. Dans notre cas d'étude, les interstratifiés qui pourraient être le plus fréquemment rencontrés sont les illite-smectite et les chlorite-smectite. Ils constituent des phases cristallines aux propriétés physico-chimiques différentes. Les mélanges Illite-chlorite sont également possibles. Pour s'assurer que l'éventuelle présence de ces phases n'influence pas l'interprétation des données, des analyses DRX ont été effectuées quand cela était possible et des critères compositionnels sélectifs ont été appliqués sur les résultats quantitatifs.

II. HYPOTHESE DE TRAVAIL : ZONATION CHIMIQUE AU SEIN DES CRISTAUX

La première partie du manuscrit décrit la notion d'équilibre, utile à la mise au point des thermomètres et des baromètres thermodynamiques. Les équilibres « multiminéraux » et les variations de composition peuvent être très localisés, et doivent être discriminés avec le plus de précision possible. Le but de ce chapitre est d'exposer la théorie des équilibres locaux, tout en envisageant les techniques d'analyses permettant leur mise en évidence.

Il coexiste, au sein d'une même roche, des phyllosilicates de générations différentes, chacune résultante de conditions P-T précises et d'étapes différentes de l'histoire de la roche. Vidal et Parra (2000) décrivent ainsi avec précision ce phénomène dans des roches métamorphiques. Cette « zonation » chimique apparaît à la fois à l'échelle de la lame mince et à l'échelle du cristal.

A l'échelle de la lame mince : les différentes générations de cristaux sont reconnaissables notamment par les sites microstructuraux de leur formation et par leur chimie.

A l'échelle du cristal : la notion de « zonation chimique » implique que la chimie varie d'un point à un autre du même cristal. Ces différences intracristallines de composition sont caractérisables analytiquement et indiquent que la chimie des minéraux s'équilibre avec les conditions du milieu par re-cristallisation. Ainsi, le phénomène de dissolution-recristallisation enregistrerait chaque étape de la vie d'une roche, de sa formation à son enfouissement, et jusqu'à son éventuelle exhumation (Vidal et Parra, 2000 ; Rimmelé *et al.*, 2004 ; Vidal *et al.*, 2006 ; Yamato *et al.*, 2007). Ceci entraîne la coexistence de plusieurs associations compositionnelles phengite-chlorite à l'équilibre, dont la préservation locale est démontrée (Vidal et Parra, 2000 ; Yamato *et al.*, 2007). Si l'on souhaite étudier les équilibres associant ces deux minéraux, il devient nécessaire de (i) réaliser des « paires d'analyses », c'est-à-dire de regrouper les analyses chimiques par 2, avec l'une dans la phengite, l'autre dans une chlorite immédiatement adjacente, et (ii) de ne sélectionner que les analyses effectuées au bord des cristaux, qui présentent la chimie la plus « avancée », *id est* en équilibre avec les dernières conditions P-T.

D'un point de vue diagénétique, plusieurs générations d'une même phase minérale peuvent se côtoyer également au sein de la même roche. C'est le cas par exemple des micas

détritiques, présents depuis le début du processus diagénétique, et des micas néoformés, qui apparaissent au cours de l'enfouissement. Ainsi, à l'échelle de l'échantillon, un même type de minéral peut présenter plusieurs compositions chimiques différentes.

Il est donc possible d'envisager qu'au cours de la diagenèse, il s'effectue également une modification de la chimie des minéraux en fonction des contraintes P-T par des phénomènes de pression-dissolution-reprécipitation. Mais cette modification n'a sans doute lieu qu'à très faible échelle, et sur les points les plus accessibles des cristaux (les bords et les extrémités). Ceci peut entraîner une différence de chimie entre le bord et le centre d'un même cristal diagénétique. Il faut donc envisager que dans un cristal donné, il cohabite plusieurs chimies : au cœur, une chimie proche de la chimie initiale (formation en début d'enfouissement ou héritage déritique), et au bord, une chimie enregistrant les changements de conditions P-T (modification de la nature des éléments présents par rapport aux éléments de la chimie initiale). Jahren (1991) observe ainsi au MET une différence du ratio Al/Si entre le bord des grains de chlorite qu'il étudie et leurs centres. Il montre qu'un même cristal peut être zoné chimiquement, avec plusieurs générations de compositions se succédant.

En résumé, si l'on considère maintenant deux cristaux mitoyens de nature différente, subissant les changements suscités, avec au centre le reliquat de la chimie originelle et au bord, une chimie se modifiant avec les conditions, il est possible d'envisager qu'au cours de l'enfouissement et des différentes phases de dissolution-recristallisation, un échange cationique s'effectue à faible échelle à la limite entre les deux phases, permettant aux deux cristaux d'atteindre un équilibre chimique local (Figure 7), dépendant des conditions P-T.

Se pose alors le problème de l'échelle à laquelle s'effectue cette « zonation » chimique. Dans les conditions du métamorphisme, où les contraintes de pression et de température sont fortes, les processus de dissolution-recristallisation et les équilibres locaux peuvent s'observer sur plusieurs millimètres au sein du minéral (Vidal *et al.*, 2006). Vidal et Parra (2000) ont ainsi pu utiliser sans difficulté une microsonde électronique pour cibler les bords des cristaux métamorphiques et associer 2 à 2 les analyses de phengite-chlorite, malgré une poire d'interaction de l'ordre du micron. Mais dans le domaine de basse pression – basse température que constitue la diagenèse, les processus de dissolution-recristallisation sont surement limités et ne doivent influencer la chimie des cristaux que sur quelques nanomètres, le moteur de la dissolution étant probablement le fort différentiel de pression entre pression de pores et pression de grains. Ainsi, la Figure 8 montre, sur un profil analytique, que la chimie est sensiblement évolutive sur quelques dizaines de nanomètres seulement (largeur du cristal

de l'illite-mica : 1.1 μm), du cœur vers le bord d'un cristal de mica. L'analyse chimique à cette échelle et la mise en évidence de la zonation deviennent alors délicates et nécessitent la préservation de la structure micro-cristalline et l'utilisation d'outils d'une précision nanométrique (MET).

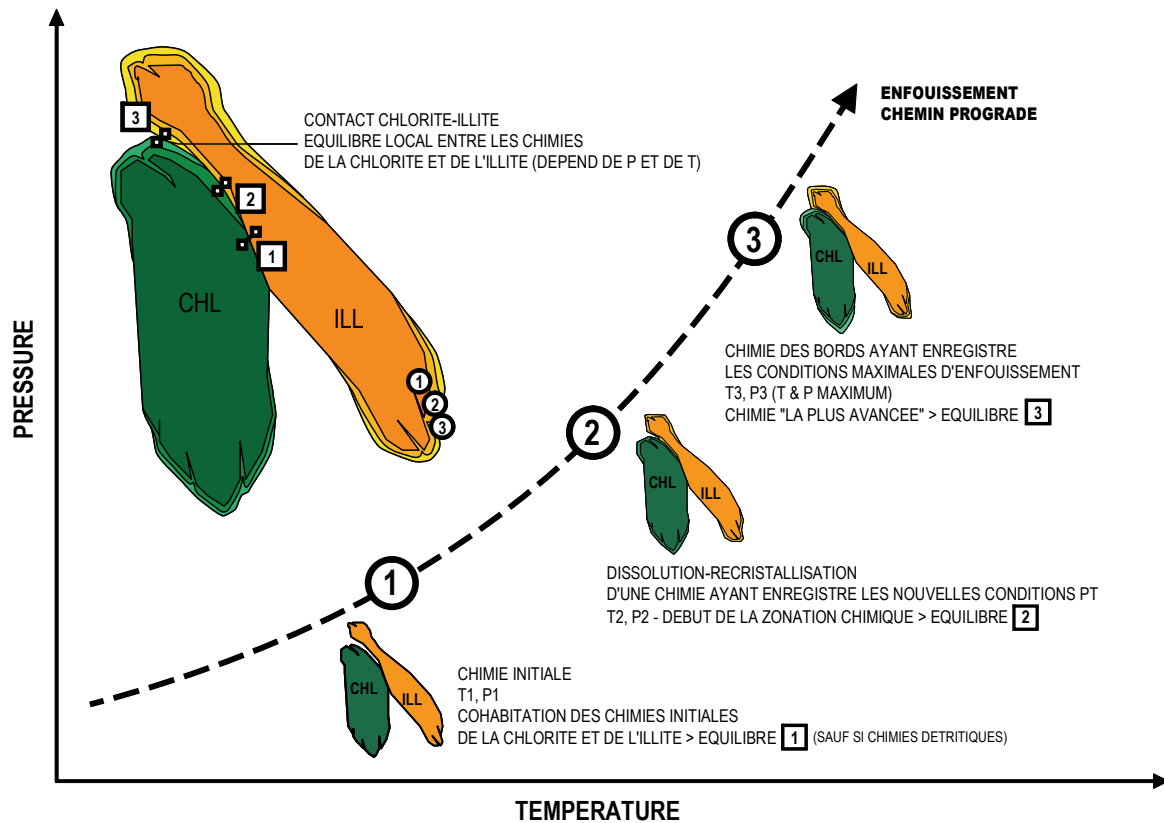


Figure 7 : Schéma simplifié définissant la zonation chimique des phyllosilicates de BP-BT (CHL : chlorite | ILL : illite). *Nota* : la taille des cristaux et l'étendue spatiale des zonations ne sont pas à l'échelle.

Il est donc prévisible que, s'ils existent à BT-BP, les équilibres chimiques ne soient observables qu'à une échelle nanoscopique. De fait, le protocole d'analyse doit à la fois :

- *permettre une étude quantitative d'une grande finesse spatiale (quelques dizaines de nanomètres),*
- *permettre de discriminer les analyses de bords et de cœurs des cristaux, de manière à estimer la pertinence de l'hypothèse de la zonation,*
- *permettre de conserver à la texture de la roche, id est les contacts illite-chlorite, à une échelle micrométrique.*

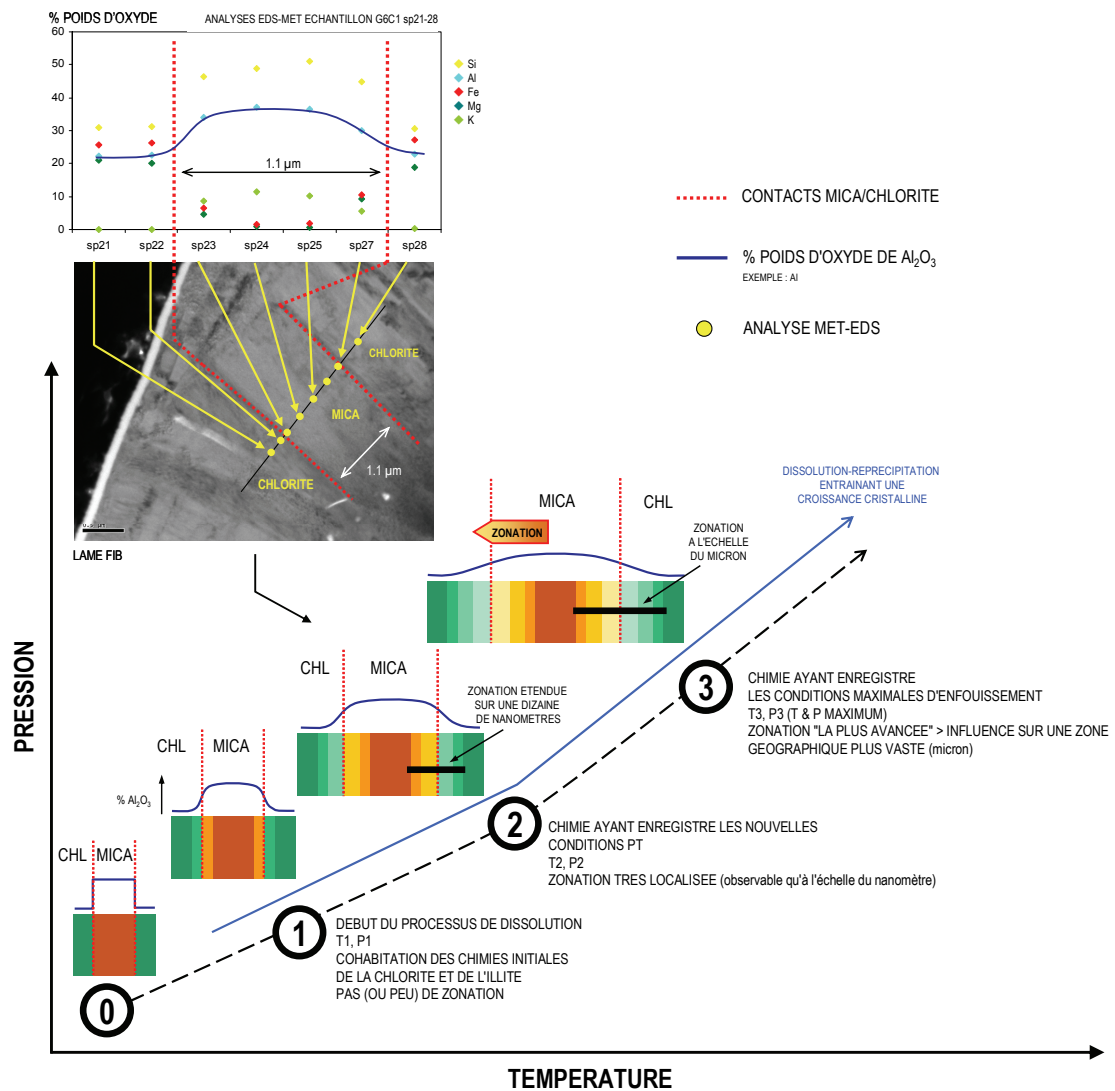


Figure 8 : Echelles d'influence de la zonation chimique des phyllosilicates (CHL : chlorite | MICA : mica/phengite/illite). *Nota* : (i) la taille des cristaux et l'étendue des différentes zonations schématisées ne sont pas à l'échelle, (ii) le profil analytique présenté est un vrai profil analytique mais ne sert ici que d'illustration au propos. Le faible nombre de pointés et l'approximation des contaminations ne permettent évidemment pas de conclure dès à présent sur la présence d'une zonation chimique.

**OBTENTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE
DES PHYLLOSILICATES A UNE ECHELLE
NANOMETRIQUE :
MISE EN PLACE D'UN PROTOCOLE
D'ANALYSE ADAPTE**

OBTENTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES PHYLLOSILICATES A UNE ECHELLE NANOMETRIQUE : MISE EN PLACE D'UN PROTOCOLE D'ANALYSE ADAPTE

Cette partie sera consacrée à la mise au point d'un protocole nanoscopique d'analyse, compatible avec les contraintes analytiques définies dans la partie précédente.

Pour atteindre tous les objectifs fixés, il fut choisi d'utiliser conjointement la technique FIB (Focused ion beam) et la microscopie en transmission MET-EDS (Microscopie Electronique en Transmission munie d'une sonde d'analyse par Spectroscopie en Dispersion d'Energie). Le FIB permet la préparation de lame ultra-mince de quelques microns de longueur à partir d'une roche brute polie. La zone de découpe de cette lame peut être identifiée préalablement au MEB (Microscopie Electronique à Balayage), et doit, dans notre cas, correspondre à un contact polyphasique mica-chlorite.

Avant l'analyse des lames FIB avec le MET-EDS, il convient de calibrer quantitativement la sonde EDS. Concrètement, la calibration va consister, à partir des spectres EDS obtenus sur des poudres « standards », à calculer des 'k-facteurs' (Cliff et Lorimer, 1975) pour chaque élément, qui serviront ensuite à la quantification sur échantillon de chimie inconnue. La détermination de ces k-facteurs n'est pas simple, car ceux-ci sont dépendants de nombreux paramètres extérieurs, comme (i) l'épaisseur de l'échantillon, (ii) les conditions d'analyses ou encore (iii) la structure cristalline du minéral analysé.

Pour contourner ces problèmes, Watanabe et Williams (2006) proposent la calibration d'un k-facteur modifié, noté ζ -facteur, qui ne dépend plus des conditions d'analyse et qui permet de déterminer simultanément la chimie et l'épaisseur d'un échantillon. Mais la calibration de ces ζ -facteurs nécessite alors de connaître l'épaisseur des standards utilisés, ce qui n'est pas trivial.

Dans la présente étude, les k-facteurs ont donc été calibrés expérimentalement comme définis par Cliff et Lorimer (1975) sur des standards d'épaisseur négligeable (poudres), les différentes corrections d'épaisseur étant appliquées ultérieurement. La calibration de la sonde doit être réalisée avec comme objectif l'analyse d'échantillons de phyllosilicates, c'est-à-dire qu'elle doit intégrer les problèmes spécifiques à la structure en feuillet de ces minéraux. La précision de la calibration doit ensuite être estimée afin d'évaluer la pertinence des résultats. De fait, comme la grande majorité des thermobaromètres est calibrée et appliquée à partir/sur des analyses microsonde EMPA, il

est nécessaire que la précision d'analyse soit équivalente aux deux méthodes, ou du moins que les déviations analytiques soient telles que les résultats soient similaires. C'est pourquoi la calibration du MET-EDS a été testée sur un échantillon standard dont la composition a été évaluée préalablement avec une microsonde EMPA (échantillon SMB-18, Callovo-Oxfordien de St-Martin de Bossenay, Kohler et al., 2009).

I. PRINCIPE DE QUANTIFICATION A PARTIR DE k -FACTEURS

L'analyse dispersive en énergie (EDS) est basée sur l'énergie des rayons X émis en réponse à l'interaction entre le faisceau d'électron et la matière. Le nombre de coups est obtenu en intégrant les raies X $K\alpha$, chaque énergie correspondant à un élément. L'intensité de la raie pour un élément dépend de la concentration de cet élément, comme (Goldstein et al., 1986) :

$$\text{Eq. 16} \quad I_{\text{emerg}}^{j,l} = c_e \frac{N_A}{A_e} n \omega_e^j p_e^{j,l} (1 + TKC_e^{j,l}) \sigma_e^j(E_0) \left(1 + f_B + \sum_{(e',j',l') \neq (e,j,l)} f_{e,e'}^{j,l,j',l'} \right) \int \Phi_e^j(\rho z) \exp\left(\frac{-\mu_e^{j,l} \rho z}{\sin \Theta}\right) d(\rho z)$$

où c_e est la concentration en élément e , N_A le nombre d'Avogadro, A_e sa masse molaire, n l'intensité du faisceau incident (électrons/seconde), ω_e^j le rendement de fluorescence pour la couche j , $p_e^{j,l}$ le poids relatif de la raie j,l dans la série j , $TKC_e^{j,l}$ le renforcement dû aux transitions de Coster-Kronig (absent pour les raies K), $\sigma_e^j(E_0)$ la section efficace d'ionisation de la couche j à l'énergie initiale E_0 , ρ la densité de l'échantillon, z la profondeur dans l'échantillon, $\Phi_e^j(\rho z)$ la densité de ionisation en profondeur pour la couche j de l'élément e (normalisation de Castaing), f_B le facteur de renforcement de fluorescence du fond continu, $f_{e,e'}^{j,l,j',l'}$ le facteur de renforcement de fluorescence causée par le pic j',l' de l'élément e' sur la raie j,l de e , $\mu_e^{j,l}$ le coefficient d'absorption massique de la raie j,l de l'élément e dans l'échantillon, et Θ l'angle d'émergence.

L'intensité détectée (intensité de la raie pour l'élément e) par le microscope est proportionnelle à l'intensité émergente à un coefficient de correction près, lié à l'efficacité du détecteur :

$$\text{Eq. 17} \quad I_{\text{det}} = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \varepsilon(E_e^{j,l}) I_{\text{emerg}}$$

$\Delta\Omega$ est l'angle du détecteur, $E_e^{j,l}$ est l'énergie de la raie j,l , et $\varepsilon(E_e^{j,l})$ est l'efficacité du détecteur. Plusieurs paramètres ne sont pas connus, comme l'efficacité du détecteur qui est difficile à estimer. Pour contourner ce problème, Cliff et Lorimer (1975) suggèrent une quantification de chaque élément (e1) en comparant les concentrations de ces derniers avec la celle d'un élément choisi comme référence (e2). Pour cela, les auteurs proposent d'utiliser le Silicium.

$$\text{Eq. 18} \quad \frac{I_{e1}^{j1,l1}}{I_{e2}^{j2,l2}} = \frac{k_{e1}^{j1,l1}}{k_{e2}^{j2,l2}} \frac{C_{e1}}{C_{e2}} \quad \text{et} \quad \sum_{e=1}^N C_e = 1$$

I_{e1} et I_{e2} sont les intensités mesurées des raies X des éléments $e1$ et $e2$, C_1 et C_2 sont les concentrations des deux éléments, et k_1 et k_2 sont les k -facteurs déterminés à partir d'un échantillon fin de chimie connue. Les k -facteurs sont estimés pour chaque élément relativement par rapport à la référence Si pour qui $k\text{-facteur} = 1$.

Ainsi, le k -facteur inclut plusieurs termes de l'expression de l'intensité détectée, en particulier l'efficacité du détecteur :

$$\text{Eq. 19} \quad k_e^{j,l} = \frac{1}{A_e} \omega_e^j p_e^{j,l} (1 + TK C_e^{j,l}) \sigma_e^j(E_0) \varepsilon(E_e^{j,l})$$

Les k -facteurs ne sont cependant valides que dans le cas où l'échantillon est assez mince pour que les effets de fluorescence et d'absorption soient négligeables (Cliff et Lorimer, 1972, 1975; Jacobs et Baborovska, 1972). Si l'échantillon est épais, les effets de la fluorescence et de l'absorption doivent être estimés en plus des k -facteurs.

Facteur d'absorption :

$$\text{Eq. 20} \quad F(\chi_e^{j,l}) = \frac{\int \Phi_e^j(\rho z) \exp(-\chi_e^{j,l} \rho z) d(\rho z)}{\int \Phi_e^j(\rho z) d(\rho z)} \quad \text{et} \quad \chi_e^{j,l} = \frac{\mu_e^{j,l}}{\sin \Theta}$$

Facteur de Fluorescence :

$$\text{Eq. 21} \quad f_{e1,e2}^{j1,l1,j2,l2} = 2\omega_{e2}^{j2} c_{e2} \frac{r_{e1}-1}{r_{e1}} \frac{A_{e1}}{A_{e2}} \mu_{e2}^{j2,l2}(e1) \mu_{e2}^{j2,l2}(ech) \frac{E_{e1}^{j1}}{E_{e2}^{l2}} (\rho t)^2$$

où r_{e1} est le ratio du coefficient d'absorption avant et après le seuil d'absorption de la raie j de l'élément e . Il faut noter que la fluorescence dépend de l'absorption, et que l'absorption et la fluorescence dépendent tous deux de l'épaisseur de l'échantillon (z).

De fait, et comme défini par Cliff et Lorimer (1975), les *k-facteurs* peuvent être déterminés indépendamment de la fluorescence et de l'absorption si l'épaisseur est inférieure à 50 μm . La calibration de la sonde EDS va donc consister en l'estimation des *k-facteurs* à partir de l'analyse d'échantillons de composition connue et d'épaisseur négligeable.

II. CALIBRATION DU MICROSCOPE D'ANALYSE

II.1. APPAREILLAGE ET CONDITIONS ANALYTIQUES

Le microscope dont la sonde nécessite une calibration est un MET-EDS JEOL 2100-F, qui appartient au département de caractérisation des matériaux de l'IFP Energies nouvelles. L'intensité du faisceau est fixée à 200 kV, pour une densité de courant maintenue à 1.3 pA/cm². L'angle effectif du détecteur est de 32°, l'échantillon étant incliné de 7° afin d'augmenter l'intensité du signal. Le spot a une taille estimée à 1 nm, et est défocalisé à 50 nm. Les analyses sont effectuées avec un temps de comptage de 60s et un temps mort inférieur à 15%. Le choix des paramètres d'analyses est expliqué en détails dans les paragraphes suivants.

II.1.1. Taille du spot d'analyse

Pour le même temps de comptage, la chimie varie en fonction de la taille du faisceau incident, comme montré par le Tableau 1 pour les micas. En effet, un faisceau de faible diamètre (< 40 nm) vera toute son energie concentrée sur une petite surface et détériorera la

couche interfoliaire plus fragile (sous-estimation en K, Na et Ca), puis la couche octaédrique (sous-estimation en Al, Fe et Mg), entraînant la surestimation du taux de Si.

La taille du faisceau influençant les résultats de la quantification, il est nécessaire de conserver le même diamètre de spot pour la calibration de la sonde EDS et l'analyse des lames FIB. L'épaisseur d'un feuillet de mica étant d'environ 1 nm, ce diamètre a été fixé à 50 nm (analyse d'ensembles représentatifs d'environ 50 feuillets).

Diamètre du faisceau (nm)	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	Total
50	0.66	0.59	36.48	49.32	11.48	0.00	0.32	0.13	1.03	100.00
40	0.00	1.36	33.31	54.83	8.06	0.04	0.63	0.00	1.77	100.00
10	0.01	0.47	4.18	93.64	1.45	0.00	0.14	0.00	0.13	100.00
1	0.49	0.00	5.10	93.28	0.69	0.19	0.00	0.07	0.18	100.00

Tableau 1 : Evolution de la chimie d'un mica en fonction du diamètre du spot d'analyse (en %wt). Analyses réalisées sur des zones très proches du même mica (Lame FIB GL07 26). Tout le Fer est exprimé en FeO. Analyses obtenues (i) avec les mêmes *k-facteurs* (ii) sur une base de 11 Oxygènes (iii) sans corrections.

II.1.2. Temps de comptage

Pour une même taille de spot, la chimie varie en fonction du temps d'analyse. Un temps de comptage long génère, pour les micas, une sous-estimation de la quantité d'éléments légers (K, Na et Ca), en raison de la destruction de la couche interfoliaire (énergies de liaisons faibles au sein de cette couche). Le compromis choisi est un temps de comptage de 60 s. Il est toujours possible de modifier ce temps de comptage, mais ce dernier doit tout de même demeurer identique entre la calibration de la sonde EDS et l'analyse des lames FIB.

II.2. STANDARDISATION ET ESTIMATION DES *K*-FACTEURS

Dans les paragraphes précédents, il a été montré que certains éléments étaient plus volatiles sous le faisceau du MET que d'autre, en raison notamment d'une différence de force de liaison entre les atomes d'un site cristallographique à un autre. Il en résulte que la nature de

la structure cristalline de l'échantillon analysé influence le résultat quantitatif. Il est donc important que les minéraux étudiés et les minéraux standards aient les mêmes propriétés cristallographiques. Les échantillons choisis pour la calibration des *k-facteurs* sont donc tous des phyllosilicates, listés dans le Tableau 2. Ce sont des poudres préparées pour le MET par la méthode « dépôt-goutte » sur grilles en cuivre. Les standards synthétiques ont été obtenus par la méthode sol-gel (Hamilton et Henderson, 1968), puis synthétisés par voie hydrothermale.

Standards	Compositions	Eléments calibrés vs Si	Type
Paragonite 1	Na Al ₂ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	Na, Al	SYN.
Paragonite 2	Na Al ₂ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	Na, Al	SYN.
Pyrophyllite	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	Al	NAT.
Talc	Mg _{3.05} Si _{3.95} Al _{0.02} O ₁₀ (OH) ₂	Mg	NAT.
Muscovite	K _{0.88} Na _{0.05} Al _{2.67} Fe _{0.2} Mg _{0.03} Si _{3.15} O ₁₀ (OH) ₂	Fe, K, Al	NAT.
Chlorite TT15	Fe _{4.6} Al _{1.3} Al _{1.3} Si _{2.7} O ₁₀ (OH) ₈	Fe, Al	SYN.
Chlorite TT21	Fe _{4.38} Al _{1.62} Al _{1.62} Si _{2.38} O ₁₀ (OH) ₈	Fe, Al	SYN.
Clintonite*	Ca Na _{0.007} Mg _{2.29} Fe ^{II} _{0.05} Fe ^{III} _{0.11} Al _{3.39} Si _{1.20} O ₁₀ (OH) ₂	Mg, Ca, Al	NAT.
Phengite	K _{0.89} Na _{0.01} Fe _{0.13} Mg _{0.42} Al _{1.90} Si _{3.55} Ti _{0.01} O ₁₀ (OH) ₂	Mg, Fe, K, Al	NAT.

Tableau 2 : Minéraux utilisés pour calibrer la sonde EDS du MET Jeol-2100 F. SYN. Standards synthétiques ; NAT. Standards naturels. * Fe²⁺/Fe³⁺ ratio a été déterminé par spectroscopie Mössbauer (Joswig *et al.*, 1986). Pour la paragonite, 3000 bars, 580°C et 78 jours sont les paramètres de synthèse. Pour les chlorites TT15 et TT21, voir les détails de synthèse dans Parra *et al.* (2005).

Les *k-facteurs* ont été calculés à partir des spectres d'analyses de ces standards ; ils sont donnés dans le Tableau 3. Les *k-facteurs* calculés et ceux donnés par le fabricant du microscope sont proches, excepté concernant les cations interfoliaires (micas) K, Na et Ca, pour lesquelles les valeurs sont largement réévaluées. Cela peut s'expliquer par la différence de nature cristalline entre les phyllosilicates utilisés ici comme standards et les standards choisis par le fabricant. De fait, les effets de diffusion des éléments sous le faisceau liés à la fragilité de la couche interfoliaire sont directement intégrés par ces nouveaux *k-facteurs*, ce qui permettra de corriger *de facto* toutes les analyses de minéraux de même structure.

Eléments	Energies (keV)	<i>k</i> (Calc.)	<i>k</i> (user)
O	0.525	1.815	1.120
Na	1.041	1.160	1.600
Mg	1.253	1.055	1.000
Al	1.486	1.040	0.980
Si	1.739	1.000	1.000
K	3.312	1.170	2.000
Ca	3.690	1.164	2.050
Fe	6.398	1.585	1.450

Tableau 3 : Comparaison entre les *k*-facteurs calculés à partir des analyses des phyllosilicates standards (user) et les *k*-facteurs donnés par le fabricant JEOL (calc.), pour le microscope JEOL 2100-F. Les *k* (calc.) et *k* (user) sont proches, sauf pour K, Na, Ca et O, l'espace interfoliaire étant endommagé par le faisceau. Référence : Si.

II.3. VALIDATION DE LA CALIBRATION

Il est important de valider le protocole de calibration de la sonde EDS à l'aide d'une méthode indépendante. Comme l'objectif est d'atteindre la précision de la microsonde EMP à partir d'une lame FIB analysée au MET-EDS, la validation de la calibration passera par une comparaison des résultats obtenus par les deux techniques sur un même échantillon.

L'argile de référence choisie a déjà été étudiée au MET-EDS par Kohler *et al.* (2009) et en microsonde par la méthode décrite par De Andrade *et al.* (2006). Noté SMB-18, l'échantillon d'où elle est extraite a été prélevé à Saint-Martin de Bossenay (Bassin de Paris, SMN-18-1) et est constitué de carbonates (42%), d'argiles diverses (40%), de quartz (14%) et de pyrite (4%). La fraction argileuse est composée de 75 vol.% d'illite-smectite (70-95% de feuillets d'illite), 11 vol.% de chlorite, 7 vol.% de kaolinite et 7 vol.% de micas. L'échantillon se présente sous forme de poudre, ce qui permet d'éviter les artefacts liés à l'épaisseur des particules.

Les analyses EDS de Kohler *et al.* (2004) ont été effectuées grâce à un MET JEOL 2000-FX, noté MET-CEA, appartenant au CEA (Cadarache, France) avec les paramètres analytiques suivant : 200 kV pour la tension d'accélération, 60 s de temps de comptage et 10% maximum de temps mort. La sonde EDS de ce MET a été standardisée à partir d'une phlogopite (pour Mg, Si, K), d'une kaolinite (Al), d'un talc (Mg, Si), d'une augite (Ca) et d'une olivine (Fe).

Les analyses disponibles de cartographie microsonde (De Andrade *et al.*, 2006) ont été complétées par de nouvelles analyses pointées. Ces dernières ont été effectuées à l'aide d'une

microsonde CAMECA SX-100 à l'université Pierre et Marie Curie (Paris, France), au service CAMPARIS avec les paramètres d'analyses suivant : 15 kV, 10 nA, un temps de comptage de 10 s pour les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mg, Ca) et de 15 s pour K et Na. Les minéraux standards utilisés pour sa calibration sont l'albite (Na), le diopside (Mg, Si, Ca), l'orthoclase (Al, K), le grenat (Fe) et MnTiO_3 (Mn, Ti).

La comparaison des résultats obtenus par les différentes méthodes est présentée dans le diagramme (Figure 9) ternaire R^{2+} - M^+ - 4Si (Meunier et Velde, 1989). Les analyses de la cartographie microsonde permettent de définir un domaine compositionnel dans lequel les chimies sont acceptables, et semblent converger en un point situé à $\sim 35\% M^+$; $\sim 48\% 4\text{Si}$. Les analyses pointées EMPA convergent également en ce point, confirmant la composition moyenne. Les résultats obtenus avec le MET-CEA semblent cohérents avec les analyses pointées EMPA, malgré une dispersion plus importante. Les résultats donnés par le MET-EDS calibré utilisé dans la présente étude sont eux bien centrés dans le domaine acceptable, et la moyenne de ces analyses se confond avec la chimie moyenne définie à la microsonde ($\sim 35\% M^+$; $\sim 48\% \text{Si}$). De fait, la bonne concordance de tous ces résultats tend à montrer la validité du protocole de calibration de la sonde EDS du microscope JEOL 2100-FX utilisé.

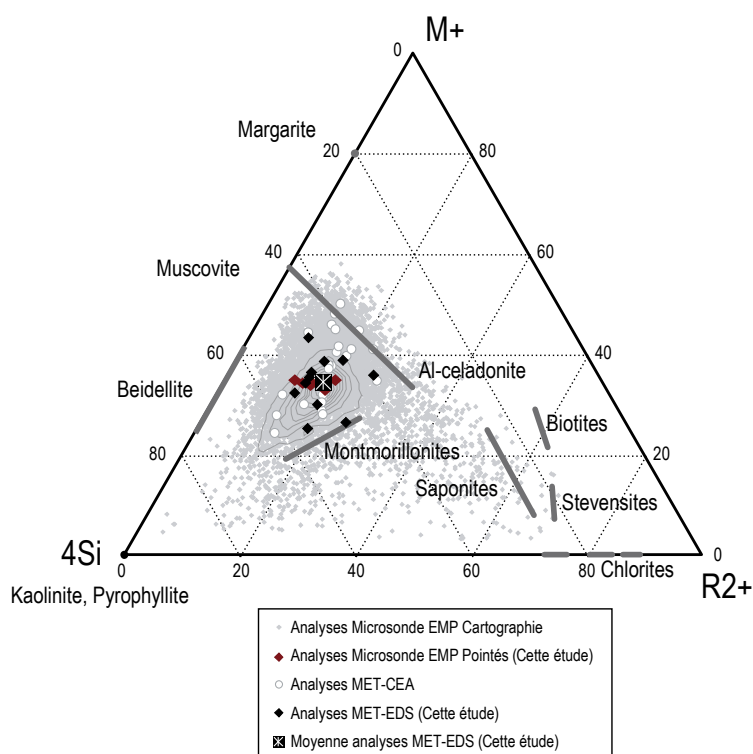


Figure 9 : Comparaison des analyses MET-EDS, MET-CEA et EMPA (cartographie et analyses pointées) dans un diagramme ternaire R^{2+} - M^+ - 4Si (Meunier et Velde, 1989).

III. PROTOCOLE D'ANALYSE A HAUTE RESOLUTION SPATIALE DE TEXTURES MINERALOGIQUES PRESERVEES : ANALYSE DE LAMES FIB

Il s'agit maintenant d'utiliser le MET-EDS calibré pour analyser finement des illites et des chlorites de chimie inconnue. La nécessité de préserver la texture de l'échantillon et de cibler avec précision la zone d'analyse enjoint l'utilisation de la technique FIB.

Article 1: Ultrathin section preparation of phyllosilicates by Focused Ion Beam milling for quantitative analysis by TEM-EDX. (Submitted)

Franck Bourdelle¹, Teddy Parra², Olivier Beyssac³, Christian Chopin¹, Florent Moreau⁴

- ¹ Laboratoire de Géologie, Ecole normale supérieure - CNRS, 24 rue Lhomond, 75231 Paris cedex 5, France

- ² IFP Energies Nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison cedex, France

- ³ IMPMC, UPMC-CNRS, 4 place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, France

- ⁴ IFP Energies Nouvelles, Rond-Point de l'échangeur de Solaize BP3, 69360 Solaize, France

Abstract

The composition of the phyllosilicates mica and chlorite is commonly used in thermobarometry to constrain the geological history of rocks. The thermobarometers that have been proposed during the last thirty years rely on the use of electron microprobe (EMP) analyses, with a spatial resolution limited to the micrometer scale. Such a resolution may not be appropriate for the size of clay particles or chemical zoning in very low grade rocks. In this respect, the transmission electron microscope coupled to an X-ray Energy Dispersive spectrometer (TEM-EDX) provides the proper spatial resolution in analysis. It is combined here with Focused Ion Beam (FIB) milling, a TEM-sample preparation technique that allows for targeting specific areas of interest, whatever their size. We test the suitability of FIB-milling for TEM-analysis of clay minerals, considering the effects of intrinsic preparation artifacts like amorphisation, beam damage, Ga ions implantation and material redeposition. In addition, we evaluate a TEM-EDX analytical protocol adapted to clay minerals and yielding the FIB-section thickness at each analysis point in a non destructive way. The TEM *k factors* were calibrated on clay powders. A comparison between TEM-EDX and EMP analyses

obtained on the same phyllosilicates in FIB and polished sections, respectively, shows excellent agreement, thereby validating the analytical protocol and the use of FIB-sections for the study of clay samples. The combination of these preparation and analytical procedures opens new avenues for the petrologic study of clay-mineral-bearing assemblages at an unprecedented spatial resolution.

Key-words: Clay minerals, Focused Ion Beam milling, Sample preparation, TEM-EDX, analytical protocol.

III.1. INTRODUCTION

Chlorite and mica are two clay minerals, the composition of which is commonly used in chemical thermobarometry (*e.g.* Cathelineau and Nieva, 1985; Cathelineau, 1988; Jahren and Aagaard, 1992; Hillier and Velde, 1991; Vidal and Parra, 2000; Battaglia, 2004; Dubacq *et al.*, 2010). These geothermobarometers classically rely on chemical data obtained by Electron Microprobe Analysis (EMPA), based on Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy (WDX) or on Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX). In both cases, measurements need to be calibrated with standards of known chemistry to be accurate and reliable on the other hand, this technique allows for in situ analysis, thus preserving the microtexture and the contacts between mineral phases when using petrographic thin sections. Both the spatial and analytical precision have made EMPA the most popular technique for the quantitative analysis of minerals, in particular clay minerals.

However, in low-temperature ($T < 300^{\circ}\text{C}$), low-pressure metamorphic rocks ($P < 3$ kbar), the sub-micrometer size of mineral grains leads in most cases to ‘contaminated’, *i.e.* mixed analyses. In such rocks, the use of thermobarometers, all based on local chemical equilibrium (*e.g.* Vidal and Parra, 2000) between mineral phases, therefore requires higher spatial resolution. Transmission Electron Microscopy (TEM) complemented with an EDX detector offers such a resolution but requires ultrathin sections transparent to electrons if one wants to preserve the textural relationships between minerals down to the nanoscale. Conventionally, thin sections of mineralogical samples for TEM studies have long been prepared using ion-milling. However, a major disadvantage of this method is the poor precision when positioning the slice plane and therefore the loose control on the location of the section with respect to the mineral microtexture. The focused ion beam milling (FIB)

appears as an alternative technique (Wirth, 2004), because it allows for targeting the area that needs to be extracted with a very high-precision (like a SEM) and for cutting heterogeneous samples (*e.g.* Heaney *et al.*, 2001; Benzerara *et al.*, 2005; Obst *et al.*, 2005). Unfortunately, the FIB technique may involve many artefacts such as structural or chemical damages due to the heavy Ga ions used for the milling. Additionally, a FIB-section is often thicker than the ones prepared by the conventional method and this may induce thickness effects during the quantitative chemical analysis.

In the present study, the suitability of FIB-milling to prepare ultrathin sections of phyllosilicates for analytical TEM investigations is evaluated. In that respect, a particular attention has been paid to identify and quantify the artifacts due to the FIB-milling process. Then, the protocol for TEM-EDX quantitative analysis of such sections is described with a particular focus on the corrections necessitated by the FIB sample thickness. As EMP analysis is the reference tool for thermobarometry, we finally validate the use of FIB-milling and the TEM-EDX analytical protocol by comparison against EMPA on the same crystals of phyllosilicates.

III.2. MATERIALS AND METHODS

III.2.1. Samples and chemistry calculation

Two sets of samples were selected to cover a large range of P-T conditions and of types/grain sizes of phyllosilicates. The first set is coming from the Glarus Alps in the central Alps (Switzerland) which is a reference zone for low-grade metamorphism. These samples (noted GL07) are described in Lahfid *et al.* (2010) and contain small-size particles of illites and chlorites. The second set of sample is coming from the Tinos Island (Greece, noted TI08) which is a classical example for high-grade metamorphism in the blueschist to eclogitic facies (Parra *et al.*, 2002a). They present a large size of chlorite and mica crystals, allowing for a comparison of analyses obtained on both the TEM-EDX and EMPA. In each sample two FIB-sections were prepared which yields a total of 32 (14 samples from Glarus and 2 from Tinos).

In this study, the structural formulae were calculated on the basis of 11 and 14 oxygens for mica and chlorite, respectively, assuming all Fe as FeO. All K, Na and Ca were assigned to interlayers, and are called "volatile elements" (see later). Element contents are expressed in atoms per formula unit (apfu). The structural formulae were filtered using the

criteria detailed by Vidal and Parra (2000), Parra *et al.* (2002a) and Vidal *et al.* (2001), in order to exclude possible mixed analyses, *i.e.* those affected by the contribution of an adjacent mineral.

III.2.2. Preparation of TEM samples by FIB

FIB-milling was performed on conventional polished thin sections after a careful microtextural study with optical microscopy and SEM for locating the appropriate mica-chlorite contact zones. The procedure chosen for FIB-milling is similar to the milling procedure described and illustrated in detail in Heaney *et al.* (2001). In the current study a FEI 200, belonging to CP2M (Université Aix-Marseille, France) working with a liquid Ga source at an acceleration voltage of 30 kV was used for sectioning. The specimens were first sputter-coated with a platinum layer. The thickness of this layer was approximately 15–20 nm. To protect the upper side of the TEM lamella from the milling Ga-ions an additional thick layer (~1 μm) of organometallic Pt, called “Pt-strap” in Heaney *et al.* (2001), was deposited on top of the milling region prior to the sectioning. In our study trenches were first milled on each side of the strap with high current. For the following reduction of thickness of the remaining lamella, the current was reduced stepwise (5000 - 1000 - 300 - 100 - 30 pA). When milling of the overall shape of the section was finished, the side walls of the lamella were cleaned at a milling current of only 30 pA to preserve the clay matter. Using this milling technique a lamella thickness of approximately 150-200 nm could be expected at the upper end of the section. The base of the lamella was undercut after tilting the sample. The thin section was then removed from the polished-section and placed on TEM grids using a micromanipulator under an optical microscope.

III.2.3. Modelling of Ga in beam damages to the thin section

Beam damages were evaluated using the Monte-Carlo simulation approach (as Obst *et al.*, 2005). In such an approach, the trajectories and the collision cascades of Ga-ions were simulated for a beam incident angle of 1° from the vertical axis, as occurring during the last step of the milling procedure. The simulation was performed with the “Stopping and Range of Ions in Matter” (SRIM) code version 2008.04 by Ziegler *et al.* (2010).

III.2.4. TEM analyses

The FIB ultrathin sections were analyzed with a TEM-EDX JEOL 2100-F at the materials characterization department of IFP Energies Nouvelles (Solaize, France), using a 200 kV voltage, a counting time of 60 s and a dead time lower than 15%. The current density was maintained at 1.3 pA/cm⁻². The sample tilt angle was 7°, and the total take-off angle is 32°. In these conditions, the spot size is defocused to 50 nm. The analysis time is fixed to 60 s. The experimental EDX standardization consists in an analysis of minerals of known chemistry (noted “standards”). Table 4 presents the phyllosilicates standard minerals used in this study. They are all powders, prepared for the TEM by dropping a clay suspension solution onto a carbon-coated copper grid. For the natural minerals, the chemistry was determined by EMPA analysis. The synthetic minerals were obtained by the sol-gel method (Hamilton and Henderson, 1968) and crystallized by hydrothermal method.

Standards	Compositions	Calibrated elements vs Si reference	Type
Paragonite 1	Na Al ₂ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	Na, Al	SYN.
Paragonite 2	Na Al ₂ Al Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	Na, Al	SYN.
Pyrophyllite	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	Al	NAT.
Talc	Mg _{3.05} Si _{3.95} Al _{0.02} O ₁₀ (OH) ₂	Mg	NAT.
Muscovite	K _{0.88} Na _{0.05} Al _{2.67} Fe _{0.2} Mg _{0.03} Si _{3.15} O ₁₀ (OH) ₂	Fe, K, Al	NAT.
Chlorite TT15	Fe _{4.6} Al _{1.3} Al _{1.3} Si _{2.7} O ₁₀ (OH) ₈	Fe, Al	SYN.
Chlorite TT21	Fe _{4.38} Al _{1.62} Al _{1.62} Si _{2.38} O ₁₀ (OH) ₈	Fe, Al	SYN.
Clintonite*	Ca Na _{0.007} Mg _{2.29} Fe ^{II} _{0.05} Fe ^{III} _{0.11} Al _{3.39} Si _{1.20} O ₁₀ (OH) ₂	Mg, Ca, Al	NAT.
Phengite	K _{0.89} Na _{0.01} Fe _{0.13} Mg _{0.42} Al _{1.90} Si _{3.55} Ti _{0.01} O ₁₀ (OH) ₂	Mg, Fe, K, Al	NAT.

Table 4 : Minerals used as standards in this study. SYN., synthetic product; NAT., natural product. * Fe²⁺/Fe³⁺ ratio determined by Mössbauer spectroscopy (Joswig *et al.*, 1986). For paragonite, 3000 bars, 580°C and 78 days are the synthesis conditions. For chlorites TT15 and TT21, see details for synthesis in Parra *et al.* (2005).

III.2.5. EMP analyses

The EMP analyses were carried out on a CAMECA SX-100 instrument at the CAMPARIS service in Paris. The analytical parameters were 15 kV, 10 nA, a counting time of 10 s for the major elements (Si, Al, Mg, Fe, Ca) and 15 s for K and Na. Mineral standards

used for calibration were albite (Na), diopside (Mg, Si, Ca), orthoclase (Al, K), garnet (Fe) and MnTiO₃ (Mn, Ti).

III.3. ARTEFACTS AND DAMAGES BY FIB-MILLING PROCESS

During the first part of the milling procedure, when the energy of the beam current is high, the ion beam has an important impact on the fine structure of the matter. But the platinum layer set on top of the FIB-section protects it, and the damages are localized at the periphery of the area of interest (Heaney *et al.*, 2001). However several contaminations of the FIB-section are possible throughout the following steps of the process, as Ga²⁺ deposition, amorphization and/or element redeposition (Wirth, 2004). A careful attention should be systematically paid to the beam damages caused for low current, low incident angle.

III.3.1. Amorphization and Ga²⁺ beam damages

During the milling, gallium atoms are implanted on the surface of the FIB-section, constituting a non-homogeneous Ga-layer (Giannuzzi *et al.*, 2005). The gallium deposit depends on ion energy, angle of incidence, sample's ion species and targeted material. As a consequence, the incident high-energy Ga-ion beam may alter the structure of minerals by locally inducing an amorphization of the sample surface. The assessment of the damages impact was obtained by the Monte-Carlo simulation (Ziegler *et al.*, 1985; Ziegler, 1998) and calculated by the SRIM 2008.04 software (Ziegler *et al.*, 2010). This mathematic approach permits to simulate in three dimensions the penetration of the ions into the matter and the full cascades of energy loss. Figure 10 presents these simulations for 1000 Ga-ions accelerated at a voltage of respectively 30, 20 and 10 keV in clinocllore, Mg-sudoite and Mg-celadonite. The impact angle of the ion beam is fixed to 1°, as during the thinning of the thin section. The matter density is fixed to 2.7 g/cm³, which is an average density for the phyllosilicates. The simulation is two-dimensional, the ion beam entering in contact with the matter at the center of the left side.

At 30 keV, which represents the worst case, the FIB-section's thickness damaged by the ion beam is almost 20 nm for all the tested minerals. In fact, clinocllore, Mg-sudoite and Mg-celadonite have three similar chemistries, and the scale of ion beam damages is approximately the same: the Ga²⁺ implantation is restricted to the first 10 nm, in both side of

the thin section, and the full cascades of energy loss affects 20-25 nm. Thus, even if a fraction of the ultrathin section may lose its original structure, it can be assumed that the bulk majority of the matter is not influenced by the milling, if the ultrathin section is not too thin. In other words, a thin section with a thickness of 200 nm is preserved to 80%. Similar results have been obtained by other authors for other mineralogical chemical compositions, as Kim and Dravid (2000) for Al_2O_3 and CaWO_4 .

With the FIB used in this study, it is possible to decrease the beam intensity (5000 to 30 pA), but not the beam current voltage under 30 kV without deteriorating the quality of the working image what now possible with the recent dual beam FIB systems. Thus, the impact of the beam on the studied clays thin section can be minimized using a lower beam acceleration voltage, with 20 and 15 nm affected on both side by the full cascade of energy loss for 20 and 10 keV respectively (Figure 10). There is a compromise to be found as the milling time is then longer, but the preserved section thickness is higher compared to the 30 keV case.

Even if the numerical simulation represents only an approximation in the case of crystalline structure, the TEM-observations of the crystalline structure (clay layers) in the ultrathin sections confirm that the majority of the section thickness is not amorphous. An optimization of the milling process (milling time, beam energy and final section thickness) enables to obtain thin section of the area of interest without significant beam damages (amorphization and Ga-ions implantation). In fact, the Ga-ions which are implanted on the surface of the FIB-sections constitute a non-homogeneous layer which can be minimized by using a current beam with a lower energy for the final thinning (Giannuzzi *et al.*, 2005). Moreover, to make sure of the preservation of the crystalline structure in the different minerals, an observation of the layers was systematically carried out with the TEM.

In any case, the presence of the Ga-atoms at the ultrathin section surface is not an issue for the TEM-analysis as the spectral line of Ga does not disturb the quantification, since the Ga energy X-ray is significantly lower than Si, Mg, Fe, Al and K energies.

III.3.2. Redeposition effects

The redeposition of the pulverized matter during the FIB milling is also a problem, because it may form a contamination layer over the surface of the FIB section (Giannuzzi *et al.*, 2005). In addition, a platinum contamination may appear on all the surfaces of the thin

section, because the platinum layer deposited on top of the section may be partially cut and pulverized during the thinning. This contamination can be excluded from the quantification, but the contamination from the sample itself must be considered and in case of a significant re-deposition, the corresponding analyses should be discarded. This artefact is difficult to quantify and there is no straightforward procedure, even if this phenomenon may be minimized by selecting appropriate milling parameters (low-current beam for the milling). In this study, the redeposition is estimated in a qualitative manner by analyzing a crystal near the platinum strap located on top of the ultrathin section where the crystal is supposed to be the less exposed to redeposition. If these analyses contain a high Pt content (*i.e.* when the Pt X-ray line is large enough to form a shoulder of the Si X-ray line on the EDX spectrum, or when the PtO₂ content is greater than 1%), this indicates that redeposition (for all elements) was significant, and the corresponding analyses must be rejected.

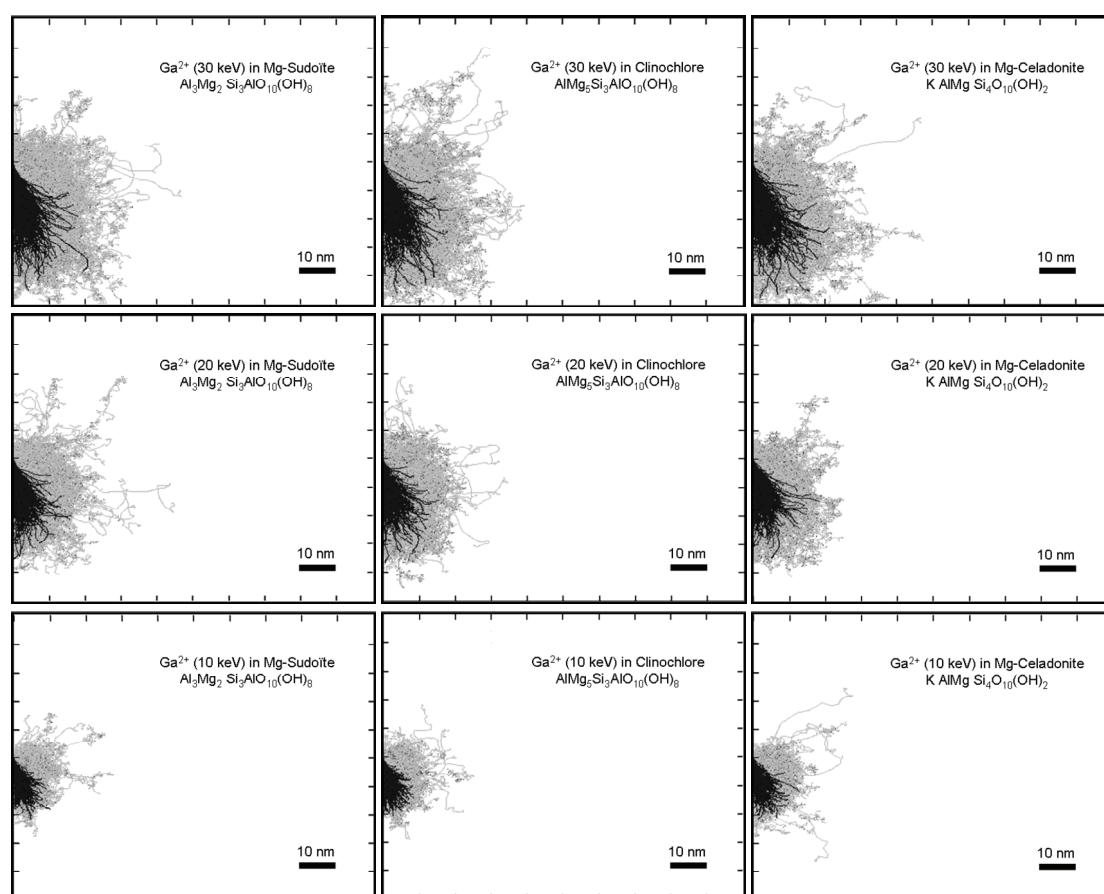


Figure 10 : Monte-Carlo simulation of 1000 Ga-ions trajectories (black) and the full cascades of energy loss (grey) in Mg-sudoite, clinocllore and Mg-celadonite for 10, 20 and 30 keV Ga-beam. Simulation performed with the SRIM 2008.04 code (Ziegler *et al.*, 2010). The Ga-beam hits the sample in the center of the left side with an incident angle of 1° from upside down.

III.4. IDENTIFICATION AND CORRECTION OF THE ANALYTICAL ARTIFACTS SPECIFIC TO TEM-SAMPLES PREPARATION

III.4.1. *k*-factors and quantitative corrections

EDX analysis relies on the interactions between an incident electromagnetic radiation and the sample. More precisely, it consists in analyzing X-rays emitted by the matter submitted to an electron beam. X-ray counts were obtained by integrating $K\alpha$ X-ray peaks, each energy being specific of one element. The line intensity (in counts) of one element depends on the concentration of this element according to equation Eq. 22 (Goldstein *et al.*, 1986).

Eq. 22

$$I_{emerg}^{j,l} = c_e \frac{N_A}{A_e} n \omega_e^j p_e^{j,l} (1 + TKC_e^{j,l}) \sigma_e^j(E_0) \left(1 + f_B + \sum_{(e',j',l') \neq (e,j,l)} f_{e,e'}^{j,j',l,l'} \right) \int \Phi_e^j(\rho z) \exp\left(\frac{-\mu_e^{j,l} \rho z}{\sin \Theta}\right) d(\rho z)$$

where c_e is the concentration, N_A the Avogadro's number, A_e the atomic weight, n the electron beam intensity (electron / second), ω_e^j the fluorescence yield for j , $p_e^{j,l}$ the line's relative weight, $TKC_e^{j,l}$ the Coster-Kronig transition factor (absent for the K lines), $\sigma_e^j(E_0)$ the ionization cross section at the electron's initial energy E_0 , ρ the sample density, z the depth in the sample, $\Phi_e^j(\rho z)$ the ionization's density in-depth (Castaing's standardization), f_B the fluorescence reinforcement factor of background, $f_{e,e'}^{j,j',l,l'}$ the fluorescence reinforcement factor, $\mu_e^{j,l}$ the mass absorption coefficient in the sample, and Θ the X-ray take-off angle.

The intensity detected I_{det} (element line intensity) by the EDX detector is proportional to the intensity emitted I_{emerg} from the sample corrected by a coefficient related to the effectiveness of the detector:

$$I_{det} = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \varepsilon(E_e^{j,l}) I_{emerg}$$

Eq. 23

where $\Delta\Omega$ is the detector angle, $E_e^{j,l}$ is the j,l line's energy and $\varepsilon(E_e^{j,l})$ is the detector efficiency. Many parameters are not known, or not easily accessible. To avoid this difficulty, Cliff and Lorimer (1972) suggested a quantification of each element by comparing its

concentration to an element considered as a reference (Eq. 24). For that purpose, they suggested to use silicon or any other strong X-ray line.

$$\text{Eq. 24} \quad \frac{I_{e1}^{j1,l1}}{I_{e2}^{j2,l2}} = \frac{k_{e1}^{j1,l1}}{k_{e2}^{j2,l2}} \frac{c_{e1}}{c_{e2}} \quad \text{and} \quad \sum_{e=1}^N c_e = 1$$

I_{e1} and I_{e2} are the measured X-ray intensities on $e1$ and $e2$ elements, C_1 and C_2 are the concentrations of the two elements, and k_1 and k_2 are *k-factors values*, determined from thin standards. The *k-factors* have to be estimated for each element relative to a reference element which has a *k-factor* set to 1.00. In that way, the *k-factors* (Eq. 24) include several terms of equations Eq. 22 and Eq. 23, in particular the detector efficiency:

$$\text{Eq. 25} \quad k_e^{j,l} = \frac{1}{A_e} \omega_e^j p_e^{j,l} (1 + TK C_e^{j,l}) \sigma_e^j(E_0) \varepsilon(E_e^{j,l})$$

The *k-factors* are valid only if the sample thickness is less than 50 nm (Cliff and Lorimer, 1972, 1975; Jacobs and Baborovska, 1972) so that fluorescence and absorption may be negligible. If the specimen is thick, absorption and fluorescence factors must be estimated in addition to the *k-factors* ratio to obtain a real quantitative analysis. These factors are included in equation Eq. 22 and thus allow correction of the detected intensity (Eq. 23).

The absorption factor is:

$$\text{Eq. 26} \quad F(\chi_e^{j,l}) = \frac{\int \Phi_e^j(\rho z) \exp(-\chi_e^{j,l} \rho z) d(\rho z)}{\int \Phi_e^j(\rho z) d(\rho z)} \quad \text{with} \quad \chi_e^{j,l} = \frac{\mu_e^{j,l}}{\sin \Theta}$$

The fluorescence factor is:

$$\text{Eq. 27} \quad f_{e1,e2}^{j1,l1,j2,l2} = 2\omega_{e2}^{j2} c_{e2} \frac{r_{e1}-1}{r_{e1}} \frac{A_{e1}}{A_{e2}} \mu_{e2}^{j2,l2}(e1) \mu_{e2}^{j2,l2}(sample) \frac{E_{e1}^{j1}}{E_{e2}^{j2}} (\rho t)^2$$

where r_{el} is the ratio of absorption coefficient after and before the absorption jump of the e element's j/l line. It should be noted that the fluorescence depends on the mass absorption coefficient $\mu_e^{j,l}$ and that both fluorescence and absorption factors depend on the thickness (z).

Figure 11 shows the importance of the different corrections mentioned above on quantitative analyses for a non-infinitely FIB thin section of chlorite. We observe that without corrections, the iron content is 2.07 apfu. After fluorescence and absorption corrections, this content is decreasing by 0.1 apfu for a minimum thickness of 80 nm. We also note that sample density does not have a strong influence on the corrections' calculations, and has a negligible effect on the quantification results. As predicted, the thickness modifies notably the chemical results between a FIB section of a negligible thickness (0 – 50 nm) and a FIB section with a thickness of 300 nm. In that case, the iron content is decreasing from 2.07 to 1.77 apfu. This example illustrates the necessity, when the FIB section thickness exceeds 50 nm, to evaluate this thickness on the very same area where the analysis is done. This allows one to estimate accurately the effect of fluorescence and absorption.

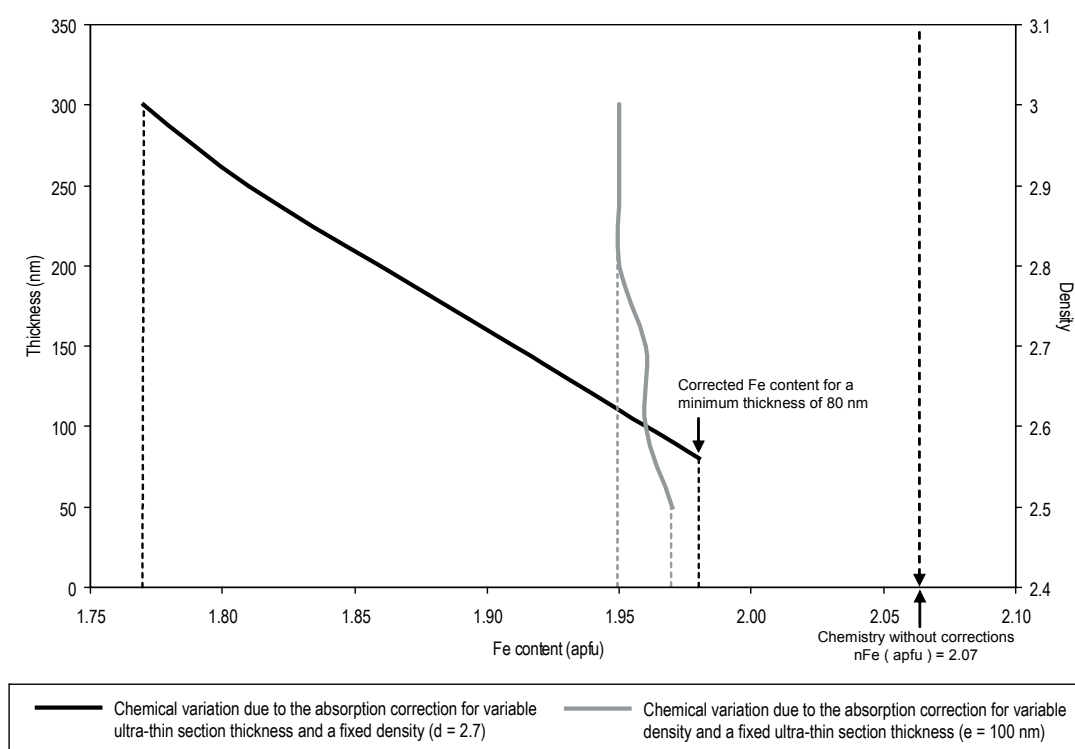


Figure 11 : Influence of fluorescence and absorption corrections on analysis thickness and density on the corrections. Analysis of chlorite on a FIB section (GL07 26 B1). Density varies from 2.5 to 3. Thickness varies from 80 to 300 as usually observed in our FIB sections.

III.4.2. Ultrathin section thickness estimation

To estimate the thickness of the FIB sections, the simplest method consists in a physical measure between two dots made with the focused beam separated by a known angle. But this method needs a long time analysis, and therefore induces significant radiation damages to the ultrathin section. Moreover, to be precise, this method requires that both sides of the FIB section are parallel which is not the case for FIB sections.

Confronted to the same problem, Watanabe and Williams (2006) proposed an alternative method to quantify the chemistry with a modified *k-factor* (noted ζ). In this approach, there is no need for supplementary analysis on the sample of interest, but the method requires a more complex EDX *k-factor* calibration. These authors included an additional term in the ζ -factor calculation, noted D_e , which is the total electron dose during acquisition, defined by $D_e = N_e I_p \tau$, where N_e is the number of electrons in a unit electric charge, I_p is the beam current and τ is the acquisition time. The ζ -factors has the advantage of not depending on the analysis parameters (I_p and τ), which may be modified by the analyst according to his needs. Altogether, the ζ -factors method (Watanabe *et al.*, 1996; Watanabe and Williams, 1999; 2006) allows one to determine the sample thickness simultaneously with the composition, by an iterative process, together with the absorption and fluorescence corrections. However, the ζ -factors standardization needs accurate estimates of the thickness of the standards used for EDX probe calibration and requires to measure precisely the beam current density during the analysis. In addition, the application of this protocol to phyllosilicates is very limited because the standards used by Watanabe and Williams (2006) are pure-element thin films whereas phyllosilicates are multi-element oxide compounds, with a highly anisotropic structure. Moreover, the described ζ -factors standardization would not account for the specific amorphization of phyllosilicates during analysis.

Previously, Van Cappellen and Doukhan (1994) proposed an analytic method of plane-parallel specimen which does not require thickness or X-ray take-off angle parameters, and which is based on the principle of electroneutrality of the specimen structure. In the following, we demonstrate the applicability to phyllosilicates of this simple iterative method to estimate the thickness of a FIB-section at each point of analysis. The calculation of the thickness is easy and fast with the recent EDX softwares and does not required any additional destructive TEM-beam exposure of the ultrathin sections:

- First, it is necessary to determine experimentally the real oxygen *k-factor* during the calibration of the EDX probe. Indeed, the pre-unrecorded value, in Figure 12, is clearly overestimated when applied to phyllosilicates because of the contrasting crystallographic structure between the clays and the TEM manufacturers' standards. The oxygen *k-factor* determination can be made during the EDX standardization step, by the analysis of the standards and estimation of the *k-factor* according to the silica (Si) reference.
- Second, as the density effects are negligible (in this study), we initially assume a density of 2.7 in accordance with the average density of phyllosilicates.
- The thickness is then calculated from the theoretical oxygen content of phyllosilicates per crystalline half-cell, based on the fact that (i) its *k-factor* is rather homogeneous (Figure 12), (ii) oxygen is theoretically the only element whose contents do not vary in phyllosilicates structure, and (iii) it does not intervene directly in the quantification of the other elements.

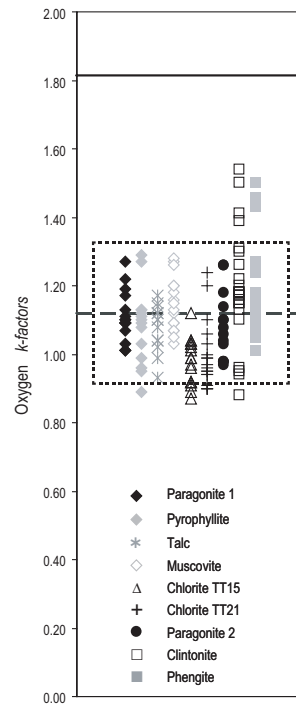


Figure 12 : Oxygen *k-factors* deduced from each analysis of the standards ($n = 162$). The full line represents the O *k-factor* calc., given by TEM manufacturers. The dashed line represents the user-determined *k-factor*, which is the average of all deduced *k-factors*. The dashed rectangle represents the standard deviation (2σ) of deduced *k-factors*, between 0.90 and 1.31.

Since the oxygen content is also a function of thickness (Eq. 22), we need to iterate as described on Figure 13, to reach the appropriate thickness that fits the ideal oxygen content. From the composition corrected roughly with a fixed density and a random thickness of 100 nm, it is possible to deduce a number of cations, which makes possible the quantification of the ideal oxygen atomic%. If the result is not equal to the real oxygen atomic%, the thickness is modified, and a new correction is applied. This calculation is repeated until the convergence between ideal and real oxygen atomic% is reached. In this study, this protocol is noted *t-O-protocol* for estimated thickness from oxygen atomic% protocol.

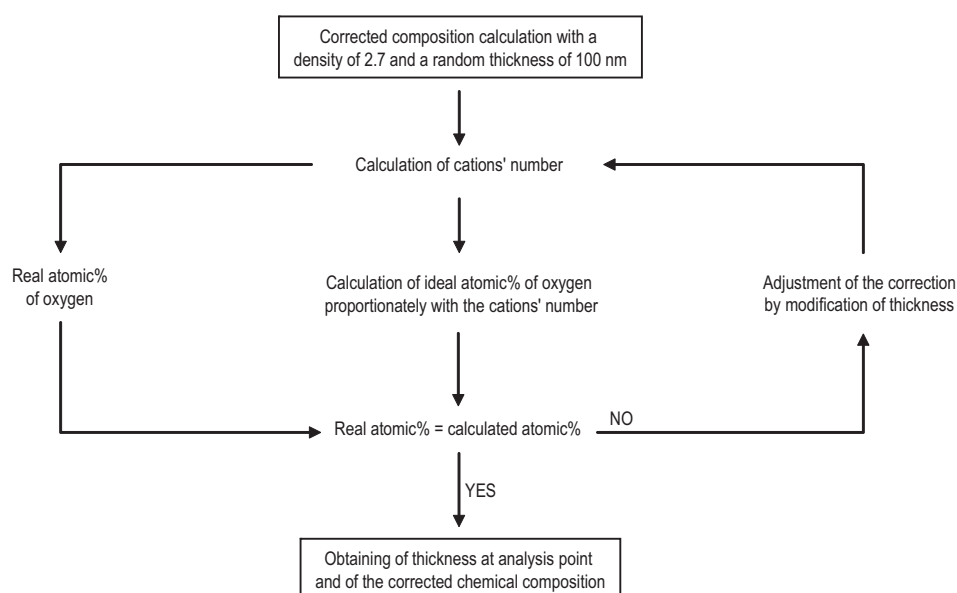


Figure 13 : *t-O-protocol* process. Iterative model to estimate the sample thickness from the oxygen atomic percentage.

III.4.3. Precaution for TEM analysis to minimize polarization effect and contaminations

In addition to the thickness effects, other artifacts may affect the quantitative results. Bullock *et al.* (1985) demonstrated that TEM-EDX quantification may be influenced by the crystalline orientation with respect to the incident beam. This effect may however be minimized upstream by analyzing the standards used for the EDX calibration and the FIB-sections of clays according to the same crystalline planes. Thus, the gauged *k-factors* take into

account the orientation effect. For that purpose, (i) the petrological thin sections are cut perpendicular to the main cleavage of the rock assuming they are cut perpendicular to the (ab) crystallographic plane and (ii) FIB sections are always cut perpendicular to the longest axis of the crystal after careful observation with a SEM. This guarantees the crystal to be cut perpendicular to the (ab) crystalline plane and allows for minimizing the contribution of this effect to the *k-factors* standardization.

In addition, the incident beam may affect an adjacent mineral, inducing contaminations and errors in quantification. Figure 14 presents a Monte-Carlo simulation of the trajectories of ions beam in the FIB section, with the maximum sample tilt configuration (7°). It shows an increase in the beam spot size of $\sim 50\%$ at the opposite face of a FIB-section with a thickness of 200 nm. This simulation suggests that analyses of clays must be made at a minimum distance of 30 nm from the contact with others minerals to limit contaminations. Additionally, as the take-off angle is 32° , it is possible that the high energy X-rays of one mineral could induced the fluorescence of lower energy lines from adjacent minerals. In fact, to completely avoid contamination, fluorescence and absorption effects due to the adjacent minerals must be taking into account in the quantification corrections.

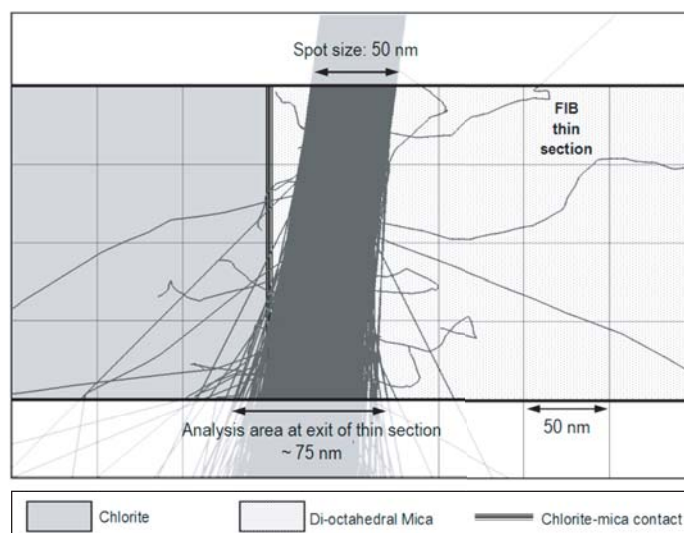


Figure 14 : Monte-Carlo simulation of 2000 electrons trajectories in a mica with a thickness of 200 nm and a density of 2.7. Simulation was made with PENELOPE-2006 (Salvat *et al.*, 2006). At the bottom of the sample, the beam diameter may be enlarged by 25 nm.

III.5. EVALUATION OF THE FIB-MILLING PROCEDURE FOR TEM-EDX QUANTITATIVE ANALYSIS

III.5.1. Evaluation of the *t-O-protocol* validity

To check the accuracy of the *t-O-protocol*, we tried to correlate the estimated thickness to an independent analytical criterion such as the number of counts. On Figure 15, we have represented a TEM cartography that exhibits the number of counts (noted “input rate”), which is actually known to be strongly correlated to the thickness. In theory, we expect the thickness to influence the number of counts detected by the probe, and practically we expect some correlation between the estimated thickness and the input rate.

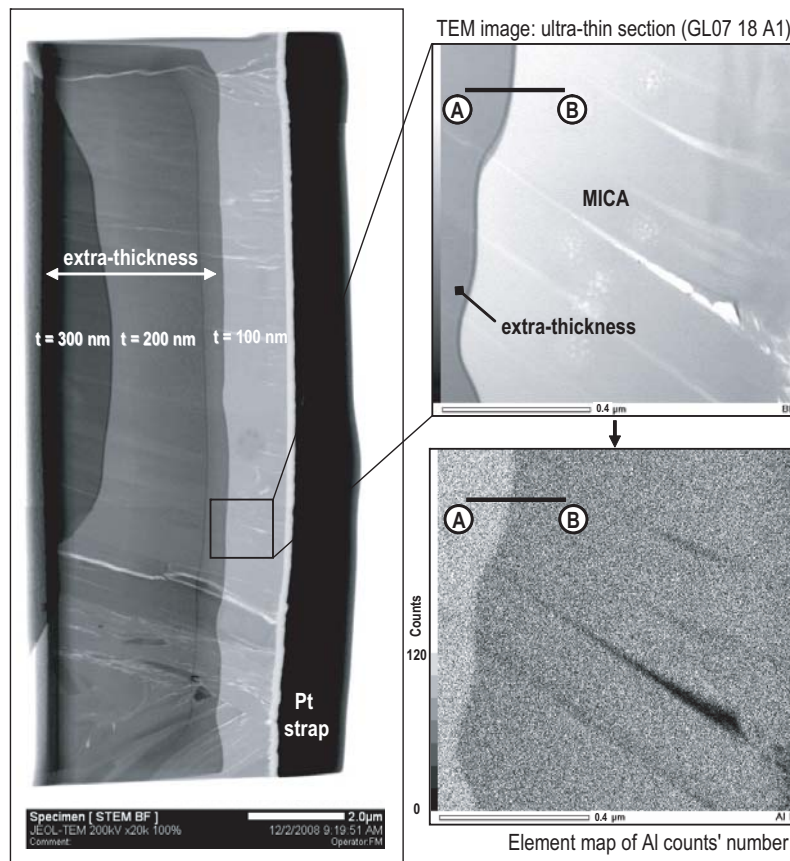


Figure 15 : Theoretical explanation of the relation between thickness and input rate. The TEM image (on the top) shows the topography of a mica on a FIB thin section, with strong change of thickness along A-B. The TEM cartography (on the bottom) represents the number of detected counts in the same area (example of Al).

It is necessary to establish that the input rate parameter is independent of the normalized chemistry. This is tested on Figure 16 which shows that the Si and Al contents of micas show no clear correlation with the input rate.

On Figure 17, we have represented the estimated thickness according to the input rate (in counts/s) for the micas analyses of all Glarus samples. We can observe that (i) the two parameters are highly correlated and (ii) all estimated thicknesses fall in the range of expected FIB-section thickness, which is 50-300 nm. The few estimated thicknesses equal to 0 correspond to parts of the FIB-section that are sufficiently thin to belong to the “infinitely thin” case where the corrections do not apply.

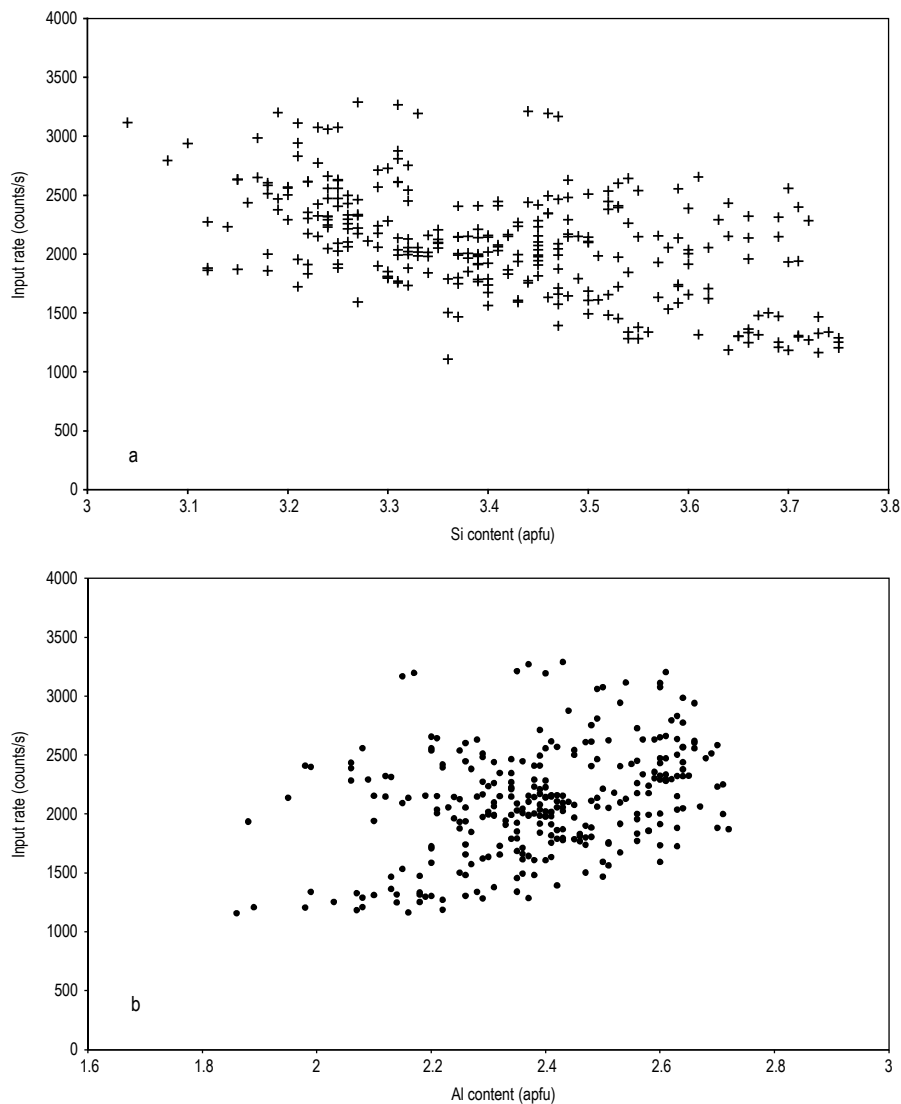


Figure 16 : Si and Al contents according to the input rate (in counts/s). Case of micas. Si and Al contents are calculated with the fluorescence and absorption corrections, determined from the estimated thicknesses.

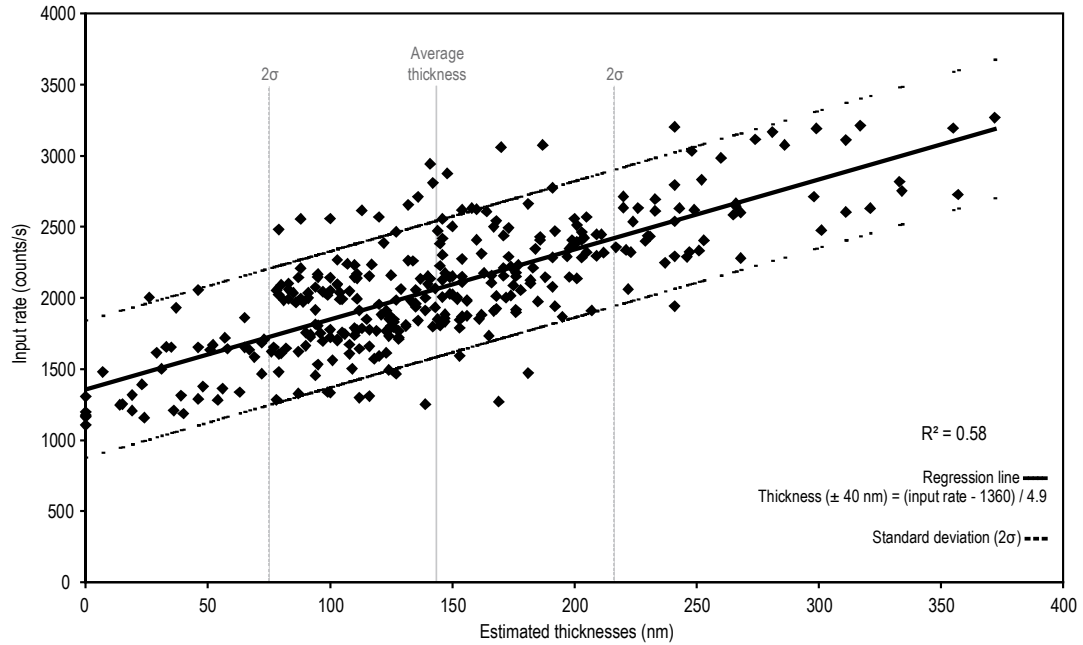


Figure 17 : Correlation between the estimated thicknesses and the input rate (in counts/s). Case of micas, on 325 analyses on different FIB blades (GL07). Absolute input rate values are only valid for the TEM JEOL-2100 F.

However, the calculation procedure to estimate the thickness of FIB sections is very sensitive to the variations of the number of cations. Assumption of all Fe as FeO implies a minimum number of cations, and a possible variation of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio will induce significant variations in both the structural formulae and calculated thickness. For the structural formulae calculation, the absence of quantitative information on the Fe^{3+} content is an inherent problem to all microanalytical techniques including EMPA. But concerning the estimation of thickness, the Fe^{3+} content is a severe limitation which may completely alter the benefit of the thickness-correction of the analysis. Table 5 is an example, where it is shown that for a mica with an iron content of 0.51 apfu, the estimated thickness may vary up to 24 nm (109 nm to 133 nm) when assuming either 0% or 100% of Fe^{3+} . In the case of Fe-rich chlorites, the observed correlation is obviously more significant since the number of iron apfu is much higher. As a consequence, the estimation of thickness is only applicable to phyllosilicates with a low atomic% of iron (*e.g.* Fe-poor micas), or which have a known ratio of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. It should be noted that in this study, we selected the GL07 or TI08 samples because of their low content of iron, in particular for micas, and we based our validation protocol on their analytical results.

Sample	Fe-poor sample / TI08 PHII - <i>sp44</i>			Fe-rich sample / GL07 16 A4 – <i>sp15</i>		
Iron valency	all Fe is Fe ²⁺	all Fe is Fe ³⁺	difference	all Fe is Fe ²⁺	all Fe is Fe ³⁺	difference
Mg	0.37	0.37	0.00	0.32	0.31	- 0.01
Al	2.12	2.10	- 0.02	2.38	2.33	- 0.05
Si	3.33	3.30	- 0.03	3.21	3.14	- 0.07
K	1.07	1.05	- 0.02	0.24	0.23	- 0.01
Fe	0.22	0.22	0.00	0.51	0.49	0.02
Total	7.11	7.04	- 0.07	6.73	6.57	- 0.16
Estimated thickness (nm)	88	95	+ 7	109	133	+ 24

Table 5 : Influence of the Fe³⁺/Fe²⁺ ratio on the number of cations and indirectly on the thickness estimation. Example of 2 micas (GL07 & TI08). Results are expressed on apfu for 11 oxygens.

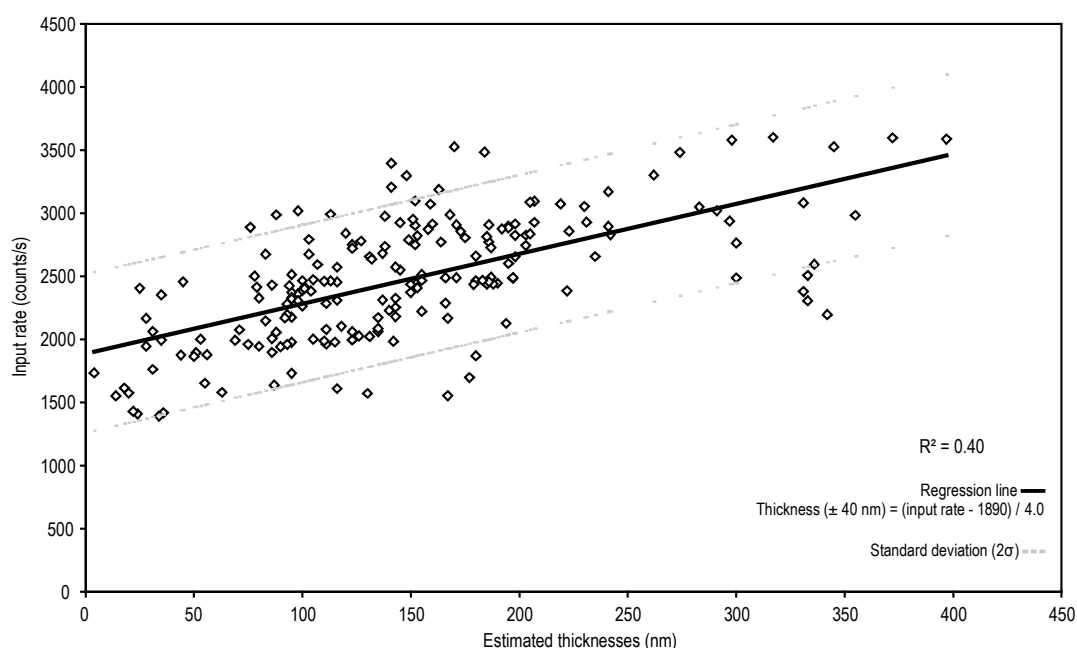


Figure 18 : Correlation between the M-chlorite thicknesses and the input rate (in counts/s). Case of chlorites, on 197 analyses (GL07). Absolute input rate values are only valid for the TEM JEOL-2100 F.

Since the iron content of chlorites is always too high to obtain an accurate number of cations, we have indirectly calculated the thicknesses from the Fe-poor micas, localized at less than 100 nm (noted M-chlorite thicknesses). Figure 18 represents the M-chlorite thickness against the input rate for each chlorite analysis. As for the micas, a good correlation is observed between the input rate and the attributed thicknesses. It is noteworthy that, if the Fe³⁺/Fe²⁺ ratio is known, the thicknesses of chlorites can directly be estimated from their proper composition. In cases where there are no Fe-poor micas close to the chlorite analyses,

it is also possible to use this regression line to estimate the thickness as a function of the input rate, even if a similar regression needs to be calibrated for each TEM apparatus.

III.5.2. Discussion of corrected TEM results: comparison between EMP and TEM-EDX analysis

To validate the complete preparation/analysis protocol described in the previous sections, it is necessary to compare the analytical errors attached to the present protocol to those obtained with EMPA. To do so, we have performed a circular check on the phyllosilicates from Tinos samples which are large enough to be analyzed by EMPA.

For the M-chlorite, Table 6 shows the difference between corrected and uncorrected TEM analysis, and Figure 19 presents the comparison of these results with the EMPA study. The element which is the most affect by the fluorescence and absorption corrections is iron, but Mg and Al contents are also affected.

	Mg	Δ	Al	Δ	Si	Δ	Fe	Δ	Total
1	2.76	+ 0.05	2.49	+ 0.03	2.76	0.00	1.93	- 0.10	9.98
2	2.67	+ 0.05	2.44	+ 0.02	2.81	0.00	1.99	- 0.09	9.98
3	2.70	+ 0.06	2.39	+ 0.02	2.82	0.00	2.03	- 0.10	9.99
4	2.53	+ 0.05	2.54	+ 0.03	2.82	0.00	1.96	- 0.09	9.91
5	2.68	+ 0.06	2.53	+ 0.03	2.79	0.00	1.94	- 0.09	9.96
6	2.81	+ 0.06	2.36	+ 0.02	2.86	0.00	1.91	- 0.09	9.96
7	2.67	+ 0.06	2.46	+ 0.02	2.85	0.00	1.94	- 0.09	9.93
8	2.79	+ 0.06	2.42	+ 0.02	2.87	0.00	1.84	- 0.09	9.93
9	2.73	+ 0.06	2.46	+ 0.02	2.82	0.00	1.90	- 0.09	9.97
10	2.53	+ 0.05	2.67	+ 0.02	2.76	0.00	1.89	- 0.08	9.93
11	2.61	+ 0.05	2.55	+ 0.02	2.82	0.00	1.90	- 0.09	9.90
12	2.64	+ 0.06	2.54	+ 0.02	2.84	0.00	1.87	- 0.09	9.89
13	2.70	+ 0.05	2.50	+ 0.02	2.86	0.00	1.83	- 0.08	9.89
14	2.62	+ 0.05	2.48	+ 0.02	2.85	0.00	1.86	- 0.09	10.00
15	2.67	+ 0.05	2.51	+ 0.02	2.76	0.00	1.88	- 0.09	10.05
16	2.72	+ 0.06	2.49	+ 0.02	2.81	0.00	1.88	- 0.09	9.99
17	2.81	+ 0.06	2.52	+ 0.02	2.76	- 0.01	1.85	- 0.09	9.97
18	2.69	+ 0.06	2.53	+ 0.02	2.85	0.00	1.79	- 0.09	9.88
19	2.73	+ 0.05	2.54	+ 0.02	2.83	0.00	1.77	- 0.09	9.89

Table 6 : Comparison between corrected and uncorrected TEM-EDX analysis. Case of chlorites of TI08 PIII. For each element, the first column represents the corrected values in apfu, and the second column displays the difference between these results and the uncorrected analysis. Estimated thicknesses between 50 and 90 nm. Results are based on 14 oxygens.

We observe for the M-Chlorite that, without corrections, iron is over-estimated by the TEM-EDX method which yields Fe content higher than 1.95 apfu, whereas EMPA results indicate an average of 1.86 apfu. The estimated thicknesses for this sample vary between 50 and 90 nm which yields an average correction of - 0.1 apfu for that element, and makes the chemical quantification nearly identical with both methods. For micas, we also obtained a very good agreement between EMPA and corrected TEM-EDX results as shown on Figure 20, with a difference lower than 0.05 apfu when corrections are applied.

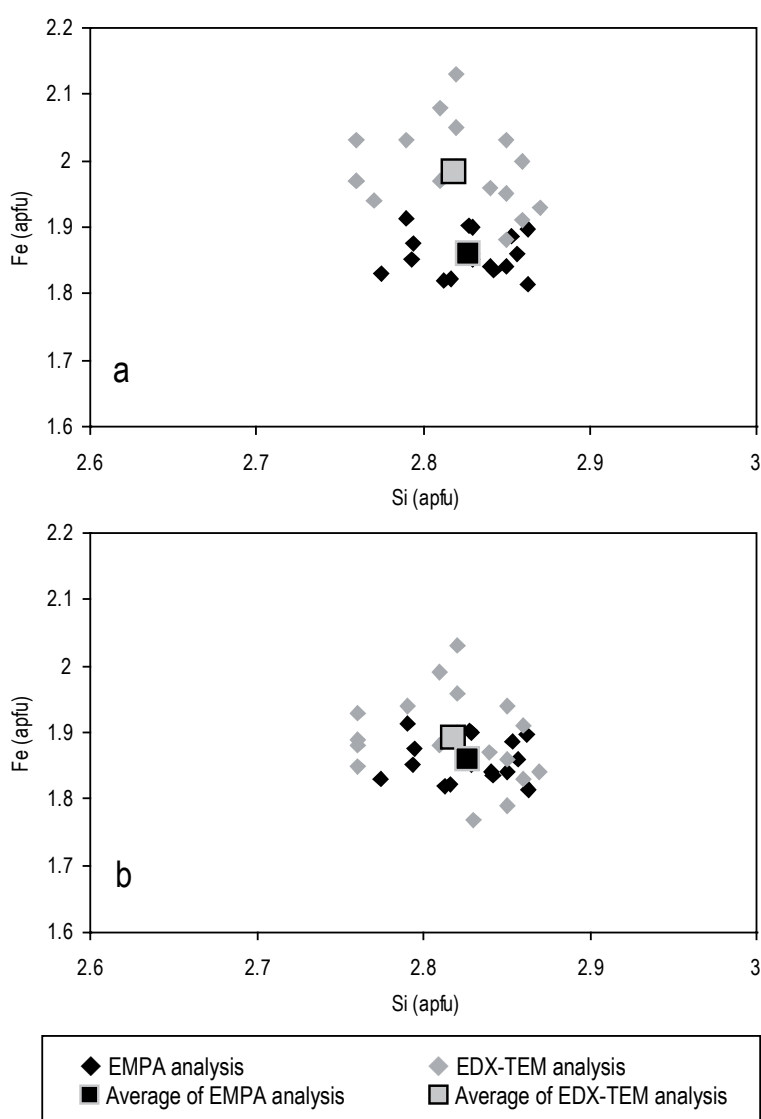


Figure 19 : Comparison between EMPA and EDX-TEM results. Case of sample TI08 PIII M-Chlorites. Estimated thicknesses between 50 and 90 nm. **a)** results on Fe vs Si (apfu) without corrections. Average of TEM analysis: Si 2.817, Fe 1.98 vs average of EMPA analysis (apfu): Si 2.83, Fe 1.86. **b)** results on Fe vs Si (apfu) with *t-O-protocol's* corrections. Average of TEM analysis: Si 2.818, Fe 1.89 vs average of EMPA analysis (apfu): Si 2.83, Fe 1.86.

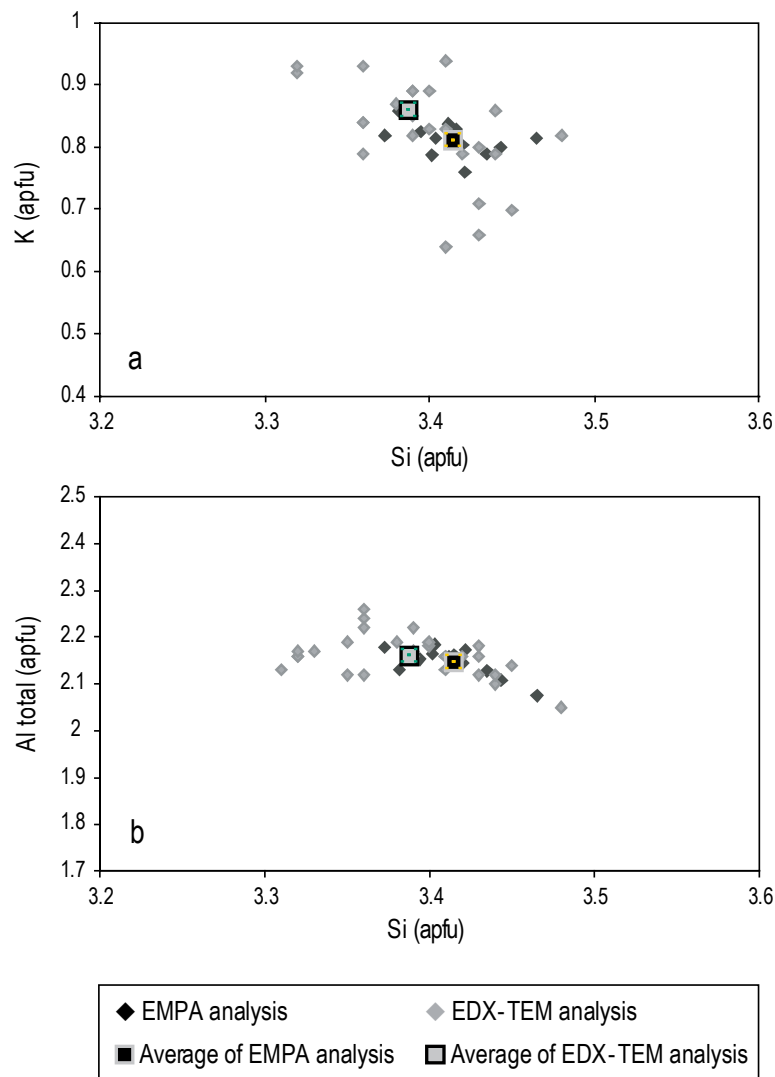


Figure 20 : Comparison between EMPA and *t-O-protocol* EDX-TEM results. Case of micas of sample TI08 PIII. a) K vs Si (apfu), and b) Al vs Si (apfu). Estimated thicknesses between 30 and 100 nm.

III.5.3. Extension of the *t-O-protocol* to Fe-rich clay minerals

As detailed in the former section, we used the closest Fe-poor micas to estimate the thickness of adjacent chlorites. This approach may be generalized to entire FIB thin sections. On Figure 21, we have represented the bright-field TEM image of a FIB thin-section as a background. On Figure 21-c, the “topographic” map obtained from the estimated thicknesses of micas is depicted. Owing to the density of analysis points, it is possible to delimit curves of iso-thickness in chlorite from analysis points of mica, with an assumed precision of ± 20 nm (equal to the difference between two curves of equivalent thicknesses). If it is assumed that

the contrast variation is similar for mica and chlorite, the Figure 21 shows a very good correlation between the calculated thickness and the image contrast, lightest contrasts underlining thinner parts of the FIB-section (the correlation between contrast and FIB section thickness was checked with SEM). This application may allow for correcting the chemical maps, and to refine the P-T-deformation map derived thereof, for example (*e.g.* Vidal *et al.*, 2006).

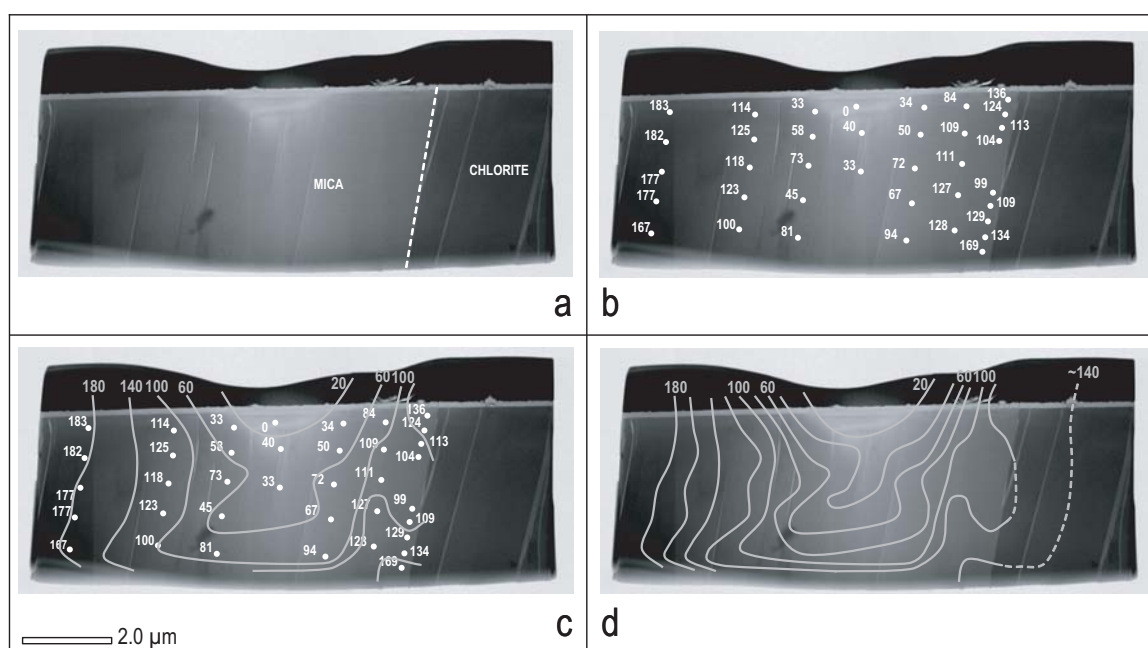


Figure 21 : Example of use of the estimated thicknesses on micas to delimit variations of thickness in the entire FIB blade. **a)** FIB thin section with a mica and a chlorite. Black contrasts underline thinner areas of the FIB blade. **b)** mica analyzes, and estimation of thicknesses with the *t-O-protocol*. **c)** Interpolation of level of equivalent thicknesses (in nm). **d)** Extrapolation to the entire FIB blade in the chlorite area. Results show that chlorites have probably thicknesses between 120 and 140 nm.

III.6. CONCLUSION

FIB sectioning is becoming a more and more effective tool in its applications to Earth sciences (*e.g.* Wirth, 2004). We show here that, with due attention paid, some of its inherent artefacts can be circumvented for its application to clay minerals samples. The main precautions concern both (i) the FIB sectioning and (ii) the analytical procedures and are:

- (i-1) Decreasing the accelerating voltage and beam intensity during milling in order to avoid amorphisation, gallium implantation and material redeposition;
- (i-2) Avoiding too thin FIB sections (in order to keep a high crystalline/amorphised ratio);
- (ii-1) Analyze the crystal close to the Pt strap for metal redeposition;
- (ii-2) Calibration of the EDX-probe with reference phyllosilicates;
- (ii-3) Care for identical analytical conditions during sample and reference-material analysis, including orientation of the cut and analyzed crystal with respect to the crystals used for EDX-probe calibration;
- (ii-4) Sample thickness evaluation in each analysis point, in order to implement fluorescence and absorption corrections.

The protocol developed here for TEM analysis of a non-infinitely thin section with EDX standardization on particles yields results that are in excellent agreement with those of EMPA. The *t-O-protocol* is extendable to the whole family of phyllosilicates, in particular to smectites, which have the same structure as micas. In the case of Fe-rich phyllosilicates a limitation is the Fe^{3+} content which should be known to evaluate the sample thickness. However, the protocol remains applicable for all the phyllosilicates which are Fe^{3+} -poor and therefore offers a viable substitute to EMP for the analysis of sub-micrometric minerals.

The immense benefit of coupling TEM-EDX with FIB milling is that analyses are performed on areas that could be preselected on the basis of textural or petrological criteria and be extracted with sub-micrometric precision. This opens therefore the field of nanoscale analysis to clay minerals in selected and preserved textures, allowing a true petrological approach down to nanometer scale. Intracrystalline compositional variations or zonations become accessible at this scale and so do local equilibria that may have controlled mineral chemistry. Potential applications of this technique range from recalibration of phyllosilicate-based thermometers under diagenetic conditions to the fine-scale monitoring of dissolution-recrystallisation processes in reservoir rocks.

Acknowledgements

We are most grateful to the materials characterization department of IFP Energies Nouvelles-Lyon, in particular F. Moreau and L. Sorbier, and the laboratory of CP2M-Université Aix-Marseille, for their technical point of view. This study was financially supported by IFP Energies Nouvelles, CNRS and ENS Paris.

IV. BILAN

Dans la partie précédente, l'hypothèse d'une zonation chimique au sein même des cristaux est posée, et il est prévisible, au vu des basses conditions P-T que constitue la diagenèse, que cette zonation ne soit pas observable à une autre échelle que la dizaine de nanomètres. Il devenait donc indispensable d'établir un protocole qui permette une observation à cette échelle, tout en préservant la texture et structure des cristaux. Une étude sur poudre n'aurait en effet pas permis d'établir des « ponts analytiques » de part et d'autre des contacts illite/chlorite. La taille réduite des cristaux dans le contexte géologique BT-BP était un autre facteur limitant. La microsonde n'étant pas adaptée, l'utilisation du Microscope Electronique en transmission apparaissait comme une alternative évidente. La préparation au FIB des échantillons sous forme de lames ultraminces devenait également indispensable, permettant la conservation texturale des contacts de phases tout en rendant l'échantillon transparent au faisceau d'électrons du microscope. Cependant, l'analyse par cette méthode couplée FIB-MET n'est pas triviale, car la structure particulière des phyllosilicates est très réactive sous le faisceau d'analyse. De plus, il est apparu que l'épaisseur des lames FIB, bien qu'infime, restait suffisamment importante pour engendrer des artéfacts d'absorption et de fluorescence. De manière à obtenir des résultats quantitatifs valables, il a donc été nécessaire de mettre en place une série de corrections et de présenter une méthode d'estimation de l'épaisseur des cristaux en chaque point d'analyse.

Le protocole proposé ici a donc de multiples avantages pour notre étude :

- calibration de la sonde EDS du MET à partir de poudres de référence, sans nécessité de découpe d'une lame FIB, ni de connaître l'épaisseur des particules,
- adaptation de l'analyse à la structure particulière des phyllosilicates,
- atténuation de la dispersion des éléments interfoliaires sous le faisceau d'analyse,
- mise en place de consignes d'analyse,
- soustraction des contaminations et artéfacts analytiques,
- estimation de l'épaisseur des lames FIB en chaque point d'analyse,
- correction des phénomènes de fluorescence et d'absorption,
- cartographie topographique de chaque lame ultramince

D'un point de vue général, la méthode présentée a été validée par comparaison avec la microsonde à partir de cristaux bien connus, et il a été établi que ce protocole permettait d'obtenir des résultats d'un niveau de précision équivalent et compatibles avec ceux obtenus à la microsonde. Cette technique va donc permettre de tester de manière fiable les thermobaromètres dans le domaine de la diagenèse.

V. ETUDE SYNCHROTRON ET ESTIMATION DU TAUX DE Fe^{3+}

V.1. ETUDE STXM

La formule structurale des illites et des chlorites est calculée (au MET-EDS) avec l'hypothèse que l'ensemble du fer présent est ferreux. Dans la nature, ce n'est pas toujours le cas et une proportion non négligeable de fer ferrique occupe parfois la structure des phyllosilicates de basse température. La plupart des smectites sont ainsi ferrique et il peut en être de même pour les illites et les chlorites.

Souvent ignorée car difficilement quantifiable, la présence de fer ferrique a cependant d'importantes conséquences. Tout d'abord au sein du *t-O-protocol*, elle modifie le calcul de la correction d'absorption et de fluorescence, et en cascade, la détermination de l'épaisseur et de la formule structurale (Cf. Partie précédente). Ensuite, la prise en compte du Fe^{3+} peut impacter de manière importante les résultats obtenus par les modèles thermodynamiques (Cf. Parties suivantes). L'estimation, même approximative, d'un taux de Fe^{3+} au sein des illites et des chlorites étudiées devient donc un enjeu crucial, ne serait ce que pour évaluer son impact sur les thermobaromètres.

Cette estimation de $\text{XFe}^{3+} [\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})]$ est difficile avec les méthodes analytiques classiques comme la microsonde. Des techniques ont été mises au point, comme l'étude de la valence du fer par spectroscopie Mössbauer (*e.g.* Beaufort, 1986 ; Beaufort *et al.*, 1992). Mais la nature de nos échantillons ne se prêtait pas convenablement à ce type d'approche, en raison notamment de la non séparation des phases (authigènes et détritiques par exemple) et de la taille de celles-ci. En revanche, la découpe des cristaux d'intérêt sous forme de lames ultraminces FIB était parfaitement indiquée pour une étude combinant STXM (*Scanning Transmission X-ray Microscopy, microscopie X*) et XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*, soit Etude spectroscopique de structure près du seuil d'absorption des rayons X), qui permet, sous certaines conditions, de déterminer la valence d'un cation.

Une campagne d'analyse a eu lieu sur la ligne Pollux du synchrotron SLS (Swiss Light Source), à l'institut Paul Scherrer (Villigen, Suisse). La technique XANES mesure l'absorption des rayons X par une matière à proximité du seuil d'absorption. Chaque seuil d'absorption correspond à un atome défini pour une énergie définie. De fait, le rayonnement X du STXM sera absorbé par un atome quand son énergie sera en adéquation avec l'énergie de transition d'un des électrons de cet atome. L'étude de ces seuils d'absorption est donc sélective, et peut être limitée à un atome spécifique. Le XANES étudie les diffusions multiples des électrons d'un atome en se plaçant à une énergie légèrement supérieure à l'énergie d'absorption.

Comme l'absorption ou non des rayonnements X par un atome va dépendre de la concomitance de l'énergie du rayonnement et de l'énergie de transition des électrons présents dans ce même atome, la valence (nombre et énergie des électrons) va pouvoir être déduite. Ainsi, l'étude XANES a porté sur le seuil d'absorption $L_{2,3}$ du Fer (*e.g.* Bluhm *et al.*, 2006 ; Miot *et al.*, 2009). Le faisceau synchrotron présente une tension d'accélération de 2.4 GeV. Les méthodes d'acquisition des résultats STXM sont données par exemple par Benzerara *et al.* (2004). La fenêtre d'énergie étudiée pour ce seuil L du Fer est définie entre 650 et 760 eV. Les spectres XANES ont été extraits et traités avec le logiciel AXis 2000 (ver2.1n, A. P. Hitchcock, McMaster University, Hamilton, ON, Canada).

Précisons que l'étude XANES présentée ici n'est pas quantitative. Cette étude est avant tout préliminaire et n'a pas pour objet de déterminer avec précision la teneur Fe^{3+}/Fe^{2+} . Pour obtenir ultérieurement une méthode quantitative, il sera nécessaire de prendre en compte plusieurs artefacts dont l'impact est en cours d'évaluation. En première approximation, seul le caractère majoritairement ferrique ou ferreux pourra être déterminé, par comparaison avec des spectres de minéraux standard pour lesquels la valence du Fer est connue. Ces informations non quantitatives seront cependant importantes pour l'étude thermobarométrique à suivre.

Quatre phyllosilicates ont été utilisés comme minéraux standards :

- Représentant les chlorites : une prochlorite majoritairement ferreuse mais contenant du fer ferrique, appartenant au Muséum d'Histoires naturelles de Paris et une chamosite très majoritairement ferreuse, du Département Géochimie de l'IFP Energies nouvelles,

- Représentant les micas : une clintonite majoritairement ferrique, provenant des Alpes italiennes, appartenant au Laboratoire de Géologie de l'ENS Paris (Joswig *et al.*, 1986), et une phlogopite ferreuse, riche en titane et dépourvue de Fe^{3+} , provenant du Département de Géominéralogie de l'Université de Bari en Italie (Schingaro *et al.*, 2005).

Seront présentés ici, à titre d'exemple, les spectres XANES des micas. La Figure 22 correspond ainsi aux résultats spectraux pour les 2 micas standards. On constate que suivant la valence majoritaire du Fer, le spectre prend une forme différente. Quand XFe^{3+} est supérieur à 50%, la plus forte absorption des rayons X s'effectue pour une énergie de 714 eV (pic B), alors que dans le cas où $\text{XFe}^{3+} < 50\%$, l'absorption est plus importante quand l'énergie du rayonnement est de 712.5 eV (pic A). Or, pour la quasi-totalité des illites de la Gulf Coast (Figure 23), et pour la plupart des illites de Glarus (échantillons utilisés dans ce travail, voir ci-après), le spectre d'absorption au seuil du Fer présente $A < B$, caractéristique d'une composition majoritairement ferrique. La même étude sur les chlorites montre que ces dernières sont majoritairement ferreuses pour les 2 séries d'échantillons utilisées (Gulf Coast et Glarus).

V.2. ESTIMATION DU TAUX DE Fe^{3+} PAR MODELE NUMERIQUE

Concernant les chlorites, un taux de Fe^{3+} minimum a également été estimé mathématiquement par une méthode multi-équilibre (Vidal *et al.*, 2005, 2006). Cette méthode est un complément au thermobaromètre élaboré par Vidal *et al.* (2001), et utilise une routine numérique qui détermine le taux de Fe^{3+} nécessaire à la convergence des différents équilibres interdépendants Chl+Qz. Couplés aux observations STXM pour les deux séries d'échantillons naturels utilisées dans cette étude, les taux de XFe^{3+} obtenus seront une bonne première approximation pour étudier leur impact sur les calculs thermobarométriques et pour quantifier leur influence. Il faut noter que même un XFe^{3+} approximatif suffit à comparer les modèles thermodynamiques les plus et les moins influencés par le Fer ferrique. Des explications plus détaillées sur cette méthode seront données par la suite.

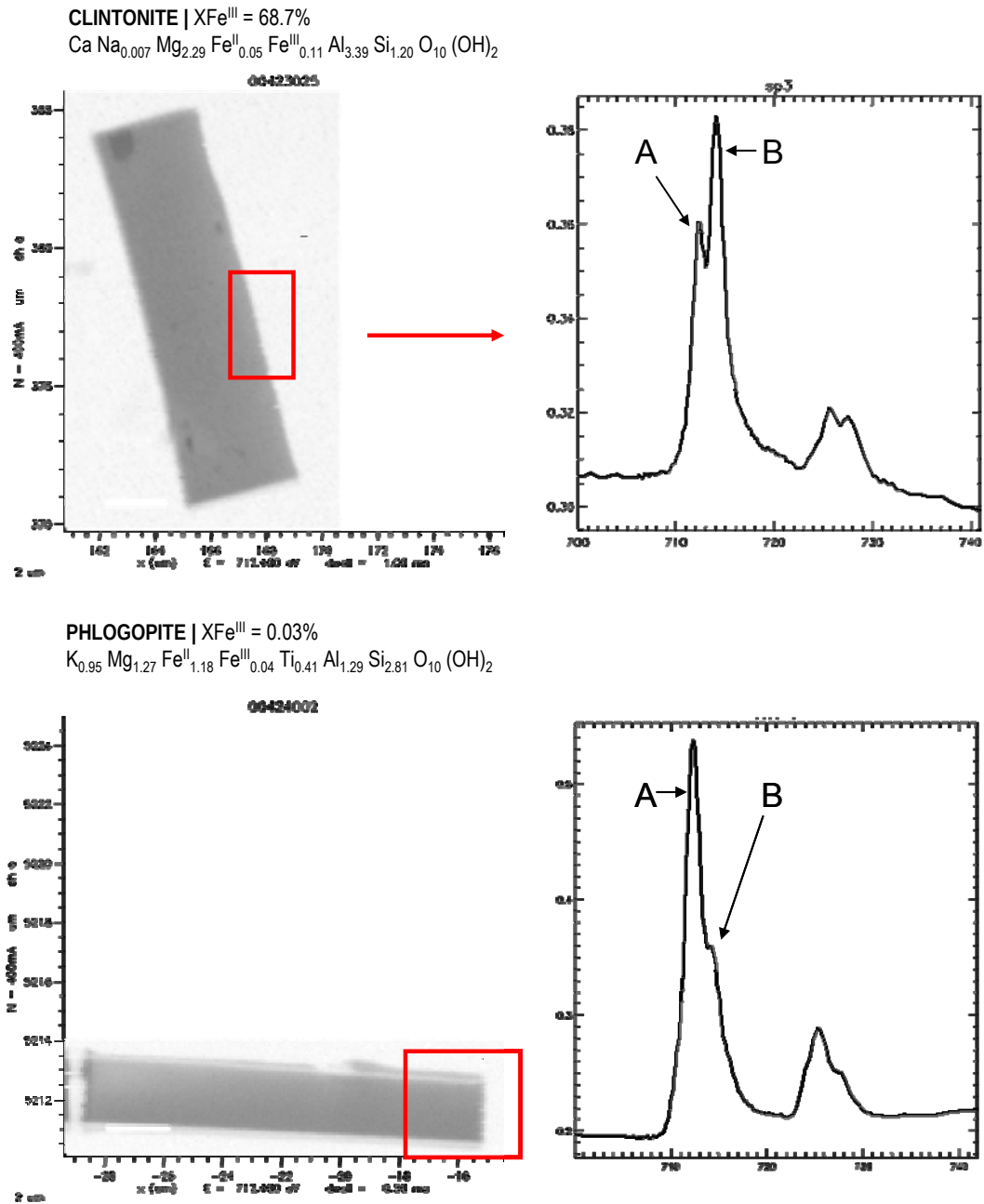


Figure 22 : Spectres XANES de deux micas standard. Premier cas, $X\text{Fe}^{3+}$ (majoritairement ferrique) $> 50\%$, intensités pics $A < B$. Deuxième cas, $X\text{Fe}^{3+}$ (majoritairement ferreux) $< 50\%$, intensités pics $A > B$.

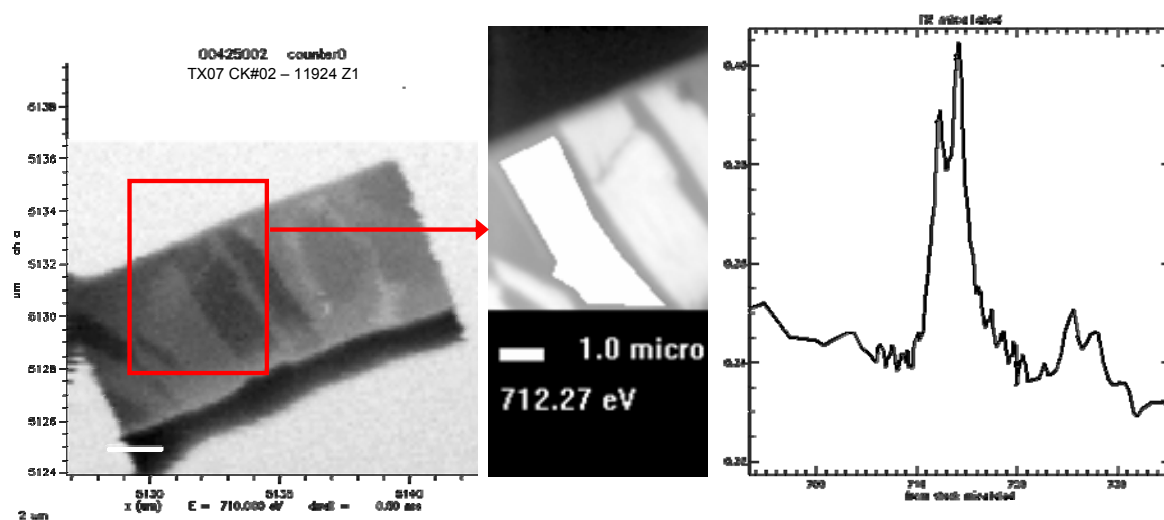


Figure 23 : Spectre représentatif d'une illite de la Gulf Coast. Echantillon TX07 CK#02 - 11924, lame FIB n°Z1.

**THERMOMETRES ET BAROMETRES
CHIMIQUES EXISTANTS : DESCRIPTION,
APPLICATION ET COMPARAISON SUR LE
DOMAINE DIAGENETIQUE 100-230°C**

SITE NATUREL DE LA GULF COAST (TEXAS)

THERMOMETRES ET BAROMETRES CHIMIQUES EXISTANTS : DESCRIPTION, APPLICATION ET COMPARAISON SUR LE DOMAINE DIAGENETIQUE 100-230°C

(SITE NATUREL DE LA GULF COAST – TEXAS)

Cette quatrième partie a un double objectif : tester le protocole d'analyse, et tester les thermomètres et baromètres existants. Cette partie doit aussi permettre d'appréhender la validité de l'hypothèse d'une zonation chimique au sein des cristaux d'illite et de chlorite BT-BP et d'exposer les critères retenus pour le choix des analyses à l'équilibre.

Nous détaillerons donc les méthodes thermodynamiques qui traduisent les compositions chimiques en activités de pôles purs, puis en données P-T. Nous évaluerons la pertinence de chaque modèle dans le domaine diagénétique (entre 100 et 230°C).

Cette étude a été réalisée sur des échantillons naturels de la Gulf Coast, choisie notamment pour ses données P-T mesurées in situ, permettant une approche à $\pm 20^\circ\text{C}$, ± 100 bars.

Article 2: Clay minerals thermometry: a comparative study based on high-resolution analyses of illite and chlorite in Gulf Coast sandstones (Texas).

Franck Bourdelle¹, Teddy Parra², Christian Chopin¹, Olivier Beyssac³

- ¹ Laboratoire de Géologie, Ecole normale supérieure - CNRS, 24 rue Lhomond, 75231 Paris cedex 5, France

- ² IFP Energies Nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison cedex, France

- ³ IMPMC, UPMC-CNRS, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

Abstract

A spatially highly resolved analytical technique combining FIB milling and HRTEM-EDX analysis was applied to a series of sandstone core samples from the Gulf Coast, Texas, for which the maximum temperatures and burial depths are well constrained. The nanoscale compositional variations of illite and chlorite flakes suggest that rim compositions are the most likely to approach equilibrium compositions, whereas core compositions may be relict, especially for illite. These rim analyses were used to test existing empirical or thermodynamically formulated thermo(baro)meters against measured well bottom-hole temperatures and pressures. Calculated temperatures are overestimated by most of them; empirical models fail in general and better results are obtained from illite-quartz and illite-chlorite equilibria. Considering the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio in the calculations shows that thermometry based on disordered chlorite models is more sensitive to Fe^{3+} content. Multi-equilibrium thermometry taking advantage of a recent illite hydration model offers very reasonable results for diagenetic to anchizonal conditions, provided it is combined with an analytical technique giving access to the fine-scale compositional variations that may represent local equilibration, rather than to volume-averaged mineral compositions.

Key-words: diagenesis, illite, chlorite, zonation, thermometry, Gulf Coast.

I. INTRODUCTION

Illites and chlorites are widespread minerals in most diagenetic rocks. Their compositional variations have for long attracted interest as potential markers of the diagenesis and burial conditions, like temperature (T), pressure (P), rock composition, or fluid availability (*e.g.* Vidal and Parra, 2000). These compositional variations reflect the wide possible range of a number of substitutions in phyllosilicates, *e.g.* di-tri-octahedral, Tschermak or Fe–Mg exchange. Establishing a quantitative link between composition and formation conditions has therefore been a long pursued goal, along two main lines: empirical calibrations and thermodynamic modelling.

In the first case, Cathelineau and Nieva (1985) and Cathelineau (1988) showed the direct correlation between chlorite tetrahedral Al occupancy (noted Al^{IV}) and temperature. This empirical calibration was then adapted to account for XFe ratio ($\text{XFe} = \text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$) by

Kranidiotis and McLean (1987), Jowett (1991), Zang and Fyfe (1995) and Xie *et al.* (1997), with the aim of extending the applicability, primarily limited to hydrothermal conditions. These thermometers can be easily implemented, but are strongly dependent on bulk-rock composition (*e.g.* De Caritat *et al.*, 1993; Essene and Peacor, 1995; Vidal *et al.*, 1999a; Parra *et al.*, 2001) and may give unsatisfactory results. On the other hand, the thermodynamic approach accounts for the effects of bulk composition and for various mineral assemblages, but requires a large number of parameters to be estimated (*e.g.* from end-member properties to solid-solution mixing parameters) — therefore the long quest illustrated by the thermodynamic or semi-thermodynamic geothermometers of Helgeson *et al.* (1978), Walshe (1986), Aagard and Jahren (1992), Hutcheon (1990), Vidal and Parra (2000), Vidal *et al.* (2001), Parra *et al.* (2002), Inoue *et al.* (2009) and Dubacq *et al.* (2010).

Our purpose here is to compare the results of such thermometers when applied to a low-temperature, diagenetic sample series of well cores for which a direct, *in situ* measure of temperature and pressure is available. Indeed, most of these thermometers were established or calibrated either in specific conditions (*e.g.* a hydrothermal system for Cathelineau's study, 1988) or at relatively high temperatures that were indirectly derived from petrological data, like phase-equilibria or fluid-inclusion or vitrinite-reflectance thermometry.

Several generations of clay minerals may be present in the same rock, from detrital to authigenic to metamorphic, either as discrete crystals in distinct sites, or as zoned crystals with successive overgrowths, possibly on relict cores, which may record part of the clay history. In order to be able to decipher this record in spite of the small grain sizes and expectedly fine scale of the chemical features, a high spatial analytical resolution is needed. This study takes advantage of recent developments in combining focused-ion-beam (FIB) sectioning (*e.g.* Wirth, 2004) and high-resolution transmission electron microscopy (TEM) with coupled EDX analysis. This combination allows both a nanometre-scale resolution of chemical variations and a truly petrological approach of rock samples, in targeting the sectioning to relevant mineral assemblages, the textural relationships of which are known and preserved during the process. We have used this technique to explore intracrystalline compositional variations, in an attempt at identifying the compositional domains that may record equilibration at peak temperatures for the key assemblages chlorite + quartz, chlorite + illite and illite + quartz. We used them to test the models proposed by Walshe (1986), Aagaard and Jahren (1992), Vidal *et al.* (2001) rearranged by Vidal *et al.* (2005) and Vidal *et al.* (2006), Inoue *et al.* (2009) and Dubacq *et al.* (2010) against the measured T and P in Gulf Coast drill-core samples, considering also the possible effect of the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio.

II. SAMPLES AND GEOLOGICAL SETTINGS

II.1. SAMPLES

A total of 463 samples from 33 wells were taken from conventional drill cores of the Gulf Coast area (southern Texas), available at the core repository, Bureau of Economic Geology and at University of Texas at Austin. After SEM examination of 81 thin sections, 13 samples from 9 wells (Figure 24) were selected on the basis of mineral contents (presence of chlorite, illite-chlorite contacts with a grain size allowing FIB cutting) and the large depth interval (Table 7) and temperature range covered (102-232°C).

The selected samples are sandstones and shales of relatively uniform mineralogy, except for the relative amounts of clays and/or carbonate cements. Samples with low carbonate content were preferred, to avoid modification of the activity of H₂O (see below). Thus, samples consist in a majority of quartz (+80%), with detrital feldspars, clays (detrital and authigenic) and a minor amount of carbonates (calcite and dolomite), organic matter and pyrite (Table 8). Clay minerals refer to smectite, I/S, illite, chlorite and kaolinite.

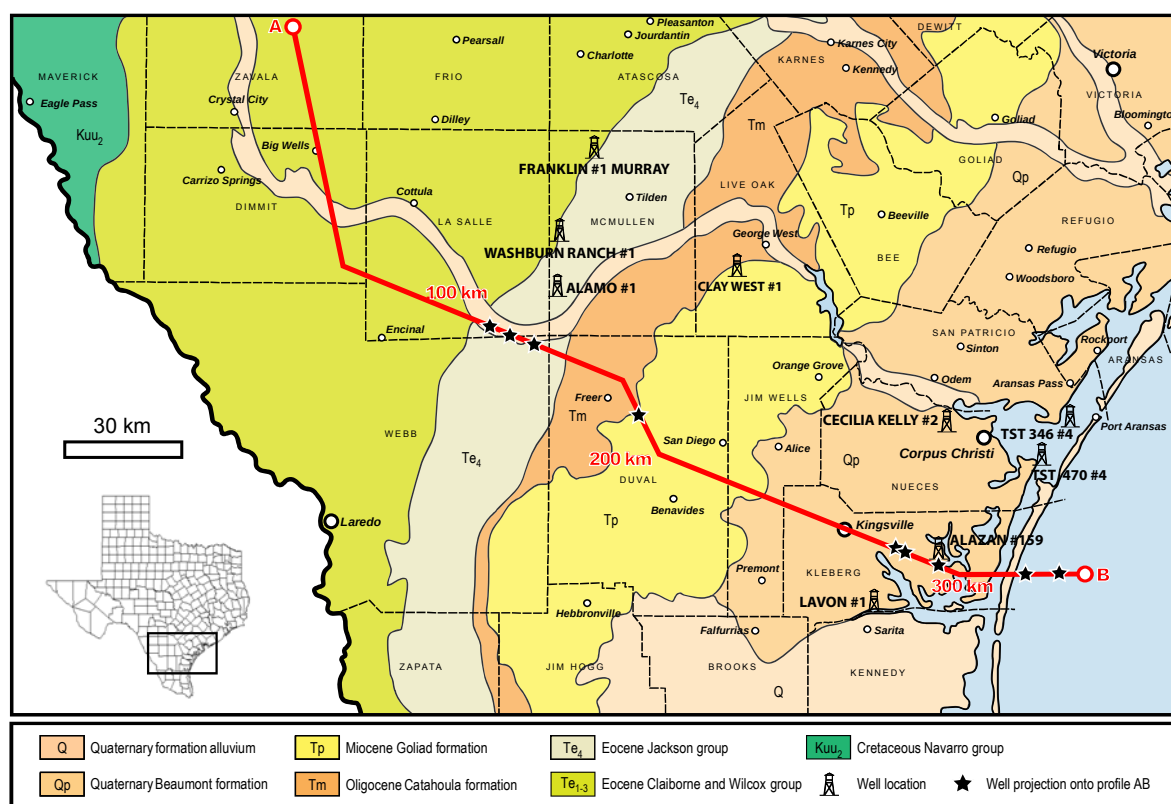


Figure 24 : Geologic map of south Texas and location of the sampled wells.

County	Well	Depth (m)	Temp.* (°C)	Pressure* (bars)	Fault Area†	Formations	Age	FIB sections
Kleberg	Alazan #159	2813	102	300	F	Frio	Oligocene	2
Nueces	TST 470#4	3267	121	590	F	Frio	Oligocene	1
Nueces	Cecelia Kelly #2	3604	129	660	F	Frio	Oligocene	2
Nueces	Cecelia Kelly #2	3717	135	690	F	Frio	Oligocene	2
Kleberg	Lavon #1	4133	149	850	F	Vicksburg-Jackson	Oligocene	2
Kleberg	Lavon #1	4260	152	850	F	Vicksburg-Jackson	Oligocene	2
Nueces	TST 346#1	4420	166	800	F	Vicksburg-Jackson	Oligocene	2
Nueces	TST 346#1	4429	166	800	F	Vicksburg-Jackson	Oligocene	2
Live Oak	Clay West #1	4352	191	750	W	Navarro	Upper Cretaceous	2
McMullen	Washburn R C #1	5427	191	1050	W	Glen Rose	Lower Cretaceous	3
McMullen	Franklin #1	5775	204	1150	W	Glen Rose	Lower Cretaceous	2
McMullen	Alamo #1	5825	216	1150	W	Glen Rose	Lower Cretaceous	2
McMullen	Alamo #1	6313	232	1200	W	Glen Rose	Lower Cretaceous	1

Table 7 : Origin of samples and number of FIB sections studied in them. * Bottom-hole data corrected as indicated in text. † F: Frio fault zone; W: Wilcox fault zone.

County	Well	Depth (m)	Quartz	Illite	Chlorite	Kaolinite	Feldspar	Oxides	Carbonat.
Kleberg	Alazan #159	2813	●●●●●	●●	●	-	●	●	●
Nueces	TST 470#4	3267	●●●●●●	●●	●	-	-	●	●
Nueces	Cecelia Kelly #2	3604	●●●●	●●	●	-	●	●	●●
Nueces	Cecelia Kelly #2	3717	●●●●	●	●	-	●	●●	●●
Kleberg	Lavon #1	4133	●●●●●●	●●	●●	●	-	-	-
Kleberg	Lavon #1	4260	●●●●●●	●●	●	●	●	-	-
Nueces	TST 346#1	4420	●●●●●	●●	●	-	●	●	●
Nueces	TST 346#1	4429	●●●●●	●	●	●	●	●	●
Live Oak	Clay West #1	4352	●●●●●	●●	●	-	●	●	●
McMullen	Washburn R C #1	5427	●●●●●●	●●	●●	●	-	-	-
McMullen	Franklin #1	5775	●●●●●●	●●	●●	●	-	-	-
McMullen	Alamo #1	5825	●●●●	●	●	-	●	●●	●●
McMullen	Alamo #1	6313	●●●	●	●	-	●	●●	●●●

Table 8 : Mineralogy relative of Texas samples used in this study.

II.2. PRESSURE AND TEMPERATURE CONDITIONS: THERMAL HISTORY OF THE GULF COAST

The oldest sediments are Triassic in age and located in small grabens. Indeed, initial rifting of Pangea in the Triassic resulted in the formation of grabens and the primary opening of the Gulf of Mexico basin (Stanley, 1986). Continental rifting continued during the Lower Jurassic and was followed by a subsidence in the Callovian, with the rapid deposition of salt beds (Posey, 1986). By the end of Jurassic time, normal marine deposition ensued, and persisted into the Cretaceous times as the Gulf of Mexico continued to expand. Subsidence and deposition went on during the Cenozoic Era. Thus, the last major tectonic event was the Triassic-Early Jurassic opening of the gulf. The South of Texas remained tectonically quiet throughout the Cenozoic Era (Stanley, 1986). Thereby, a constant temperature distribution existed within the sediments during Cenozoic, and the thermal anomaly which accompanied the rifting event was dissipated (Nunn, 1984).

However, several regional thermal anomalies exist, in particular on the Wilcox fault zone (Figure 25). This local increase of the thermal gradient at depth can be explained by

- (i) the advecting fluids moving up the growth faults (Jones, 1975; Wesselman, 1983; Bodner and Sharp, 1988) thanks to interpretations of the sub-surface data. Pfeiffer (1989) observes that the thermal perturbations do not affect really the Frio/Vicksburg fault zone
- (ii) the presence of salt beds at depth inducing heterogeneities in thermal conductivity (Bodner, 1985)
- (iii) a thermal anomaly of lithosphere (Bodner, 1985).

In spite of these slight thermal anomalies, we assume that the present-day P-T conditions are the maximum temperatures and maximum pressures reached by each of the samples. This assumption is borne out by (i) present-day active hot-fluid interactions in the area, (ii) the regular subsidence and a continued deposition (Royden *et al.*, 1980) during the Cretaceous and the Cenozoic and (iii) the weak erosion process, which indicate that sedimentary deposits are likely to be near their maximum burial depth now (Dutton and Loucks, 2010).

The present-day/maximum P-T conditions were estimated directly by measurements in different holes during drilling. Data come from oil and gas well-log headers (purchase by the Bureau of Economic Geology), or from literature recapitulating well-log information (Bodner, 1985; Loucks *et al.*, 1979; Pfeiffer, 1989; McKenna, 1997; Bebout *et al.*, 1982; Kisters *et al.*,

1989; Dodge and Posey, 1981; Lynch, 1994). Temperature and pressure values are commonly a BHT and BHP (bottom hole temperature/pressure). These *in situ* data need to be corrected, because circulating fluids in the borehole and logging operations bias the measured BHT/P (e.g. Roux *et al.*, 1980; Glaser and Hurtig, 1984). Temperatures reported here are corrected by the empirical method of Kehle (1971), which is based on data from 602 wells of Texas and Louisiana and was shown to approach the real temperature within 10°C (Lynch, 1994). The bottom hole pressures are also corrected, taking into account the drilling-mud density and the transition between hydropressure and geopressure regimes as determined by resistivity logs and porosity studies. These corrected present-day data (Table 7) are referred to as measured temperature or pressure in the following and are considered as the maximum temperature or pressure undergone by the samples with a tentative uncertainty of $\pm 20^\circ\text{C}$ and ± 100 bars.

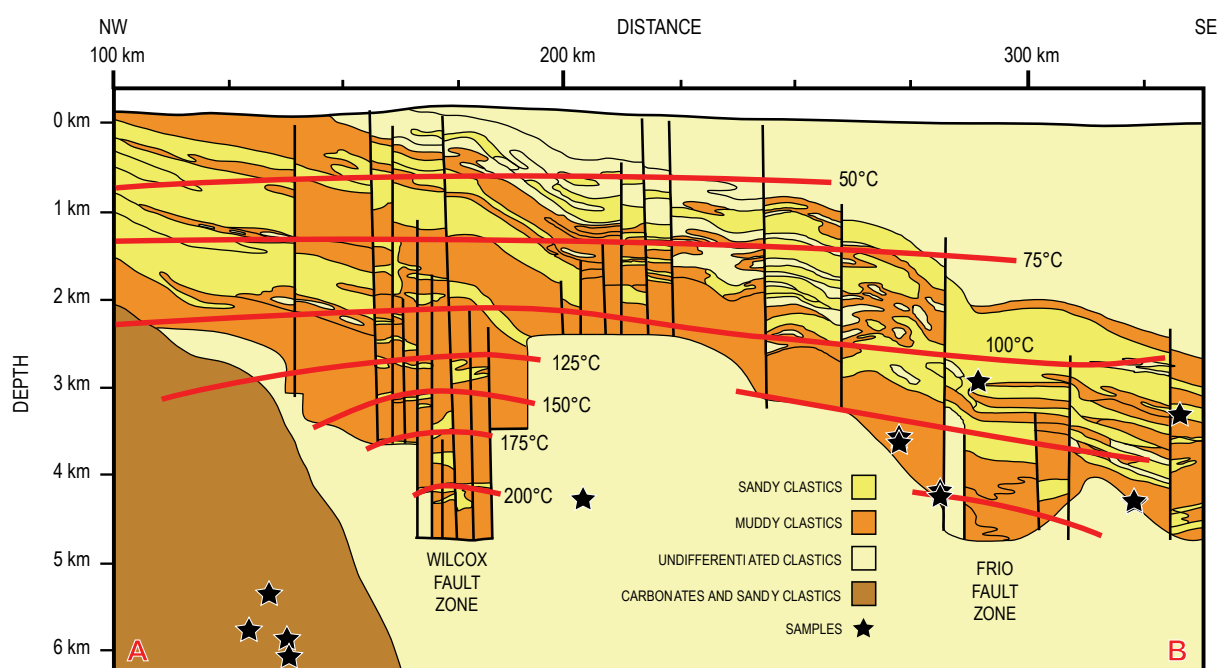


Figure 25 : AB Geologic and tectonic profile of the studied area. Location of isotherms in the Wilcox and Frio fault zone (Bodner, 1985; McKenna, 1997).

III. ANALYTICAL PROCEDURES

The SEM study was carried out on the Hitachi S-2500 instrument at ENS, Paris, operated at 15 kV with a 1.5 nA current intensity. Samples were analyzed with a TEM-EDX / FIB coupled method and quantitative analyses were deduced and corrected thanks to the *t-O-protocol* (Bourdelle *et al.*, *submitted*). We used a FIB 200 FEI of CP2M (University of Aix-Marseille), with a voltage of 30 kV, and a gallium beam. The cutting intensity varied from 5000 to 50 pA and the protocol for FIB-section preparation followed Heaney *et al.* (2001). Twenty-five FIB thin sections were cut from 13 samples, across illite-chlorite contacts near one end of the interface, where recrystallisation is the more likely. The thin foils were cut out with a size of approximately 15 μm by 5 μm and a thickness between 50 and 300 nm. To make sure of the preservation of the minerals crystalline state, lattice-fringe imaging was then systematically carried out with the TEM.

The FIB sections were analyzed with a TEM-EDX JEOL 2100-F at the Physics and Microanalysis Department of IFP (France), using a 200 kV voltage, a counting time of 60 s and a dead time lower than 15%. The current density was maintained at 1.3 pA/cm². The sample tilt angle was 7°. In these conditions, the spot size is around 1 nm and defocused to 50 nm. The EDX analyzer was calibrated on paragonite (Na, Al), pyrophyllite (Al), talc (Mg), muscovite (Fe, Al, K), chlorite (Fe, Al), clintonite (Mg, Ca, Al) and phengite (Mg, Fe, K, Al) and the standardizations were checked against EMP analysis of reference clays (SMB-18; Kohler *et al.*, 2009). Given the high spatial resolution, the analysis points were chosen (as exemplified in Figure 26) so as to reveal within-grain compositional variations and, in the case of coexisting chlorite and mica, so as to obtain couples of analyses that may record local equilibrium under changing physical conditions, as illustrated by stages 1 to 3 in the sketch of Figure 27.

The structural formulae were calculated on the basis of 11 and 14 oxygens for illites and chlorites, respectively, with K, Na and Ca assigned to the interlayer. Several numerical criteria were applied to exclude contaminated analyses. For illites, analyses with either $\text{K}+\text{Na}+\text{Ca} > 1$ apfu, $\text{Si} < 3$ apfu or $\text{Si} > 4$ apfu were excluded. For chlorites, analyses with $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO} > 1$ wt% (of the 100 wt% total of TEM-EDX analyses) were excluded.

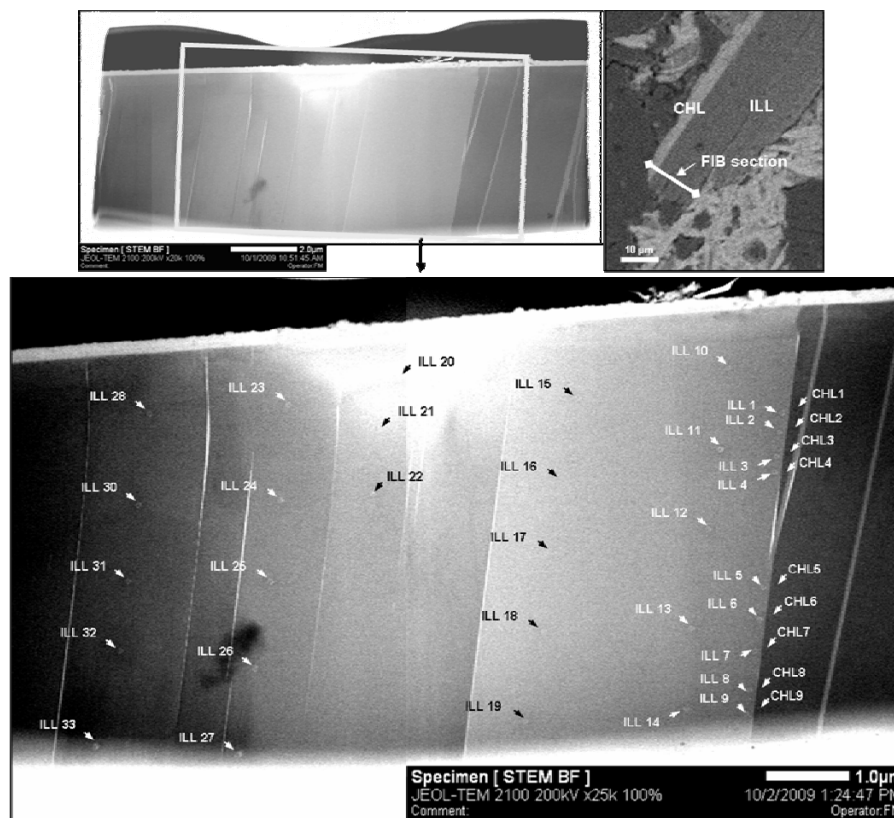


Figure 26 : Analysis of an illite-chlorite assemblage. [Upper right.] SEM image of the petrographic thin section showing the emplacement of the FIB foil to be cut across the illite-chlorite interface; [Upper left.] Brigh-field TEM image of the FIB foil extracted from the section, with the Pt strap on top of it; [Bottom] Enlargement with exaggerated image contrast in order to show the analysis points. Note their size as compared to scale bar, and their distribution. Analyses 1 to 9 are considered as rim analyses, all others as core analyses. Sample of Alamo#1 well, 5825 m.

IV. INTRACRYSTALLINE CHEMICAL VARIATIONS: INTERPRETATION AND IMPLICATION FOR THERMOBAROMETRY

The comparison of core and rim analyses of illite and chlorite reveals some systematic trends as a function of measured temperature. Figure 28 shows the K contents of 2:1 phyllosilicates *vs* measured temperature. In the grain cores of each sample, the K content ranges between ~ 0.5 and a maximum value that lies between 0.8 to 0.98 apfu regardless of the temperature attained. On the contrary, the rim analyses show a clear variation of the maximum K content, from ~ 0.4 -0.5 apfu (for $\sim 100^\circ\text{C}$) to 0.7-0.9 apfu (for $\sim 230^\circ\text{C}$). This regular increase of K contents on rims with increasing temperature reflects the classical

illitization process (*e.g.* Perry and Hower, 1970; Cathelineau and Nieva, 1985; Mathieu and Velde, 1989; Lanson and Besson, 1992; Battaglia, 2004). These rim compositions with maximum K contents are therefore the records of the tendency toward an equilibrium composition with increasing T and will be paid special attention to in the following sections. Conversely, the high-K grain core analyses obtained in the low-T samples most likely reflect inherited compositions, of detrital material that escaped dissolution (Cf. Figure 27) and will not be considered further for thermometry. According to the observed K contents, we are therefore dealing with illite or K-smectite, simply referred to as illite in the following since the thermometers tested consider them collectively.

In the same way, the tetrahedral Al content (Al^{IV}) of core and rim areas of chlorite was plotted as a function of temperature (Figure 29), as this compositional variable is known to be sensitive to temperature (*e.g.* Cathelineau and Nieva, 1985; Cathelineau, 1988). The resulting picture is that of a rough increase with T, as expected from earlier studies. More surprising is, at any temperature (except for 129 and 191°C), the consistently higher Al^{IV} maximum value in core areas than in rim areas, opposite to the trend documented by *e.g.* Jahren (1991, in zoned authigenic chlorite crystals of the North Sea). This feature suggests that some crystal cores may be of detrital origin and have retained the high Al^{IV} content typical for metamorphic chlorites, with their inherent variability. For this reason, again, only the rim compositions of chlorite will be considered for thermometry.

The spread observed at each temperature among the crystal-rim compositions, for both illite and chlorite, suggests that rim compositions do not all record the last, highest-temperature equilibrium conditions but that some of them were acquired during earlier stages of equilibration during burial, as illustrated by stages 1 and 2 in the sketch of Figure 27. Since, in practice, it is difficult to locate the rim areas that record the last, higher temperature equilibration (illustrated by stage 3 in Figure 27), and even to be sure that the section contains such areas, we resort to the assumption that, in each sample, the rim compositions with the highest K contents for illite and the highest Al^{IV} values for chlorite represent the closest approach to equilibrium compositions at maximum T. The relevant trends are indicated by the dashed lines in Figure 28 and Figure 29.

In the following, we use a selection of such illite and chlorite rim analyses, likely to be the best representative of highest-T equilibration, to test a series of phyllosilicate-based thermometers.

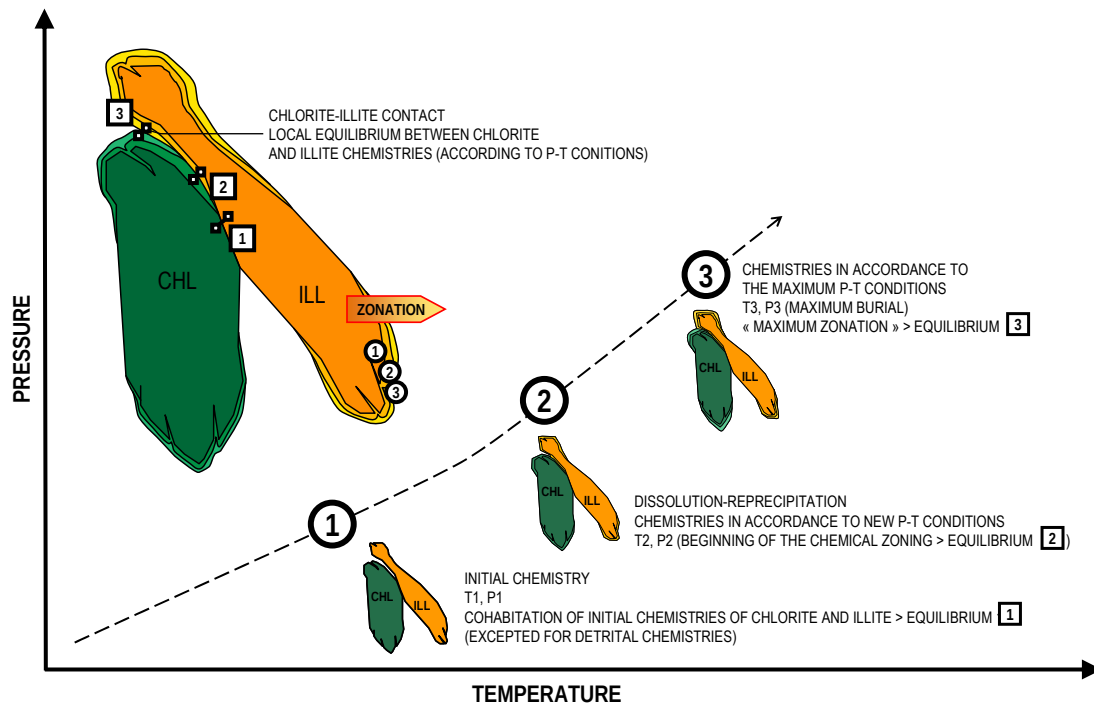


Figure 27 : Sketch-drawing illustrating the supposed influence of dissolution-precipitation phenomena on the chemical zoning and illite-chlorite local equilibrium along a burial P-T path.

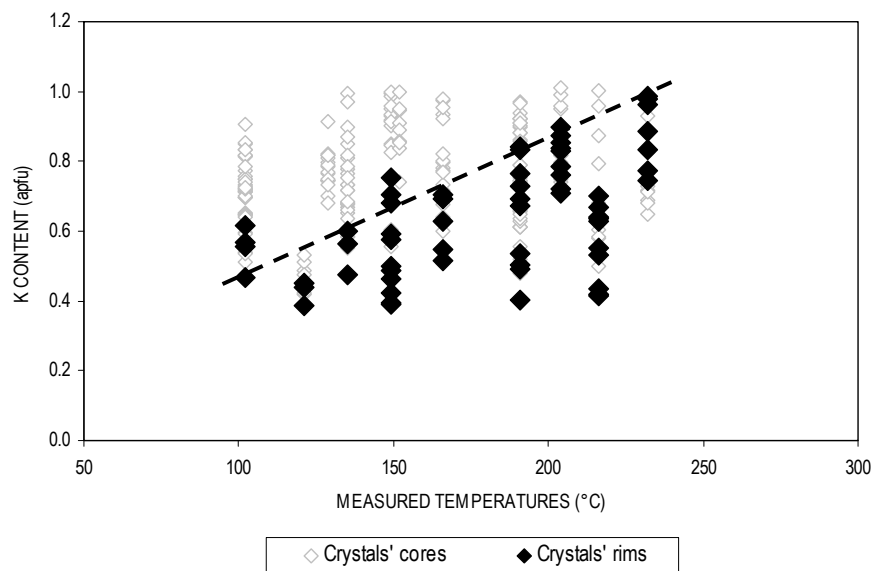


Figure 28 : K contents of illites vs measured temperatures. Comparison of crystal-rim and crystal-core analyses. Dashed line represents approximately the maximum illitization shown by rim analyses.

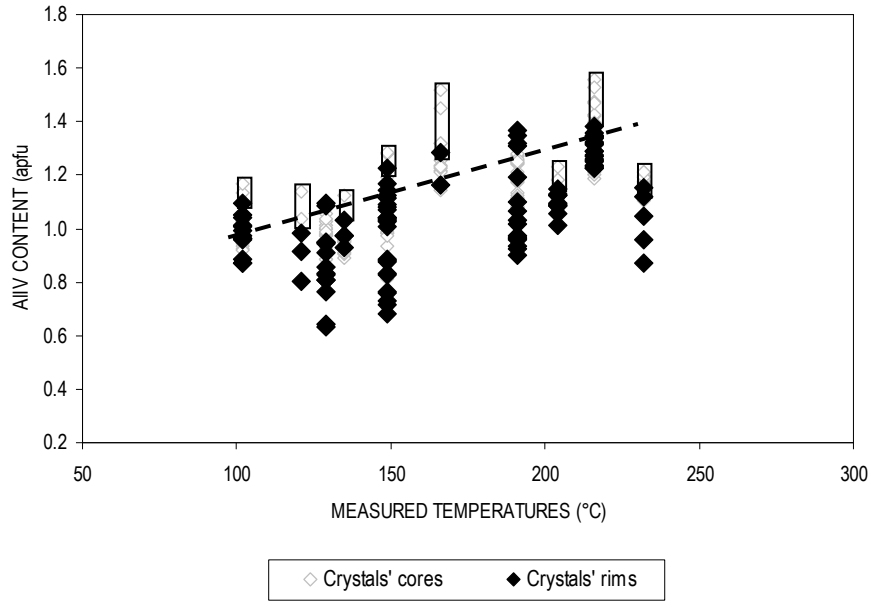


Figure 29 : Tetrahedral Al (Al^{IV}) contents of chlorites vs measured temperatures. Comparison of crystal-rim and crystal-core analysis. Dashed line represents the approximate maximum Al^{IV} content in crystal-rims, assumed to represent the closest approach to relevant equilibrium composition. Rectangles represent the difference between the maximum Al^{IV} content in rims and cores of chlorite grains.

V. CHLORITE THERMOMETRY

Chlorites are 2:2 phyllosilicates, without interlayer cation. The ideal structure of chlorite is a regular alternation of talc layer (or TOT) and brucite layer. According to the electroneutrality of the structure, the occurring exchanges can be expressed by the Tschermak substitution ($\text{Al}^{\text{IV}}\text{Al}^{\text{VI}} = \text{Si}^{\text{IV}}\text{R}^{2+}$), the ferro-magnesian substitution ($\text{Fe}^{2+} = \text{Mg}$), the Al-Fe substitution ($\text{Al}^{3+} = \text{Fe}^{3+}$) and the di-trioctahedral substitutions ($2\text{Al}^{\text{IV}} = \square 3\text{R}^{2+}$), where IV and VI identify tetrahedral and octahedral sites respectively, $\square$ represents octahedral vacancies and R^{2+} represents divalent cations like Fe and Mg. These possible exchanges explain the great variety of chlorite composition, and are not independent of the P-T conditions. We give below a short review of existing thermometers, before applying them.

V.1. EMPIRICAL CHLORITE THERMOMETERS

The thermometer of Cathelineau (1988) is probably the most common model used in the diagenetic literature, and is based on a linear increase of Al^{IV} content with temperature. This empirical thermometer which requires only a chlorite analysis is used widely; it was calibrated on natural data from the Salton Sea hydrothermal field, where the pressure gradient is negligible compared to the thermal gradient. Cathelineau (1988) rearranged the first correlation of Cathelineau and Nieva (1985) as follows:

$$\text{Eq. 28} \quad T(^{\circ}\text{C}) = 321.98 \times \text{Al}^{\text{IV}} - 61.92 \text{ (on a 14-oxygens anhydrous basis)}$$

Several authors (*e.g.* Shau *et al.*, 1990; De Caritat *et al.*, 1993; Jiang *et al.*, 1994) criticize the use of this equation as thermometer, firstly because the chlorite analyses used for the equation calibration are described as contaminated and secondly because the chlorites chemistry is also dependent on the bulk-rock composition, which implies a limitation of the thermometer applicability. To circumvent the latter problem, Kranidiotis and McLean (1987) introduced a correction based on the $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ ratio, noted XFe , after having observed a slight correlation between increasing temperature and Fe content. They explain that the new relation takes into account the presence of other aluminous minerals in an Al-saturated environment:

$$\text{Eq. 29} \quad T(^{\circ}\text{C}) = 106 \times (\text{Al}^{\text{IV}} + 0.7 \times \text{XFe}) + 18 \text{ (on a 28-oxygens anhydrous basis)}$$

Jowett (1991) presented a new modification with the aim to extend the applicability of the thermometer to all main chemical systems between 150 to 325°C, with $\text{XFe} < 0.6$.

$$\text{Eq. 30} \quad T(^{\circ}\text{C}) = 319 \times (\text{Al}^{\text{IV}} + 0.1 \times \text{XFe}) - 69 \text{ (on a 14-oxygens anhydrous basis)}$$

Following studies (Eq. 31, Hillier and Velde, 1991; Eq. 32, Zang and Fyfe, 1995; Eq. 33, Xie *et al.*, 1997) have confirmed the direct positive correlation between temperature and chlorite Al^{IV} content. New empirical relations have been proposed in agreement with the dataset of each group, in different geological contexts:

$$\text{Eq. 31} \quad T(^{\circ}\text{C}) \approx 249.56 \text{ Al}^{\text{IV}} - 320.28 \text{ (on a 28-oxygens anhydrous basis)}$$

$$\text{Eq. 32} \quad T(^{\circ}\text{C}) = 106.2 \times [\text{Al}^{\text{IV}} - 0.88 \times (\text{XFe} - 0.34)] + 17.5 \text{ (on a 28-oxygens)}$$

$$\text{Eq. 33} \quad T(^{\circ}\text{C}) = 321.98 \times [\text{Al}^{\text{IV}} + 0.133 \times (0.31 - \text{XFe})] - 61.92 \text{ (on a 14-oxygens)}$$

Although various equations based on different rock compositions have been proposed, none has given reliable results until now when used over a wide range of physicochemical conditions of formation (*e.g.* Essene and Peacor, 1995).

V.2. CHLORITE THERMODYNAMIC MODELS

Walshe (1986), Vidal *et al.* (2001, 2005, 2006) and Inoue *et al.* (2009) proposed several thermodynamic or semi-thermodynamic models to estimate P-T formation conditions from chlorite compositions. These models differ by the choice of the end-member components and activity-composition relationships and by the P-T data used to constrain the activity models. From a thermodynamic point of view, for any balanced chemical reaction involving j end-members, the equilibrium condition can be expressed by:

$$\text{Eq. 34} \quad 0 = \sum_j v_j \Delta_a G_j^{P,T} - R.T. \ln K$$

where v_j is the stoichiometric reaction coefficient of phase j , $\Delta_a G^{P,T}$ is the apparent Gibbs free energy of formation and K is the equilibrium constant, which can be written as:

$$\text{Eq. 35} \quad K = \prod_j (a_{ideal} \gamma)_j^{v_j}$$

$$\text{Eq. 36} \quad a_j^{ideal} = k \prod_s \prod_m (X_m)^{r_m}$$

$$\text{Eq. 37} \quad \gamma_j = \prod_s \prod_m \gamma_m^{n_s}$$

where a_{ideal} is the ideal part of the activity, γ is the activity coefficient accounting for non-ideal contributions, n_s is the multiplicity of site s , r_m and X_m are the number and the mole fraction of cation m on the site s , and k is the normalization constant defined by :

$$\text{Eq. 38} \quad k = \prod_s \prod_m \left(\frac{n_s}{r_m} \right)^{r_m}$$

Walshe (1986) and Inoue *et al.* (2009) neglect the non-ideal contributions, but Vidal *et al.* (2001) consider them, assume symmetric interactions and compute γ_m from:

$$\text{Eq. 39} \quad n_s RT \ln \gamma_m = \sum W_{ij} X_i X_j \left[\frac{Q_m}{X_m} - 1 \right]$$

where W_{ij} are the Margules parameters and Q_m is the number of i, j subscripts that are equal to m (0 or 1). In this case, symmetric Margules parameters for W_{AlMg} , W_{AlFe} , $W_{\text{□Fe}}$, W_{omb} and $W_{\text{□Al}}$ are determined by calculation and experimentation (Vidal *et al.*, 2001; Parra *et al.*, 2005). The calculation of the ideal part of end-member activities requires the distribution of cations in the structure to be specified. According to the chlorite structure (Bailey, 1988; Holland *et al.*, 1998) with 6 types of sites identified (tetrahedral sites, T1 (x2) and T2 (x2); octahedral sites, M1, M2 (x2), M3 (x2) and M4, with M3-M4 in the brucite sheet), two approaches are possible: the ordered distribution (Vidal *et al.*, 2001) or the random mixing (Walshe, 1986).

V.3. VIDAL *ET AL.* (2001) MODEL, REARRANGED BY VIDAL *ET AL.* (2005, 2006)

Vidal *et al.* (2001) propose a model based on thermodynamic data; the model was rearranged by Vidal *et al.* (2005) and Vidal *et al.* (2006). These authors suggest that the chlorites are partially ordered. With this ordered approach, they assumed that Al^{IV} is restricted to T2, vacancies to M1, Al^{VI} fills M4 first then M1 and eventually M2-M3, Fe-Mg fills M2-M3 then M1. In addition, Fe/Mg ratio is considered equal in the M1 and M2-M3 sites. Vidal *et al.* (2001, 2005, 2006) focus on the metamorphic chlorites where $\text{Si} < 3$ apfu ($\text{O} = 14$) and on the chlorite + quartz assemblage. They chose 5 appropriate end-member components (Table 9): clinocllore (Clin), daphnite (Daph), Fe-amesite (Fe-Am), Mg-amesite (Mg-Am) and Mg-sudoite (Mg-Sud). Fe-sudoite was not further considered, because of the lack of thermodynamic and experimental data. Thus, Vidal *et al.* (2001) constrained a thermobarometer on the basis of the Chl-Qz assemblage as following:

Eq. 40 $2 \text{ Clin} + 3 \text{ Mg-Sud} = 4 \text{ Mg-Am} + 7 \text{ Qz} + 4 \text{ H}_2\text{O}$

The Chl+Qz equilibrium constant is expressed by:

Eq. 41
$$\log K_{(40)} = -\frac{\Delta G_{r(40)}^0}{2.303RT} = \log \left[\frac{a_{\text{Mg-Am}}^4 \cdot a_{\text{Qz}}^7 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4}{a_{\text{Clin}}^2 \cdot a_{\text{Mg-Sud}}^3} \right] + \log \left[\frac{\gamma_{\text{Mg-Am}}^4}{\gamma_{\text{Clin}}^2 \cdot \gamma_{\text{Mg-Sud}}^3} \right]$$

Vidal *et al.* (2001) assume that $a_{\text{Qz}} = 1$ and $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, which is ensured by the presence of quartz and seems reasonable for low- T chlorite of diagenetic and hydrothermal conditions (Inoue *et al.*, 2009), and for low carbonates content in the rock. Thus, with the calculation of calibrated equilibrium constant, the thermodynamic models implicitly account for the variability of bulk rock composition. In order to avoid contaminated analyses, Vidal *et al.* (2001) define several criteria to select the analyzed compositions consistent with the model and retain all analyses that fulfill the following conditions (Xi end-member molar fraction):

Eq. 42 $3(\text{XClin} + \text{XDaph} + \text{XSud}) + 2\text{XAm} = \text{Si (apfu)} \pm 1\%$

Eq. 43 $2(\text{XClin} + \text{XDaph}) + 4(\text{XAm} + \text{XSud}) = \text{Al (apfu)} \pm 0.5\%$

Eq. 44 $5(\text{XClin} + \text{XDaph}) + 4\text{XAm} + 2\text{XSud} = \text{R}^{2+} \text{ (apfu)} \pm 0.25\%$

Eq. 45 $6(\text{XClin} + \text{XDaph} + \text{XAm}) + 5\text{XSud} = \Sigma \text{ octahedral cation} \pm 1\%$

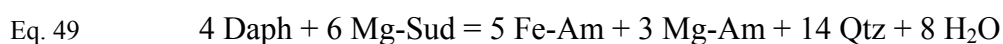
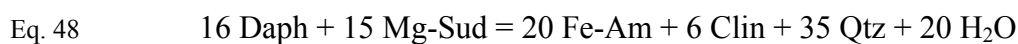
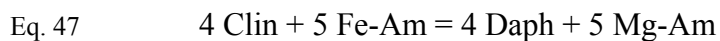
Eq. 46 $(\text{Al}^{\text{VI}} - \text{Al}^{\text{IV}})/2 = 6 - \Sigma \text{ octahedral cation} \pm 1\%$

All Xi are positive.

V.4. THE Fe^{3+} CONTENT OF DIAGENETIC CHLORITES

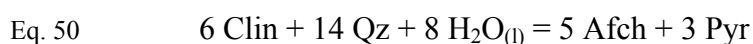
Several authors (*e.g.* Laird, 1988; Vidal *et al.*, 2006; Inoue *et al.*, 2009) have noticed the strong impact of the Fe^{3+} content on the temperature calculation. As the estimation of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio is often difficult and sometimes impossible, Vidal *et al.* (2005) and Vidal *et al.* (2006) complete the Vidal *et al.* (2001) model with Fe^{3+} estimation by a multi-equilibrium approach. In fact, these authors propose to estimate the Fe^{3+} content with the convergence of reactions Eq. 40 to Eq. 49. However, as equilibrium Eq. 47 is very sensitive to small compositional changes, a certain scatter between reactions (Eq. 40, Eq. 48, Eq. 49) and Eq. 47 can be accepted. Inoue *et al.* (2009) explain that it is more realistic to assign all Fe^{3+} in M^* rather than in the tetrahedral sites and this assumption is confirmed by their Mössbauer study.

We also will use this assumption. As the Inoue *et al.* (2009) and Walshe (1986) models have a disordered distribution in octahedral sites, Fe^{3+} can be assigned to all M^* sites. In Vidal *et al.* (2001) model, Fe^{3+} is considered to replace Al^{VI} , and is restricted to the M4 site.



V.5. WALSHE (1986) MODEL

Walshe (1986) developed an ideal model with an ordered cation distribution in tetrahedral sites and a disordered distribution in octahedral sites, with Al^{IV} restricted to T2 sites and $\text{Fe-Mg-Al}^{\text{VI}}$ in M^* sites. Walshe (1986) proposed a chlorite solid-solution thermometer (Table 9) with Al-free chlorite (Afch), clinochlore (Clin), chamosite (Chm), and pyrophyllite-gibbsite (Pyr) as end-members, and assuming ideal activities. This choice of end-members ignores Si-poor compositions ($\text{Si} < 3 \text{ apfu}$) and therefore excludes many low-T chlorite analyses unless, practically, negative mole fractions of the Al-free chlorite component are considered. This established model circumvents the pressure effect, because Walshe (1986) used assumed P data to calculate the thermodynamic parameter of end-members or often used analyses of geothermal system samples (Salton Sea and Broadlands). In fact, the chlorite + quartz formation reaction, which is independent of $a_{\text{Al}}/a_{\text{H}^+}^3$ in the fluid, was calibrated, through the equilibrium constant K , on authigenic crystals of the Salton Sea geothermal system, where the pressure variations are negligible compared to temperature variations (Cathelineau, 1988). For the chlorite + quartz assemblages, the reaction is:

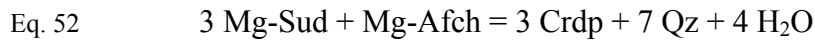


As Walshe (1986) developed temperature-dependent terms, the effect of pressure is not considered. If a_{qz} and $a_{\text{H}_2\text{O}}$ are set to 1, the equation becomes a linear relation between T and the Chl+Qz equilibrium constant as $\log K = A/T + B$:

Eq. 51 $T(^{\circ}\text{C}) = 1626 / (6.542 + X/3) - 273$

V.6. INOUE *ET AL.* (2009) MODEL

Inoue *et al.* (2009) reappraise the two models and explain that the low-T chlorites are disordered clays, and that the ordered model is only adapted for metamorphic chlorites ($T > \sim 250^\circ\text{C}$). Following this assumption, the authors calibrated a new thermometer with a random mixing approach. They set the model on temperature, and neglected the pressure effect, considered by several authors as non-influent in diagenetic rocks. Inoue *et al.* (2009) chose other end-members than Vidal *et al.* (2001) to take into account analyses with $\text{Si} > 3$ apfu. They used the term chamosite instead of daphnite, corundophilite instead of amesite, as they argue that amesite is a $7 \text{ \AA}$ phase. Additionally, they replaced the clinocllore end-member by a fictive chlorite component with a serpentine composition, called Al-free chlorite pole. The model is calibrated for the magnesian system and considers finally 4 end-members: Al-free chlorite (Mg-Afch), corundophilite (Crdp), chamosite (Chm) and sudoite (Mg-Sud). As with Walshe (1986), Al^{IV} is restricted to T2 sites, and $\text{Fe-Mg-Al}^{\text{VI}}$ are distributed over the M^* sites, without any preference (Table 9). Inoue *et al.* (2009) limited the thermometer to the ideal part of activities, leading to the following equations for the formation of the chlorite + quartz assemblage:



and for the thermometer, with activities of quartz and water assumed to be 1:

$$\text{Eq. 53} \quad T(^{\circ}\text{C}) = 1 / (0.00264 - 2.897 \times 10^{-4} X) - 273$$

where $X = \log K = 3 \log a_{\text{ideal}}^{\text{crdp}} - 3 \log a_{\text{ideal}}^{\text{sud}} - \log a_{\text{ideal}}^{\text{Afch}}$.

VI. ILLITE THERMOMETRY

VI.1. EMPIRICAL ILLITE THERMOMETER

The chemical composition of illite is mainly dependent on P-T and the bulk rock composition and rocks fluids. The layer occupancy is considered mostly depending on temperature, and the increasing interlayer content (K, Na, Ca) is often correlated to the

increase of burial P-T conditions. This reflects the phenomenon of illitization, which transforms a low-charge smectite into a high-charge illite (e.g. Cathelineau and Nieva, 1985; Lanson and Besson, 1992; Battaglia, 2004). The presence of interlayer vacancies is accounted for by the introduction of a pyrophyllite end-member in the solid solution. Cathelineau (1988) observed, on samples from three different geothermal fields, a trend between interlayer occupancy and temperature, described by the following equation:

$$\text{Eq. 54} \quad T(^{\circ}\text{C}) = - (X_{\text{Pyr}} - 0.7928) / 0.0025$$

where X_{Pyr} represents the pyrophyllite molar fraction, calculated from the substitution vector $K_1[\text{SiAl}]^{\text{IV}}$. In fact, the molar fraction calculation of each end-member is not easy and must take into account all observed substitution vectors simultaneously. From a chemical point of view, Cathelineau (1988) underlines the difficulty to find a general trend between temperature of formation and the cation occupancy. With the K content as example, Cathelineau (1988) shows that each studied geothermal field (Los Azufres, Coso and Salton Sea) has its own regression line that fits the data points. He concluded that no general relation between the mineral composition and the temperature of crystallization can be proposed. However, Battaglia (2004) presents an empirical illite thermometer directly based on K content with a new correction accounting for Fe-Mg content:

$$\text{Eq. 55} \quad T(^{\circ}\text{C}) = 267.95 \times (K + |\text{Fe} - \text{Mg}|) + 31.50 \text{ (11 oxygens basis)}$$

The author argues that this algorithm is applicable for all geothermal fields, with an error on temperature calculation around 7%. In this case, the Fe-Mg content is considered as an indicator of the variation of rock composition.

VI.2. ILLITE THERMODYNAMIC MODEL OF DUBACQ *ET AL.* (2010)

Parra *et al.* (2002) proposed and calibrated a model representing the phengite-quartz equilibrium, calculated from activity of chosen end-members, taking into account the non-ideal part of activity coefficients. Dubacq *et al.* (2010) extended this model to smectite, illite, interlayered smectite-illite and mica by considering the T-hydration relationship, the pressure and the rock composition, using multi-equilibrium thermobarometry. This model is the first

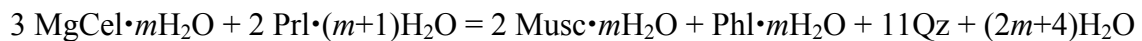
attempt to provide a unique set of 2:1 phyllosilicates thermodynamic properties and solid-solution models that is relevant from diagenetic to metamorphic conditions.

Six substitutions are identified in the smectite-illite-mica domain, which are the Tschermak substitution, the ferri-magnesian substitution, the di-trioctahedral substitution, the ferrimuscovite exchange ($\text{Al}^{\text{VI}} = \text{Fe}^{3+}$), the paragonitic substitution ($\text{K}^{\text{XII}} = \text{Na}^{\text{XII}}$), and the pyrophyllitic substitution ($[\text{Na}, \text{K}]^{\text{XII}} \text{Al}^{\text{IV}} = \square^{\text{XII}} \text{Si}^{\text{IV}}$), where IV, VI and XII indicate tetrahedral, octahedral and interlayer sites respectively. The model involves 9 end-members one of which has several levels of hydration (Table 9): Muscovite (Musc), Paragonite (Pg), Mg-celadonite (Mg-Cel), Fe-celadonite (Fe-Cel), Phlogopite (Phl), Annite (Ann), Pyrophyllite (Prl), hydrated Pyrophyllite ($\text{Prl} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and Margarite (Mrg).

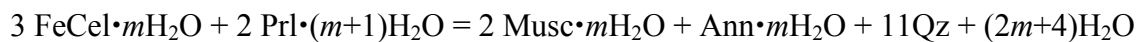
To calculate the activity of each end-members, according to the 2:1 phyllosilicates ideal structure, 6 types of crystallographic sites are considered: T1 (x2) and T2 (x2) are tetrahedral sites, M2 (x2), M3 (x2) and M1 are octahedral sites and A* are the interlayer sites, with A1, A2, A3 and A4 which correspond to the different interlayer sheets according to the hydration and water layers. Moreover, an ordered distribution of cation is assumed. Consequently, Si occupies tetrahedral sites; Al^{IV} is restricted to T2, Al^{VI} to M2-M3 and vacancies to M1. Fe-Mg have a preference for the M1 sites, but can also occupy the M2-M3 sites. Finally, K, Na, Ca and water are only assigned to A* sites.

According to the results obtained previously by Parra *et al.* (2002), Dubacq *et al.* (2010) considered the non-ideality of cationic exchanges by using symmetric Margules parameters on M1 and A sites only for $W_{\square\text{K}}$ and $W_{\square\text{Na}}$, and with asymmetric Margules parameters on A in the others cases. Three independent equilibria and their hydrated derivatives can be written for any smectite, illite or mica+quartz+H₂O equilibria:

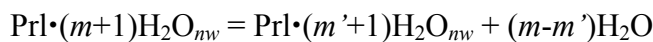
Eq. 56



Eq. 57



Eq. 58



where $(m+1)$ and $(m'+1)$ are the maximum and minimum amount of water, with m and m' varying from 0 to 6 and 0 to 3 according to the water layers content (noted nw). A

pressure–temperature relation is obtained simultaneously with the hydration state, by convergence of all the reactions and is calculated with Matlab© software. For further details on the thermodynamic properties and the non-ideal interactions, the reader is referred to Dubacq *et al.* (2010).

VI.3. THE Fe^{3+} CONTENT OF DIAGENETIC ILLITES

The illite thermometers detailed before are assuming that all iron is ferrous although many smectites or I/S can be mostly ferric. For example, our STXM study (Bourdelle, *unpublished*) shows the ferric character of the 2:1 phyllosilicates of the Gulf Coast, which may have a $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+})$ ratio around 60-70%. Taking ferric iron into account implies an increase of calculated vacancies and an important effect of the ferrimuscovite exchange. Fe^{3+} is assumed to replace Al^{VI} , and is therefore restricted to the M2-M3 sites.

VII. ILLITE-CHLORITE ASSEMBLAGES

Several authors support the idea that local equilibrium allows chlorites and illites to adjust each other their chemical composition to the evolution of pressure and temperature during burial diagenesis. Indeed, P-T dependent substitutions are effective in both minerals and allow one to calculate various equilibria depending on the choice of appropriate end-members and solid-solution models. Three models are tested in this study: Walshe (1986), Aagaard and Jahren (1992) and Vidal and Parra (2000) rearranged with Vidal *et al.* (2006) and Dubacq *et al.* (2010).

VII.1. WALSHE (1986) MODEL

Walshe (1986) envisaged a heterogeneous equilibrium between one chlorite and one mica end-member defining a chlorite + mica + quartz + K-feldspar reaction. The author chose to represent the mica pole with a muscovite structure and a random-mixing cation distribution. The non-ideality factors and the pressure effect are neglected, and Walshe (1986) calibrated the following reaction (Table 9):

Eq. 59 $6 \text{ Clin} + 6 \text{ K-Feld} + 2 \text{ Qz} + 2 \text{ H}_2\text{O} = 6 \text{ Musc} + 5 \text{ Mg-Afch}$

Assuming that $a_{\text{Qz}} = a_{\text{K-feld}} = a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, Walshe (1986) ended with the following thermometer:

Eq. 60 $T(^{\circ}\text{C}) = -1113 / (-0.575 + X/6) - 273$

with $X = \log K = 5 \log a_{\text{ideal}}^{\text{Mg-Afch}} + 6 \log a_{\text{ideal}}^{\text{Musc}} - 6 \log a_{\text{ideal}}^{\text{Clin}}$.

VII.2. AAGAARD AND JAHREN (1992) THERMOMETER

Aagaard and Jahren (1992) studied clay minerals of arenites at present-day burial temperatures between 90° and 180°C. They proposed a model based on the Tschermak substitution ($\text{Al}^{\text{IV}}\text{Al}^{\text{VI}} = \text{Si}^{\text{IV}}\text{R}^{2+}$) in both illite and chlorites. The authors considered an ideal mixing of cations on the T* and M* crystallographic sites, without preference, and assumed that illite is purely dioctahedral. Moreover, the model is reduced to its ideal expression. Muscovite, Mg-Celadonite, Clinochlore and Amesite are the chosen end-members for illite and chlorite, respectively (Table 9). They argued that pressure can be neglected for diagenesis conditions because the pressure dependence of mineral composition is rather small. The chlorite + illite equilibrium was studied on natural data from North Sea and Salton Sea fields, following the equation:

Eq. 61 $\text{Musc} + \text{Clin} = \text{Mg-Cel} + \text{Am}$

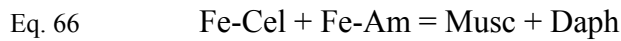
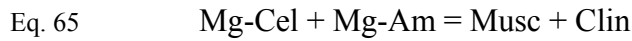
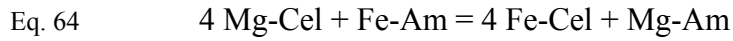
Aagaard and Jahren (1992) did not calibrate a new thermometer, but just made a comparison between the $\log K$ values calculated from measured mineral compositions and for the end-member reaction (Eq. 61). From their Figure 4, the following approximate relation between $\log K$ and T can be derived:

Eq. 62 $T(^{\circ}\text{C}) \approx 0.1078X / 0.002$

with $X = \log K = a_{\text{ideal}}^{\text{Mg-Cel}} + a_{\text{ideal}}^{\text{Am}} - a_{\text{ideal}}^{\text{Musc}} - a_{\text{ideal}}^{\text{Clin}}$.

VII.3. VIDAL AND PARRA (2000) MULTI-EQUILIBRIUM APPROACH

The models described above for K-white micas (Parra *et al.*, 2002, rearranged with Dubacq *et al.*, 2010) and chlorites (Vidal *et al.*, 2001, rearranged with Vidal *et al.*, 2006), with thermodynamic properties and mixing models deduced from experimental and natural data, can be applied to a multi-equilibrium approach in chlorite-phengite assemblages (*e.g.* Vidal and Parra, 2000). The first phengite solid-solution model was calibrated for metamorphic conditions, and did not envisage hydrated clays, as done later by Dubacq *et al.* (2010). Four equilibria, two of which are linearly independent, can be expressed as follows:



Reactions Eq. 63 and Eq. 64 represent the ferro-magnesian exchange $\text{Fe}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$ and equilibria Eq. 65 and Eq. 66 translate the Tschermak substitution ($\text{Al}^{\text{IV}}\text{Al}^{\text{VI}} = \text{Si}^{\text{IV}}\text{R}^{2+}$). Pressure and temperature are deduced by the convergence of these 4 equilibria and the Chl+Qz (Vidal *et al.*, 2006) and Ill+Qz equilibria (Dubacq *et al.*, 2010). The calculation is performed with Matlab© software and takes into account the non-ideality, with Margules parameters derived from experiments and natural assemblages.

End-members (abbreviations)	Equilibrium	Chemical formulae	Ideal activities
<i>Vidal et al. (2001, 2005, 2006) model</i>			
Clinocllore (Clin)	Chl+Qz	$(\text{AlMg}_5)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_{\text{Clin}} = 4 (X_{\text{Mg,M1}})(X_{\text{Mg,M2+M3}})^4(X_{\text{Si,T2}})(X_{\text{Al,T2}})$
Daphnite (Daph)		$(\text{AlFe}_5)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_{\text{Daph}} = 4 (X_{\text{Fe,M1}})(X_{\text{Fe,M2+M3}})^4(X_{\text{Si,T2}})(X_{\text{Al,T2}})$
Mg-Amesite (Mg-Am)		$(\text{Al}_2\text{Mg}_4)(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_{\text{Mg-Sud}} = 64 (X_{\square,\text{M1}})(X_{\text{Al,M2+M3}})^2(X_{\text{Mg,M2+M3}})^2(X_{\text{Si,T2}})(X_{\text{Al,T2}})$
Fe-Amesite (Fe-Am)		$(\text{Al}_2\text{Fe}_4)(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_{\text{Fe-Sud}} = 64 (X_{\square,\text{M1}})(X_{\text{Al,M2+M3}})^2(X_{\text{Fe,M2+M3}})^2(X_{\text{Si,T2}})(X_{\text{Al,T2}})$
Mg-Sudoite (Mg-Sud)		$(\text{Al}_3\text{Mg}_2)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_{\text{Mg-Am}} = (X_{\text{Al,M1}})(X_{\text{Mg,M2+M3}})^4(X_{\text{Al,T2}})^2$
<i>Walshe (1986) model</i>			
Al-free Chlorite (Mg-Afch)	Chl+Qz	$(\text{Mg}_6)(\text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_{\text{Mg-Afch}} = (X_{\text{Mg,oct}})^6(X_{\text{Si,tet}})^2$
Clinocllore (Clin)		$(\text{AlMg}_5)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_{\text{Clin}} = 59.720 (X_{\text{Mg,oct}})^5(X_{\text{Al,oct}})(X_{\text{Al,tet}})(X_{\text{Si,tet}})$
Chamosite (Chm = Daph)		$(\text{AlFe}_5)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_{\text{Chm}} = 59.720 (X_{\text{Fe,oct}})^5(X_{\text{Al,oct}})(X_{\text{Si,tet}})(X_{\text{Al,tet}})$
Pyrophyllite-Gibbsite (Pyr)		$(\text{Al}_4)(\text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_{\text{Pyrophyllite}} = X_{\text{pyrophyllite}} = 5 - \Sigma(\text{cations}_{\text{tet+oct}})/2$
Muscovite (Musc)	Chl+Ill+Qz	$\text{K}(\text{Al}_2)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$a_{\text{Musc}} = 27 (X_{\text{Al,oct}})^2(X_{\square,\text{oct}})(X_{\text{Si,tet}})(X_{\text{Al,tet}})(X_{\text{K,A}})$
<i>Inoue et al. (2009) model</i>			
Al-free Chlorite (Mg-Afch)	Chl+Qz	$(\text{Mg}_6)(\text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_{\text{Mg-Afch}} = (X_{\text{Mg,oct}})^6(X_{\text{Si,tet}})^2$
Chamosite (Chm = Daph)		$(\text{AlFe}_5)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_{\text{Crdp}} = 45.563 (X_{\text{Mg,oct}})^4(X_{\text{Al,oct}})^2(X_{\text{Al,tet}})^2$
Corundophilite (Crdp = Mg-Am)		$(\text{Al}_2\text{Mg}_4)(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_{\text{Chm}} = 59.720 (X_{\text{Fe,oct}})^5(X_{\text{Al,oct}})(X_{\text{Si,tet}})(X_{\text{Al,tet}})$
Mg-Sudoite (Mg-Sud)		$(\text{Al}_3\text{Mg}_2)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_{\text{Mg-Sud}} = 1728 (X_{\text{Mg,oct}})^2(X_{\text{Al,oct}})^3(X_{\square,\text{oct}})(X_{\text{Si,tet}})(X_{\text{Al,tet}})$
<i>Dubacq et al. (2010) model</i>			
Muscovite (Musc)	Chl+Qz	$\text{K}(\text{Al}_2)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$a_{\text{Musc}} = 4 (X_{\text{Al,M2+M3}})^2(X_{\square,\text{M1}})(X_{\text{Si,T2}})(X_{\text{Al,T2}})(X_{\text{K,A}})$
Paragonite (Pg)		$\text{Na}(\text{Al}_2)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$a_{\text{Pg}} = 4 (X_{\text{Al,M2+M3}})^2(X_{\square,\text{M1}})(X_{\text{Si,T2}})(X_{\text{Al,T2}})(X_{\text{Na,A}})$
Mg-Celadonite (Mg-Cel)		$\text{K}(\text{AlMg})(\text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$a_{\text{MgCel}} = 4 (X_{\text{Mg,M2+M3}})(X_{\square,\text{M1}})(X_{\text{Si,T2}})^2(X_{\text{Al,T2}})(X_{\text{K,A}})$
Fe-Celadonite (Fe-Cel)		$\text{K}(\text{AlFe})(\text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$a_{\text{FeCel}} = 4 (X_{\text{Fe,M2+M3}})(X_{\square,\text{M1}})(X_{\text{Si,T2}})^2(X_{\text{Al,T2}})(X_{\text{K,A}})$
Phlogopite (Phl)		$\text{K}(\text{Mg}_3)(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$a_{\text{Ann}} = 4 (X_{\text{Fe,M2+M3}})^2(X_{\text{Fe,M1}})(X_{\text{Si,T2}})(X_{\text{Al,T2}})(X_{\text{K,A}})$
Annite (Ann)		$\text{K}(\text{Fe}_3)(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$a_{\text{Phl}} = 4 (X_{\text{Mg,M2+M3}})^2(X_{\text{Mg,M1}})(X_{\text{Si,T2}})(X_{\text{Al,T2}})(X_{\text{K,A}})$
Pyrophyllite (Prl)		$(\text{Al}_2)(\text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$a_{\text{Prl}} = (X_{\text{Al,M2+M3}})^2(X_{\square,\text{M1}})(X_{\text{Si,T2}})^2(X_{\square,\text{A}})$
Hydrated Pyrophyllite ($\text{Prl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)		$(\text{Al}_2)(\text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$a_{\text{Prl},n\text{H}_2\text{O}nw} = (X_{\text{Al,M2+M3}})^2(X_{\square,\text{M1}})(X_{\text{Si,T2}})^2 \prod [(X_{\text{H}_2\text{O},\text{An}})(X_{\square,\text{An}+1})]$
<i>Aagaard and Jahren (1992) model</i>			
Muscovite (Musc)	Chl+Ill	$\text{K}(\text{Al}_2)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$a_{\text{Musc}} = 9.4815 (X_{\text{Al,Oct}})^2(X_{\text{Si,Tet}})^3(X_{\text{Al,Tet}})(X_{\text{K,A}})$
Mg-Celadonite (Mg-Cel)		$\text{K}(\text{AlMg})(\text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$a_{\text{Mg-Cel}} = 4 (X_{\text{Mg,Oct}})(X_{\text{Al,Oct}})(X_{\text{Si,Tet}})^4(X_{\text{K,A}})$
Clinocllore (Clin)		$(\text{AlMg}_5)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_{\text{Clin}} = 141.6 (X_{\text{Mg,Oct}})^5(X_{\text{Al,Oct}})(X_{\text{Si,Tet}})^3(X_{\text{Al,Tet}})$
Mg-Amesite (Mg-Am)		$(\text{Al}_3\text{Mg}_2)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_{\text{Mg-Am}} = 729 (X_{\text{Mg,Oct}})^4(X_{\text{Al,Oct}})^2(X_{\text{Si,Tet}})^2(X_{\text{Al,Tet}})^2$

Table 9 : Ideal activities of solid-solution components used in the calculation of the thermobarometers for chlorite and illite. $X_{j,s}$ is the mole fraction of the j cation on the s site.

VIII. CHEMICAL COMPOSITION AND P-T CONDITIONS ESTIMATION

As mentioned previously, only the rim analyses are considered in the following.

VIII.1. CHLORITES

If all iron is taken as Fe^{2+} , the chemical composition of the Gulf Coast chlorites spans a spectrum that is large (Figure 30) but similar to that reported by previous studies on diagenetic clays (*e.g.* Curtis *et al.*, 1984, 1985; Velde and Medhioub, 1988; Hillier and Velde, 1991; Jahren and Aagaard, 1989; Jahren, 1991; Jahren and Aagaard, 1992). For instance, total Al ranges from 2.5 to 3.45 apfu. Looking at the maximum content (dash lines) for each measured temperature, a distinct increase with T is noticeable and mainly due to the Al^{IV} variation (mirrored by Si counter-variation). The variation of maximum Al^{IV} can be described by a linear trend, from $\sim 0.95\text{--}1.0$ apfu at 100°C to $\sim 1.38\text{--}1.4$ apfu at 216°C , whereas Al^{VI} shows no systematic trend.

Another obvious feature is the apparent decrease of octahedral vacancies with increasing temperature (Figure 30). This increase of trioctahedral character with T is a classical feature (*e.g.* Cathelineau, 1988; Inoue *et al.*, 2009), which suggests that, for each measured temperature, analyses with the highest octahedral occupancy tend to represent the closest approach to the relevant equilibrium composition (as do highest- Al^{IV} analyses). The “equilibrium” vacancy number would decrease from 0.3 apfu at 102°C to 0.1 apfu at 232°C (line in Figure 30).

The $\text{XFe} = \text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ ratio (Figure 30) is mostly in the range 0.5 to 0.7, whatever temperature. The $\text{Fe}+\text{Mg}$ content ranges between 3.3 and 4 apfu but does not show a clear trend.

These compositional variations of chlorite can be explained by combination of the Tschermak ($\text{Si}^{\text{IV}}\text{R}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{\text{IV}}\text{Al}^{\text{VI}}$) and di-trioctahedral substitutions ($2\text{Al}^{\text{VI}} \square \rightarrow 3\text{R}^{2+}$). Their combination in 2 to 1 ratio would account for the observed variations in Si^{IV} , Al^{IV} , vacancy, for the near constancy of Al^{VI} , and slight possible increase in R^{2+} .

For two samples at 204 and 232°C , the Al content is abnormally low compared to the general tendency, both in tetrahedral and octahedral sites, and is compensated by large R^{2+} and Si content, which can be interpreted either by a different precursor mineral, an Al-poor rock composition or a non-equilibrated mineral chemistry.

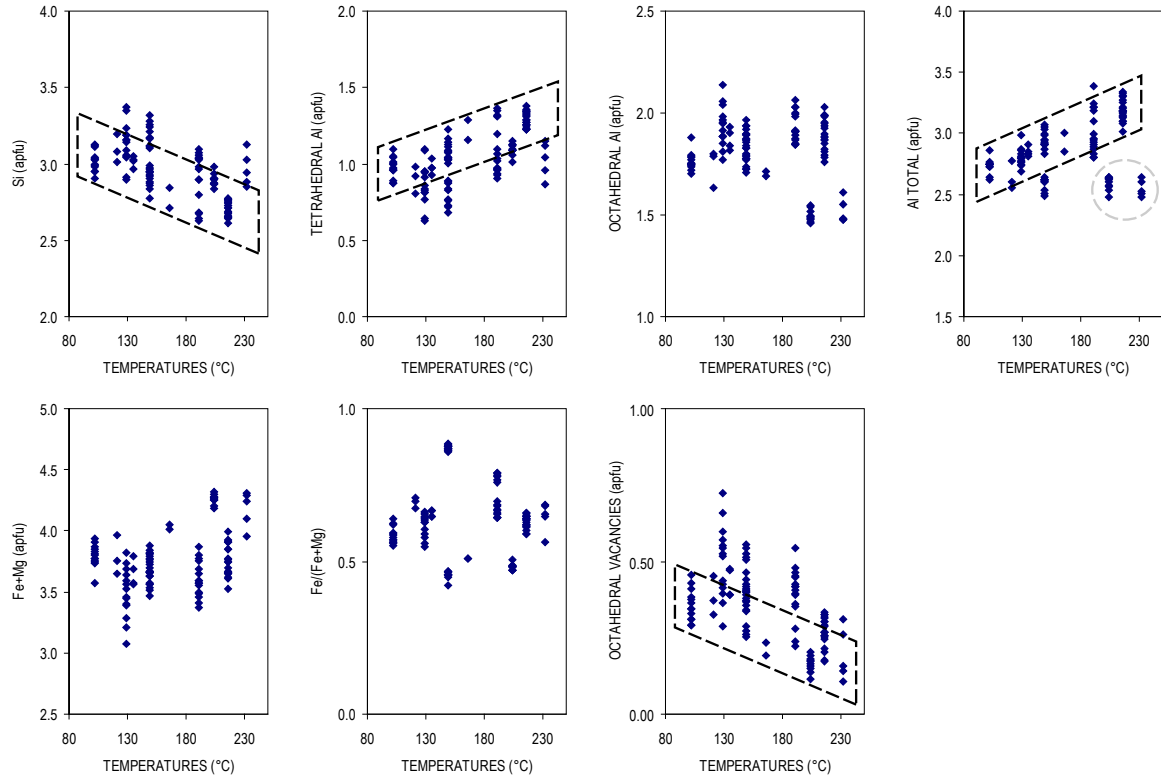


Figure 30 : Composition of chlorite from Texan drilling wells versus measured and corrected temperatures. Structural formulae were recalculated assuming $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$ and $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ basis. In atom per formulae unit. Dash lines represent the assumed ‘maximum’ zonation and underline the resulting tendencies.

In the following, in order to test the available chlorite thermometers, we selected for each couple of present-day P and T values only the four analyses that may be closest approach to the relevant equilibrium composition, referred to as “maximum zoning composition”. For the empirical thermometers, these are the highest- Al^{IV} analyses; for thermodynamic models, these are the extremum $\log K$ analyses (with > 80% overlap between the two sets).

A comparison of all the *empirical chlorite thermometers* according to measured temperature (Figure 31) for the Gulf Coast samples shows that calculated T are clearly overestimated. The thermometers of Cathelineau (1988), Kranidiotis and McLean (1987), Jowett (1991) and Xie *et al.* (1997) predict a maximum temperature of $380 \pm 20^\circ\text{C}$ for the measured temperature of 216°C . These four different chlorite thermometers give similar results, showing the weak impact of the XFe corrections in the equations (Figure 31-a).

Hillier and Velde (1991) equation (Figure 31-b) gives somewhat better results yet still with clear overestimation. Interestingly, their calibration is the only one that includes Gulf Coast chlorites (in which they pointed out the high Al^{IV} content) but this is not sufficient to outweigh the effect of samples from several other fields.

In the case of Zang and Fyfe (1995) equation (Figure 31-b), in which XFe has a stronger influence on the temperature estimation, the calculated temperatures are closer to measured temperatures, but still too high, *e.g.* 286°C for a measured temperature of 216°C.

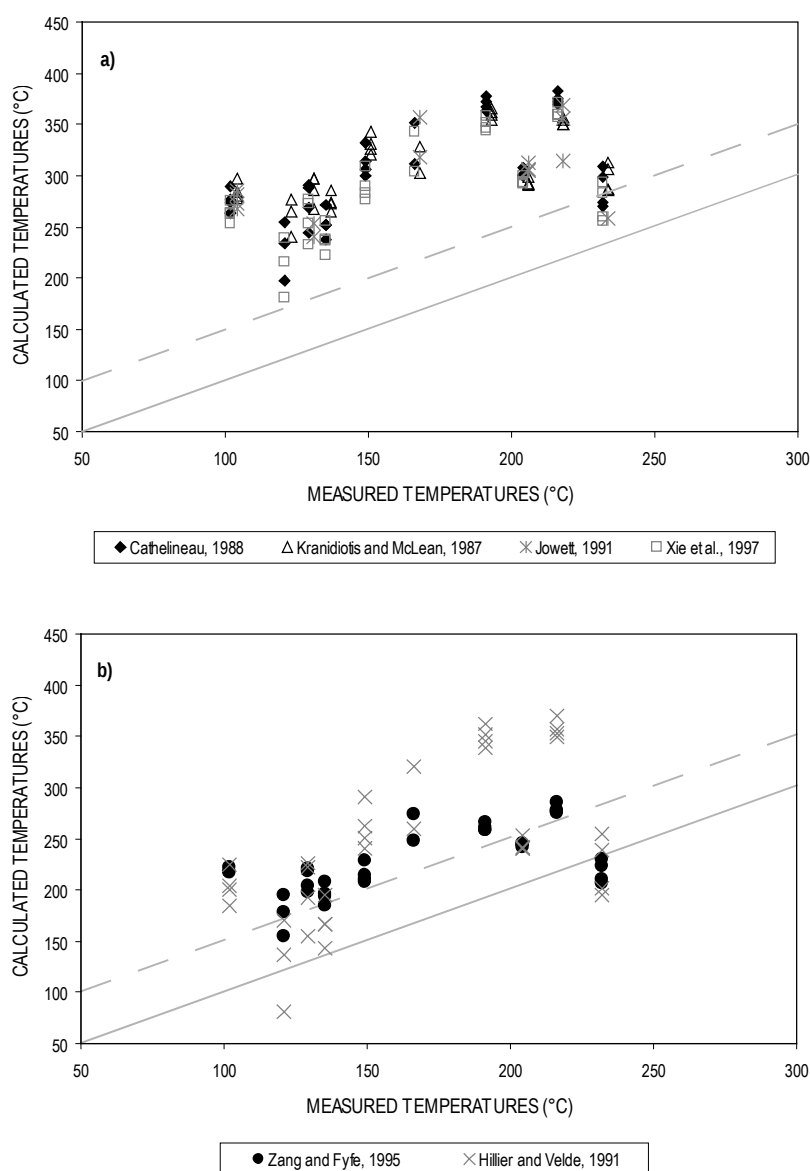


Figure 31 : Temperatures estimated by empirical chlorite thermometers according to the measured present-day temperatures. a) Thermometers of Cathelineau (1988), Kranidiotis and McLean (1987), Jowett (1991) and Xie *et al.* (1997), which give similar results ; b) Thermometers of Hillier and Velde (1991) and Zang and Fyfe (1995).

For the *thermodynamic models*, two cases are compared: (case 1) all iron is considered as Fe^{2+} and (case 2) Fe^{3+} is estimated (and assumed to replace Al^{VI}). In the latter case, Fe^{3+} content is calculated with the Vidal *et al.* (2005) convergence technique. Results show that the estimated $\text{XFe}^{3+} = \text{Fe}^{3+} / (\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$ varies between 0.1 and 0.45, which seems realistic for low-T chlorites (*e.g.* Inoue *et al.*, 2009). These estimates indicate that iron is dominantly ferrous, in agreement with literature data and our STXM study (Bourdelle, *unpublished*). We assume that the Fe^{3+} contents evaluated by the Vidal *et al.* (2005) equations are correct, and we use them as input in Inoue *et al.* (2009), Walshe (1986) and Aagaard and Jahren (1992) models to calculate temperatures (see later). We assume implicitly that the Si-rich analyses ($\text{Si} > 3$ apfu), which are excluded by the models of Vidal *et al.* (2001), Vidal *et al.* (2005) and Vidal *et al.* (2006), have the same XFe^{3+} ratio as the Si-poor analyses of the same sample. This assumption is supported by the consistency of the XFe^{3+} values obtained for all the analyses ($\text{Si} < 3$ apfu) of any given sample. Even if these XFe^{3+} estimates are fraught with uncertainties, their input in the T calculations allows a sensitivity test of the various models with respect to XFe^{3+} .

Temperature estimations given by the thermodynamic models of Walshe (1986), Inoue *et al.* (2009) and Vidal *et al.* (2001, 2005, 2006) models are represented on Figure 32-a-b-c, with and without consideration of Fe^{3+} .

In the case of $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$, all the thermometers overestimate temperatures. Walshe (1986) thermometer gives a temperature trend between 205°C and 323°C for present-day temperatures of 102°C and 216°C, respectively. Although the results obtained for samples at 204°C and 232°C are out of the general trend, this model overestimates systematically temperatures by an average of ~70°C. The results obtained with Inoue *et al.* (2009) method show systematic trend of T overestimation by ~40°C on the low-T side to ~70°C on the high-T side (Figure 32-b). The model of Vidal *et al.* (2001) rearranged by Vidal *et al.* (2006) which excludes many analyses ($\text{Si} > 3$ apfu), gives more scattered results but these are better distributed on either side of the 1:1 line.

If ferric iron is accounted in the structure in place of Al^{VI} (open symbols in Figure 32), all models give lower or less dispersed calculated temperatures. Concerning the Vidal *et al.* (2001, 2006) model, the most visible effect of the ferric iron is the narrowing of the spread of the results. The calculated values decrease compared to the same data without Fe^{3+} content

when they are higher than 150°C and increase when they are below 150°C. These trends were also noticed by Inoue *et al.* (2009) as they tested the effect of Fe³⁺ on Vidal *et al.* (2001) model.

Temperatures calculated with the Walshe (1986) model are slightly but consistently lower when Fe³⁺ content is considered, by about 15°C on average. Maximum calculated temperatures range from 190°C to 308°C for the present-day temperatures of 102°C and 216°C, respectively. The Fe³⁺ content has a limited effect and the temperature overestimation persists. In the same way, the results given by the thermometer of Inoue *et al.* (2009) are systematically lower when Fe³⁺ content is considered, by about 20°C on average, even if for few analyses, the shift can be as large as 100°C (30% of Fe_{total}). New temperatures remain overestimated for most of them, for instance they spread between 140°C and 181°C for a measured T of 102°C, between 134°C and 285°C for a measured T of 191°C, and between 261°C and 325°C for a measured T of 216°C.

VIII.2. ILLITES

All the analyses obtained for 2:1 phyllosilicates in the selected Gulf Coast samples show K as the dominant interlayer cation, with only traces of Na and Ca. We are therefore dealing with illite or K-smectite, simply referred to as illite in the following since the thermometers tested consider them collectively.

Figure 33 shows the chemical composition of investigated illites according to the present-day temperatures. In this figure, all iron is considered as ferrous, and the presented analyses come from grain rims. The most obvious temperature-dependence is the variation of K content (and the following decrease of interlayer vacancies). K contents range between 0.46-0.61 apfu and 0.74-0.98 apfu for 102°C and 232°C respectively. Some data points fall short of this tendency; they might reflect an earlier, lower T equilibration. On the other hand, Al^{VI} content and Fe+Mg content do not show a clear tendency with temperature increase (Figure 33). Al^{VI} amount is between 1.5 and 2 apfu whatever the temperature. The R²⁺ content does not exceed 0.6 apfu. The XFe ratio mostly reflects the bulk-rock composition and is around 0.5 ± 0.1. Trends in Al^{IV} or Si contents are not obvious; however, Si-rich compositions are less and less represented with increasing T (Figure 33).

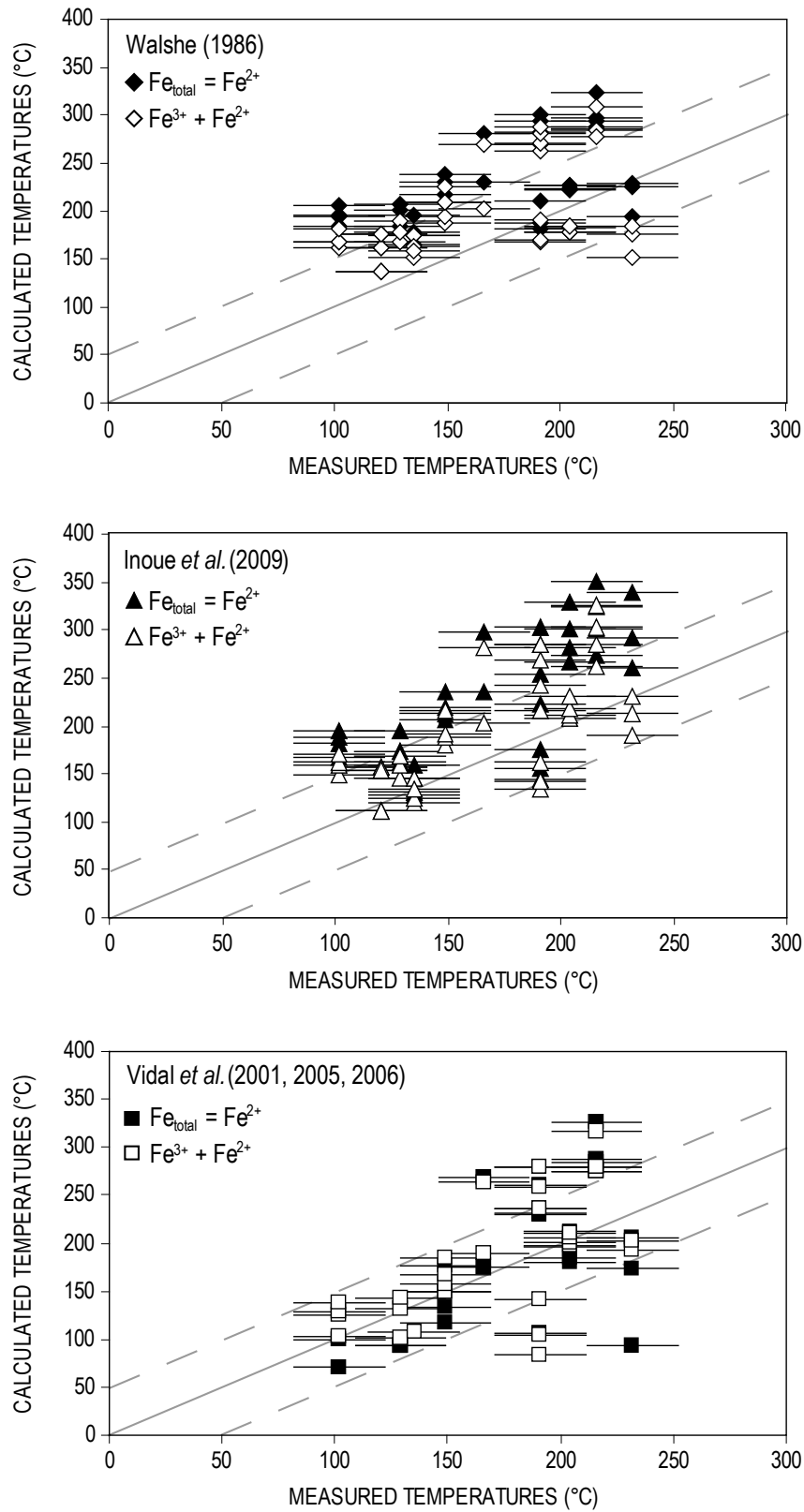


Figure 32 : Comparison between measured temperatures (corrected BHT) and temperatures calculated with a) Walshe (1986) model, b) Inoue *et al.* (2009) model and c) Vidal *et al.* (2001) model. Dark points: $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$; White points: Fe^{3+} content is considered. Corrected BHT are represented with an assumed error of 20 °C.

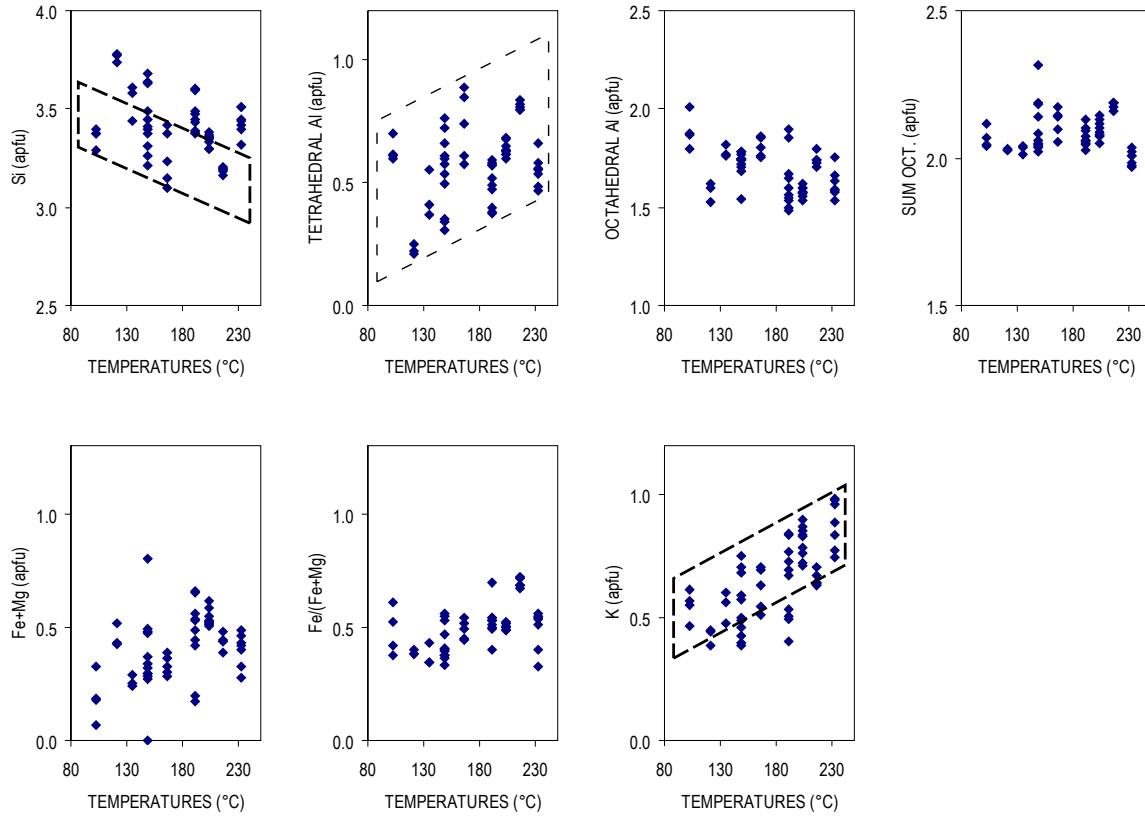


Figure 33 : Composition of illites from Texan drilling wells versus measured and corrected temperatures. Structural formulae were recalculated assuming $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$ and $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ basis. Dash lines represent the assumed ‘maximum’ zonation and underline the resulting tendencies.

These features may be accounted for by the combination of the pyrophyllitic ($\text{Si}^{\text{IV}} \square^{\text{XII}} \rightarrow \text{Al}^{\text{IV}} \text{K}^{\text{XII}}$) and Tschermak substitutions ($\text{Si}^{\text{IV}} (\text{Fe}, \text{Mg})^{\text{VI}} \rightarrow \text{Al}^{\text{IV}} \text{Al}^{\text{VI}}$), or any linear combination of them like $\text{Al}^{\text{VI}} \square^{\text{XII}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{VI}} \text{K}^{\text{XII}}$ (*i.e.* octahedral-interlayer exchange).

In the following, in order to test the available illite thermometers, we selected again for each couple of present-day P and T values only the four analyses that may be closest approach to the “maximum zoning composition”. For the empirical thermometers, these are the highest-K analyses; for thermodynamic models, these are the extremum $\log K$ analyses (with > 85% overlap between the two sets).

The *empirical thermometer* (Battaglia, 2004), applied to the Gulf coast samples, gives results which show a positive correlation with the measured temperatures (Figure 34), but with a systematic shift by an average of $\sim +40\text{-}50^\circ\text{C}$ at high-T and $\sim +60\text{-}70^\circ\text{C}$ at low-T (Figure 34).

The *thermodynamic model* of Dubacq *et al.* (2010) yield for each analysis of illite in equilibrium with quartz a P-T-*m*H₂O stability relation, which allows one to determine (i) the temperature or hydration state from pressure, (ii) the pressure or hydration state from temperature, or (iii) the temperature and pressure conditions from hydration state.

In the present case, the measured pressure was used as input datum to obtain calculated temperature and hydration state. The results obtained with $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$ (Figure 35-a) show that most calculated temperatures are overestimated (by less than 50°C) and are less well correlated with measured T than with Battaglia (2004) thermometer. Maximum temperatures range from 165°C to 256°C for measured 121°C and 216°C respectively, and 230°C for measured 232°C. Calculated hydration states are in the range 0.8 to 1 and most of them close to 1. If the calculations are made assuming $X\text{Fe}^{3+} = 0.7$ on the basis of preliminary STXM data, the results show (Figure 35-b) a very similar pattern of overestimation, but with a slightly wider scatter than with pure Fe^{2+} .

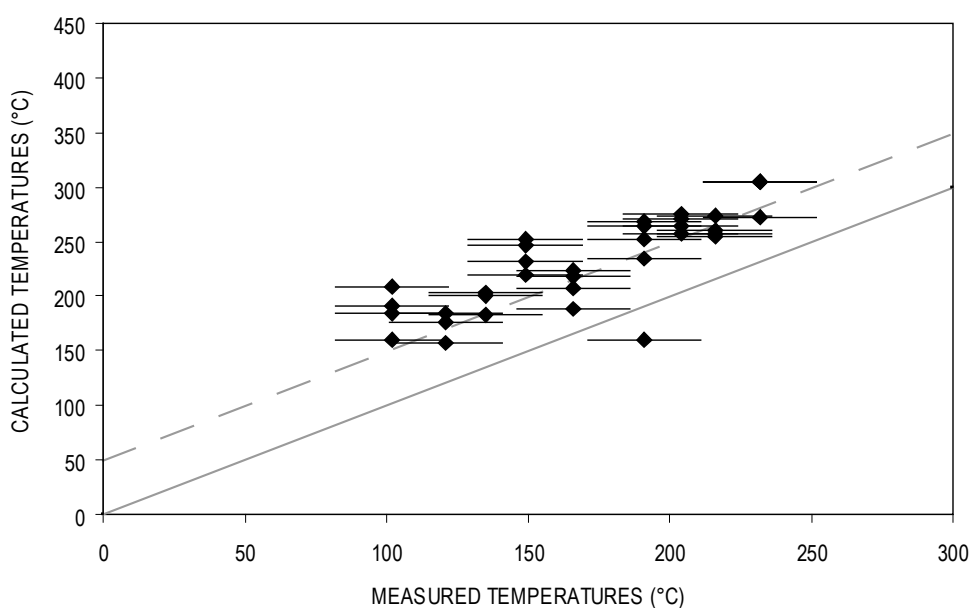


Figure 34 : Comparison between measured temperatures (corrected BHT) and temperatures calculated with the empirical equation of Battaglia (2004). All Fe is considered as Fe^{2+} . Corrected BHT are represented with an assumed error of 20°C.

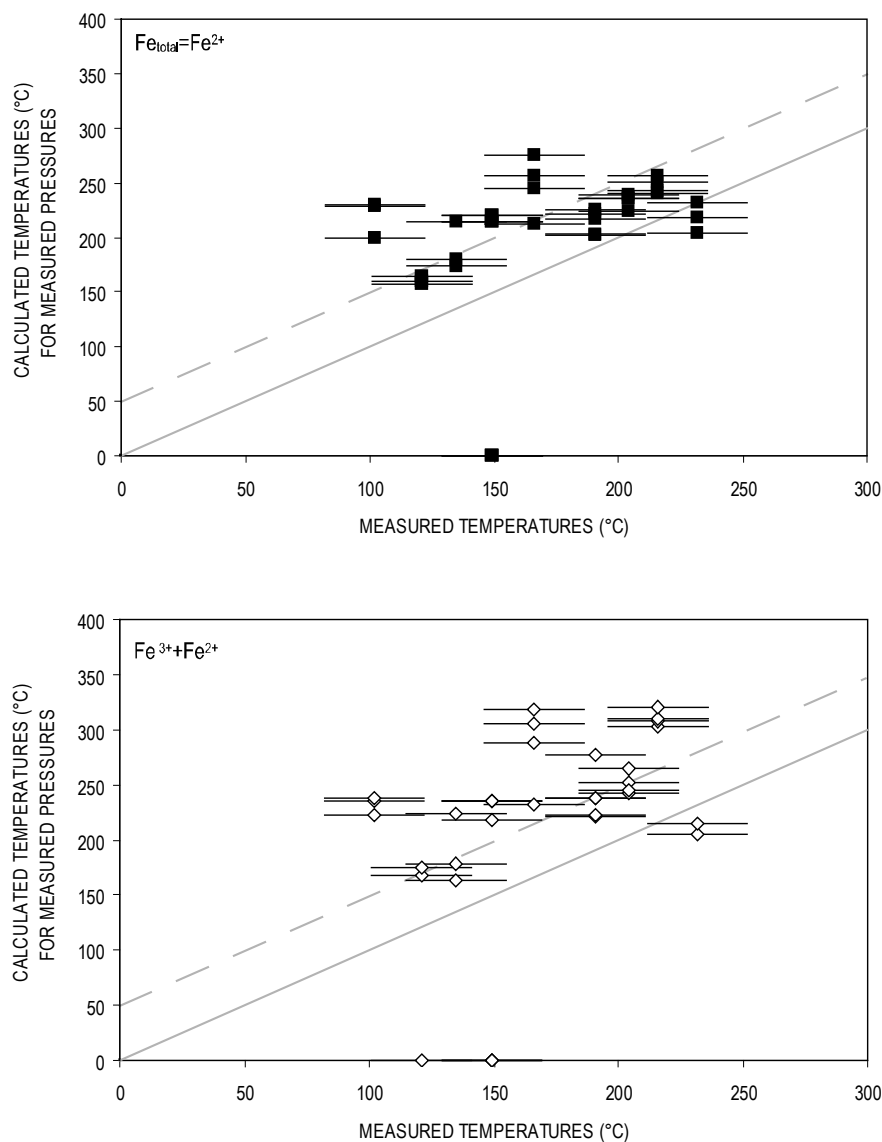


Figure 35 : Comparison between measured temperatures (corrected BHT) and temperatures calculated with the thermodynamic model of Dubacq *et al.* (2010). Solid symbols: $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$; open symbols: Fe^{3+} content is considered. Corrected BHT are represented with an assumed error of 20°C.

VIII.3. ILLITE-CHLORITE ASSEMBLAGES

In this section, various thermodynamic formulations of equilibria involving illite-chlorite assemblages are tested, again using “maximum zoning compositions”, supposed to represent the closest approach to equilibrium compositions. For this purpose, four illite-chlorite analysis pairs were retained for each present-day P-T datum. A pair is formed by one analysis of illite rim and one analysis of chlorite rim, located at less than 50 nm on either side

of the illite-chlorite interface (Figure 36). When testing the effect of ferric iron, we used the same input data as above, *i.e.* $X\text{Fe}^{3+}$ ratio varying between 0.1 and 0.45 in chlorite as obtained with Vidal *et al.* (2005) method, and the fixed value of 0.7 in illite according to STXM results.

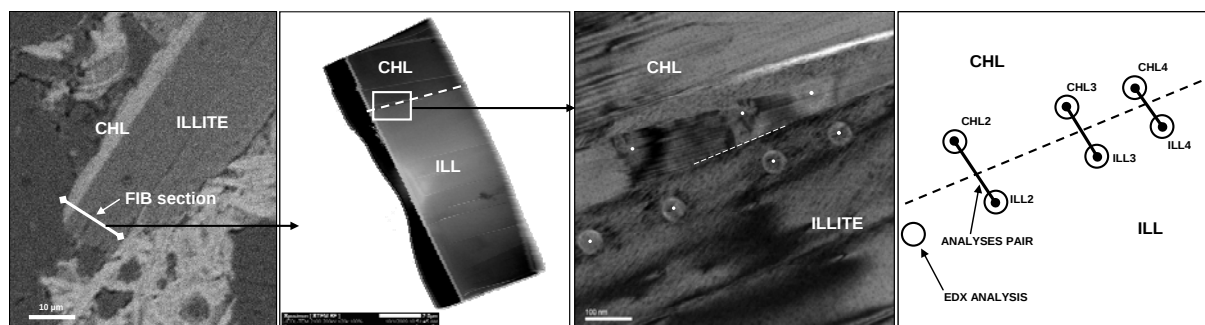


Figure 36 : Pairing of illite and chlorite analyses to represent local equilibria. SEM image and bright-field TEM image. Sample of Alamo#1 well, 5825 m.

In the cases of Walshe (1986) and Aagaard and Jahren (1992) methods, $\log K$ is negatively correlated with temperature and, therefore, the four analysis pairs retained are those yielding the lowest $\log K$ values. The reaction involved in Walshe (1986) calculation requires the presence of K-feldspar in the assemblage, which was observed by SEM in most of our samples (Table 8).

The temperatures calculated following Walshe (1986) show a positive correlation with the measured ones (Figure 37), which clearly improves if the 102°C sample is considered as outlier, but they are generally overestimated by ~0-60°C. Results show a trend between 133-172°C for a measured 121°C to 272-320°C for a measured 232°C. Considering the Fe^{3+} content has hardly any effect as the calculated temperatures differ from the previous ones by only 3 to 4°C.

The temperatures calculated with Aagaard and Jahren (1992) method (Figure 38) and all iron as ferrous show the least one can expect, *id est* a positive correlation with measured T, provided the 102°C sample is again considered as outlier. Most results show an underestimation, and several data are negative, with a minimum of – 214°C for a present-day temperature of 121°C. With Fe^{3+} content, the calculated temperatures are even lower (Figure 38).

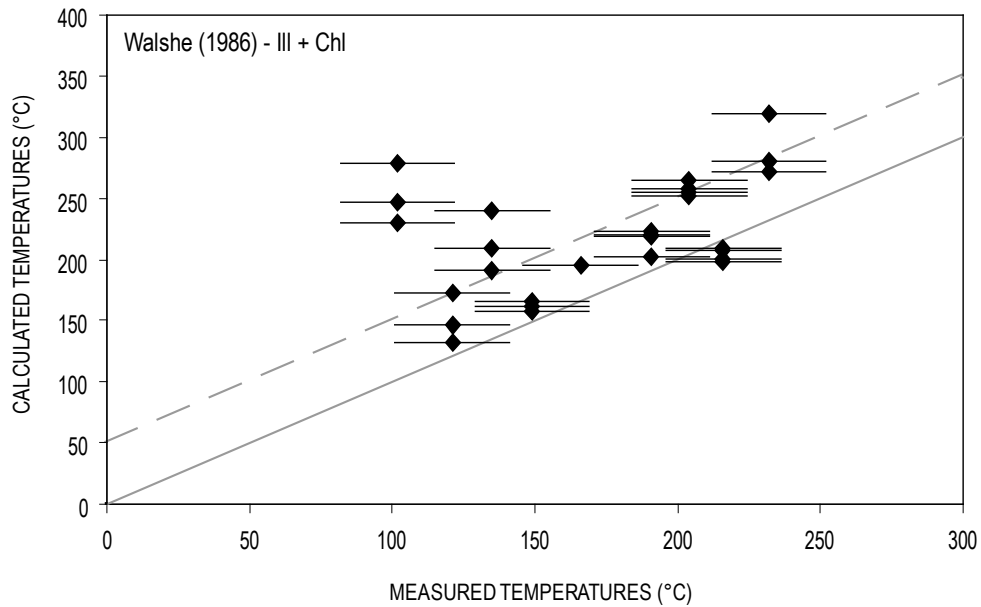


Figure 37 : Comparison between measured temperatures (corrected BHT) and temperatures calculated with the model of Walshe (1986) for the equilibrium Chlorite+Illite+K-Feldspar+Quartz+Water. All Fe is considered as Fe^{2+} . Corrected BHT are represented with an assumed error of 20°C.

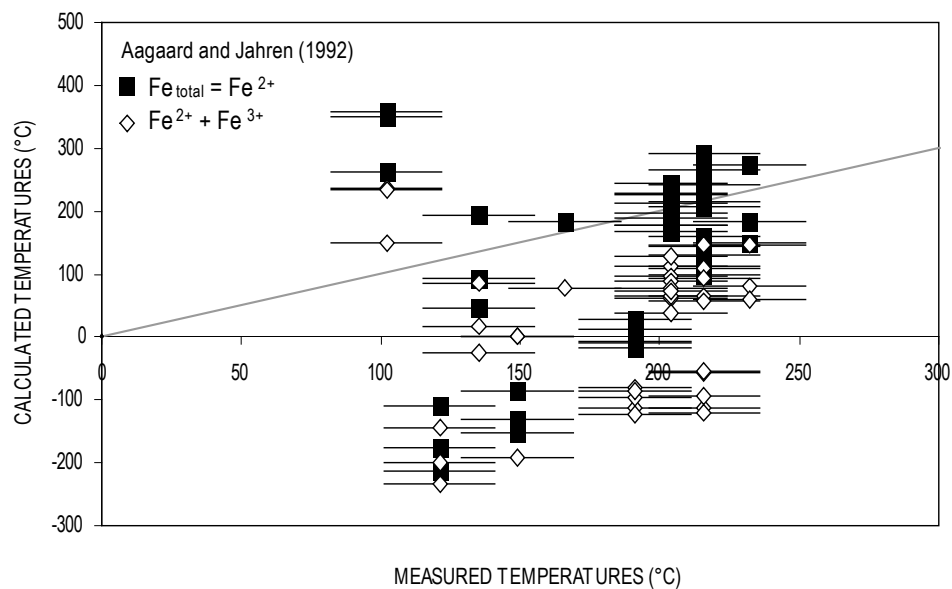


Figure 38 : Comparison between measured temperatures (corrected BHT) and temperatures calculated with the thermodynamic model of Aagaard and Jahren (1992). White points: $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$; Dark points: Fe^{3+} content is considered. Corrected BHT are represented with an assumed error of 20°C.

The results of the multi-equilibrium calculation using Vidal and Parra (2000) database implemented with Dubacq *et al.* (2010) hydration model are shown in Figure 39 and Figure 40. As consideration of Fe^{3+} was shown to improve chlorite thermometry and to hardly affect illite thermometry with these database and solution models, only calculations with Fe^{3+} are presented here. Unlike most other models, the calculated temperatures (Figure 39) do not show a clear tendency of overestimation, but are reasonably close to (within 50°C) the measured temperatures. On the other hand, calculated pressures (Figure 40) can be clearly overestimated, with deviations higher than 2 kbar.

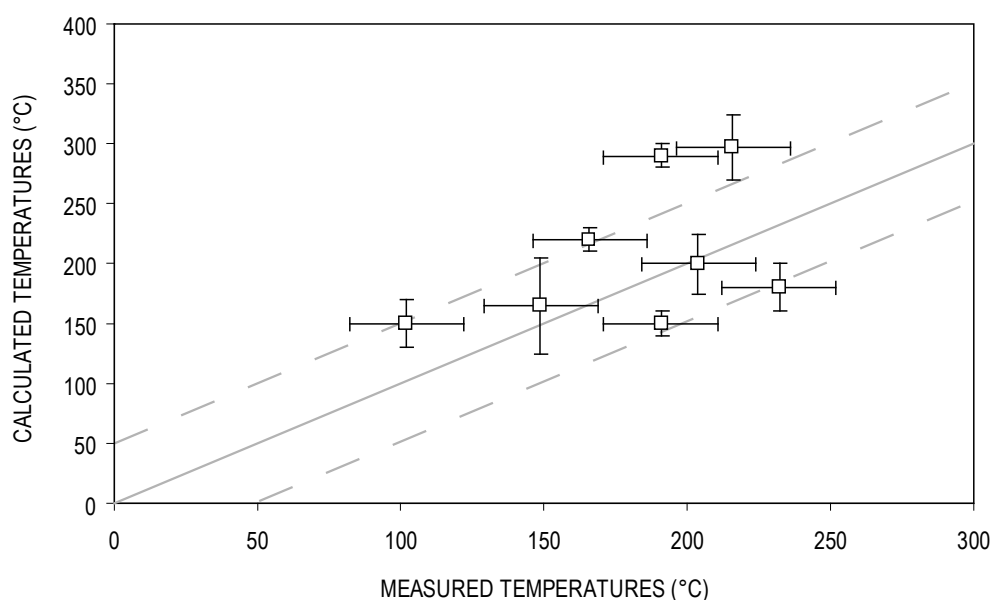


Figure 39 : Comparison between measured temperatures and temperatures calculated with the thermodynamic ordered model of Vidal and Parra (2000), implemented with Vidal *et al.* (2006) and Dubacq *et al.* (2010) studies. Temperatures deduced from the convergence of Chl+Qz, Ill+Qz and Chl+Ill equilibria. Abscissa error bars correspond to the assumed error of 20°C on corrected BHT, and ordinate error bars represent the T range of the intersection fields for the sample analyses.

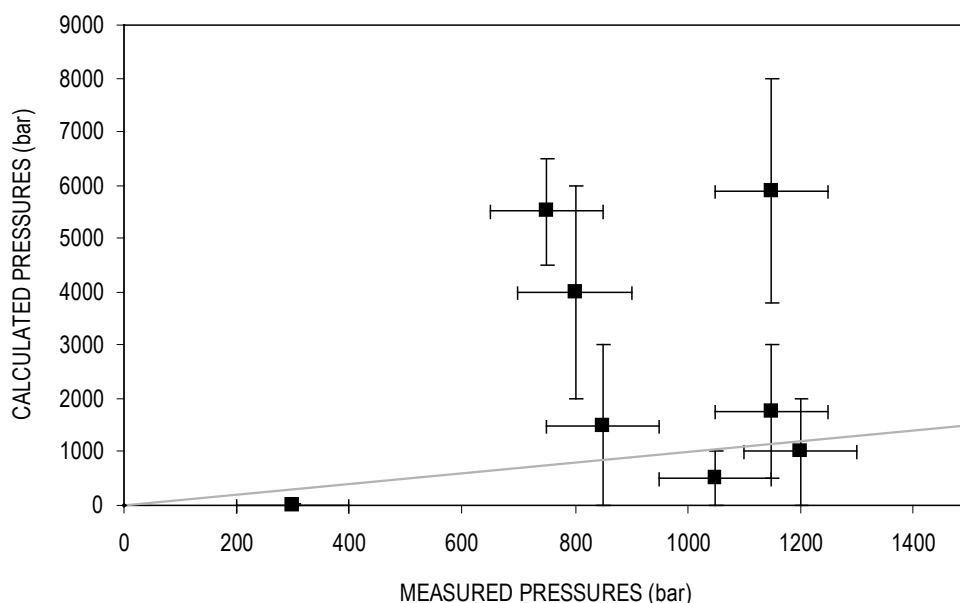


Figure 40 : Comparison between measured pressures and pressures calculated with the thermodynamic ordered model of Vidal and Parra (2000), readapted with Dubacq *et al.* (2010) model. Pressures deduced from the convergence of Chl+Qz, Ill+Qz and Chl+Ill equilibria. Abscissa error bars correspond to the assumed error deviation of 100 bars on corrected BHP, and ordinate error bars represent the pressure convergence field of all analyses in balance.

IX. DISCUSSION

IX.1. EMPIRIC THERMOMETERS

From a general point of view, all empirical thermometers applied to our data set clearly overestimate formation temperature.

For chlorite, the method of Cathelineau (1988) is based on the sole Al^{IV} content as reference because of its T-dependence. The corrections by later authors are exclusively based on the Fe/Mg ratio, in the hope of taking account of the bulk-composition effects. However, our study shows the weak impact of these corrections on temperature estimates.

For the illite thermometer of Battaglia (2004), calculated temperatures are also overestimated compared to the present-day temperatures, but in a consistent way over the T range. What may be the reasons for this relative success? One may be that the composition of illite in our samples is close to the Coso samples of Sierra Nevada (Figure 1 of Battaglia, 2004) used by Battaglia for calibration. Another reason may be that the chemical parameter

chosen (K content) is involved in the two main substitutions describing illite evolution, the pyrophyllitic one and the octahedral-interlayer substitution. However, the empirical equation correction involving $[\text{Fe} - \text{Mg}]$ has no crystal-chemical basis.

In summary, the use of a spatially highly resolved analytical procedure combined with empirical thermometers does not allow us to go further than simply confirming conclusions of earlier reviews (De Caritat *et al.*, 1993; Essene and Peacor, 1995): these thermometers are inaccurate and should be used with caution, because they are dependent on the bulk rock composition, and therefore on the calibration basis.

IX.2. THERMODYNAMIC MODELS

IX.2.1. Chlorite models

The results of all chlorite thermometers fortunately show the same increasing trend as measured temperatures, but calculated temperatures are scattered and generally overestimated. Additionally, many analyses are not taken into account by the choice of end-members in the model of Vidal *et al.* (2001), because many diagenetic chlorites have a high Si content (> 3 apfu). It is also the reason why this model integrates more analyses at high T than low T. On the other hand, many analyses with a low Si content are not considered by the Walshe (1986) formalism. Inoue *et al.* (2009) formalism has the advantage to allow for any chlorite composition. These authors consider that the low-T chlorites are disordered clays and propose a transition between disordered and ordered chlorite at approximately 250°C. Therefore, they claim that their disordered model is applicable for $T < 250^\circ\text{C}$; however, most of the analyses they used to calibrate the thermometer were obtained in $T > 250^\circ\text{C}$ samples. These may be some of the reasons for the limited success of these models.

The present study also shows the strong effect of the distinction between Fe^{3+} and Fe^{2+} , summarized in Figure 41, and confirms previous observations (Vidal *et al.*, 2006; Inoue *et al.*, 2009). The consideration of Fe^{3+} content increases the number of octahedral vacancies and reduces the R^{2+} occupancy. As octahedral vacancy is negatively correlated with T, the reduced R^{2+} occupancy results in a lower calculated temperature (excepted with the model of Vidal *et al.*, 2001, 2006).

Moreover, the temperature variation due to the introduction of Fe^{3+} content is different for each thermometer. Indeed, the Inoue *et al.* (2009) model is the most influenced by ferric iron (Figure 41), with a T variation ranging from 6 to 107°C, compared to 5-49°C for Walshe (1986) model and 0-59°C for Vidal *et al.* (2001, 2006) model (Figure 41). This observation can also be made on the results of the Inoue *et al.* (2009) comparative study. The choice of random-mixing repartition of cations in the model of Inoue *et al.* (2009) seems to be the reason of this difference, because the vacancy number has a greater incidence on the $\log K$ calculation of random mixing models than in the ordered model. Surprisingly, Vidal *et al.* (2001, 2006) model is the only one for which Fe^{3+} consideration increase the calculated temperatures at low T and decrease them at high T (due to non-ideality ?). However, this model gives the best results.

Thus, all the thermodynamic models predict an overestimated maximum temperature, and taking into account of Fe^{3+} occupancy does not cancel the overestimation. It should be noted that even if our estimates of the XFe^{3+} ratio are inaccurate, and if we assumed a high XFe^{3+} value of 0.4 for all the analyses, this is not sufficient either to compensate the overestimation by any thermometer. Clearly the valence state of iron is not the (sole?) reason for the inaccuracy of chlorite thermodynamic thermometers.

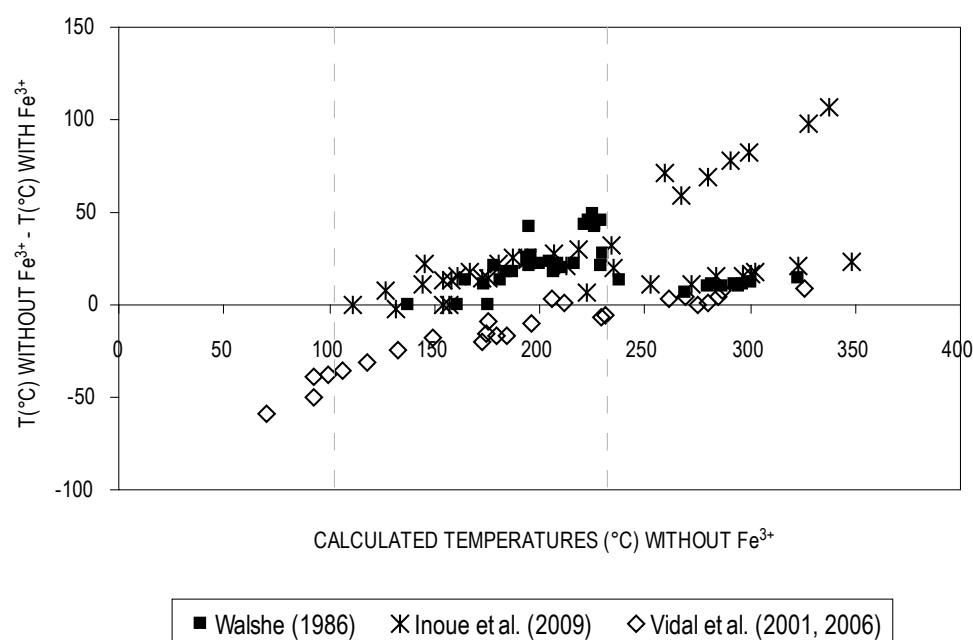


Figure 41 : Comparison of the Fe^{3+} effect on T estimation for 3 thermodynamic models. The difference between temperatures calculated without and with Fe^{3+} is represented. Dashed lines define an area which corresponds to the expected temperatures from corrected BHT.

IX.2.2. Pressure impact on chlorite composition

The thermodynamic model of Vidal *et al.* (2001, 2006) is the only one to consider the pressure parameter. Applied to metamorphic rocks, it has shown the importance of pressure on the chemical variations (*e.g.* Trotet *et al.*, 2001). However, in a P-T diagram, equilibrium curves calculated from our chlorite analyses are parallel to the P axis. Indeed, at low-pressure, low-temperature conditions, the model predicts that chemical variations in chlorite are essentially dependent on temperature, and so confirms the validity of Inoue *et al.* (2009) assumption.

IX.2.3. Illite model

The temperatures estimated with the model of Dubacq *et al.* (2010) show the same increasing trend as measured temperatures and are not scattered, but are generally overestimated by $\sim 50^{\circ}\text{C}$. In fact, this thermometer is one of the models that gives the best results. The addition of Fe^{3+} content deteriorates the correlation, and the estimated temperatures are slightly increased and scattered, in an acceptable way if one considers that model is designed for pure Fe^{2+} system.

The model of Dubacq *et al.* (2010) predicts also a hydration rate of almost 1. A high interlayer hydration rate brings the analyses closer to the smectitic chemistry and reduces the calculated temperature. In the present study, calculated temperatures would be more in adequacy with measured ones by the addition of many water layers in the interlayer space, but the resulting chemistry would be close to smectite, whereas the observed K content range between 0.5 and 0.98 apfu.

As Vidal *et al.* (2001), the model of Dubacq *et al.* (2010) considers the pressure as a significant parameter. Unlike the Chl+Qz equilibrium curve, the Ill+Qz equilibrium curve is not parallel to the P axis, and is P-T-dependent. However, the dP/dT slope of this curve is steep. In our study, this steep slope does not allow us to determine pressure from measured temperature. In the P-T domain investigated in this study, the model of Dubacq *et al.* (2010) predicts a higher T-dependence than P-dependence for illite chemistry.

More generally speaking, there is no evidence that the pressure has no effect, but the pressure uncertainty in most thermodynamic calculations is as large as the entire range of pressure variations in diagenesis. The thermodynamic tools are therefore not the most

appropriate for pressure estimates in this realm. In addition, in this realm, the effect of pressure variations is probably insignificant as compared to that of temperature variations.

IX.2.4. Illite-Chlorite assemblages

The illite-chlorite equilibria calculation was enabled by the use of a spatially highly resolved analytical procedure, which provides pairs of analyses obtained on either sides of the interface as done by Vidal and Parra (2000) but with much less resolution (EMP).

The first illite-chlorite thermometer tested here is based on the Ill+Chl+Qz+Fld equilibrium (Walshe, 1986), assuming that illites and chlorites are in equilibrium with the small amounts of K-feldspar. Inoue *et al.* (2009) claimed that this thermometer gives a negative correlation between their calculated temperatures and Al^{IV} content, *id est* calculated temperatures are negatively correlated with the expected temperatures. In our study, the Walshe (1986) formalism for Ill+Chl+Qz (+Fld) equilibrium yields calculated temperatures that are positively correlated with measured T. For $Fe_{total} = Fe^{2+}$, this model allows one to obtain results with a better accuracy (50°C on average) than Walshe's Chl+Qz thermometer. The addition of Fe^{3+} content has virtually no effect, changing the calculated T by about 4°C.

The temperatures calculated with the Aagaard and Jahren (1992) model are scattered and often negative. This poor result may be due to the fact that these authors did not calibrate a new thermometer from their analyses, but just made a comparison with a theoretical calculation. They argue that the agreement between their estimated $\log K$ and the theoretical reaction is reasonably good, but the absolute deviation of their estimated $\log K$ is higher than the variation of calculated $\log K$. The variation with T of the theoretical equilibrium constant is actually very weak between 50 and 350°C, and cannot be used as a thermometer.

The multi-equilibrium thermobarometer of Vidal and Parra (2000), implemented with Vidal *et al.* (2006) and Dubacq *et al.* (2010), gives acceptable calculated temperatures, the latter are similar to the temperatures calculated with the chlorite thermometer of Vidal *et al.* (2001), rearranged by Vidal *et al.* (2005, 2006). This observation can be explained by the exclusive T-dependence of the Chl+Qz equilibrium. The determination of the pressure is dependent of other equilibria, in particular the Ill+Qz equilibrium. The pressure estimate remains uncertain, because of the steep slope of the Ill+Qz equilibrium curve. The calculated pressures accuracy depends mainly on the validity of the temperatures calculated with Vidal *et al.* (2001, 2005, 2006).

X. CONCLUSION

The fine-scale compositional variations of low-T chlorites and illites were studied on diagenetic crystals as a function of increasing P-T conditions and of the location in microtextures. The grain rims chemistry seems to equilibrate with the P-T variations while the crystal core may have conserved the previous conditions. This difference of chemical composition between rims and cores may be very significant, in particular for the illite K content. The chlorite rims are characterized by higher Si contents, often higher than 3 apfu, and octahedral vacancies less than 0.5 apfu, in agreement with previous observations of low-T chlorite chemistry. Moreover, these two chemical parameters present generally a T-dependence that is the base of many thermometers. The empirical thermometers all overestimate the temperature of the studied samples, because the T-dependent Al^{IV} variation alone is not an exclusive quantitative relation. The composition is not influenced only by the P-T conditions, but may be affected by other factors such as bulk-rock chemistry. All these factors are function of the investigated area and the applicability of empirical chlorite thermometers is limited. The common correction, based on XFe, does not improve the situation.

Concerning illite, the most T-dependent parameters are the Si- Al^{IV} contents and the interlayer K contents. The pyrophyllitic substitution, influenced by the octahedral-interlayer exchange, is the predominant substitution according to the temperature variations. The Battaglia (2004) empiric thermometer based on K contents overestimates systematically the temperature, possibly because of the calibration domain.

The results of thermodynamic models revealed the importance of the Fe^{3+} content consideration, in particular in the chlorite case. The models that seem to be more influenced by ferric iron are those with disordered-site substitution, *id est* Walshe (1986) and Inoue *et al.* (2009) models. On the other hand, the ordered model of Vidal *et al.* (2001, 2006) present the disadvantage to exclude all chlorites analyses with Si content higher than 3 apfu, and this is unfortunately common case for low-T chlorites. The Ill+Qz equilibrium, used by the Dubacq *et al.* (2010) model, gives more realistic results ($\pm 50^\circ\text{C}$). In this case, the consideration of the hydration state of 2:1 phyllosilicates permits to decrease the calculated temperature, and to approach the formation conditions.

The calculation of illite-chlorite equilibrium was made possible because grain rim and grain core analyses could be distinguished and the illite-chlorite interfaces analysed at nanoscale by our highly resolved FIB-HRTEM-EDX technique. In this way, the thermometer

proposed by Walshe (1986) gives satisfactory results, suggesting local equilibrium between illite and chlorite along crystal rims. The results of the multi-equilibrium approach of Vidal and Parra (2000) confirm this hypothesis. On the other hand, the model proposed by Aagaard and Jahren (1992) cannot be used as a thermometer, because the calculated equilibrium curves are parallel to the temperature axis in a T-log K diagram.

As shown in this study, the pressure does not affect the chlorite, but the illite composition. And if the Fe^{3+} contents have a weak impact on the calculated temperature from Ill+Qz equilibrium, it can have an effect on the pressure estimation. From the results of Vidal *et al.* (2001) rearranged by Vidal *et al.* (2005, 2006) and Dubacq *et al.* (2010) models, the Chl+Qz equilibrium is essentially T-dependent at low grade, whereas the Ill+Qz equilibrium is influenced by both temperature and pressure. Consequently, the temperature obtained with the multi-equilibrium calculation is hardly influenced by the pressure value but, conversely, the pressure estimation is T-dependent.

In a general way, most of the estimation techniques overestimate the temperature of our Gulf Coast samples. However, it is difficult to argue that the BHT are not correct, or that the measured P-T conditions are not the burial maximum conditions, because (i) of the continued subsidence since the Cretaceous, (ii) the Chl+Ill+Fld+Qz+water equilibrium of Walshe (1986) and, with hydration state, the Ill+Qz equilibrium of Dubacq *et al.* (2010) yield acceptable results, (iii) the calculated temperatures are otherwise so much overestimated that they can not be realistic, (iv) all the thermometers that overestimate the T conditions do not converge towards the same value.

This study also shows that the recent illite hydration model (Dubacq *et al.*, 2010), which allows the use of a single thermodynamic database for phyllosilicates from diagenesis to metamorphism, offers prospects for very-low-grade multi-equilibrium thermometry. The prerequisite is that it is combined with an analytical technique that can resolve the very fine-scale compositional readjustments or overgrowths that may witness an approach of local equilibrium and keep record of it. The analytical technique illustrated here is an ideal tool in this respect.

Further developments and improvements could be expected on the thermodynamic side, with a chlorite model that would allow for the whole spectrum of compositions encountered under low T conditions.

XI. BILAN

La zonation chimique intracristalline des chlorites et des illites de basse température a pu être mise en évidence. Dans le cas de la Gulf coast (Texas), il semblerait que la chimie des bords de cristaux soit en équilibre avec les nouvelles conditions P-T alors que la chimie des cœurs de cristaux est un reliquat de conditions P-T antérieures, pouvant même parfois avoir une origine détritique. Il s'est alors avéré que la différenciation de ces deux types de compositions était indispensable pour tester de manière pertinente les thermobaromètres proposés ces 30 dernières années.

Ainsi, il a été constaté que les méthodes empiriques ne donnaient pas des résultats satisfaisants, et surestimaient souvent la température. Bien que certaines substitutions cationiques soient très T-dépendantes, les relations empiriques directes entre variations de compositions et augmentation de la température ne sont pas quantitative. La précision des thermomètres empiriques est d'ailleurs de ce point de vue difficile à évaluer, car ces derniers ne sont finalement représentatifs que des systèmes géologiques pour lesquels ils ont été calibrés, notamment parce qu'ils se focalisent sur un seul échange cationique et qu'ils ne prennent pas en compte la composition de la roche.

Les modèles thermodynamiques contournent ces problèmes et proposent des estimations de température plus pertinentes. Cependant, ils peuvent être fortement influencés par des paramètres compositionnels comme la présence de fer ferrique. Les modèles à répartition cationique désordonnée basés sur les chlorites (Walshe, 1986 ; Inoue *et al.*, 2009) y sont particulièrement sensibles. De fait, le modèle ordonné de Vidal *et al.* (2001) modifié par Vidal *et al.* (2006) semble moins influencé par le contenu en Fe^{3+} , mais de par la nature des pôles purs choisis, exclu toutes les chlorites dont le taux de Si dépasse 3 atomes par demi-maille unitaire. A ces particularités s'ajoute l'influence des paramètres de calibration : le modèle de Vidal *et al.* (2001) a par exemple été essentiellement calibré sur des analyses dont $T > 250^\circ\text{C}$. C'est également le cas du modèle de Inoue *et al.* (2009), bien que ces auteurs préconisent l'utilisation de leur thermomètre à basses températures (inférieures à 250°C).

Le modèle thermodynamique estimant « le mieux » la température des échantillons de la Gulf Coast est le modèle de Dubacq *et al.* (2010), basé sur l'équilibre illite/smectite + quartz. La prise en compte d'un taux d'hydratation interfoliaire chez les phyllosilicates 2:1, même non gonflant, permet en effet d'obtenir un thermomètre de haute et de basse P-T.

Concernant les équilibres Ill+Chl, les résultats obtenus par les modèles de Walshe (1986) et de Vidal et Parra (2000) modifié (avec Vidal *et al.*, 2006 et Dubacq *et al.*, 2010)

sont assez satisfaisants, malgré une certaine déviation. Cela tend à montrer la présence d'un équilibre local à l'interface de ces deux minéraux. L'approche de Aagaard et Jahren (1992) a également été testée sur les couples d'analyses illite-chlorite, mais sans succès.

L'influence de la pression est un autre facteur étudié. Il semblerait que celle-ci n'intervienne pas dans les variations de composition des chlorites, et aurait un réel effet mais limité sur la chimie des illites. Cependant, les estimations de pression faites à partir des illites de la Gulf Coast (Il+Qz et Ill+Chl) ne donnent pas satisfaction, et ce en raison d'une trop forte dépendance à la température.

Ainsi, la présence de fer ferrique n'est pas le seul facteur source d'erreur dans l'estimation des conditions P-T : la prise en compte de la zonation chimique intracristalline et de la pression ainsi que le choix du modèle thermodynamique sont des éléments déterminants.

**PROPOSITION D'UN NOUVEL OUTIL
THERMOBAROMETRIQUE POUR
L'ENSEMBLE DU DOMAINE P-T
DIAGENESE – METAMORPHISME
DE BAS DEGRE 100-400°C, 0-20 kbar**

PROPOSITION D'UN NOUVEL OUTIL THERMOBAROMETRIQUE POUR L'ENSEMBLE DU DOMAINE P-T DE LA DIAGENESE AU METAMORPHISME DE BAS DEGRE 100-400°C, 0-20 kbar

Le chapitre précédent a permis de poser les avantages et les inconvénients de chacun des modèles 'phyllosilicates' existants, et de mettre en évidence les paramètres les plus influencés par la pression et la température. L'étude a également permis de quantifier les influences respectives (i) de la prise en compte du fer ferrique et (ii) de la zonation chimique intracristalline sur l'estimation des données P-T. Pour mieux prendre en compte ces facteurs, des améliorations aux techniques existantes ou de nouveaux modèles doivent être proposés.

Les modèles thermodynamiques basés sur la chlorite et l'équilibre $\text{Chl} + \text{Qz}$ n'ont pas donné satisfaction, et laissent envisager un nouveau modèle intermédiaire mieux contraint. La précision de ce modèle devra être estimée comme suit :

- *influence de la pression,*
- *influence de la non-idéalité*
- *comparaison avec les 3 autres modèles chlorite, avec et sans Fe^{3+} ,*
- *test sur les analyses de la Gulf Coast*

Le modèle de Dubacq et al. (2010) basé sur l'équilibre $\text{Ill} + \text{Qz}$ donne lui des résultats thermiques plutôt acceptables à $\pm 50^\circ\text{C}$ si l'on se réfère uniquement aux analyses des illites de la Gulf Coast. Il apparaît ainsi difficile d'établir un modèle 'illite' plus performant (contrairement aux chlorites, le choix des pôles purs fait par Dubacq et al. (2010) n'exclut aucune composition importante). La précision de ce modèle mérite cependant d'être mieux quantifiée :

- *test sur des analyses de divers domaines P-T et géologiques*
- *estimation de la pression*
- *influence du Fe^{3+}*

Enfin, proposer un nouveau modèle chlorite impose d'étudier les nouveaux équilibres possibles entre chlorites et illites. Les équilibres Tschermak et ferromagnésiens résultants seront donc traités à la fin de cette partie.

I. MISE EN PLACE ET CALIBRATION DE NOUVEAUX OUTILS THERMOBAROMETRIQUES CONCERNANT LA CHLORITE

I.1. MODELE CATIONIQUE « SEMI-ORDONNE »

L'étude précédente a montré le caractère presque exclusivement thermométrique de l'équilibre Chl+Qz dans le domaine de la diagenèse ($T < 300^{\circ}\text{C}$ et $P < 3 \text{ kbar}$). Il sera donc admis de négliger l'effet de la pression dans ces conditions. En revanche, il se révèle impossible d'omettre l'impact du Fe^{3+} sur le calcul des modèles d'activités. La définition même du modèle d'activité est discutée. Inoue *et al.* (2009) concluent que le modèle cationique désordonné est le plus adéquat pour les chlorites de basse température, et le modèle très ordonné de Vidal *et al.* (2001) le plus réaliste à haute température, la limite entre les deux domaines étant fixés à 250°C . Il est cependant possible de s'interroger sur la nature imperméable de cette limite :

- tout d'abord, si d'un point de vue cristallographique un apport en énergie (T élevée) permet aux minéraux de mieux cristalliser, d'un point de vue thermodynamique, une augmentation de la température engendre souvent une augmentation de l'entropie du système (ou de la phase considérée), et donc du désordre. La variation positive de l'entropie avec la température peut en effet être assimilée à une augmentation du nombre des possibilités de répartition atomique au sein d'un minéral. Ceci sous-entend donc que l'entropie prédit, à haute température, des phases où les préférences cationiques de site sont moins fortes, *id est* que la composition s'homogénéise au sein de la structure.
- ensuite, il apparaît difficile que la répartition cationique au sein des chlorites s'ordonne brutalement et universellement au passage des 250°C pendant l'enfouissement. Il est donc possible de se demander s'il ne peut pas exister de régime transitoire entre un modèle ultra-désordonné comme celui d'Inoue *et al.* (2009), sans aucune règle de remplissage des sites octaédriques, et un modèle ultra-ordonné comme celui de Vidal *et al.* (2001), où trois

groupes de sites octaédriques sont identifiés (M1, M2+M3, M4), engendrant trois niveaux de règles de remplissages différentes. Autrement dit, est-il envisageable d'établir un modèle « semi-ordonné », *id est* comportant des règles précises de remplissages des sites cationiques, sans pour autant imposer trois niveaux de contraintes ?

Concernant la couche tétraédrique, deux types de sites ont été identifiés par Bailey (1988), notés T1 et T2. De part leurs propriétés cristallographiques, suivant Walshe (1986) et Vidal *et al.* (2001), le site T1 est exclusivement occupé par des atomes de Silicium, alors que le site T2 est l'hôte de la substitution de Si par Al.

Concernant les sites octaédriques, Inoue *et al.* (2009) établissent un modèle totalement désordonné, en accord avec les hypothèses de Walshe (1986). Ce type de répartition cationique peut permettre de considérer toutes les compositions naturelles, mais il est cependant conditionné au choix des pôles purs. Ainsi, toutes les chlorites qui tendent vers le pôle amésite, *id est* très riche en Al^{IV} (= 2 apfu), sont par exemple exclues par le modèle de Walshe (1986) en raison du domaine restrictif couvert par les pôles purs choisis. Inoue *et al.* (2009), avec un autre modèle désordonné, corrige cet inconvénient en choisissant de nouveaux pôles purs plus adéquats. Mais comme montré dans le chapitre précédent, les modèles désordonnés sont très sensibles au taux de fer ferrique. Deux approches sont possibles pour contourner ce problème : soit être capable d'estimer le taux de Fe^{3+} de chaque analyse avec précision, soit utiliser un modèle peu influencé par la présence de Fe^{3+} . Comme il reste difficile de distinguer en routine de manière précise le Fe^{2+} et le Fe^{3+} malgré les méthodes existantes (spectroscopie Mössbauer par exemple, Beaufort, 1986), il est peut être préférable de privilégier la seconde approche, *id est* un modèle peu sensible au Fe^{3+} . C'est le cas, dans une certaine mesure, du mode de répartition ordonné.

Dans ce cadre, Vidal *et al.* (2001) identifient 4 types de sites octaédriques (M1, M2, M3 et M4). Cette approche ordonnée est plus en adéquation avec les propriétés cristallographiques définies par Bailey (1988), qui présente la structure basique de la chlorite comme une succession de couches de talc TOT et de couches brucitiques O, aux sites de nature cristallographique différente $\{M1(M2)_2[(T1)_2(T2)_2]\} + \{(M3)_2M4(OH)_6\}$ (Cf. **Partie II**). Vidal *et al.* (2001), suivant Holland *et al.* (1998), proposent cependant de regrouper les sites M2 et M3, qui, chacun dans leur propre couche octaédrique, ont des propriétés cristallographiques très proches. Mais ces auteurs laissent les sites M1 et M4 isolés, justifiant d'une légère préférence de l' Al^{VI} pour M4, et sont donc obligés de différencier le mode de remplissage de chacun d'eux. Ils privilégient alors le remplissage de M1 par les lacunes et M4

par l'aluminium. Vidal *et al.* (2001) posent, avec leur choix de pôles purs, qu'un atome complet d' Al^{VI} (sauf si $\text{Fe}^{3+} \neq 0$) est soustrait pour occuper. Or, un pôle pur uniquement tri-octaédrique, et donc sans substitution tétraédrique de Si par Al, permet généralement de prendre en compte les chlorites riches en Si. Et c'est le souci majeur posé par le modèle de Vidal *et al.* (2001) quant à son extension au domaine BP-BT, car la plupart des chlorites diagénétiques contiennent un taux de Si supérieur à 3 atomes par demi-unité formulaire (Boles et Franks, 1979 ; Hillier et Velde, 1991 ; Inoue *et al.*, 2009). En résumé, la distinction de M1 et M4 avec $\text{M4} = (\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+})^{\text{VI}}$ (défini par le choix de pôles purs), est le point critique, car elle entraîne :

- ⇒ la dissociation de la répartition des lacunes et de l' Al^{VI} ,
- ⇒ l'obligation pour une chlorite de contenir de l'Al dans sa couche octaédrique, car Fe^{3+} n'est jamais égal à 1 apfu,
- ⇒ une substitution de Si par Al dans la couche tétraédrique,
- ⇒ et ainsi d'avoir une composition de $\text{Si} \leq 3$ apfu.

Reste alors le compromis cornélien à trouver entre un modèle ordonné peu sensible au Fe^{3+} et un choix de pôles purs qui permet de considérer tout le champ possible des compositions des chlorites.

I.2. PROPOSITION D'UN NOUVEAU MODELE POUR LES CHLORITES

Etudiant les chlorites, Holland *et al.* (1998) expliquent que l'Al octaédrique est borné aux sites M1 et M4 avec une légère préférence pour M4. Vidal *et al.* (2001) utilisent ce dernier fait pour poser que 1 site M4 accapare 1 atome Al^{VI} . Pourtant, cette « préférence » évoquée par Holland *et al.* (1998) n'exclut pas forcément la présence de lacune en M4, c'est-à-dire dans la couche brucitique interfoliaire.

En considérant, comme pour les sites M2 et M3, que M1 et M4 jouent des rôles similaires dans leur couche octaédrique respective en accueillant tous les deux des lacunes et de l' Al^{VI} , il devient possible de les regrouper et de créer un modèle dit « semi-ordonné », qui permettra d'incorporer simplement dans le calcul les chlorites diagénétiques riches en silicium.

Le modèle de répartition cationique proposé considère donc : 2 types de sites tétraédriques, T1(x2) et T2(x2), avec Al^{IV} exclusivement associé au site T2, et 4 types de sites octaédriques, M1, M2(x2), M3(x2) et M4, avec les lacunes restreintes aux sites M1+M4, et Mg+Fe occupant préférentiellement (mais non exclusivement) les sites M2+M3. La répartition Fe/Mg est considérée comme égale entre tous les sites octaédriques, tout comme la répartition Al/Si est supposée identique entre les deux sites T2. Quand l'on posera $Fe_{total} = Fe^{2+}$, les systèmes magnésien et ferreux seront similaires dans leurs caractéristiques et dans leurs résultats, à un facteur Fe/(Mg+Fe) près ; c'est pourquoi dans ce cas, seul le système magnésien sera considéré dans la suite de l'étude. Certaines règles de remplissage du modèle de Vidal *et al.* (2001) sont conservées. De cette manière, la différence $Al^{VI} - Al^{IV}$, qui représente le surplus d'aluminium ne résultant pas de la substitution Tschermak, est cantonnée aux sites M2+M3 ; l'aluminium et les lacunes résultant de la substitution Tschermak, respectivement $Al_{M1+M4}^{VI} = Al^{IV}$ et $(Al^{VI} - Al^{IV})/2$ sont limités aux sites M1+M4, et répartis de manière égale.

Le choix des pôles purs, en considérant le vaste champ de compositions de chlorite possibles, doit contenir à la fois un pôle riche en Si et un pôle riche en Al^{IV} . Ainsi, en reprenant les travaux de Walshe (1986), Vidal *et al.* (2001) et Inoue *et al.* (2009), sont choisis comme pôles purs : chlorite S, amésite et sudoïte, et pour chacun d'entre eux, leurs pôles ferreux et magnésien (Tableau 10). Comme indiqué par Inoue *et al.* (2009), le pôle sudoïte suffit pour décrire les chlorites de basse température, car elles ne contiennent pas plus d'une lacune par maille. Le pôle théorique chlorite S est, quant à lui, nécessaire pour définir les chlorites à Si > 3 apfu au détriment du clinochlore et de la daphnite choisis par Vidal *et al.* (2001). Enfin, l'amésite est sélectionnée pour rectifier les problèmes posés par le modèle de Walshe (1986). Le choix de ces pôles purs permet de décrire les trois substitutions majeures influençant la composition des chlorites : la substitution Tschermak (TK) décrite par $Si^{IV}(Fe,Mg)^{VI} = Al^{IV}Al^{VI}$, la substitution di/trioctaédrique (DT) décrite par $2Al^{VI} + \square^{VI} = 3(Mg^{2+} + Fe^{2+})^{VI}$, et l'échange ferromagnésien $Mg^{2+} = Fe^{2+}$ (FM).

Avec tous ces paramètres, 2 équilibres indépendants sont possibles :



D'après la relation liant activités et fractions molaires de chaque élément dans chaque site (cadre des modèles d'activités), il est défini pour chaque pôle pur :

$$\text{Eq. 69} \quad a_{\text{Mg-Am}} = X_{\text{AlT2}}^2 X_{\text{MgM2+M3}}^4 X_{\text{AlM1+M4}}^2$$

$$\text{Eq. 70} \quad a_{\text{Fe-Am}} = X_{\text{AlT2}}^2 X_{\text{FeM2+M3}}^4 X_{\text{AlM1+M4}}^2$$

$$\text{Eq. 71} \quad a_{\text{Mg-ChlS}} = X_{\text{SiT2}}^2 X_{\text{MgM2+M3}}^4 X_{\text{MgM1+M4}}^2$$

$$\text{Eq. 72} \quad a_{\text{Fe-ChlS}} = X_{\text{SiT2}}^2 X_{\text{FeM2+M3}}^4 X_{\text{FeM1+M4}}^2$$

$$\text{Eq. 73} \quad a_{\text{Mg-Sud}} = 256 X_{\text{SiT2}} X_{\text{AlT2}} X_{\text{AlM1+M4}} X_{\square\text{M1+M4}} X_{\text{MgM2+M3}}^2 X_{\text{AlM2+M3}}^2$$

$$\text{Eq. 74} \quad a_{\text{Fe-Sud}} = 256 X_{\text{SiT2}} X_{\text{AlT2}} X_{\text{AlM1+M4}} X_{\square\text{M1+M4}} X_{\text{FeM2+M3}}^2 X_{\text{AlM2+M3}}^2$$

Concernant le calcul des activités de la sudoïte (magnésienne et ferreuse), 256 correspond au facteur de normalisation, k , avec j le cation occupant le site s et v_i le nombre de sites s , défini comme :

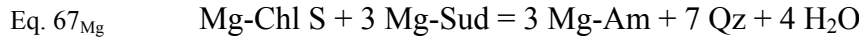
$$\text{Eq. 75} \quad k_i = \prod_s \prod_j \left(\frac{v_{s,j,i}}{v_{s,i}} \right)^{-v_{s,j,i}}$$

POLES PURS	T1(2)	T2(2)	†	(M2+M3)(4)	†	(M1+M4)
Mg-CHLORITE S Mg-ChlS	Si(2)	Si(2)		Mg(4)		Mg(2)
Fe-CHLORITE S Fe-ChlS	Si(2)	Si(2)		Fe(4)		Fe(2)
Mg-AMÉSITE Mg-Am	Si(2)	Al(2)		Mg(4)		Al(2)
Fe-AMÉSITE Fe-Am	Si(2)	Al(2)		Fe(4)		Al(2)
Mg-SUDOÏTE Mg-Sud	Si(2)	SiAl		Al(2)Mg(2)		Al□
Fe-SUDOÏTE Fe-Sud	Si(2)	SiAl		Al(2)Fe(2)		Al□
Mg			4	Mg – Mg(M1)	3	XMg x (Fe(M1)+Mg(M1))
Fe			4	Fe – Fe(M1)	3	XFe x (Fe(M1)+Mg(M1))
Fe+Mg			2	4 – (Al ^{VI} - Al ^{IV})	2	2-(Al(M1+M4)+ □)
Al		4-Si	1	Al ^{VI} - Al ^{IV}	1	Al ^{IV}
□					1	(Al ^{VI} -Al ^{IV})/2

Tableau 10 : Pôles purs et mode de répartition cationique. † : Ordre d'attribution des cations aux différents sites.

I.3. CALIBRATION DU NOUVEAU MODELE CHLORITE – EQUILIBRE CHLORITE-QUARTZ-EAU

L'équilibre considéré ici est l'équilibre chlorite-quartz, qui représente la substitution Tschermak. Il est donc, pour le seul système magnésien :



Cet équilibre est défini par la constante K suivante :

Eq. 76
$$K = \frac{a_{\text{Mg-Am}}^3 \cdot a_{\text{Qz}}^7 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4}{a_{\text{Mg-ChlS}} \cdot a_{\text{Mg-Sud}}^3}$$

On suppose que les activités du quartz et de l'eau sont égales à 1. Cette hypothèse est réaliste dans le cadre des domaines de basse-pression, basse-température, l'eau et le quartz étant présents en excès (Walshe, 1986 ; Inoue *et al.*, 2009). Les échantillons utilisés pour ces travaux (grès de la Gulf Coast [Texas] et métapélites de Glarus [Suisse]) ont été choisis riches en quartz et pauvres en carbonates pour s'affranchir de la problématique de a_{Qz} et $a_{\text{H}_2\text{O}}$. On simplifie le logarithme de la constante d'équilibre comme suit :

Eq. 77
$$\log K = \frac{-\Delta G^\circ_r}{2.303(R.T)} = \log \left(\frac{a_{\text{Mg-Am}}^3}{a_{\text{Mg-ChlS}} \cdot a_{\text{Mg-Sud}}^3} \right) = 3 \log a_{\text{Mg-Am}} - \log a_{\text{Mg-ChlS}} - 3 \log a_{\text{Mg-Sud}}$$

Dans un premier temps, on supposera que les activités ne se définissent que par leur terme d'idéalité, *id est* en négligeant la partie non-idéale inhérente.

I.3.1. Base de calibration : compilation d'analyses publiées

Pour calibrer ce nouveau modèle sur un grand nombre de domaines différents en termes de conditions P-T, de gradients thermiques, de nature de roche et de méthode d'analyse, il a été entrepris une synthèse des données déjà publiées qui concernent les chlorites et leurs compositions chimiques. Le cahier des charges encadrant cette synthèse fut le suivant :

- analyses quantitatives détaillées de la chimie des chlorites par microsonde ou MET (et si possible, d'articles récents),
- une température et une pression associées à chaque analyse et intégrant le domaine P-T de la diagenèse et du métamorphisme de bas degré,
- une température estimée par une méthode indépendante, si possible, complétée par une estimation de l'erreur,
- une pression estimée par une méthode indépendante, si possible, complétée par une estimation de l'erreur.

C'est pourquoi par exemple, les travaux de Walshe (1986), qui reprend également des analyses de McDowell et Elders (1980), de Jowett (1991), de Hillier et Velde (1991), de Zang et Fyfe (1995) ou de Inoue *et al.* (2009) ne sont pas intégrés à cette synthèse bibliographique (Tableau 11), car malgré leur proposition de thermomètre, ces auteurs ne publient pas de données de pression, ou de données de température précises (domaine d'erreur ?) associées à chaque analyse chimique présentée (*Nota* : Jowett (1991) tire sa proposition de thermomètre chlorite empirique de l'étude de Waldie *et al.* (1991) qui ne donnent aucune indication sur le domaine de pression. Cependant, après calculs, les analyses et les estimations de T données par ces auteurs concordent parfaitement avec les résultats exposés ci-après). Au total, 18 articles correspondent aux critères décrits plus hauts, représentant un total de 277 analyses (Figure 42). Contrairement aux analyses présentées dans la partie IV, qui découlent de bords de cristaux détritiques pour la plupart, il sera considéré ici que les minéraux analysés par les différents auteurs sont authigènes, et ont cristallisé au cours du processus diagénétique. Cette approximation est (i) nécessaire pour pouvoir appliquer les différents modèles thermodynamiques (ii) raisonnable, si l'on considère que la quasi-totalité des auteurs, pour mener à bien leur étude, ont recherché des chimies en équilibres avec les conditions P-T. Les données couvrent globalement la gamme 50-430°C/0-20 kbar. Deux domaines seront distingués : BP quand $P < 2.7$ kbar et HP quand $P > 2.7$ kbar.

Ces analyses ont été triées, pour supprimer celles qui apparaissent contaminées (*e.g.* par de la smectite), et celles dont les données P-T sont sujets à caution. *In fine*, 241 analyses sont conservées. Les critères appliqués sont proches de ceux définis par Vidal *et al.* (2001):

$$\text{Eq. 78} \quad \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} < 1\% \text{wt}$$

$$\text{Eq. 79} \quad \text{Al}_{\text{M1}+\text{M2}+\text{M3}+\text{M4}} = \text{Al}^{\text{VI}} \pm 3\%$$

$$\text{Eq. 80} \quad (\text{Al}^{\text{VI}} - \text{Al}^{\text{IV}})/2 = (6 - \Sigma \text{ cations octaédriques}) \pm 15\%$$

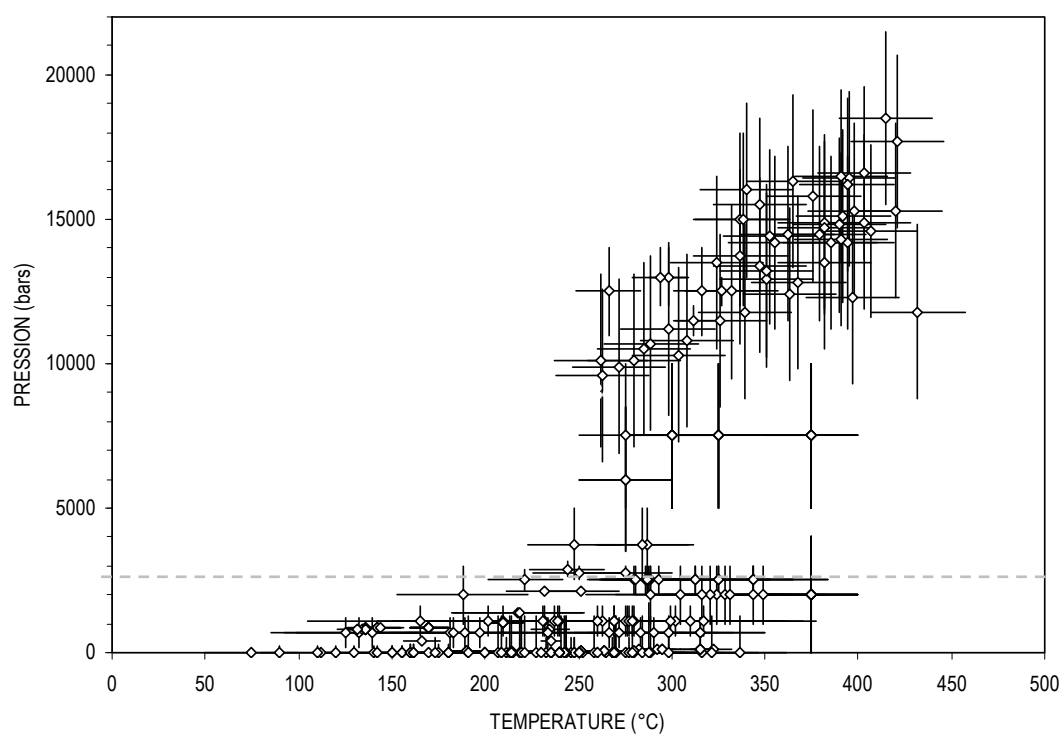


Figure 42 : Domaine P-T couvert par les analyses de chlorites extraites de la littérature.

	Ref.	T mesurée	T synthèse de données	Chl-DRX d001 Polytypisme	Chl-thermométrie avec résultats concordants	Réflectance de la vitrine	Inclusions fluides	Isotopes	Carbonates-Chl CO ₂ -H ₂ O	Modèle thermo.
Boles et Franks (1979)	45	X								
McDowell et Elders (1980)	81	X								
Cathelineau (1988)	15	X	X							
Hutcheon (1990)	85	X								
Bevins <i>et al.</i> (1991)	80				X					
Jahren et Aagaard (1992)	40	X								
De Caritat <i>et al.</i> (1993)	14		X		X				X	X
Rahn <i>et al.</i> (1994)	3				X	X	X			
Schmidt <i>et al.</i> (1997)	87				X		X	X		
Xie <i>et al.</i> (1997)	37			X	X			X		X
Bousquet <i>et al.</i> (1998)	-									X
Leoni <i>et al.</i> (1998)	118									
Agard (1999)	-									X
Lopez-Munguira <i>et al.</i> (2002)	39				X					
Arancibia et Morata (2005)	103		X							
Mas <i>et al.</i> (2006)	105	X								
Zhao <i>et al.</i> (2007)	137				X					
Koroknai <i>et al.</i> (2008)	82				X					

Tableau 11 : Synthèse bibliographique 'chlorite' et description des méthodes d'estimation de la température.

I.3.2. Détermination d'un thermobaromètre calibré.

Pour chacune des analyses bibliographiques, le $\log K$ est calculé suivant le nouveau modèle. Ensuite, il convient d'obtenir une corrélation linéaire entre le $\log K$ et les conditions P-T. Rappelons que :

$$-R.T.\ln K = \Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T.\Delta S_r^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p .dT - T.\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} .dT + \int_{P_1}^{P_2} V.\alpha .dP$$

La relation liant la constante d'équilibre et la température peut être simplifiée de façon à ne prendre en compte que les facteurs du 1^{er} ordre (ΔH , ΔS et ΔV). Pour cela, maintenons l'hypothèse que $\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p .dT - T.\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} .dT = 0$, comme c'est le cas pour beaucoup de réactions d'échanges de cations de même rayon atomique, et considérons que compressibilité et expansion thermique sont négligeables dans la gamme de T°C étudiée, *id est* $\int_{P_1}^{P_2} V.\alpha .dP = (P-1)\Delta V_r^0$, alors ΔG_r^0 peut s'écrire sous la nouvelle forme, avec la constante des gaz parfaits R incluse dans les constantes A, B et C :

$$\text{Eq. 81} \quad \ln K = \frac{A}{T} + B - \frac{(P-1).C}{T} \quad \text{ou} \quad \log K = \frac{A}{T} + B - \frac{(P-1).C}{T}$$

La pression ne pourra pas être négligée si le terme $\frac{(P-1).C}{T}$ est du même ordre de grandeur (ou d'un ordre de grandeur supérieur) que le terme A/T . Pour déterminer chacune des nouvelles constantes A, B et C par la calibration, il est nécessaire d'utiliser une inversion matricielle. Dans un premier temps, on considère que $C.P-C$ est du même ordre de grandeur que $C.P$.

On pose alors une matrice X comprenant les différents $\log K$ et une matrice B comprenant les termes $1/T$, P/T et 1 (1 est posé initialement pour chaque constante, A, B et C). On calcule alors la matrice Y, qui comprend les constantes A, B et C, par le produit de I et de X ($\log K$).

$$\text{Eq. 82} \quad X = \begin{pmatrix} \log K_{\text{analyse1}} \\ \dots \\ \log K_{\text{analyseN}} \end{pmatrix} \text{ et } B = \begin{pmatrix} 1/T_1 & P_1/T_1 & 1 \\ \dots & \dots & \dots \\ 1/T_N & P_N/T_N & 1 \end{pmatrix}$$

$$\text{Eq. 83} \quad Y = I.X = \begin{pmatrix} A \\ C \\ B \end{pmatrix}$$

avec $I = (B'.B)^{-1}.B'$ et B' la transposée de B .

Les constantes ont été calculées pour une pression en bars, une température en kelvins et une composition totalement ferreuse, étant donné le manque d'informations sur la présence du fer ferrique dans les analyses de la littérature. L'équation alors obtenue est :

$$\text{Eq. 84} \quad \log K = \frac{-8460.79}{T} + 21.53 + \frac{0.0664P}{T}$$

On constate alors que la constante C est très petite, et justifie l'approximation précédente de $C.P - C \approx C.P$.

En inversant le calcul et en appliquant donc ce thermobaromètre aux analyses sur lesquelles il a été calibré, on obtient un facteur de corrélation de 0.29, présenté sur la Figure 43. De fait, la mauvaise corrélation est due à la fois aux imprécisions concernant les températures et les pressions données dans la littérature, et à la répartition hétérogène des points d'analyses dans le domaine P-T. En effet, les points d'analyses utilisés pour la calibration sont plus nombreux à basse pression qu'à haute pression. Or, la Figure 44, qui montre la différence de températures calculées avec et sans le facteur de pression, indique que le facteur de pression est négligeable quand $P < 2.7$ kbar, $T < 300^\circ\text{C}$: on constate un différentiel de température de moins de 10°C quand $P < 2000$ bars, de 10 à 23°C quand $2000 < P < 4000$ bar, et de plus de 25°C quand $P > 4000$ bar. Autrement dit, le calcul de la régression linéaire à partir de laquelle est déduite l'équation thermobarométrique est plus influencé par les analyses pour lesquelles P est négligeable, car présentes en plus grand nombre, que par les analyses sur lesquelles P a un véritable impact.

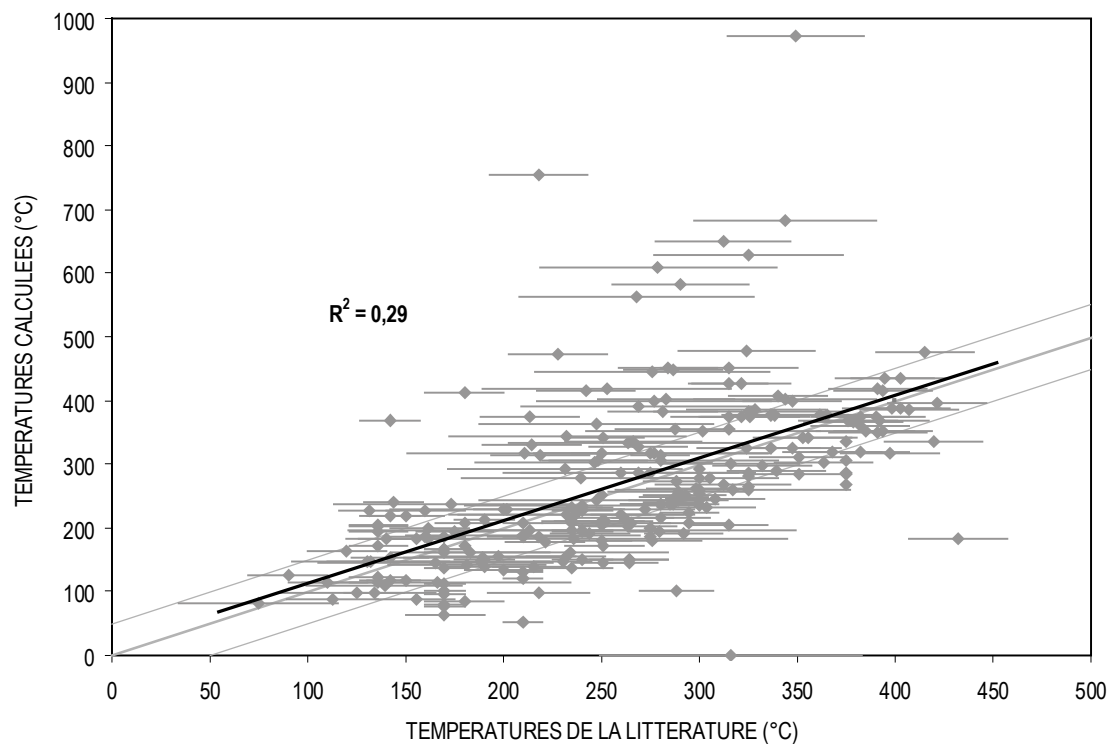


Figure 43 : Températures calculées avec l'équation Eq. 84 du nouveau thermobaromètre Chl+Qz en fonction des températures données par la littérature.

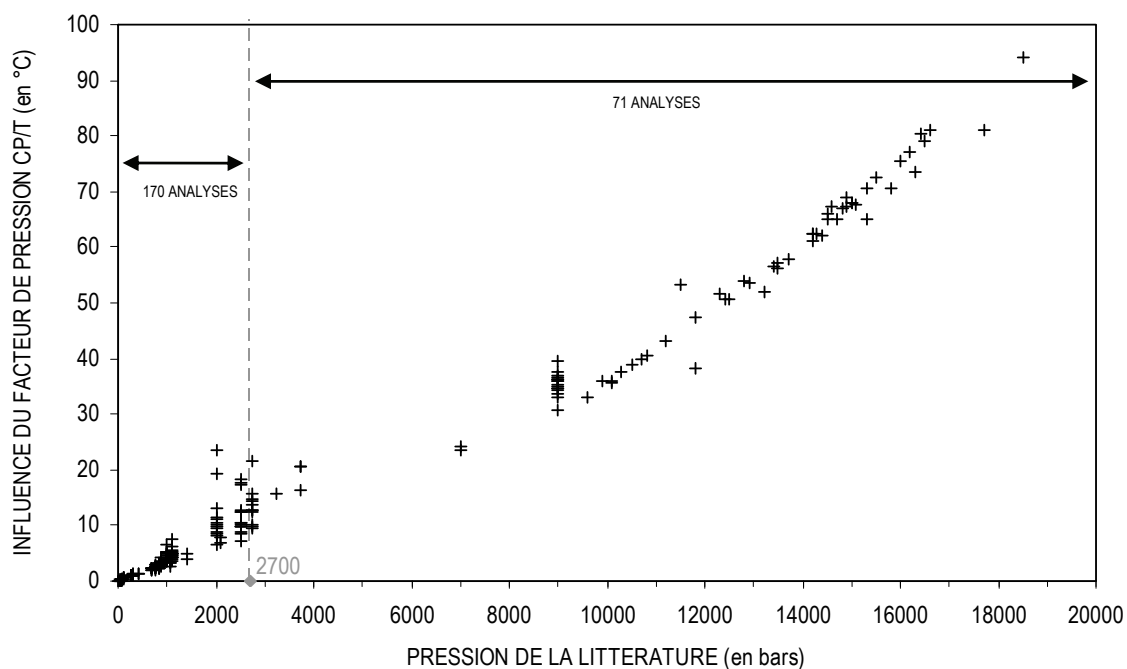


Figure 44 : Différence entre les températures calculées avec et sans le facteur de pression C.P/T, en fonction de la pression rapportée par la littérature.

Il apparaît donc plus pragmatique de calibrer dans un premier temps une équation uniquement T-dépendante sur les analyses de basse pression, et d'estimer ensuite le facteur de pression $C.P/T$ sur les analyses de plus haute pression. La Figure 45 présente donc le $\log K$, calculé avec le nouveau modèle de solution solide en fonction de $1/T$, avec T en degré kelvin et donnée par la littérature, comme :

$$\text{Eq. 85} \quad \log K = \frac{A}{T} + B$$

Il est possible d'observer une corrélation linéaire négative, traduisant la diminution du $\log K$ avec la décroissance de la température. A et B sont ainsi égales respectivement à -9304.2 et à 23.238. Le thermomètre obtenu est alors :

$$\text{Eq. 86} \quad T(^{\circ}\text{C}) = \frac{9304.2}{23.238 - \log K} - 273$$

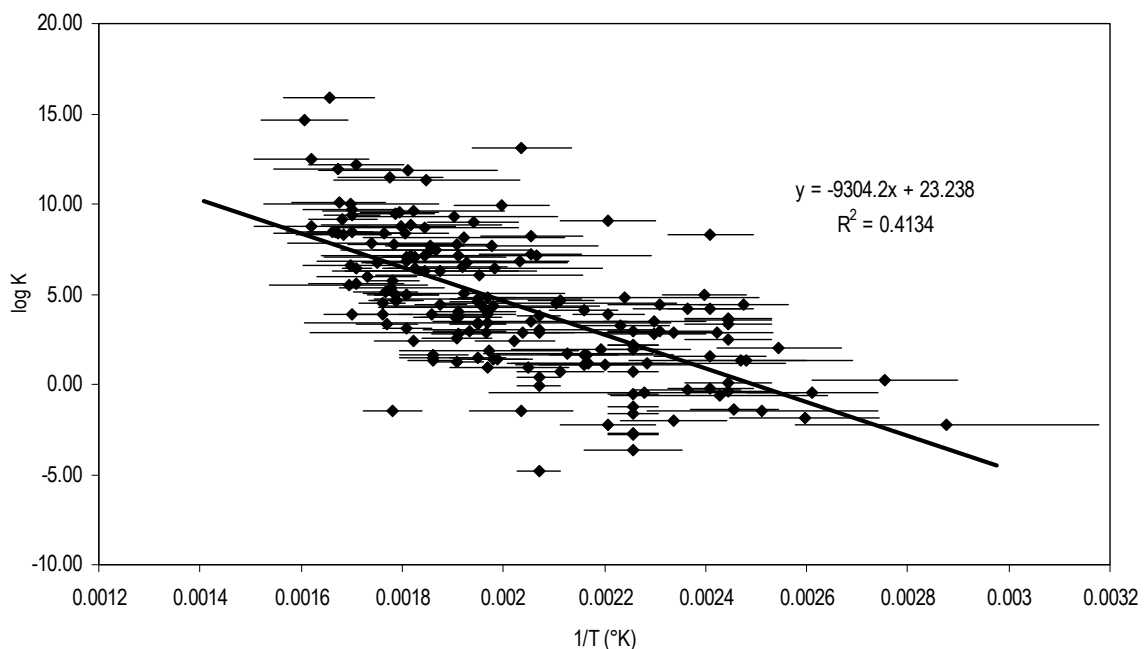


Figure 45 : Logarithme de la constante d'équilibre K de $\text{Mg-Chl S} + 3 \text{ Mg-Sud} = 3 \text{ Mg-Am} + 7 \text{ Qz} + 4 \text{ H}_2\text{O}$ en fonction de l'inverse de la température pour les données de la littérature. La température et sa précision découlent des informations thermiques données par chaque auteur.

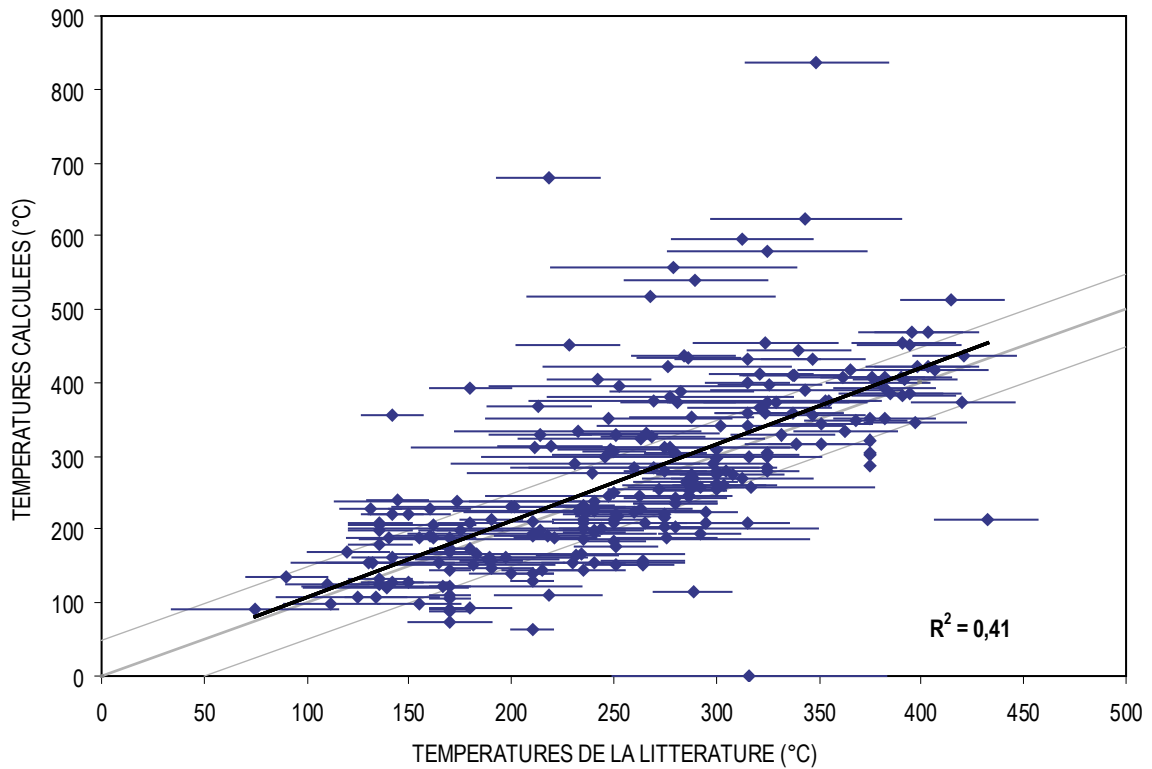


Figure 46 : Températures calculées avec l'équation Eq. 86 du nouveau thermobaromètre Chl+Qz en fonction des températures données par la littérature.

A partir de cette équation et des analyses de haute pression ($P > 2.7$ kbar), il est possible de déterminer par essais-erreur une constante $C = 0.12$. Soit l'équation complète :

Eq. 87
$$\log K = \frac{-9304.2}{T} + 23.238 + \frac{0.12P}{T}$$

La Figure 46 montre les températures calculées avec cette nouvelle équation à partir des analyses utilisées pour la calibrer. On constate une amélioration des résultats, avec des températures estimées plus justes et un coefficient R^2 de 0.41 bien meilleur que pour l'équation Eq. 84. Le R^2 de cette corrélation reste cependant assez faible, ce qui peut être expliqué par (i) le manque de précision dans l'estimation des températures dans la littérature, (ii) l'erreur relative aux méthodes quantitatives (erreur analytique). Il est effectivement difficile d'estimer de manière irréfutable la température subie par une roche, et un thermomètre verra sa propre précision dépendre de celle des températures à partir desquelles il aura été calibré. La précision d'un thermomètre calibré sur une multitude de domaines

géologiques, comme c'est le cas ici, ne sera jamais excellente pour un domaine particulier, mais restera en général raisonnable quelles que soient les caractéristiques des analyses, alors qu'un thermomètre basé uniquement sur 1 ou 2 séries de données aura une bonne précision pour des analyses de même caractéristiques que celles de la calibration, mais peut devenir complètement aberrant et non admissible dans toutes les autres situations.

La Figure 47 propose maintenant une comparaison des résultats obtenus grâce aux équations Eq. 84 et Eq. 87 pour les analyses de la littérature. On constate que les températures calculées par ces deux équations sont très proches, mais plus « resserrées » pour l'équation Eq. 87, expliquant une plus grande valeur de R^2 . Il sera donc conseillé d'utiliser l'équation Eq. 87 aux dépens de l'équation Eq. 84 pour l'estimation des conditions P-T ; l'équation simplifiée Eq. 86 pourra cependant suffire dans le cas d'échantillons de basse pression ($P < 2.7$ kbar).

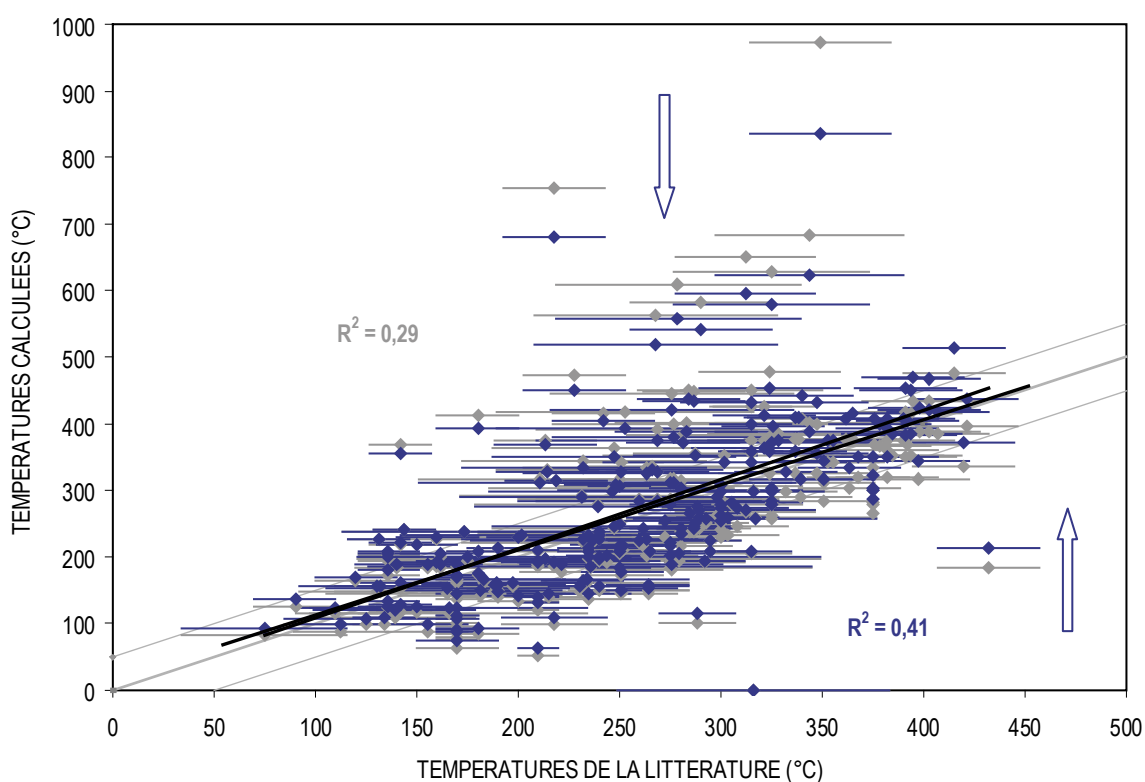


Figure 47 : Comparaison des résultats obtenus avec les équations Eq. 84 (en gris) et Eq. 86 (en bleu). Analyses de la littérature HP et BP, avec $Fe_{total} = Fe^{2+}$.

I.4. NON-IDEALITE

Comme exposé précédemment, la constante d'équilibre K comporte une partie idéale $a_{idéal}$ et un coefficient γ de non-idéalité, qui permet de prendre en compte les interactions entre les cations échangés :

$$\text{Eq. 88} \quad K = \prod_j (a_{idéal} \cdot \gamma)_j^{v_j} \quad \text{avec } j \text{ composés,}$$

$$\text{Eq. 89} \quad (a_{idéal})_j = \prod_s \prod_m \left(\frac{n_s}{r_m} X_m \right)^{r_m}$$

$$\text{Eq. 90} \quad \gamma_j = \prod_s \prod_m \gamma_m^{ns}$$

avec n_s la multiplicité du site s , r_m et X_m respectivement le nombre et la fraction molaire des cations m dans le site s . Il est important d'étudier l'influence et l'apport de cette non-idéalité dans le calcul des constantes d'équilibre de manière à déterminer le caractère négligeable ou non du paramètre γ . Pour cela, toutes les interactions seront considérées comme symétriques, comme le pose Vidal *et al.* (2001), soit $W_{AlMg} = W_{MgAl}$, et les interactions triples comme égales à 0. γ_m peut alors être exprimé par :

$$\text{Eq. 91} \quad n_s \cdot R.T. \ln \gamma_m = \sum W_{ij} \cdot X_i \cdot X_j \cdot \left[\frac{Q_m}{X_m} - 1 \right]$$

W_{ij} représente les paramètres de Margules, Q_m le nombre de i . Seulement, de nouvelles simplifications doivent être apportées, au quel cas le nombre de variables serait trop important pour pouvoir simuler l'influence de la non-idéalité de manière non arbitraire. Ainsi, les interactions engendrées par la substitution ferromagnésienne seront considérées comme nulles, soit $W_{MgFe} = 0$ (suivant Davies et Navrotsky, 1983 ; Vidal *et al.*, 2001). Les paramètres de Margules restants sont donc W_{SiAl} , $W_{AlMg_{M2+M3}}$, $W_{AlFe_{M2+M3}}$, $W_{AlMg_{M1+M4}}$, $W_{AlFe_{M1+M4}}$, $W_{\square Fe_{M1+M4}}$, $W_{\square Mg_{M1+M4}}$ et $W_{\square Al_{M1+M4}}$. Comme $a_{Qz} = a_{H_2O} = 1$, alors :

Eq. 92

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{Mg-Am}^3}{\gamma_{Mg-ChlS} \cdot \gamma_{Mg-Sud}^3} = \frac{(\gamma_{Al^{IV}}^2 \cdot \gamma_{Mg_{M2+M3}}^4 \cdot \gamma_{Al_{M1+M4}}^2)^3}{(\gamma_{Si}^2 \cdot \gamma_{Mg_{M2+M3}}^4 \cdot \gamma_{Mg_{M1+M4}}^2) (16 \cdot \gamma_{Si} \cdot \gamma_{Al^{IV}} \cdot \gamma_{Al_{M1+M4}} \cdot \gamma_{\square_{M1+M4}} \cdot (2 \cdot \gamma_{Al_{M2+M3}})^2 \cdot (2 \cdot \gamma_{Mg_{M2+M3}})^2)^3}$$

$$\Leftrightarrow R.T. \ln K_\gamma = 3.R.T. \ln \gamma_{Mg-Am} - R.T. \ln \gamma_{Mg-ChlS} - 3.R.T. \ln \gamma_{Mg-Sud}$$

Les termes $R.T. \ln K_{\gamma_m}$ sont ensuite exprimés grâce aux paramètres de Margules et aux fractions molaires de chaque élément impliqué pour chaque site (Spear, 1993). Les relations employées sont binaires pour les sites T (Si et Al), ternaires pour les sites M2+M3 (Al, Fe et Mg) et quaternaires pour les sites M1+M4 (Al, Fe, Mg et $\square$).

Eq. 93

$$R.T. \ln \gamma_{Mg-Am} = 2.R.T. \ln \gamma_{Al_{T2}} + 4.R.T. \ln \gamma_{Mg_{M2+M3}} + 2.R.T. \ln \gamma_{Al_{M1+M4}}$$

$$\Leftrightarrow R.T. \ln \gamma_{Mg-Am} = (X_{Si} - X_{Si} X_{Al})^{T2} \cdot W_{SiAl}^{T2} + (X_{Al} - X_{Al} X_{Mg})^{M2+M3} \cdot W_{AlMg}^{M2+M3} - (X_{Fe} X_{Al})^{M2+M3} \cdot W_{FeAl}^{M2+M3}$$

$$+ (X_{Fe} - X_{Fe} X_{Al})^{M1+M4} \cdot W_{FeAl}^{M1+M4} + (X_{Mg} - X_{Al} X_{Mg})^{M1+M4} \cdot W_{AlMg}^{M1+M4} + (X_{\square} - X_{\square} X_{Al})^{M1+M4} \cdot W_{\square Al}^{M1+M4}$$

$$- (X_{Fe} X_{\square})^{M1+M4} \cdot W_{Fe\square}^{M1+M4} - (X_{\square} X_{Mg})^{M1+M4} \cdot W_{\square Mg}^{M1+M4}$$

Eq. 94

$$R.T. \ln \gamma_{Mg-ChlS} = 2.R.T. \ln \gamma_{Si_{T2}} + 4.R.T. \ln \gamma_{Mg_{M2+M3}} + 2.R.T. \ln \gamma_{Mg_{M1+M4}}$$

$$\Leftrightarrow R.T. \ln \gamma_{Mg-ChlS} = (X_{Al} - X_{Si} X_{Al})^{T2} \cdot W_{SiAl}^{T2} + (X_{Al} - X_{Al} X_{Mg})^{M2+M3} \cdot W_{AlMg}^{M2+M3} - (X_{Fe} X_{Al})^{M2+M3} \cdot W_{FeAl}^{M2+M3}$$

$$+ (X_{Al} - X_{Al} X_{Mg})^{M1+M4} \cdot W_{AlMg}^{M1+M4} + (X_{\square} - X_{\square} X_{Mg})^{M1+M4} \cdot W_{\square Mg}^{M1+M4}$$

$$- (X_{Fe} X_{Al})^{M1+M4} \cdot W_{FeAl}^{M1+M4} - (X_{Fe} X_{\square})^{M1+M4} \cdot W_{Fe\square}^{M1+M4} - (X_{\square} X_{Al})^{M1+M4} \cdot W_{\square Al}^{M1+M4}$$

Eq. 95

$$R.T. \ln \gamma_{Mg-Sud} = R.T. \ln \gamma_{Si_{T2}} + R.T. \ln \gamma_{Al_{T2}} + 2.R.T. \ln \gamma_{Al_{M2+M3}} + 2.R.T. \ln \gamma_{Mg_{M2+M3}} + R.T. \ln \gamma_{Al_{M1+M4}} + R.T. \ln \gamma_{\square_{M1+M4}}$$

$$\Leftrightarrow R.T. \ln \gamma_{Mg-Sud} = (X_{Al} + X_{Si} - 2.X_{Si} X_{Al})^{T2} \cdot W_{SiAl}^{T2}$$

$$+ (X_{Fe} - 2.X_{Fe} X_{Al})^{M2+M3} \cdot W_{FeAl}^{M2+M3} + (X_{Mg} + X_{Al} - 2.X_{Al} X_{Mg})^{M2+M3} \cdot W_{AlMg}^{M2+M3}$$

$$+ (X_{Fe} - 2.X_{Fe} X_{Al})^{M1+M4} \cdot W_{FeAl}^{M1+M4} + (X_{Mg} - 2.X_{Al} X_{Mg})^{M1+M4} \cdot W_{AlMg}^{M1+M4} + (X_{\square} + X_{Al} - 2.X_{\square} X_{Al})^{M1+M4} \cdot W_{\square Al}^{M1+M4}$$

$$+ (X_{Fe} - 2.X_{Fe} X_{\square})^{M1+M4} \cdot W_{Fe\square}^{M1+M4} + (X_{Mg} - 2.X_{\square} X_{Mg})^{M1+M4} \cdot W_{\square Mg}^{M1+M4}$$

Dans un premier temps (cas 1), les interactions dans les sites T2 et M2+M3 seront considérées comme nulles. Les paramètres de Margules utilisés sont ceux définis par Vidal *et al.* (2001) et Vidal *et al.*, (2006); comme les sites M1 et M4 sont réunis dans le nouveau modèle, on considérera alors que ces paramètres, déterminés pour M1 seulement, sont également valables pour M4 (Tableau 12). Les paramètres ΔH , ΔS et ΔV sont quant à eux déduits de l'équation du thermobaromètre, soit :

$$\log K = \frac{-9304.2}{T} + 23.238 + \frac{0.12P}{T} \Leftrightarrow \ln K = \frac{-21423.8}{T} + 53.51 + \frac{0.276P}{T}$$

$$\Leftrightarrow \Delta H = -21423.8R = 178117J/mol$$

$$\Leftrightarrow \Delta S = 53.51R = 445J/mol/K$$

$$\Leftrightarrow \Delta V = 0.276R = 2.295J/bar$$

Vu le nombre de paramètres chimiques dépendants et interdépendants ($X_{Si_{T2}}$, $X_{Al_{T2}}$, $X_{Mg_{M2+M3}}$, $X_{Fe_{M2+M3}}$, $X_{Al_{M2+M3}}$, $X_{Mg_{M1+M4}}$, $X_{Fe_{M1+M4}}$, $X_{Al_{M1+M4}}$, $X_{\square_{M1+M4}}$), un certain nombre d'entre eux doivent être fixés. La non-idéalité sera représentée en fonction d'un XMg variable et pour plusieurs taux de silicium $X_{Si_{T2}}$ (Figure 48). La proportion de lacunes octaédriques $X_{\square_{M1+M4}}$ sera fixée à 0.2.

En premier lieu, on constate comme attendu que $\ln K\gamma$ est linéaire en fonction de la température, quelque soit les taux de Mg et de Si. Dans le détail, on remarque que la proportion de Mg a un impact croissant quand le XSi augmente. Lorsque $X_{Si} < 0.5$, comme c'est souvent le cas pour les chlorites du métamorphisme, la variation du rapport ferro-magnésien a une influence négligeable sur la non-idéalité, *id est* la non-idéalité est définie par une seule courbe.

De plus, pour un taux fixe de Si, l'influence du XMg variera en fonction de la température : un XMg croissant entraînera une diminution du $\ln K$ à très basse température, et à l'inverse une augmentation du $\ln K$ à plus haute température. Cette « inversion » se situe aux alentours de 145°C ($1/T^{\circ}K = 0.0024$). De fait, aux abords de cette inversion, et dans un intervalle de températures compris entre ~90 et ~200°C pour $X_{Si} = 0.7$ et entre ~50 et ~500°C pour $X_{Si} = 0.3$, l'influence du XMg peut être considérée comme constante.

Ainsi, dans le cas 1, où $W(M2+M3) = 0$, pour des chlorites de la diagenèse et du métamorphisme de bas degré (où $\sim 2.8 < Si < \sim 3.3$ apfu et $100 < T < 350^{\circ}C$), on pourra considérer que la non-idéalité est linéaire, indépendante de XMg et très peu dépendante de

XSi. Les mêmes tests, réalisés en faisant varier le taux de lacunes octaédriques et la pression, aboutissent à la même conclusion, à savoir une faible influence de $X_{\square}$ et de P (pour des pressions diagénétiques). De même, en considérant que les interactions cationiques dans les sites T2 ne sont pas nulles et en posant arbitrairement $W_{SiAl} = 5000 (W_H)$, 30 (W_S) et 0.5 (W_V), on constate que le $\ln K\gamma$ varie très peu et reste donc indépendant de ces sites.

SITES	PARAMETRES DE MARGULES		
T2	W_H	W_S	W_V
WSiAl	0 / 5000	0 / 30	0 / 0.5
M1+M4			
WAlMg	-9400	-30	-0.2
WAlFe	1200	31	0.7
$W_{\square}Mg$	10000	-25	0.5
$W_{\square}Fe$	2000	-15	0.4
$W_{\square}Al$	-10000	-30	0.9
CHLORITES – CAS 1			
M2+M3			
WAlMg	0	0	0
WAlFe	0	0	0
CHLORITES – CAS 2			
M2+M3			
WAlMg	-9400	-30	-0.2
WAlFe	1200	31	0.7

Tableau 12 : Paramètres de Margules utilisés pour étudier l'impact de la non-idéalité sur le nouveau thermobaromètre Chl+Qz (à partir des paramètres de Vidal *et al.*, 2006).

Considérons maintenant que les interactions cationiques dans les sites M2+M3 ne sont nulles (cas 2). Comme ces interactions sont souvent négligées, en raison notamment de la faible teneur en Al^{VI} dans ces sites (Parra *et al.*, 2002a), peu d'informations les concernant sont disponibles. La présente étude de la non-idéalité n'ayant que valeur de test, on considérera pour les échanges Al-Mg et Al-Fe que les paramètres de Margules pour les sites M2+M3 sont égaux aux paramètres calculés pour les sites M1+M4 (Tableau 12).

Dans ce cas, on remarque que le taux de Mg influence le facteur de non-idéalité, et ce quelque soit le taux de Si (Figure 49). En d'autres termes, la non-idéalité reste linéaire, mais son importance est directement influencée par la partition Fe-Mg. Cependant, les chlorites naturelles ne présentant pas, à part exceptions, des compositions extrêmes $X_{Mg} = 0.9$ et $X_{Mg} = 0.1$, on peut considérer sur une gamme de X_{Mg} restreinte que cette non-idéalité reste dans le même ordre de grandeur.

Des tests identiques au cas 1, à savoir modification du taux de lacunes octaédriques, de la pression et des paramètres de Margules pour les sites T2, ne montrent aucun changements majeurs, les résultats obtenus étant identiques à ceux présentés par la Figure 49.

En conclusion, sur la gamme de pression-température étudiée, et dans le domaine de compositions considéré (X_{Si} et X_{Mg}), la non-idéalité peut être linéarisée et donc négligée, comme l'a fait Inoue *et al.* (2009) pour appliquer le modèle de Vidal *et al.* (2001). La non-idéalité se retrouve donc incluse dans l'équation du nouveau thermomètre proposé, et il n'est inversement pas possible de les dissocier.

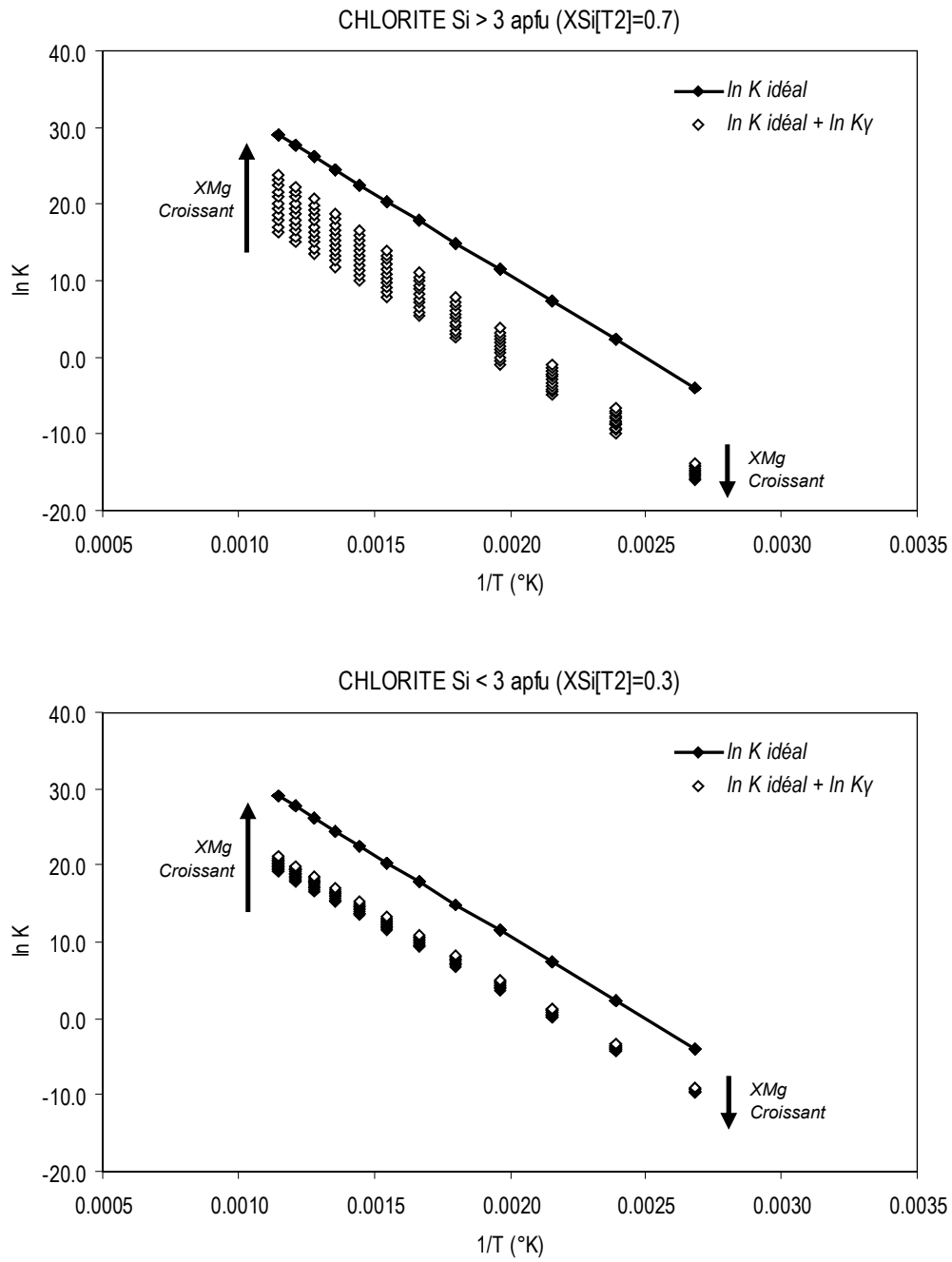


Figure 48 : Variation du $\ln K_\gamma$ (paramètre de non-idéalité) de l'équilibre $\text{Mg-ChlS} + 3 \text{ Mg-Sud} = 3 \text{ Mg-Am} + 7 \text{ Qz} + 4 \text{ H}_2\text{O}$ en fonction de T et de X_{Mg} , pour deux taux de Si ($\text{Si} < 3$ et $\text{Si} > 3$ apfu). Cas 1 ($W_{M2+M3} = 0$).

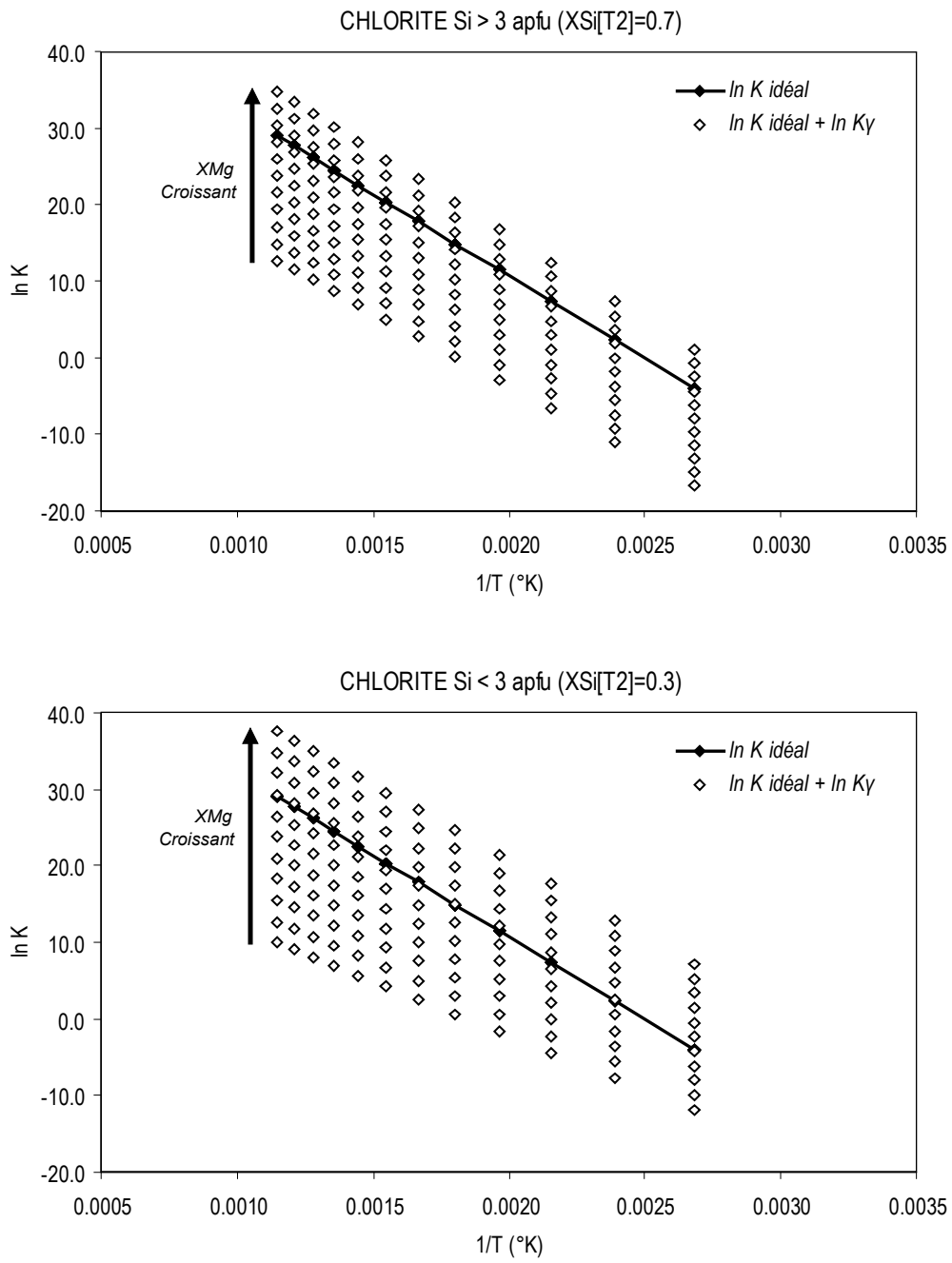


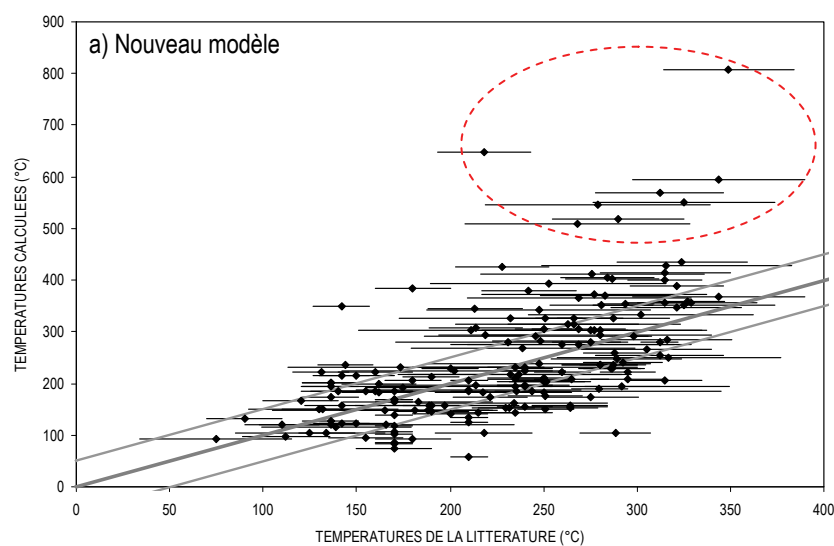
Figure 49 : Variation du $\ln K_y$ (paramètre de non-idéalité) de l'équilibre $\text{Mg-ChlS} + 3 \text{ Mg-Sud} = 3 \text{ Mg-Am} + 7 \text{ Qz} + 4 \text{ H}_2\text{O}$ en fonction de T et de X_{Mg} , pour deux taux de Si ($\text{Si} < 3$ et $\text{Si} > 3$ apfu). Cas 2 ($W_{\text{M2+M3}} = W_{\text{M1+M4}}$).

I.5. COMPARAISON AVEC LES MODELES THERMODYNAMIQUES PREEXISTANTS SUR LE DOMAINE DIAGENETIQUE 100-350°C ET P < 2.7 KBAR.

Seules les analyses de chlorites de la littérature appartenant au domaine 50-350°C et P < 2.7 kbar seront conservées pour la comparaison des 4 modèles Chl+Qz. Les températures calculées seront représentées en fonction des températures données par la littérature. La Figure 50-a montre les résultats obtenus avec le nouveau modèle chlorite où seule l'équation simplifiée Eq. 87 a été utilisée. Comme attendue, la corrélation résultante est bonne : ce sont sur ces données que le thermomètre a été calibré. En réalité, cette Figure 50-a sert uniquement de base de comparaison pour les autres modèles testés : ceux de Walshe (1986 ; Figure 50-b) et d'Inoue *et al.* (2009 ; Figure 50-c). Le modèle de Vidal *et al.* (2001, 2006) est difficilement comparable aux autres, car 32% des analyses ne sont pas prises en compte (Si > 3 apfu).

Ces 4 graphiques montrent de manière générale, pour les températures calculées :

- a) nouveau modèle : de bons résultats pour tous les domaines géologiques,
- b) modèle de Walshe (1986) : de bons résultats pour tous les domaines géologiques (en admettant les fractions molaires négatives du pôle Al-free Chlorite),
- c) modèle d'Inoue *et al.* (2009) : des résultats souvent suréstimés, dépendants du domaine géologique,
- d) modèle de Vidal *et al.* (2001, 2006) : des résultats disparates en fonction du domaine géologique et exclusion de nombreuses compositions.



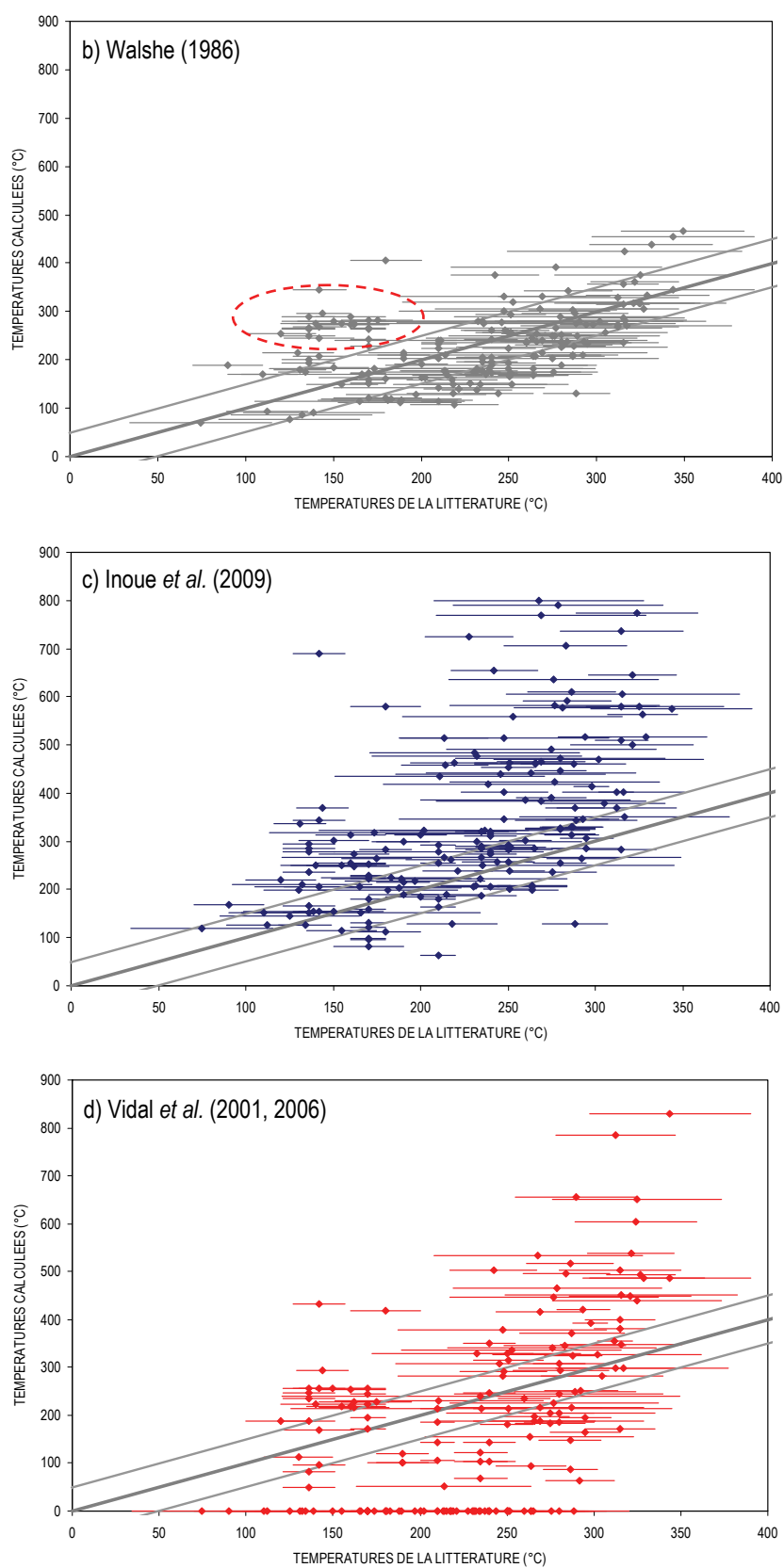


Figure 50 : Comparaison des résultats obtenus avec les modèles (a) de la présente étude en noir, (b) de Walshe (1986) en gris, (c) de Inoue *et al.* (2009) en bleu, (d) de Vidal *et al.* (2001, 2006) en rouge.

D'une manière générale, les résultats obtenus avec le nouveau modèle sont acceptables à très basse température (100-250°C) et diverge un peu au-delà, avec 8 analyses complètement irréalistes, supérieures à 500°. Le modèle de Walshe (1986) est en revanche moins efficace à très basse température, mais intègre parfaitement les analyses de plus haute température ($> 250^{\circ}\text{C}$), avec la réserve que les analyses où $\text{XAfCh} < 0$ ont été considérées alors qu'elles ne devraient pas l'être. On remarque également que le nouveau modèle répartit de manière équilibrée les analyses de part et d'autre de la ligne $y=x$ (répartition attendue car résultante de la calibration du thermomètre, 52.3% des $T^{\circ}\text{C}$ sous-estimées) alors que le modèle de Walshe (1986) montre une légère tendance à sous-estimer la température (57.5% des $T^{\circ}\text{C}$ calculées en deçà de la ligne $y=x$). Cette observation est importante, car il a été montré dans le chapitre précédent que la prise en compte du Fe^{3+} dans le modèle de Walshe (1986) diminue les températures calculées par rapport au cas $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$. Il est donc prévisible qu'après ajout d'une teneur en Fe^{3+} , ces températures soient très sous-estimées.

Le modèle d'Inoue *et al.* (2009) quant à lui donne des résultats de température qui s'écartent clairement des températures de la littérature, avec une adéquation moins bonne à très basse température (100-250°C) que les deux autres modèles, et une complète surestimation de T (seulement 18.4% des $T^{\circ}\text{C}$ sous la ligne $y=x$), de plusieurs centaines de degrés, à plus haute température ($T_{\text{litt}} > 250^{\circ}\text{C}$). Mais le modèle d'Inoue *et al.* (2009) est présenté comme n'étant efficace qu'avec une prise en compte du Fe^{3+} . La comparaison est donc pour le moment délicate sur la base de ces analyses (Cf. **Influence de la prise en compte du Fe^{3+}**).

I.6. TEST DE LA VALIDITE DU NOUVEAU MODELE SUR LES DONNEES DE LA GULF COAST

La validité du nouveau modèle proposé doit maintenant être testée sur des analyses nouvelles, n'ayant pas servies à sa calibration : les analyses des lames FIB de la Gulf Coast. Dans un premier temps, considérons que tout le fer contenu dans les chlorites est ferreux. La Figure 51 montre les résultats obtenus pour les analyses de « zonation maximum », *id est* les 4 analyses qui, pour chaque couple P-T, présentent le $\log K$ le plus important.

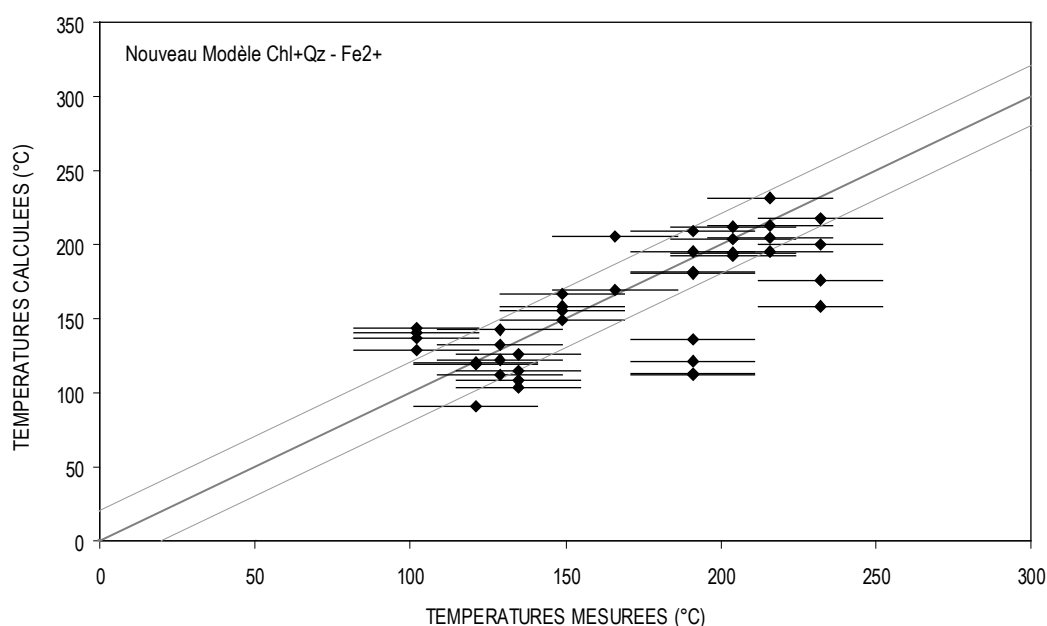


Figure 51 : Températures calculées avec le nouveau modèle vs températures mesurées *in situ* et corrigées. Les barres d'erreur représentent une erreur assumée de $\pm 20^\circ\text{C}$ des BHT. Zonation maximale et Fe^{2+} uniquement.

Le nouveau modèle estime des températures entre 143°C et 217°C pour des températures mesurées de 102°C et 232°C respectivement. En réalité, les analyses des chlorites assignées à 102°C sortent légèrement de la tendance générale, cette dernière s'établissant plutôt aux alentours de $120^\circ \rightarrow 220^\circ\text{C}$ pour des BHT de 121°C à 232°C . Il est évident sur cette représentation que les résultats de température donnés par le nouveau modèle épousent parfaitement l'augmentation de température mesurée *in situ*. La précision est excellente, puisque 61% des analyses se situent à moins de 20°C de la courbe 1/1, et seulement 12% (5 analyses) des résultats présentent une température surestimée de plus de 20°C . Les températures sous-estimées peuvent s'expliquer par une chimie qui n'est pas à l'équilibre avec T mesurée (T max) ou par une mauvaise analyse au MET de la zonation (lame FIB découpée hors d'un champ de zonation chimique, Cf. **Partie IV**). La Figure 52 montre l'écart entre les résultats du nouveau modèle et ceux des autres modèles chlorite (Cf. **Partie IV**). Le nouveau modèle, en plus d'intégrer toutes les analyses, compense les surestimations de températures faites par les autres modèles notamment au-delà de 180°C , en retranchant jusqu'à 130°C aux analyses les plus déviantes. Comparé aux modèles de Walshe (1986), de Vidal *et al.* (2001, 2006), et d'Inoue *et al.* (2009), il apparaît que le nouveau modèle est plus pertinent dans le cas des chlorites de la Gulf Coast (Figure 51), pour estimer les conditions thermiques à partir des bords de grains.

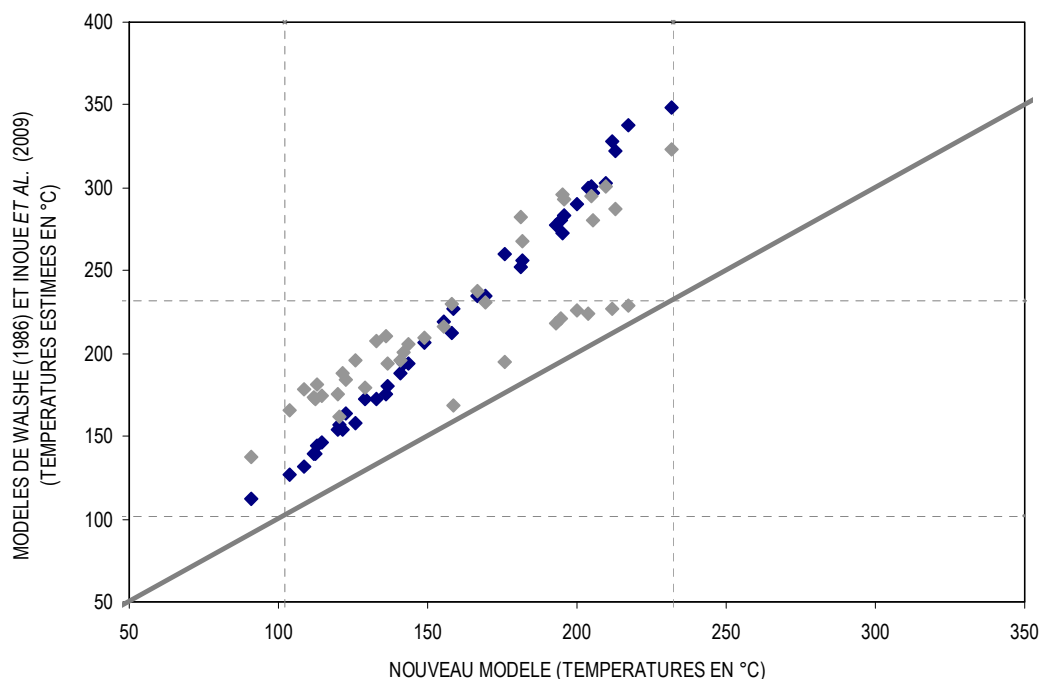


Figure 52 : Comparaison des résultats obtenus avec le nouveau modèle et ceux calculés par les modèles de Walshe (1986) en gris et Inoue *et al.* (2009) en bleu (Gulf Coast). Domaine des températures attendues délimité en pointillés. $Fe_{total} = Fe^{2+}$.

I.7. INFLUENCE DU Fe^{3+} SUR L'ESTIMATION THERMODYNAMIQUE DE LA TEMPERATURE

I.7.1. Fer ferrique et analyses de la Gulf Coast (Texas)

Un des objectifs du nouveau modèle Chl+Qz est de contourner le problème posé par la méconnaissance du taux de fer ferrique et une calibration sur des données purement ferreuses. Il a été montré dans la partie IV que les modèles thermodynamiques à répartition cationique désordonnée étaient sensibles à la prise en compte du Fe^{3+} , ce qui peut poser problème dans le cas fréquent où ce taux est inconnu. Le nouveau modèle est un modèle semi-ordonné qui devrait donc, comme pour le modèle de Vidal *et al.* (2001, 2006), pouvoir supporter l'intégration du Fe^{3+} dans le calcul sans pour autant donner des résultats très différents (Fe^{3+} variable linéairement avec T ?). Celui-ci remplaçant préférentiellement l'aluminium octaédrique (Cf. **Partie IV**), son occupation est réservée en priorité aux sites M1+M4. Cependant, un peu de Fe^{3+} est intégré aux sites M2+M3 étant donné que l' Al^{VI} n'en est pas totalement exclu. Le rapport $Al^{VI}/(Al^{VI} + Fe^{3+ VI})$ est considéré comme égal dans tous les sites.

Le taux de Fe^{3+} estimé par l'approche multi-équilibre de Vidal *et al.* (2005) et intégré aux différents calculs de la partie IV est conservé. La Figure 53 présente les nouvelles températures calculées (*Nota* : un test avec Fe^{3+} exclusivement en M1+M4 indique des résultats T calculées équivalents à $\sim 5\text{-}15^\circ\text{C}$).

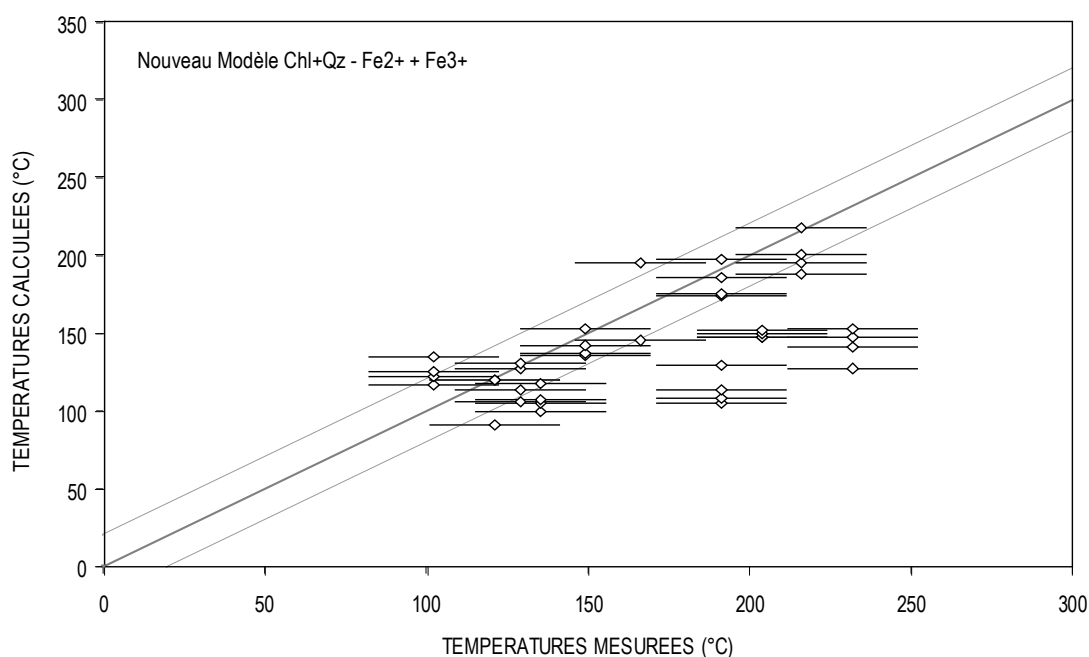


Figure 53 : Températures calculées avec le nouveau modèle en prenant en compte le taux de Fe^{3+} *versus* températures mesurées *in situ* et corrigées. Les barres d'erreurs représentent une erreur assumée de $\pm 20^\circ\text{C}$ des BHT. Zonation maximum uniquement (voir texte).

Comme pour les autres modèles basés sur la chlorite (Cf. **Partie IV**), la température estimée diminue lorsqu'une part de fer ferrique est intégrée à la chimie. Le nombre d'analyses présentant une température sous-estimée augmente, mais pour chaque température mesurée, la température maximum calculée reste souvent à moins de 20°C de la ligne d'équivalence $y=x$, (excepté pour BHT = 204 et 232°C). En fait, la prise en compte du taux de Fe^{3+} ne modifie pas fondamentalement la philosophie des résultats, l'estimation des températures pour la zonation la plus extrême restant acceptable. Les températures très sous-estimées pour certaines analyses, comme pour BHT = 204 et 232°C , peuvent être une fois encore expliquées par une chimie qui n'est pas en équilibre avec T mesurée (chimie correspondante à des conditions P-T antérieures).

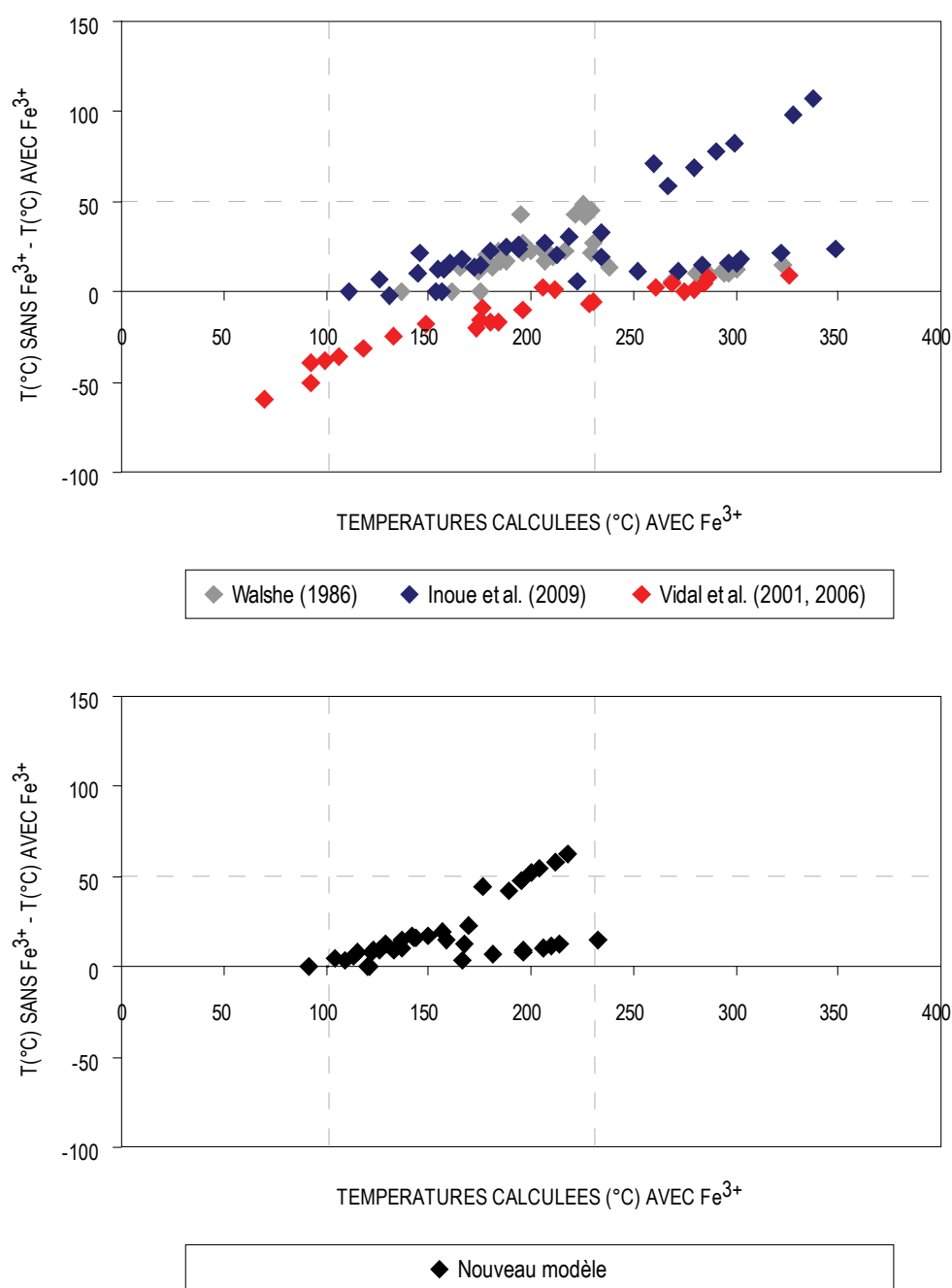


Figure 54 : Influence du Fe^{3+} sur l'estimation des températures par modèles thermodynamiques. Echantillons de la Gulf Coast. Les « températures calculées » sont celles obtenues par chaque modèle en considérant le taux de fer ferrique. L'influence de ce fer est représentée par la différence entre les températures calculées avec et sans Fe^{3+} . Les analyses représentées sont celles pour lequel le $\log K$ est le plus grand lorsque Fe^{3+} est intégré. (nota : 4 analyses ayant le plus grand $\log K$ pour chaque T. Ces analyses peuvent ne pas être les mêmes suivant que l'on considère ou non le fer ferrique. C'est le cas d'environ 12% des analyses dans notre étude). Modèles de Walshe (1986) en gris, de Vidal *et al.* (2001, 2006) en rouge, d'Inoue *et al.* (2009) en bleu et de la présente étude en noir.

Mais est ce que ce nouveau modèle gagne son pari d'une moindre sensibilité au Fe^{3+} par rapport aux modèles précédents ? La Figure 54 montre, pour les 4 thermomètres Chl+Qz considérés dans cette étude, l'écart entre les températures estimées avec et sans fer ferrique pour chaque analyse. Le modèle le moins sensible au Fe^{3+} reste le thermomètre de Vidal *et al.* (2001), avec des écarts de température très majoritairement inférieurs à 20°C. Notre modèle est un peu plus sensible, avec des écarts supérieurs à 50°C dans 12% des cas. Ceci étant, pratiquement toutes les températures obtenues se retrouvent dans la gamme de celles mesurées, *id est* 102-232°C, contrairement au modèle de Vidal *et al.* (2001). Le nouveau thermomètre présente une sensibilité au Fe^{3+} légèrement inférieure au modèle de Walshe (1986), excepté quand l'écart de températures est supérieur à 40°C (Figure 55). Enfin, le nouveau modèle est sans conteste moins sensible au Fe^{3+} que le modèle à répartition désordonnée de Inoue *et al.* (2009), qui présente les écarts de températures les plus importants.

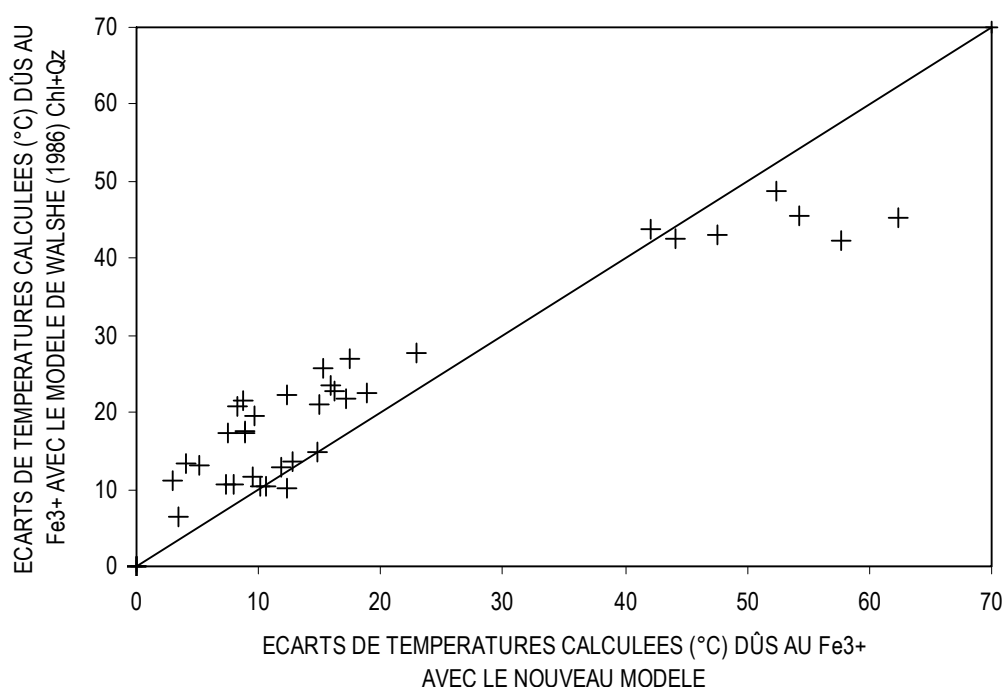


Figure 55 : Comparaison des écarts de températures causés par l'ajout de Fe^{3+} pour le nouveau modèle et le modèle de Walshe (1986). Echantillons de la Gulf Coast.

I.7.2. Fer ferrique et analyses de la littérature

Maintenant, si un taux de fer ferrique est estimé par la méthode multi-équilibres de Vidal *et al.* (2005) pour les analyses de la littérature, il devient possible d'y tester la validité de notre calibration. 65% des analyses ($Si < 3$ apfu, 111 analyses sur 170) de la littérature répertoriées peuvent faire l'objet de cette estimation de Fe^{3+} suivant ce protocole. Les taux XFe^{3+} obtenus varient de 0.05 à 0.4, sauf pour huit analyses, où ce taux dépasse 0.5. Ces derniers ne semblent pas être plausibles (chlorites ferriques ? mauvaises analyses ?), et les huit analyses correspondantes ont été écartées (soit 8 analyses sur 111). Les taux XFe^{3+} estimés ont ensuite été mis à l'épreuve du modèle de Vidal *et al.* (2001). Les résultats obtenus avec ce dernier pour les 108 analyses restantes sont présentés par la Figure 56. La prise en compte du fer ferrique a l'effet attendu, *id est* une diminution et une moindre dispersion des températures calculées. On remarque cependant que de manière surprenante pour certaines analyses, la T calculée augmente quand le Fe^{3+} est pris en compte au lieu de diminuer, comme pour la Gulf Coast (21 analyses sur 103). Les nouvelles températures obtenues sont raisonnables, sauf pour certaines analyses avec $T_{Littérature} \sim 140^{\circ}C$ et $T_{Littérature} \sim 270^{\circ}C$.

Ces résultats étant convenables pour la plupart des analyses, le taux de fer ferrique estimé sera considéré comme correct. Pour les analyses donnant des résultats T incorrects, la précision relative entre chaque rapport XFe^{3+} calculés peut tout de même être considérée comme bonne, surtout en l'absence de plus amples informations sur le taux réel de Fe^{3+} de chaque analyse de la littérature. Sera donc considéré comme correct pour la suite de l'étude l'intégralité des rapports $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+})$ estimés par le modèle de Vidal *et al.* (2005).

La Figure 57 présente une comparaison des résultats obtenus avec le nouveau modèle et le modèle de Inoue *et al.* (2009). (Rappel : le thermomètre de Inoue *et al.* (2009), bien que calibré sur des analyses exclusivement ferreuses, est destiné à une utilisation où le taux de Fe^{3+} n'est pas négligé). Ces graphiques montrent :

- que comme pour la Gulf Coast, la prise en compte du Fe^{3+} engendre un resserrement des résultats, avec des écarts moins importants entre les extrêmes de températures,
- que le nouveau modèle estime convenablement les températures malgré la présence de Fe^{3+} , en raison de son caractère semi-ordonné,
- que le nouveau modèle donne une estimation acceptable des températures, moins dispersée que dans le cas $Fe_{total} = Fe^{2+}$, même si l'on peut remarquer une légère sous-

estimation des valeurs aux alentours de 280°C (Sous-estimation qui reste cependant dans le domaine de la barre d'erreur).

- que le modèle d'Inoue *et al.* (2009) donne comme attendu des résultats bien meilleurs que dans le cas $Fe_{total} = Fe^{2+}$, mais que beaucoup de températures restent surestimées de +200°C, notamment à basse température ($100^{\circ}C < T < 180^{\circ}C$) et à haute température ($T < 310^{\circ}C$).
- que les modèles de Inoue *et al.* (2009) et de Vidal *et al.* (2001, 2006) donnent sensiblement les mêmes résultats T pour les mêmes XFe^{3+} (Figure 57-c).

Le nouveau modèle (i) prend donc en compte tous les types de composition grâce aux pôles purs choisis, (ii) est ordonné, ce qui est plus en adéquation avec l'aspect BT-BP du domaine considéré et permet d'être peu influencé par le Fe^{3+} , (iii) fait le lien avec des données de HT-HP où la pression joue un rôle important, (iv) donne une bonne estimation des conditions T pour la Gulf Coast.

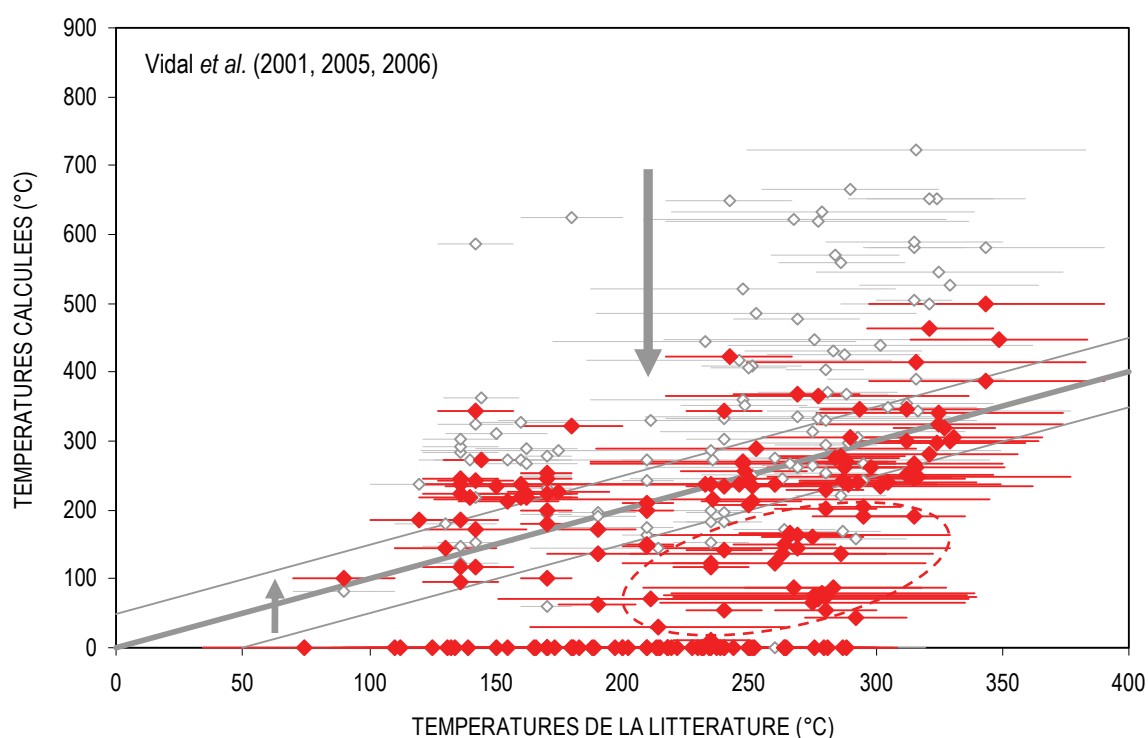


Figure 56 : Températures obtenues avec le modèle de Vidal *et al.* (2001, 2006). $Fe_{total} = Fe^{2+}$ (en gris) et prise en compte du taux de Fe^{3+} (en rouge) estimé par la méthode multi-équilibre de Vidal *et al.* (2005). 35% des analyses ($T_{calc.} = 0$, Si > 3 apfu) ne sont pas acceptées par les méthodes de Vidal *et al.* (2001), Vidal *et al.* (2005) et Vidal *et al.* (2006).

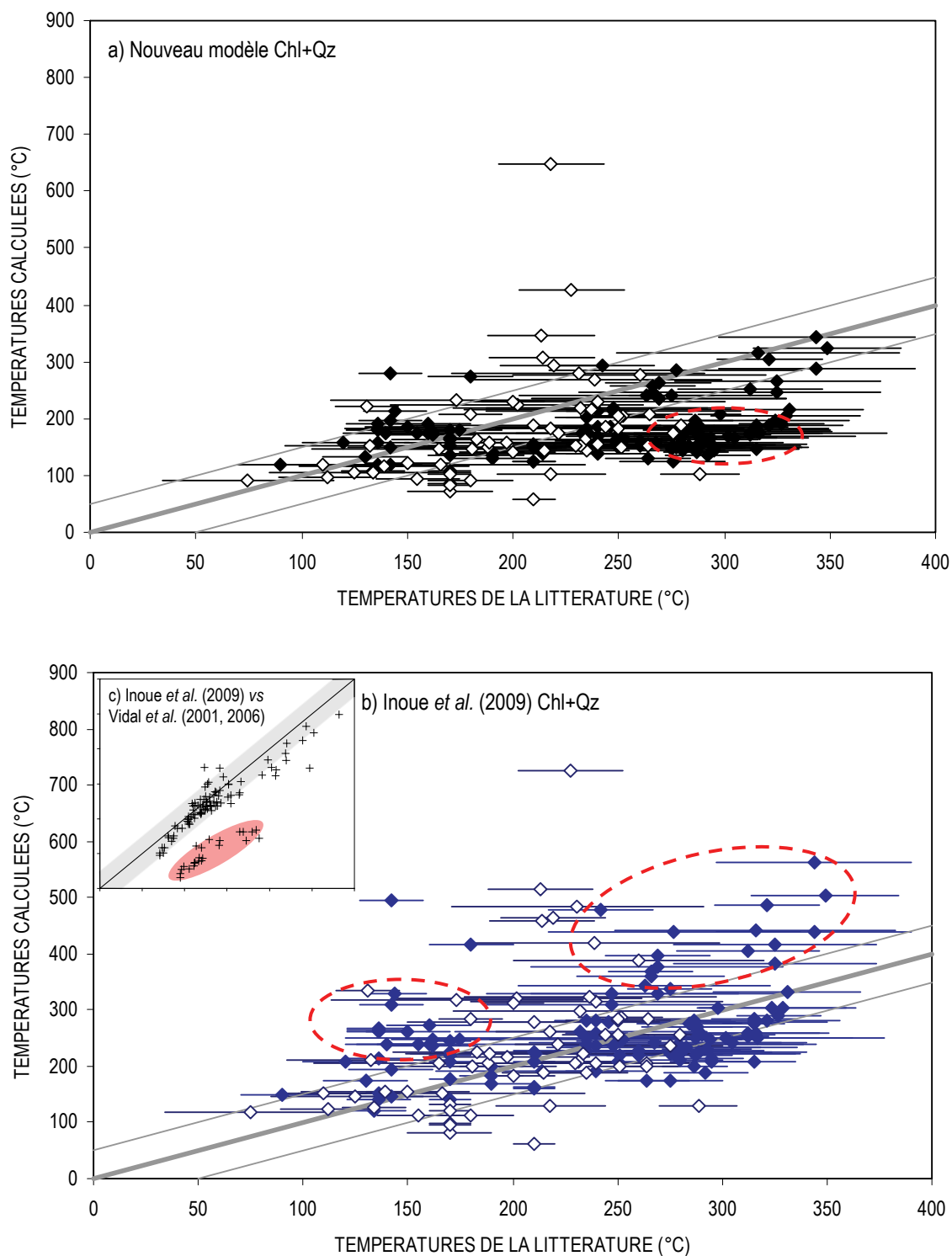


Figure 57 : Comparaison des résultats obtenus avec les modèles (a) de la présente étude et (b) de Inoue *et al.* (2009). Prise en compte du taux de Fe^{3+} estimé par la méthode multi-équilibre de Vidal *et al.* (2005). 32% des analyses (points blancs, Si > 3 apfu) conservent l'hypothèse $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$, car elles ne sont pas acceptées par la méthode d'estimation de Fe^{3+} de Vidal *et al.* (2005). c) Comparaison des températures calculées avec les modèles de Inoue *et al.* (2009) en abscisse et de Vidal *et al.* (2001, 2006) en ordonnée, analyses surlignées en rouge repérées sur la figure 56.

II. ESTIMATION DE LA VALIDITE DES OUTILS THERMOBAROMETRIQUES CONCERNANT LES ILLITES

II.1. ESTIMATION DE LA VALIDITE DES THERMOMETRES ILLITE

L'étude précédente (Partie IV) montre que sur les analyses des phyllosilicates 2 :1 de la Gulf Coast, le modèle thermodynamique de Dubacq *et al.* (2010) donne des résultats acceptables à $\pm 50^{\circ}\text{C}$. Pour mieux appréhender la précision de cette méthode, il nous faut l'appliquer à des données de plusieurs domaines géologiques et P-T différents. Comme pour les chlorites, une synthèse d'analyses déjà publiées a été effectuée. Les contraintes pour leur sélection sont les mêmes que pour les phyllosilicates 2 :1 :1 :

- analyses quantitatives détaillées de la chimie des illites par microsonde ou MET,
- une température et une pression associées à chaque analyse et intégrant le domaine P-T de la diagenèse,
- une température estimée par une méthode indépendante, si possible, complétée par une estimation de l'erreur,
- une pression estimée par une méthode indépendante, si possible, complétée par une estimation de l'erreur.

La Figure 58 présente les gradients P-T représentés par cette synthèse bibliographique. 13 Articles (Tableau 13), respectant tous les critères, ont été sélectionnés, correspondant à 136 analyses (171 analyses, moins celles ne correspondant pas à une combinaison linéaire de pôles purs comme définis par Dubacq *et al.*, 2010). La plupart des analyses appartiennent au domaine $T < 300^{\circ}\text{C}$, $P < 3.5 \text{ kbar}$. Ont été ajoutées des analyses correspondantes à une température diagénétique, mais à des pressions élevées ($P > 10 \text{ kb}$), pour des échantillons provenant du complexe franciscain (Californie ; Page *et al.*, 2007) et de Nouvelle-Calédonie (Potel, 2007).

A titre de comparaison, le modèle de Battaglia (2004) a également été testé sur ces analyses de la littérature.

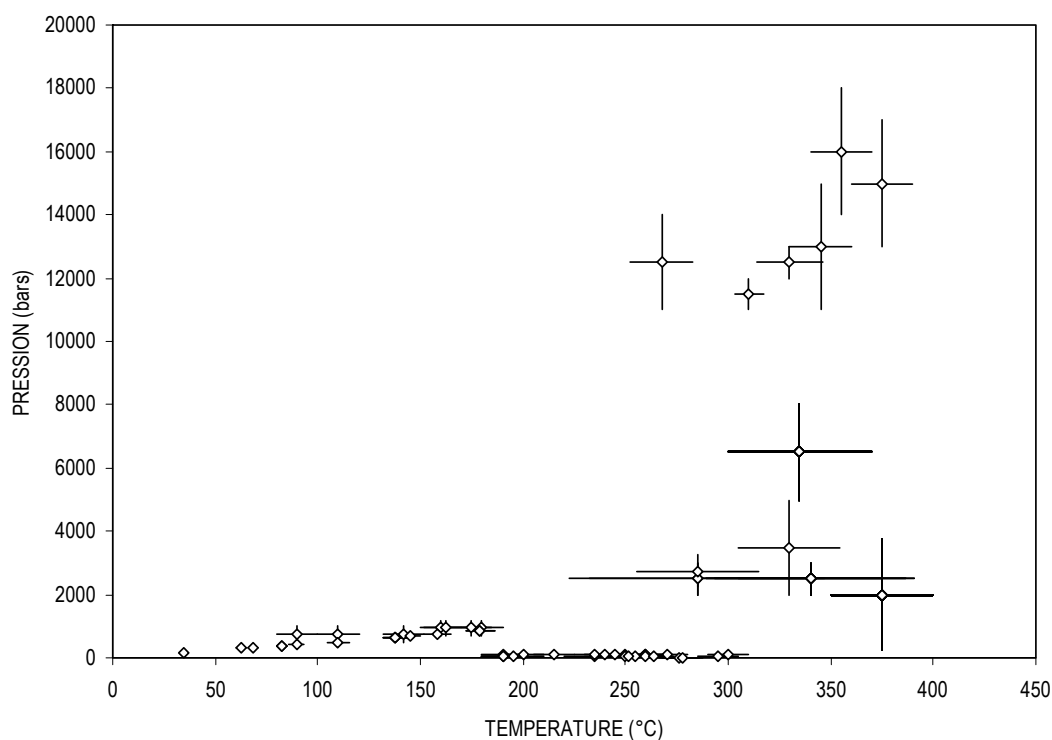


Figure 58 : Représentation graphique du domaine P-T couvert par les analyses d'illite extraites de la littérature.

	Ref.	T mesurée	T synthèse de données	ChI-DRX d001 Polytypisme	ChI-thermométrie avec résultats concordants	Réflectance de la vitrinite	Inclusions fluides	Isotopes	grt-phengite-clinopyr. thermobar.*
Rahn <i>et al.</i> (1994)	3				X	X	X		
Cathelineau (1988)	15	X	X						
Battaglia (2004)	38	X							
Jahren et Aagaard (1992)	40	X							
McDowell et Elders (1980)	81	X							
Koroknai <i>et al.</i> (2008)	82				X				
Hutcheon (1990)	85	X							
Schmidt <i>et al.</i> (1997)	87				X		X	X	
Page <i>et al.</i> (2007)	97								X
Arancibia et Morata (2005)	103		X						
Niu <i>et al.</i> (2000)	104	X							
Mas <i>et al.</i> (2006)	105	X							
Malasoma <i>et al.</i> (2006)	106								
Potel (2007)	137				X				

Tableau 13 : Récapitulatif de la synthèse bibliographique illite et description des méthodes d'estimation de la température. *Waters et Martin (1993).

II.1.1. Validité du thermomètre empirique de Battaglia (2004)

Les résultats obtenus à partir des analyses des illites de la Gulf Coast surestimaient les températures de $\sim 60\text{-}80^\circ\text{C}$ à basse température et de $\sim 40\text{-}50^\circ\text{C}$ à haute température. La Figure 59 montre maintenant les résultats obtenus à partir des analyses de la littérature. Les conclusions sont alors similaires. En effet, les températures sont généralement surestimées de 50 à 120°C aux environs de $100\text{-}150^\circ\text{C}$, et sous-estimées à partir de 300°C . Le taux de sous-estimation est de 70%, avec un écart moyen à la courbe $y=x$ de 73°C .

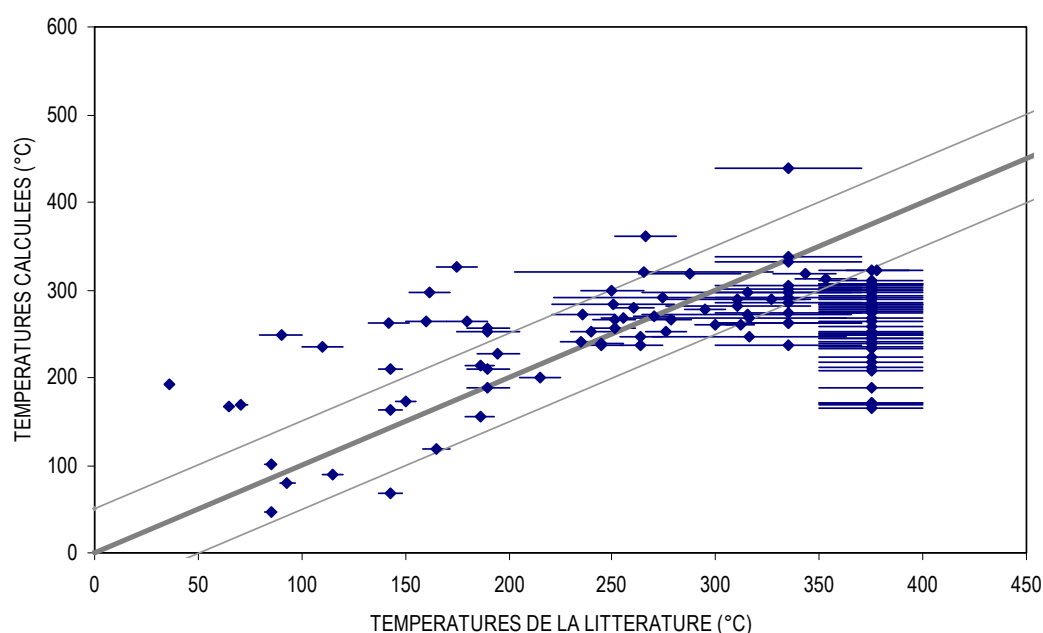


Figure 59 : Températures calculées avec le thermomètre de Battaglia (2004) par rapport aux températures attendues (littérature).

Il faut noter que ce thermomètre a un domaine d'applicabilité (en terme de conditions et de roche) assez important malgré son caractère empirique, car le paramètre K vs T prend en considération à la fois l'échange octaèdre-interfoliaire et la substitution pyrophyllitique. Cependant, la 'précision', qui peut être estimée globalement à $\pm 70^\circ\text{C}$, reste approximative dans de nombreux cas, justifiant l'utilisation avec précaution de cette méthode.

II.1.2. Validité de l'aspect thermométrique du modèle de Dubacq *et al.* (2010)

L'étude sur la Gulf Coast a montré que le modèle de Dubacq *et al.* (2010) donnait de bons résultats sur l'estimation des températures à 50°C près. La Figure 60 présente l'application de ce modèle sur les analyses hétéroclites de la littérature : avec un taux de sous-estimation de 64.5% et un écart moyen à la courbe $y=x$ de 57°C, on constate que la précision obtenue est meilleure en comparaison avec modèle empirique de Battaglia (2004). Mais une partie de ces analyses ont été utilisées par Dubacq *et al.* (2010) pour la calibration de son propre modèle, ce qui explique la bonne corrélation. En considérant également les résultats pour la Gulf Coast, on peut estimer que la 'précision' obtenue est de l'ordre de $\pm 50^\circ\text{C}$.

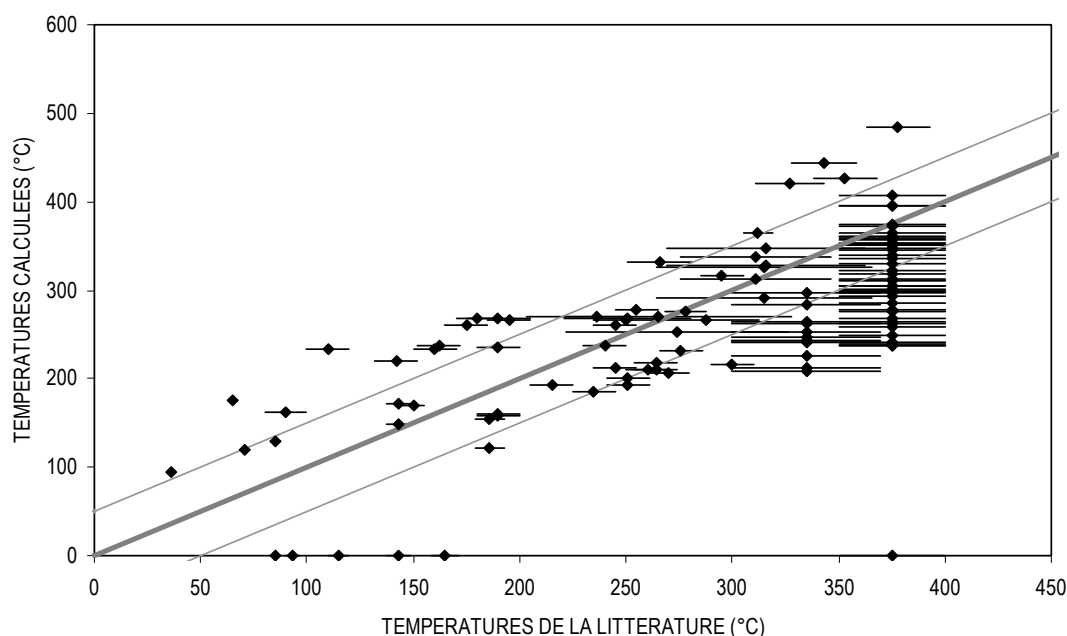


Figure 60 : Températures calculées à partir des analyses de la littérature avec le thermobaromètre de Dubacq *et al.* (2010) en fonction de la température attendue.

II.2. ESTIMATION DE LA VALIDITE DU BAROMETRE ILLITE (DUBACQ *ET AL.*, 2010)

Dans la continuité des observations faites dans la Partie IV, la pression n'a qu'une influence limitée sur la chimie des illites dans le domaine diagénétique. La Figure 61 présente les estimations de pression pour les analyses de la littérature calculées avec le modèle de Dubacq *et al.* (2010). On constate que la pression est très mal contrainte, et que les résultats s'écartent très largement de la courbe de corrélation 1 :1. L'équilibre Ill+Qz, dans un

diagramme P-T, présente une courbe pratiquement parallèle à l'axe des pressions, et une divergence de T de quelques degrés entraîne une différence d'estimation de pression de plusieurs centaines de bars. Il est alors difficile de considérer le modèle proposé comme un véritable baromètre à basse température.

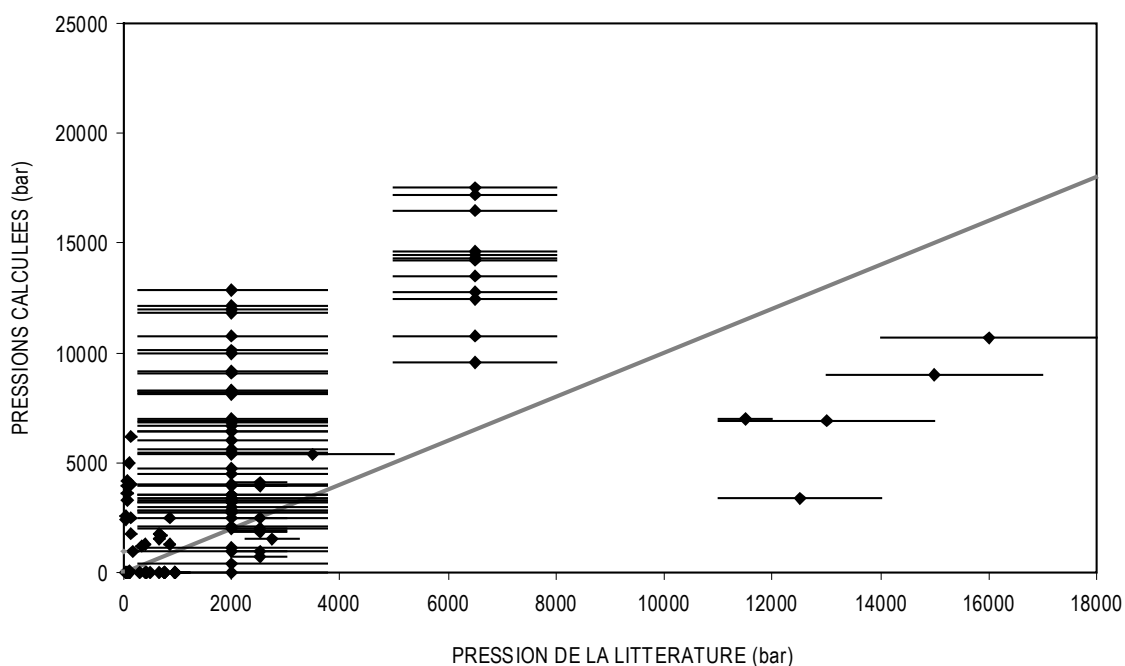


Figure 61 : Pressions calculées avec le thermobaromètre de Dubacq *et al.* (2010) en fonction de la pression attendue (littérature).

II.3. APPLICABILITE EN FONCTION DU PARTAGE $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (DUBACQ *ET AL.*, 2010)

Il est difficile d'estimer avec précision le taux de fer ferrique dans les phyllosilicates 2:1. De fait, il est impossible de présumer d'une quelconque présence de Fe^{3+} dans les analyses de la littérature. La composition des smectites (BP-BT) est souvent ferrique alors que la composition des micas dits « durs » est plutôt ferreuse.

Cependant, en se basant sur l'analyse des échantillons de la Gulf Coast, pour lesquels l'étude STXM a prouvé le caractère ferrique des illites, il a été montré que l'application du modèle de Dubacq *et al.* (2010) avec un taux assumé de Fe^{3+} de 70% entraîne une légère dispersion des résultats, et une surestimation non-négligeable des températures. Le modèle de Dubacq *et al.* (2010) est peu sensible au fer ferrique comparé aux modèles basés sur les chlorites, mais pourrait peut être gagner en précision, notamment en conditions de surfaces, si le Fe^{3+} y était intégré.

II.4. TEST D'UNE NOUVELLE CALIBRATION

Un constat s'impose concernant les températures calculées par le modèle de Dubacq *et al.* (2010) de la Figure 60 : T est généralement surévaluée à basse température (T de la littérature < 250°C) et sous évaluée à plus haute température (T de la littérature > 250°C). Il est donc tentant d'envisager une nouvelle calibration pour la droite $\log K = f(1/T)$, qui permettrait peut être d'améliorer les résultats.

Le modèle de solution solide choisi est identique à celui de Dubacq *et al.* (2010), le pôle hydraté de la pyrophyllite en moins. Ce choix se justifie par la large gamme de composition d'illite-smectite couvert par celui-ci. Sur le même principe que la calibration du thermobaromètre Chl+Qz, les analyses correspondant à des échantillons de haute pression (P > 2.7 kbar) sont dans un premier temps écartées afin d'obtenir une relation de base T-dépendante. Ces analyses « haute pression » sont ensuite réintégrées pour ajuster le facteur de pression CP/T.

Si la calibration de l'équation de base est effectuée sur les analyses de la littérature, on obtient la relation :

$$\text{Eq. 96} \quad \log K = \frac{-2694.7}{T} + 6.539 + \frac{0.03P}{T}$$

Si la calibration de l'équation de base est effectuée sur les analyses des échantillons de la Gulf Coast, on obtient la relation :

$$\text{Eq. 97} \quad \log K = \frac{-5457.9}{T} + 12.782 + \frac{0.03P}{T}$$

La calibration d'une nouvelle équation à partir des analyses de la littérature (Eq. 96) permet de mieux répartir les températures calculées autour de la droite $y = x$ que le modèle de Dubacq *et al.* (2010), que ce soit pour les analyses de la littérature ou celles de la Gulf Coast (Figure 62). Mais cette meilleure répartition entraîne une plus forte dispersion des résultats, particulièrement concernant les illites de la Gulf Coast. Dans ce dernier cas, les températures calculées sont globalement moins suréstimées qu'avec le modèle de Dubacq *et al.* (2010), mais l'écart aux T attendues passe de ± 50 à $\pm 100^\circ\text{C}$.

La calibration d'une nouvelle équation à partir des analyses des illites la Gulf Coast (Eq. 97) permet, comme attendu, d'obtenir de meilleurs résultats de température sur ces mêmes analyses, avec un recentrage sur la courbe $y = x$, et intègre mieux les analyses de la littérature (Figure 63). La précision est grandement améliorée par rapport à la calibration précédente (Eq. 96), mais reste en deçà de la précision générale obtenue avec le modèle de Dubacq *et al.* (2010).

Le modèle de Dubacq *et al.* (2010) est donc applicable à une grande variété de domaines géologiques et les résultats thermiques obtenus sont acceptables à $\pm 50^\circ\text{C}$. Cette 'précision' peut paraître faible, mais il est en réalité difficile d'obtenir un thermobaromètre Ill+Qz plus performant : le choix des pôles purs de Dubacq *et al.* (2010) intègre toutes les compositions smectites-illites-micas généralement possibles, et la calibration du modèle n'a pour seule limitation que la précision des données de températures utilisées. Cette limitation doit également être responsable de l'imprécision des estimations de pression. Enfin, la prise en compte d'un taux de Fe^{3+} a une influence très limité sur les T calculées.

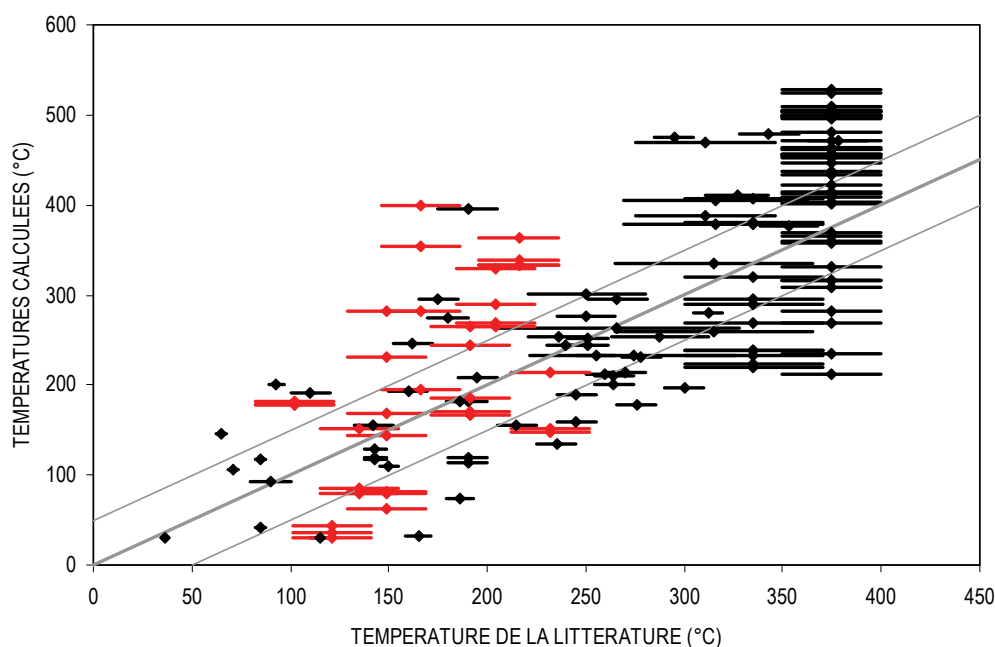


Figure 62 : Températures calculées à partir des analyses de la littérature (en noir) et des échantillons de la Gulf Coast (en rouge). Calibration de l'équation $\log K = f(1/T)$ à partir des analyses de la littérature (en noir). Eq. 96.

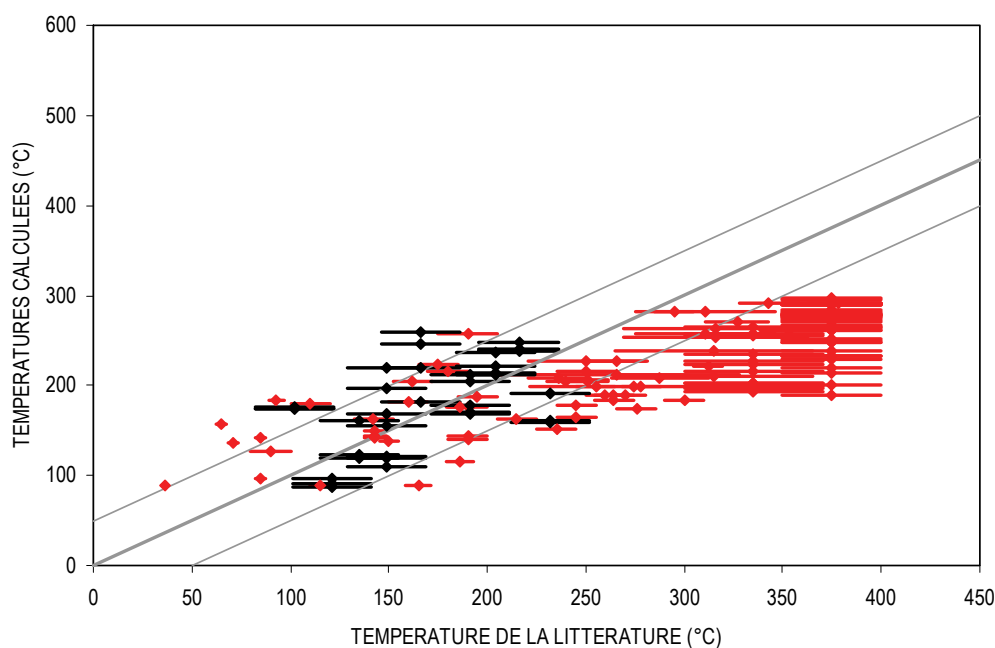


Figure 63 : Températures calculées à partir des analyses de la littérature (en rouge) et des échantillons de la Gulf Coast (en noir). Calibration de l'équation $\log K = f(1/T)$ à partir des analyses des échantillons de la Gulf Coast (en rouge). Eq. 97.

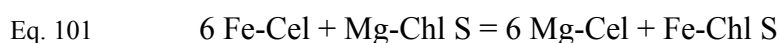
III. ASSEMBLAGES DIAGENETIQUES ILLITE-CHLORITE : POSSIBLE OUTIL THERMOBAROMETRIQUE ?

III.1. EQUILIBRE LOCAL – DEFINITION DES EQUILIBRES REACTIONNELS ILLITE-CHLORITE

Le chapitre consacré aux 'thermobaromètres existants' évoque trois modèles basés sur des équilibres illites-chlorites, à savoir Walshe (1986), Jahren et Aagaard (1992) et Vidal et Parra (2000), ce dernier ayant été complété par les modèles de Vidal *et al.* (2006) et Dubacq *et al.* (2010). Si la technique de Jahren et Aagaard (1992) ne peut être utilisée en raison du manque de précision de sa calibration, les deux autres modèles suggèrent l'existence d'une corrélation entre $\log K$ des équilibres Chl+Ill et l'évolution de la température. Cette observation laisse à penser que les illites et les chlorites sont thermodynamiquement en équilibre, du moins au niveau des bords de leurs cristaux. Mais il est cependant difficile d'affirmer avec certitude que cet équilibre utilisable thermométriquement. De plus, le modèle de Vidal et Parra (2000) exclut les équilibres illite-chlorite où la chlorite est riche en silicium

(Si > 3 apfu) et ne contraint pas de manière fiable la pression, alors que le modèle de Walshe (1986) requiert que soit admis $a_{Fld} = 1$ en ajout des approximations classiques $a_{H_2O} = a_{Qz} = 1$.

En se basant sur le travail de Dubacq *et al.* (2010) et sur le nouveau modèle Chl+Qz (présente étude), les assemblages illite-chlorite peuvent être exprimés par de nouveaux équilibres. Ainsi, avec les pôles purs (Fe, Mg)-amésite, (Fe, Mg)-céladonite, (Fe, Mg)-chlorite S et muscovite, on peut établir :



Les deux premiers équilibres (Eq. 98 et Eq. 99) symbolisent l'échange Tschermak entre les deux minéraux. Dans ces équilibres, la chlorite s'enrichie en Si (amésite → chlorite S) au détriment de l'illite (céladonite → muscovite), bien qu'il soit établi que les deux minéraux perdent concurremment du silicium quand la température augmente. L'étude de l'évolution de la constante d'équilibre K en fonction de T°C sera donc basée sur la différence relative de perte de Si entre les deux phases.

Les deux autres équilibres (Eq. 100 et Eq. 101) représentent quant à eux l'échange ferromagnésien, et sont donc basés sur la répartition différentielle des cations Mg et Fe²⁺ entre illites et chlorites.

L'étude des $\log K$ des équilibres Ill+Chl en fonction des conditions P-T doit être effectuée sur des paires d'analyses des deux minéraux. Les analyses sont ainsi associées une à une de manière à représenter l'équilibre local, tel que décrit dans la partie précédente. Ainsi :

(i) concernant les échantillons de la Gulf Coast, le protocole d'analyse nanométrique mis en place a permis d'établir ces paires d'analyses sans difficulté. Celles qui seront utilisées ici sont celles ayant donné les résultats les plus cohérents avec les thermobaromètres Chl+Qz (nouveau modèle) et Ill+Qz (Dubacq *et al.*, 2010).

(ii) concernant les données de la littérature, les analyses de chlorite ont été associées dans la mesure du possible à des analyses d'illite sur la base du nom d'échantillon, lorsque celui-ci était précisé. 53 paires ont ainsi pu être complétées. Après tris, où ont été écartées les analyses pour lesquelles (i) un doute existait quant à leur échantillon d'origine, (ii) les résultats de température de Chl+Qz et Ill+Qz n'étaient pas cohérents (iii) les illites présentent

un léger déficit d'occupation octaédrique, 27 paires ill-chl ont été conservées. La Figure 64 présente le domaine P-T couvert par ces couples d'analyses. Rien ne garantit cependant que toutes ces analyses soient à l'équilibre, soient des analyses de bords de cristaux, et soient des analyses de cristaux authigènes.

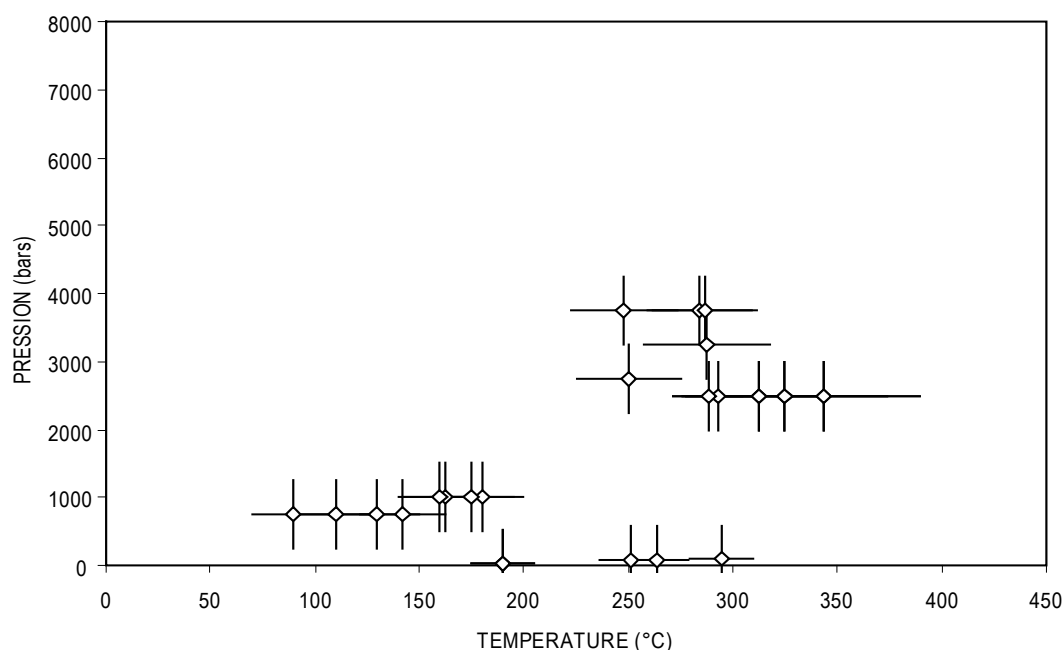


Figure 64 : Représentation graphique du domaine P-T couvert par les paires d'analyses illite-chlorite, extraites de la littérature.

La Figure 66 présente le $\log K$ de l'équilibre ferreux Eq. 99 en fonction de la température pour les paires d'analyses issues de la littérature et de la Gulf Coast. On constate ici une très légère décroissance de la constante d'équilibre avec l'augmentation de la température. Mais plus encore que dans le cas du système magnésien, cette tendance est loin d'être significative.

En considérant maintenant que les analyses ne sont pas exclusivement ferreuses, on obtient les résultats présentés par la Figure 67 pour les 2 types d'équilibres (Tschermak et Ferro-magnésien). Le taux de fer ferrique appliqué ici est celui déjà estimé précédemment, c'est-à-dire déduit de l'étude synchrotron et du modèle multi-équilibre de Vidal *et al.* (2005). Comme pour les équilibres de Walshe (1986) et de Vidal et Parra (2000), on constate que la prise en compte de ce taux de Fe^{3+} ne modifie pas le calcul des $\log K$ de manière significative. Le fer ferrique n'est donc pas un facteur limitant qui justifierait la faible T-dépendance de l'équilibre $2 \text{ Cel} + \text{Am} = 2 \text{ Musc} + \text{Chls}$.

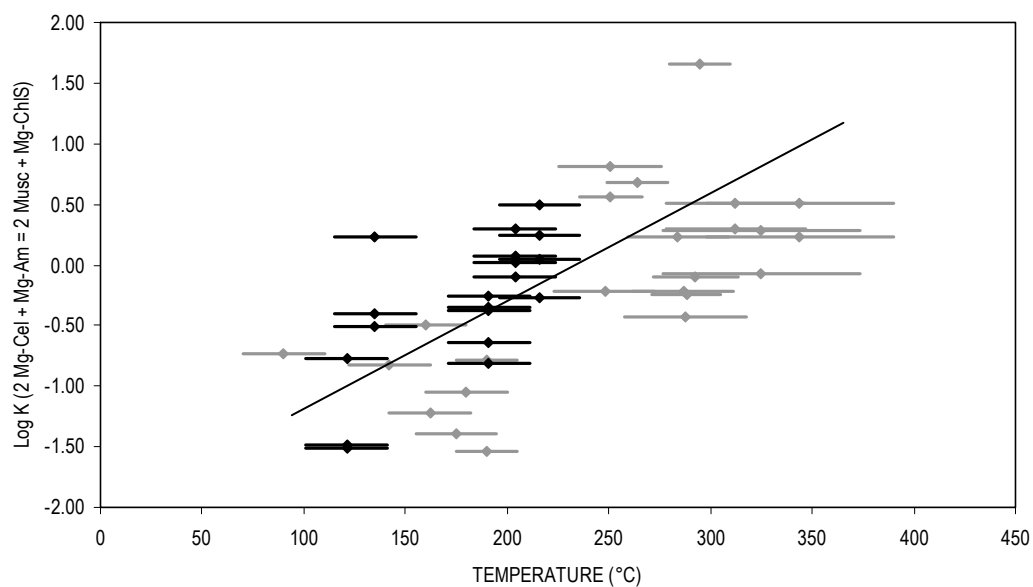


Figure 65 : $\log K$ de l'équilibre $2 \text{ Cel} + \text{Am} = 2 \text{ Musc} + \text{Chl S}$, système magnésien, en fonction de la température. Paires d'analyses ill-chl issues de la littérature (en gris) et de la Gulf Coast (en noir ; zonation maximale, soit les 4 $\log K$ maximaux pour chaque P-T).

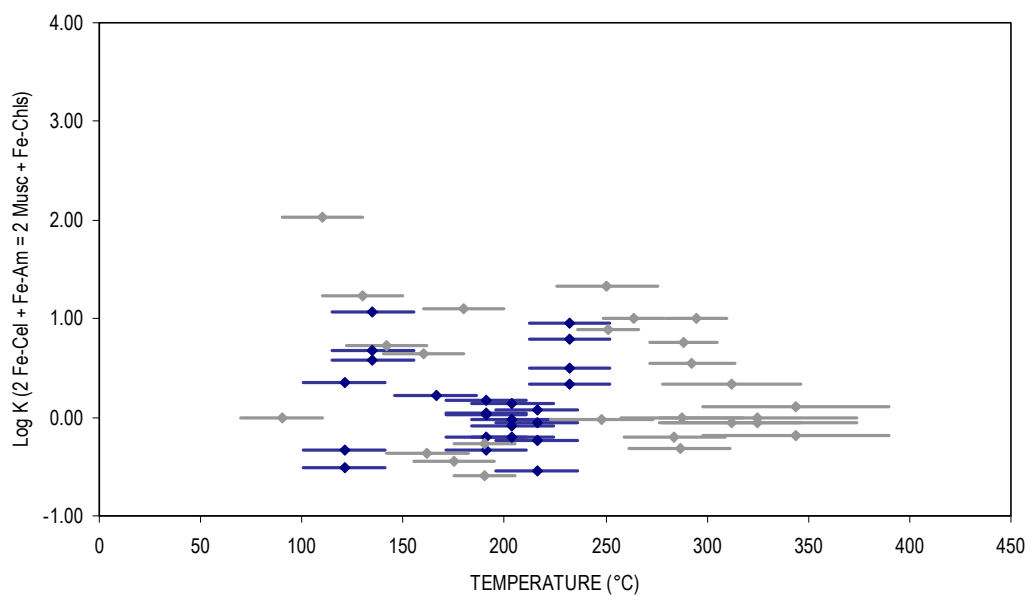


Figure 66 : $\log K$ de l'équilibre $2 \text{ Cel} + \text{Am} = 2 \text{ Musc} + \text{Chl S}$, système ferreux, en fonction de la température. Paires d'analyses ill-chl issues de la littérature (en gris) et de la Gulf Coast (en bleu ; zonation maximale, soit les 4 $\log K$ maximaux pour chaque P-T).

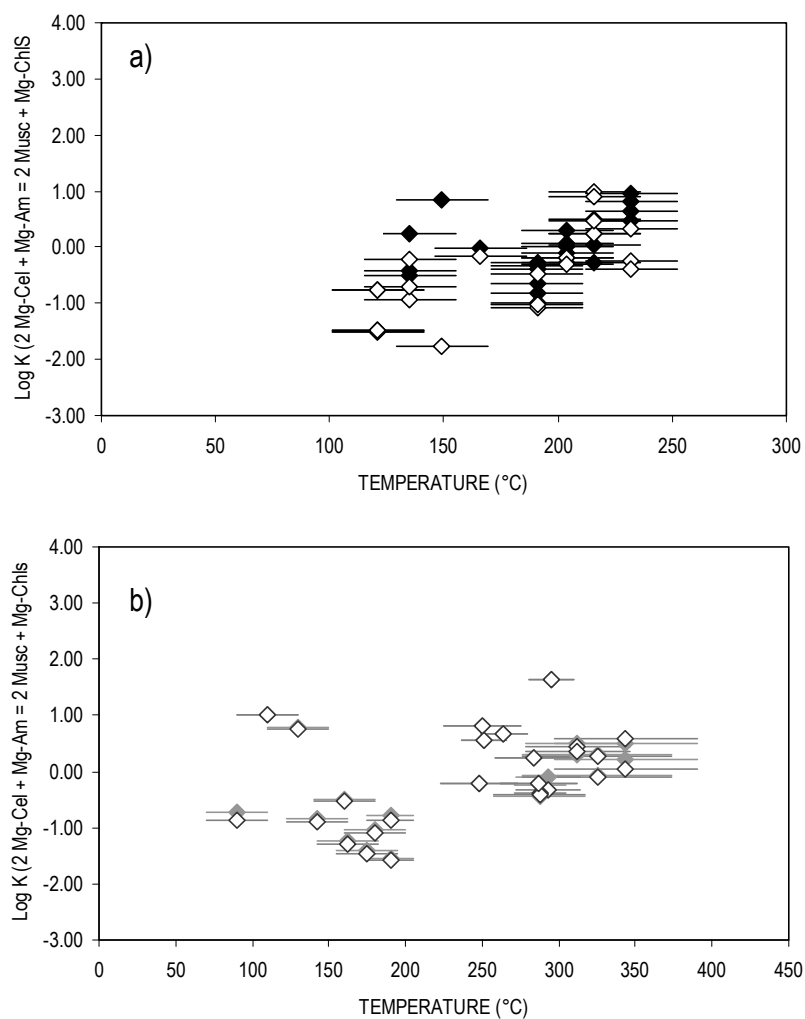


Figure 67 : Comparaison des $\log K$ de l'équilibre $2 \text{ Cel} + \text{Am} = 2 \text{ Musc} + \text{ChlS}$, système magnésien, en fonction de la température, pour $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$ (symboles pleins) et $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ (symboles vides). Paires d'analyses ill-chl issues (a) de la Gulf Coast (en noir) et (b) de la littérature (en gris).

L'échange Tschermak pour les paires ill-chl semble donc être influencé par la température, notamment dans le système magnésien, mais un manque de précision dans les analyses (couples d'analyses en équilibre ?) et dans les conditions P-T limite l'exploitation de son potentiel thermométrique. L'aspect barométrique sera traité dans la partie suivante du manuscrit, avec l'ajout d'analyses de haute pression.

III.3. EQUILIBRE FERRO-MAGNESIEN ENTRE ILLITES ET CHLORITES

Le calcul de $\log K$ est presque identique pour les deux équilibres dits « ferromagnésiens », seule les contributions des sites M1+M4 de l'amésite et la chlorite S étant fondamentalement différentes. Seul l'équilibre Eq. 101 sera considéré par la suite, la Chlorite S permettant de considérer les analyses riches en silicium. Dans un premier temps, le fer s'entendra ferreux.

La Figure 68 présente donc le $\log K$ de Eq. 101 en fonction de la température, et ce, pour les analyses de la littérature et des chlorites de la Gulf Coast. On y remarque une tendance claire, qui voit le $\log K$ croître avec l'augmentation de la température. Cette fois, la dispersion des points n'est pas assez importante pour masquer la corrélation $\log K$ vs T . Cependant, chacune des deux séries d'analyses (littérature et Gulf Coast) présente distinctement sa propre tendance. La dispersion analytique autour de ces tendances est relativement faible, mais il existe un décalage systématique et progressif entre elles pour un même $\log K$, de 0°C quand $\log K = -3.0$ ($T = 120^\circ\text{C}$) jusqu'à 130°C quand $\log K = 1.0$ ($T = 225^\circ\text{C}$ et $T = 365^\circ\text{C}$). Trois explications peuvent être apportées pour expliquer ce décalage :

- les paires analytiques ill-chl issues de la littérature ont été associées entre-elles sans l'assurance que les illites et les chlorites concernées soient en équilibre et/ou en contact (croissance conjointe des deux cristaux requise),
- la divergence croissante peut s'expliquer par un impact naissant de la pression. A basse-température basse-pression ($T < 150^\circ\text{C}$), les paires d'analyses de la littérature et de la Gulf Coast présentent des $\log K$ proches (pas de divergence). En revanche, à plus haute température et plus haute pression ($T > 200^\circ\text{C}$), les résultats s'écartent les uns des autres, avec pour $T = 200^\circ\text{C}$, un $\log K \sim 0$ pour les analyses de la Gulf Coast ($P < 1.2$ kbar), et $\log K \sim -2$ pour les analyses de la littérature ($2 < P < 3$ kbar),
- l'influence du Fe^{3+} ne doit pas être négligeable dans ce type d'équilibre mettant en jeu les quantités de Fe et de Mg, contrairement au cas des équilibres de type Tschermak.

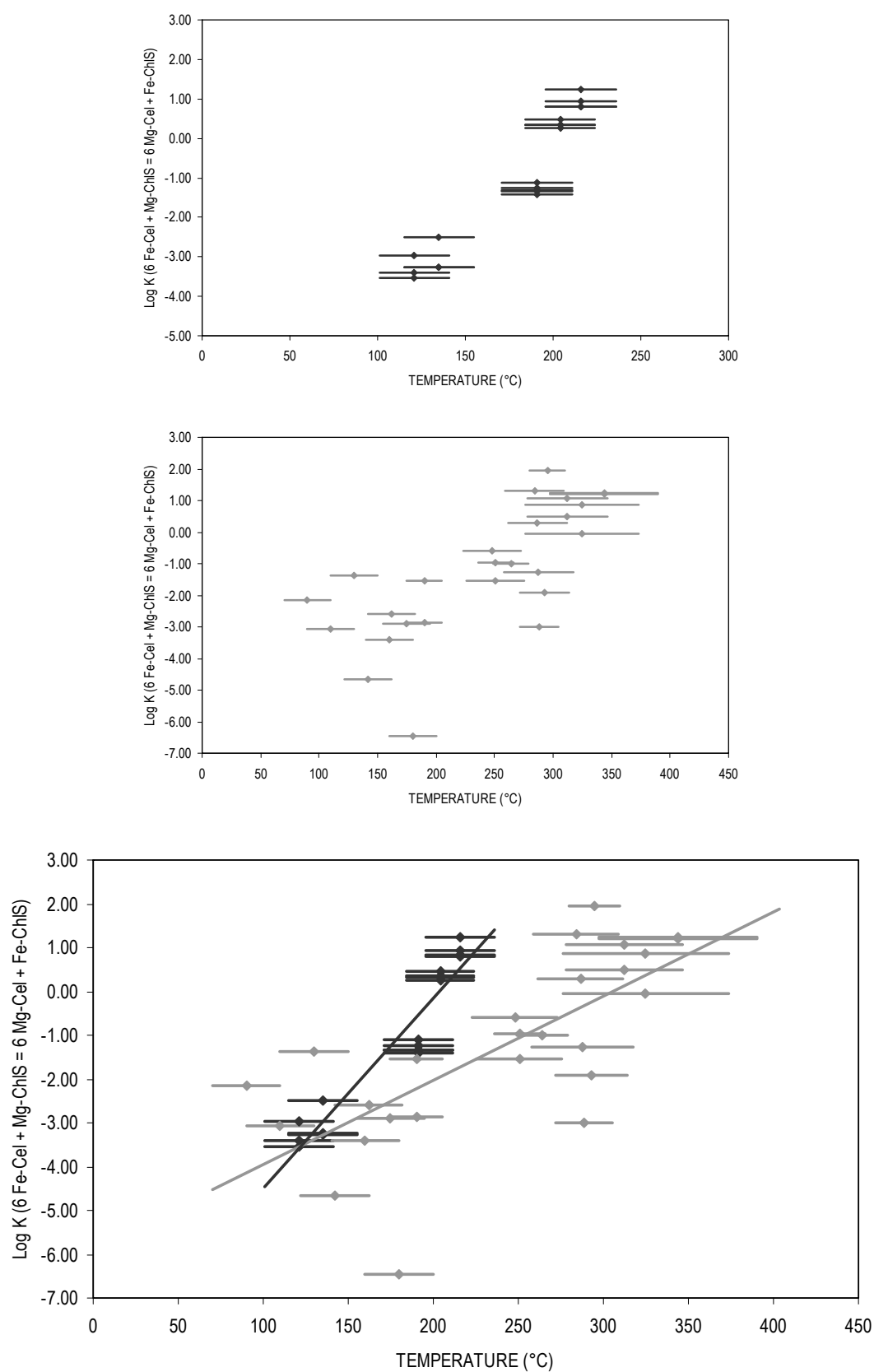


Figure 68 : Comparaison des $\log K$ de l'équilibre $6 \text{ Fe-Cel} + \text{Mg-ChlS} = 6 \text{ Mg-Cel} + \text{Fe-ChlS}$, en fonction de la température, pour $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$. Paires d'analyses ill-chl issues de la littérature (en gris) et de l'étude des échantillons de la Gulf Coast (en noir ; zonation maximale, soit les 4 $\log K$ maximaux pour chaque P-T).

La première hypothèse est difficilement vérifiable. Les paires d'analyses extraites de la littérature montrent une corrélation de leur $\log K$ en fonction de T , ce qui tend à prouver que les illites et les chlorites considérées ont établi un certain équilibre entre elles. Il reste cependant difficile d'affirmer avec certitudes que cet équilibre est le plus avancé chimiquement par rapport à la température considérée.

La seconde hypothèse, qui concerne l'impact de P , ne pourra être débattue que dans la dernière partie du manuscrit, lors de l'étude de la transition diagenèse-métamorphisme où la pression est plus importante.

La troisième et dernière explication est en revanche vérifiable, en ajoutant aux analyses un taux de Fe^{3+} , en l'occurrence le même que celui utilisé précédemment pour les équilibres Tschermak. Mais comme pour ces derniers, l'étude de l'impact du fer ferrique va être limitée : l'expérience Synchrotron STXM a permis de préciser le caractère ferrique des illites de la Gulf Coast, mais il est en l'état impossible d'obtenir le même type d'information pour les analyses publiées. Ainsi, le Fe^{3+} sera incorporé à la fois dans les illites et les chlorites pour les analyses des échantillons de la Gulf Coast, et exclusivement dans les chlorites pour les données de la littérature (la composition des illites reste intégralement ferreuse).

Les résultats sont présentés en Figure 69. Tout d'abord, à partir des analyses des illites et des chlorites de la Gulf Coast, on constate, comme envisagé précédemment, que l'impact du fer ferrique sur le calcul de la constante K de l'équilibre FM est très important. Les $\log K$ obtenus sont beaucoup plus faibles, diminuant par exemple de - 1.3 à - 4 pour $T = 191^\circ\text{C}$. En comparaison, les analyses extraites de la littérature concèdent une légère augmentation des $\log K$, indiquant que c'est le Fe^{3+} incorporé dans les illites qui a le plus d'impact, et non celui ajouté aux chlorites seules (prise en compte du fer ferrique des illites indispensable).

En comparant les nouveaux $\log K$ calculés, on observe alors une unique tendance nette, de - 4.4 pour $T=100^\circ\text{C}$ à + 2 pour $T=350^\circ\text{C}$. Celle-ci tend à montrer un certain potentiel thermométrique, mais il n'est pas possible de calibrer un nouveau modèle directement sur cette tendance, les $\log K$ des analyses de la littérature se présentant sans Fe^{3+} dans les illites. La nouvelle tendance observée ne serait donc valable que si le caractère ferreux des illites présentées dans la littérature était avéré.

L'échange ferro-magnésien pour les paires ill-chl semble donc être sensible à la température, mais l'influence non négligeable du Fe^{3+} , la marge d'erreur sur les données P-T et le manque d'informations concernant les équilibres analytiques limitent l'exploitation de son potentiel thermométrique. L'aspect barométrique sera traité dans la partie suivante du manuscrit, avec l'ajout d'analyses de haute pression.

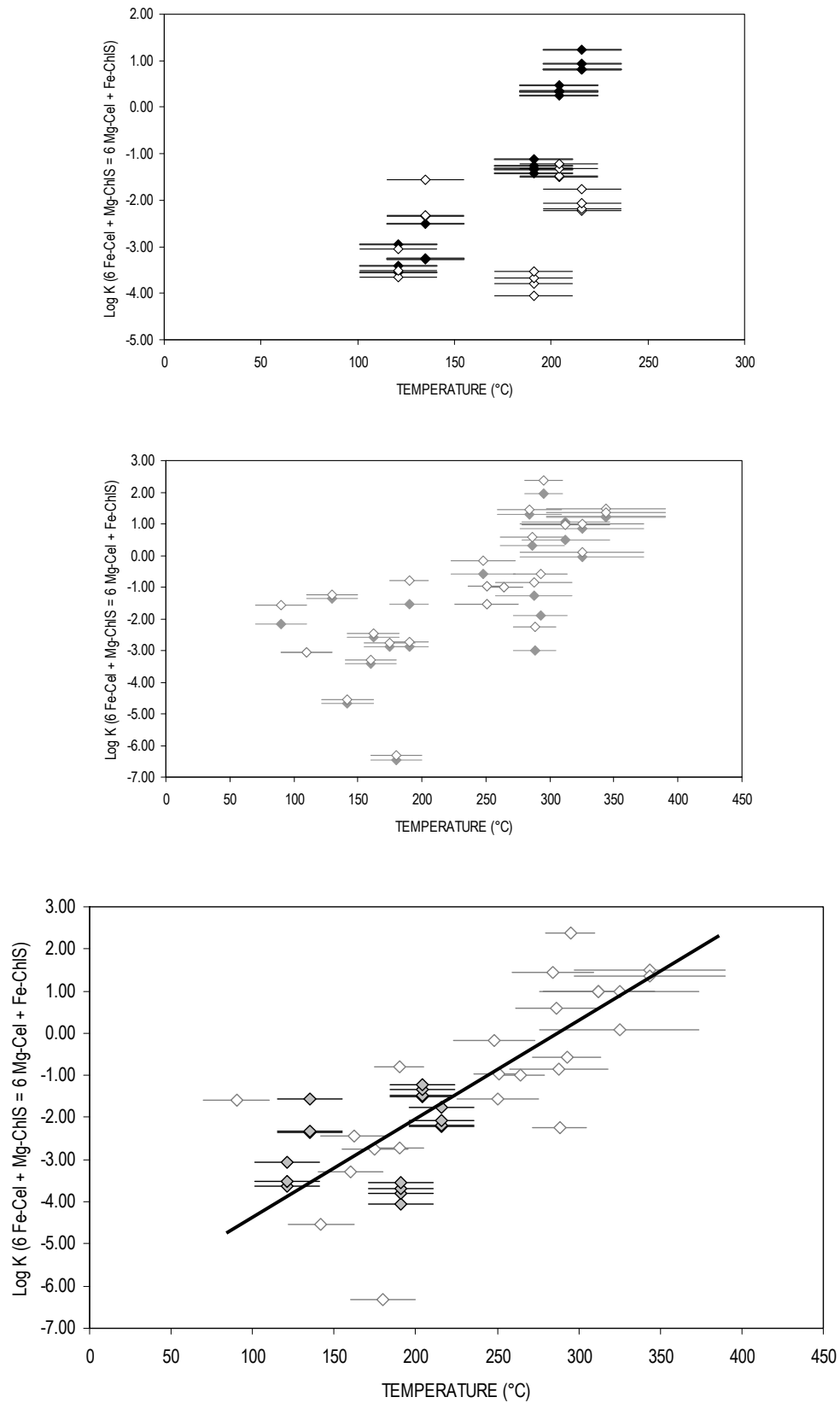


Figure 69 : Comparaison des $\log K$ de l'équilibre $6 \text{ Fe-Cel} + \text{Mg-ChlS} = 6 \text{ Mg-Cel} + \text{Fe-ChlS}$, en fonction de la température, pour $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$ (symboles pleins) et $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ (symboles vides). Paires d'analyses ill-chl issues de la littérature (en gris) et de l'étude des échantillons de la Gulf Coast (en noir).

**COMPARAISON DES THERMOBAROMETRES
ILLITE ET CHLORITE
AUX THERMOBAROMETRES
CONVENTIONNELS
ETUDE DE LA TRANSITION DIAGENESE-
METAMORPHISME 230-330°C
SITE NATUREL DE GLARUS (SUISSE)**

COMPARAISON DES THERMOBAROMETRES ILLITE ET CHLORITE AUX THERMOBAROMETRES CONVENTIONNELS - ETUDE DE LA TRANSITION DIAGENESE-METAMORPHISME 230-330°C

(SITE NATUREL DE GLARUS – SUISSE)

La partie V a donc permis la mise en place d'un nouvel outil thermobarométrique, sur la base des observations faites au cours de la partie IV. Il faut maintenant tester cet outils sur une zone d'étude nouvelle, correspond thermobarométriquement à la transition diagenèse-métamorphisme (250-350°C et $2.7 \text{ kbar} < P$), qui est responsable de nombreux changements minéralogiques et chimiques. Cette zone d'étude se situe en Suisse, près de Glarus, et a été choisie notamment en raison de la grande quantité de données de température disponible dans la littérature, et acquise avec des outils thermobarométriques « conventionnels ».

Ces derniers seront décrits, et permettront d'estimer, en termes de pression et de température, le pic métamorphique subi par les roches. La chimie des chlorites et des illites de Glarus ainsi que l'impact du trajet d'exhumation sur celle-ci seront présentés.

I. PRESENTATION DES THERMOBAROMETRES CONVENTIONNELS

Plusieurs techniques ont été développées afin de déterminer avec plus ou moins de précision les températures maximales subies par les roches au cours de leur histoire. La plupart de ces méthodes sont indirectes et elles ne peuvent être utilisées individuellement : c'est en effet la combinaison de plusieurs thermobaromètres indirects qui permet de dégager une tendance fiable sur l'évolution de la température. Voici une revue bibliographique des techniques les plus couramment utilisées.

I.1. ASSEMBLAGE MINERALOGIQUE

L'étude de la minéralogie renseigne sur les conditions générales de métamorphisme. En effet, la présence ou non de minéraux de référence dits minéraux index, permet de distinguer les contextes thermobarométriques de la diagenèse, de l'anchizone et de l'épizone

(Frey, 1987). Ainsi, les conditions P-T peuvent être estimées soit par la succession minéralogique le long du gradient géothermique, soit par la cohabitation de minéraux hérités (restés stables aux nouvelles conditions P-T) et de minéraux néoformés (formés à partir des minéraux initiaux n'ayant pas résisté à l'augmentation de pression et de température), comme schématisé par la Figure 70. Cette méthode est cependant purement qualitative et demeure peu précise, ne renseignant que sur des gammes de conditions P-T, symptomatiques des champs de stabilité thermodynamique des associations minéralogiques observées.

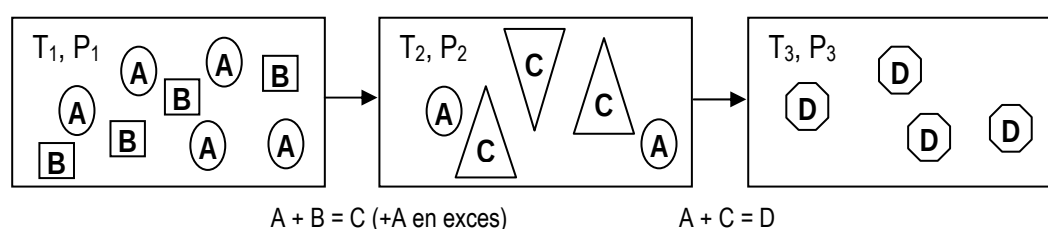


Figure 70 : Exemple d'acquisition d'une nouvelle paragenèse minérale (chaque combinaison de minéraux indique une température et une pression définie).

La partition élémentaire est également une source d'informations thermométriques, notamment lorsqu'un minéral se forme à partir d'un autre de composition légèrement différente ou lorsque cohabitent des minéraux de même famille. Le couple calcite-dolomite présente par exemple un fractionnement du magnésium entre les deux phases qui est thermodépendant. L'étude de la composition chimique de la paragenèse devient alors le moyen d'établir les conditions P-T (voir Anovitz et Essene (1987) et références associées).

I.2. INCLUSIONS FLUIDES

Cette méthode développée entre autres par Mullis (1979), utilise la nature et les propriétés physico-chimiques des inclusions fluides piégées dans le quartz pour estimer les conditions de pression et de température de formation de l'inclusion et parfois, de la roche hôte.

Lors de la cristallisation d'un minéral, du quartz notamment, des fluides (phase aqueuse considérée comme homogène) sont piégés sous forme d'inclusions. A cet instant, une masse déterminée de fluide est emprisonnée dans un volume considéré comme constant au

cours du temps, en admettant que compressibilité et expansion thermique du solide se compensent au premier ordre. La densité de l'inclusion est donc constante et l'évolution de ce système s'effectuera selon une courbe isochore.

Au moment d'étudier la roche en laboratoire à température et pression ambiantes, il est fréquent que l'inclusion contienne une phase gazeuse en plus d'une phase liquide. Si toutes les inclusions de la même famille ont le même rapport liquide/gaz, c'est qu'elles proviennent de la démixtion d'un fluide initialement homogène. A l'origine, l'inclusion contenait seulement du liquide en raison d'une pression élevée pour une température modérée, mais lors de l'exhumation (refroidissement), une bulle de vapeur peut apparaître, l'isochore correspondant à l'inclusion interceptant alors la transition de phase liquide/vapeur. Pour inverser ce processus, il faut réchauffer l'inclusion fluide, ce qui permet de déterminer la température d'homogénéisation de phase (température de disparition de la phase gaz notée T_h , Figure 71). Cette température peut être une bonne estimation de la température de formation, quoique souvent inférieure à la valeur réelle de celle-ci. Les conditions sont déterminées avec plus de précision en recoupant les isochores calculés (sélectionnés avec T_h) avec le gradient géothermique de la zone étudiée, si celui-ci est connu.

La nature du fluide contenu dans l'inclusion permet également de déterminer des gammes de conditions P-T. Ainsi, la présence d'hydrocarbure est signe de conditions thermiques faibles, *a contrario*, la présence d'eau ou de méthane indiquerait des températures supérieures à 200°C.

La formation des inclusions fluides est cependant contrôlée par d'autres paramètres, comme la cinétique ou la lithologie, et la validité de la méthode est corrélée à "l'étanchéité" du quartz hôte (capacité de ce dernier à retenir le fluide présent et capacité à empêcher la contamination par des fluides extérieurs).

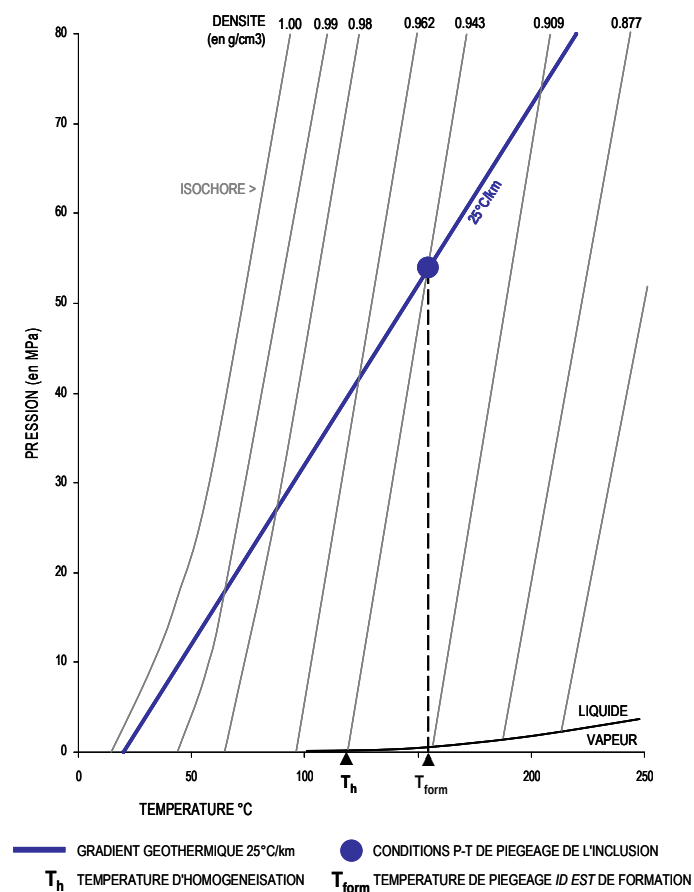


Figure 71 : Diagramme Pression-Température-Densité de l'eau. Un gradient géothermique de 25°C/km (pression hydrostatique) est ajouté. Pour cet exemple, la température réelle de formation est de 20 à 30°C supérieure à la température d'homogénéisation déterminée.

I.3. REFLECTANCE DE LA VITRINITE

La réflectance de la vitrinite (R_0) est une méthode basée sur le pouvoir réflecteur de la lumière de la matière carbonée (Okuyama et Itaya, 1987 ; Mukhopadhyay, 1994 ; Barker et Pawlewicz, 1994). Ce pouvoir réflecteur (PR) est principalement dépendant de la concentration en hétéroatomes (oxygène et hydrogène), mais aussi probablement de la structure aromatique du composé carboné. Avec une température croissante, les hétéroatomes sont progressivement relâchés et le composé s'enrichit en carbone tout en réorganisant son squelette aromatique, faisant augmenter le pouvoir réflecteur. Pour les températures de notre gamme d'étude, l'effet de la cinétique sur le PR existe, mais des modèles cinétiques simples de transformation de la matière organique avec un certain nombre de réactions élémentaires suggèrent qu'il n'est pas prépondérant (Sweeney et Burnham, 1990). L'évolution de la

température (maturité thermique de la matière carbonée) peut donc théoriquement être estimée à partir du PR. Cependant, une loi générale de corrélation ne peut être dégagée, car le PR dépend du précurseur organique ainsi que de la lithologie (Frey, 1987).

I.4. THERMOMETRIE RSCM

Lafhid *et al.* (2010) propose une étude thermométrique basée sur l'évolution structurale de la matière organique au cours de la diagenèse et du métamorphisme de faible degré. Ces auteurs ont ainsi pu montrer l'existence d'une corrélation étroite entre degré d'organisation de la matière organique et température dans la gamme 200-350°C en étudiant la zone de Glarus. Cette approche est, pour cette gamme de température, l'extension du thermomètre RSCM (*Raman Spectroscopy of Carbonaceous Material*) de Beyssac *et al.* (2002). Ce thermomètre consiste en la quantification d'un degré d'organisation des matériaux carbonés par microspectroscopie Raman et a été calibrée empiriquement. Bien que rapide et précise, cette technique n'est applicable que dans des séries riches en matière organique et ne permet pas d'estimer la pression.

I.5. ISOTOPIE

Cette technique consiste à estimer le fractionnement isotopique, généralement de l'oxygène, entre deux phases minérales ayant la même histoire thermique. Cette répartition isotopique peut être corrélée à l'évolution de la température. Mais dans le domaine diagénétique, il est parfois difficile de séparer les différentes générations de minéraux, et ainsi d'isoler deux phases syngénétiques. De plus, au cours de la période de refroidissement, lors de l'exhumation des roches, il faut que le rapport isotopique reste stable, *id est* qu'aucune circulation de fluide ne vienne le modifier (Frey et Robinson, 1999). Plusieurs thermomètres isotopiques ont été établis et précisés, comme les couples calcite-graphite (voir Dunn et Valley (1992) et références associées) et quartz-chlorite (voir Burkhard *et al.* (1992) et références associées).

I.6. CRISTALLINITE DE L'ILLITE (IC)

La cristallinité de l'illite (IC) est la largeur à mi-hauteur (FWHM pour *Full width at half maximum*) de la raie caractéristique des micas (10Å) des diffractogrammes de DRX.

Kubler (1967, 2000) a établi une corrélation indirecte entre cette largeur à mi-hauteur et le nombre moyen de feuillets d'illite consécutifs dans un interstratifié illite-smectite à faible taux de smectite. Ceci permet, dans certaines circonstances, de déterminer les limites entre la diagenèse, l'anchizone et l'épizone, car le taux de smectite diminue et le degré de cristallisation de l'illite augmente avec une température croissante. Cette méthode qualitative est cependant difficilement applicable avec précision, car ce paramètre dépend de nombreux autres facteurs : chimie, lithologie, détritisme, ou encore protocole d'analyse (Kisch, 1991).

I.7. PARAMETRE CRISTALLOGRAPHIQUE DE L'ILLITE ET DES MICAS.

Le paramètre b_0 des micas se détermine également à partir de diffractogramme DRX. Il est obtenu par la relation $b_0 \approx 6 \times d(060,331)$, où d fait référence à la distance interréticulaire. Cette valeur correspond en fait au paramètre cristallographique b dans le référentiel (abc). Sassi (1972) et Sassi et Scolari (1974) montrent, pour les micas blancs potassiques de schistes pélitiques (métamorphisme de bas degré), une corrélation positive entre cette valeur de b_0 et la pression s'exerçant sur la roche. Ainsi, le paramètre b_0 est proposé comme indicateur barométrique, et a vu son utilisation étendue à d'autres domaines géologiques dans les années suivantes (Guidotti et Sassi, 1976, 1986 ; Padan *et al.*, 1982).

II. DONNEES GEOLOGIQUES ET ECHANTILLONNAGE

II.1. CONTEXTE GEOLOGIQUE

Le canton de Glarus, au chef-lieu éponyme, est situé à l'Est de la confédération helvétique. Cette région montagneuse, située au sud du lac de Walenstadt (*Walensee*), est traversée par deux vallées : celle du Linth à l'Ouest et celle du Sernft à l'Est (Figure 72).

Les Alpes suisses forment un ensemble géologique complexe (Figure 72) ayant localement subi plusieurs cycles orogéniques (orogénèse hercynienne, ouverture de la mer intérieure Téthys, orogénèse alpine). Lors de la phase alpine, les différentes unités se sont structurées et déformées, conduisant à la formation de plusieurs zones géologiques aux caractéristiques propres. C'est notamment le cas à Glarus (Figure 72 ; Figure 73) où deux unités structurales se côtoient, séparées par le grand chevauchement du même nom : l'unité

des nappes helvétiques au nord et l'unité infra-helvétique au sud (Oberholzer, 1933). Cette structuration laisse apparaître des sous unités complexes à géologie variée (Figure 73). Les nappes helvétiques comportent des conglomérats permien, des dolomites triasiques, des carbonates jurassiques et des flyschs tertiaires (Rahn *et al.*, 1995 ; Frey et Robinson, 1999). L'unité infra helvétique est constituée d'un socle cristallin, recouvert de sédiments mésozoïques de type flyschs. Soulignons dès à présent que les unités étudiées dans le cadre de ce travail (flyschs mésozoïques) n'ont subi qu'une seule phase de métamorphisme, lors de l'orogénèse alpine.

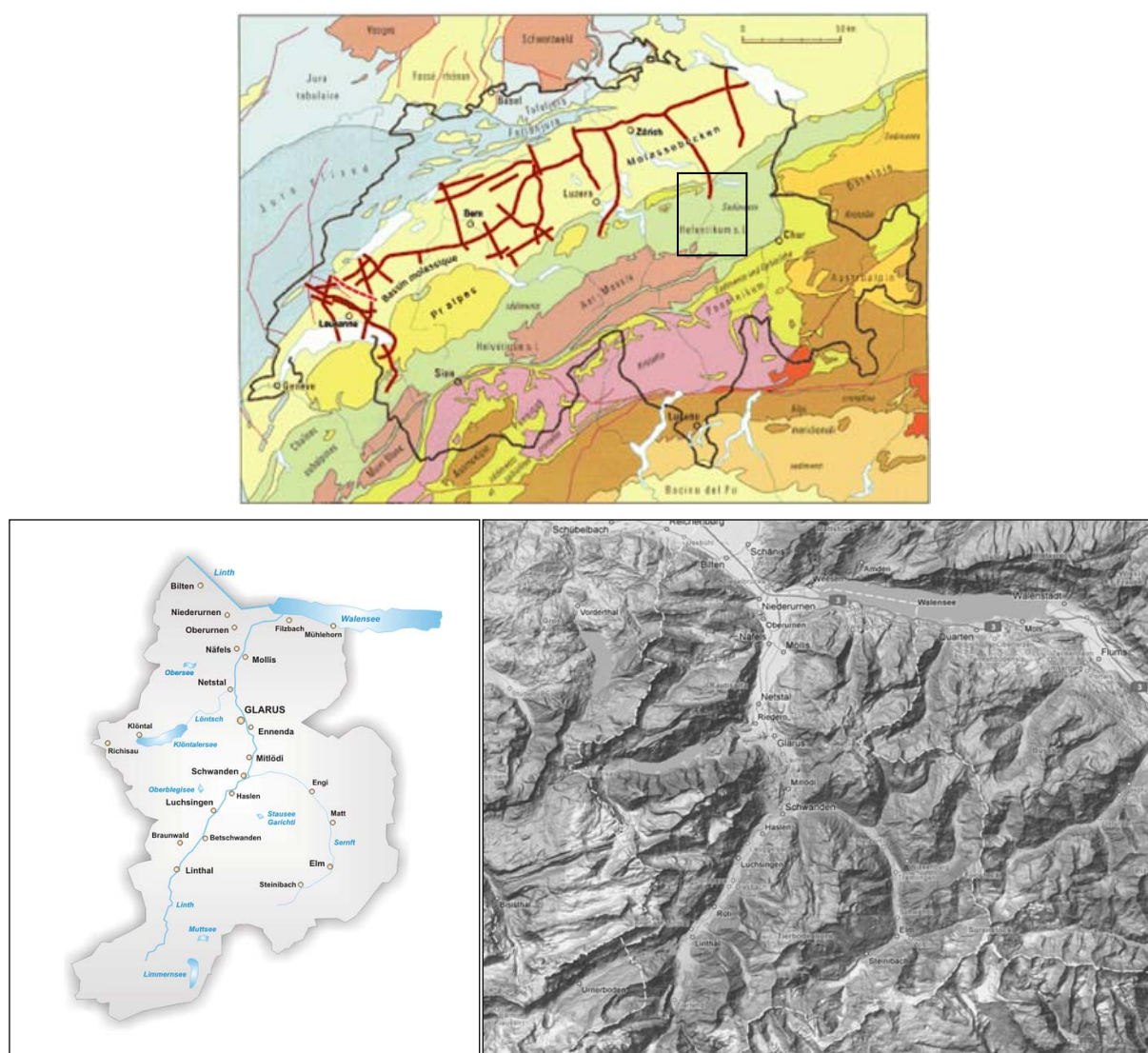


Figure 72 : Localisation de la zone d'étude : vallées de Sernft et de Linth, canton de Glarus (Carte *Googlemap* - D'après la Commission Géologique Suisse (1972).

II.2. ECHANTILLONNAGE – MINÉRALOGIE ET ANALYSE DRX

La diffraction RX est utilisée comme moyen d'identification des phases minérales en fonction de l'espacement de leurs plans atomiques. En effet, les minéraux, grâce à l'arrangement périodique de leurs atomes, diffractent les rayonnements X. La loi de Bragg détermine les relations entre θ (angle d'incidence des RX sur la phase minérale), d_{hkl} (distance réticulaire) et les plans (hkl) (plan diffractant) : $2d \sin \theta = n \lambda$. λ symbolise la longueur d'onde du rayonnement X utilisé.

Pour les argiles, cette identification comprend deux étapes : l'analyse de poudre orientée, qui permet la caractérisation des groupes minéralogiques présents grâce aux raies (00 l), et l'analyse de poudre désorientée, qui permet la reconnaissance des polytypes et des sous groupes minéralogiques à partir des raies (hkl). Les échantillons de Glarus ont été analysés en DRX, et les poudres nécessaires (fraction infra 10 μ m) ont été extraites de la roche après (i) une séparation par gélifraction à l'azote liquide ou par broyage mécanique (ii) une séparation granulométrique par sédimentation. S'ajoute parfois une phase de décarbonatation et décarbonation. L'objectif de ce protocole est de séparer les minéraux argileux du quartz, des carbonates et de la matière organique. En effet, une trop grande abondance de ces derniers peut rendre les diffractogrammes difficilement exploitables.

Dans le cadre de notre étude DRX, la source employée pour les rayonnements est en cuivre ($\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$). Les diffractomètres utilisés sont des X'pert Panalytical appartenant au département Géochimie de l'IFP Energies Nouvelles et à l'UMR 6269 de l'université de Poitiers. Le faisceau d'accélération a les caractéristiques suivantes : 40 kV et 40 mA. Le pas est de $0,01^\circ 2\theta$ et la vitesse d'acquisition de $3,5^\circ/\text{min}$ (Spinner PW3064). L'acquisition des données est effective pour des angles incidents θ allant de $2,5$ à $30^\circ 2\theta$ pour les poudres orientées et de 7 à $60^\circ 2\theta$ pour les poudres désorientées (l'identification précise des phases s'effectuant souvent sur des raies de grands angles). Les diffractogrammes obtenus ont ensuite été corrigés : l'appareillage ainsi que l'acquisition peuvent en effet perturber le signal et décaler les diffractogrammes de quelques centièmes d'angle 2θ , on effectue donc un calage en ajustant les raies caractéristiques du quartz (raies 100 et 101) par rapport à leurs positions théoriques respectives (angle 20.85° pour la raie 100).

L'identification des phases minérales s'effectue ensuite par comparaison des raies caractéristiques de chaque diffractogramme avec les bases de données établies (e.g. G.W.Brindley et G.Brown, *Cristal structures of clay minerals and their X-ray identification*, Mineralogical Society, 1980).

Les échantillons (Tableau 14) ont été prélevés le long de la vallée du Sernft (Figure 73) et proviennent pour la grande majorité de l'unité infra helvétique (flyschs nord-helvétiques). Les roches étudiées ont été sélectionnées en fonction notamment de leur richesse en quartz. Les résultats de diffraction RX (Figure 74) confirment l'uniformité de la composition minéralogique. Ainsi, sont présents des phyllosilicates type micas et chlorite, du quartz, quelques feldspaths (albite) et quelques carbonates (calcite). Ces diffractogrammes ne portent aucun signe caractéristique des phases interstratifiées. Les raies 10Å des micas ne présentent pas de dissymétrie, signe d'un taux de smectite nul. Cette interprétation est confirmée par les mesures de la largeur à mi-hauteur de ces raies (FWHM), qui est inférieure à 0.30 °2theta, indiquant des micas bien cristallisés. Le Tableau 15 résume la minéralogie de chaque échantillon.

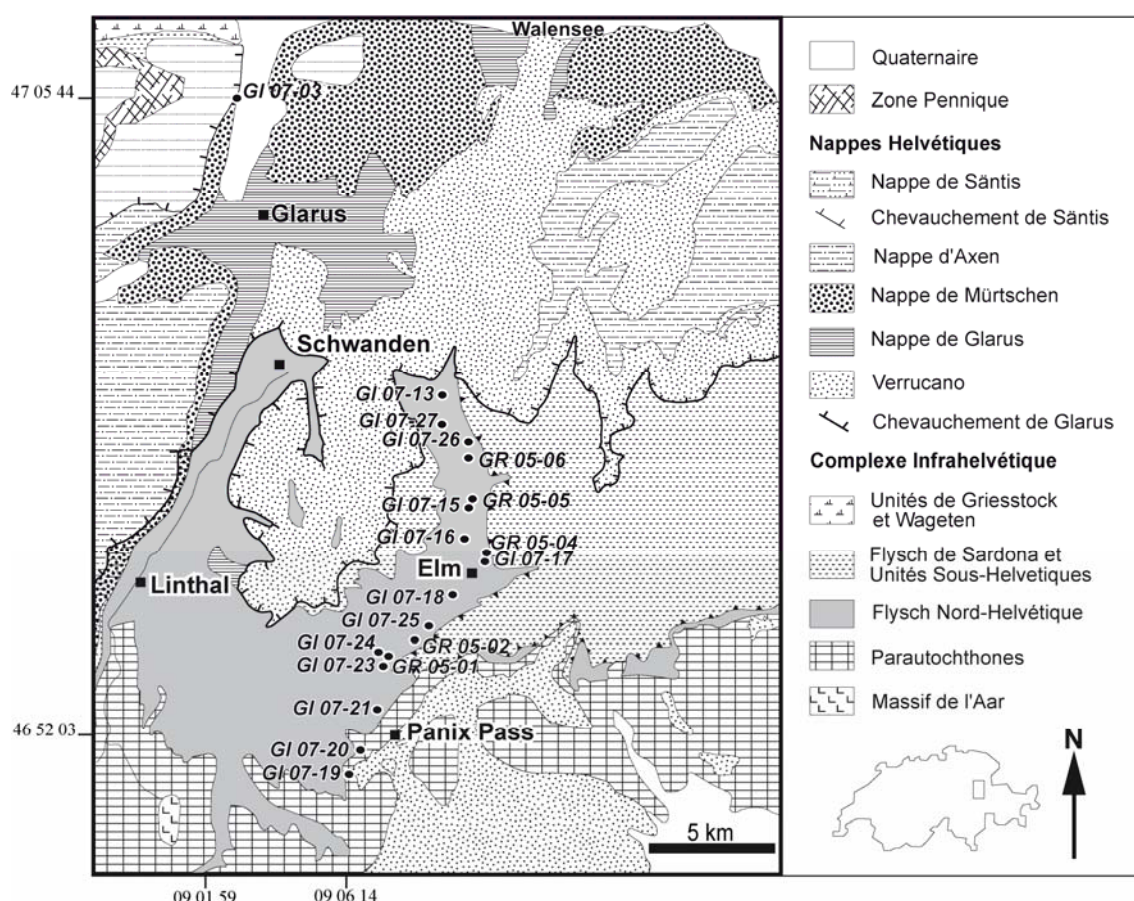


Figure 73 : Provenance des échantillons - Localisation sur la carte géologique du canton de Glarus (d'après Lahfid *et al.*, 2010).

FORMATION	ECHANTILLONS	ZONE GEOGRAPHIQUE	LITHOLOGIE
UNITE INFRAHELVETIQUE	GR05 01	ELM	SCHISTE GRESEUX
	GR05 02	ELM	SCHISTE
	GR05 04	ELM	SCHISTE
	GR05 05	ELM	SCHISTE
	GR05 06	ELM	SCHISTE
	GL07 03	NAFELS	CALCOSCHISTE
	GL07 13	ELM	CALCOSCHISTE
	GL07 15	ELM	CALCOSCHISTE
	GL07 16	ELM	GRES SCHISTEUX
	GL07 17	ELM	SCHISTE
	GL07 18	ELM	GRES SCHISTEUX
	GL07 19	PANIX PASS	SCHISTE NOIR
	GL07 20	PANIX PASS	SCHISTE
	GL07 21	PANIX PASS	SCHISTE GRESEUX
	GL07 23	PANIX PASS	SCHISTE NOIR
	GL07 24	PANIX PASS	SCHISTE
	GL07 25	PANIX PASS	SCHISTE GRESEUX
	GL07 26	ELM	SCHISTE
	GL07 27	ELM	SCHISTE

Tableau 14 : Échantillons prélevés dans la zone de Glarus.

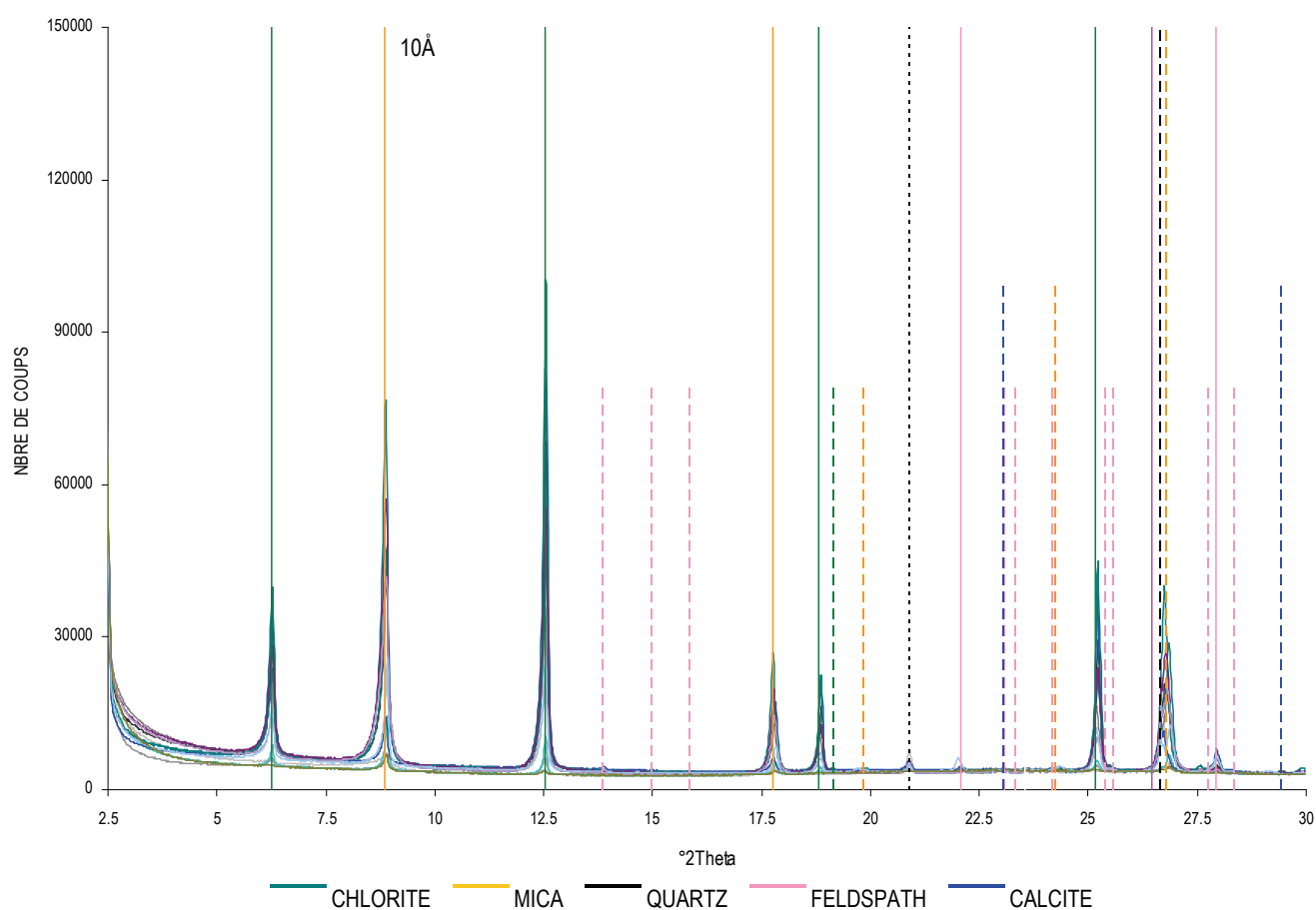


Figure 74 : Diffractogrammes DRX représentatifs des échantillons de Glarus – Identification des Phases

n° Echantillon	Quartz	Carbonates	Feldspaths	Phyllosilicates
GR05 01	●●●●	●	●	●
GR05 02	●	●●●●	○	●
GR05 04	●●●	●●	○	●●
GR05 05	●●	●●	●	●●
GR05 06	●●●●	●	-	●●
GL07 03	●●	●●●	○	●●
GL07 13	●●●	●●●	○	●●●
GL07 15	●●●	●●●	○	●
GL07 16	●●●●	●●	●	●●
GL07 17	●●●●	●●	●	●●
GL07 18	●●●●	●	●●	●●●
GL07 19	●●	●●●●	●	●
GL07 20	●●	●●●●	●●	●
GL07 21	●●●	●●●	○	●●
GL07 23	●●●	●●●	○	●
GL07 24	●●●●	●	●●	●●●
GL07 25	●●●	●●●●	●●	●
GL07 26	●●●●	●●	●	●●
GL07 27	●●●	●●●	●	●●

Tableau 15 : Récapitulatif de la minéralogie des échantillons prélevés à Glarus (ronds vides : traces).

III. ESTIMATION DES CONDITIONS P-T – RESULTATS DES THERMOBAROMETRES CONVENTIONNELS

Ce chapitre est un travail de synthèse des résultats de toutes les méthodes conventionnelles d'estimation des conditions P-T appliquées sur la zone de Glarus, qui a pour but de définir un gradient thermique sur l'aire d'étude, et d'estimer ainsi les températures et les pressions des échantillons GL07.

III.1. ASSEMBLAGE MINERALOGIQUE

Pour un métamorphisme croissant dans des roches pélitiques, la succession minéralogique peut être kaolinite – pyrophyllite – pumpellyite – stilpnomelane + biotite. Rahn *et al.* (1995) ont réalisé une synthèse de la minéralogie de la zone de Glarus : la kaolinite est identifiée au nord de la zone, la pyrophyllite et la glauconite dans les environs de Schwanden, le stilpnomelane et la pumpellyite en aval de la rivière Linth, et la biotite au sud. Complétés par des résultats de thermométrie calcite-dolomite de Ebert *et al.* (2007), les données minéralogiques montrent un métamorphisme croissant du Nord au Sud, le long de la rivière Linth (Figure 75).

III.2. INCLUSIONS FLUIDES

Mullis (1979) et Frey (1986) utilisent la méthode « des inclusions fluides » sur la zone de Glarus pour délimiter les différentes zones P-T de la transition diagenèse-métamorphisme. Ainsi, au nord du lac de Walenstadt, est identifiée une zone riche en hydrocarbures (HHC : *higher hydrocarbons*) et les températures déduites sont inférieures à 200°C (domaine de la diagenèse). Du lac jusqu'à Linthal (pour la vallée Est du Linth) et Engi (pour la vallée Ouest du Senrft), on retrouve une zone à méthane (zone CH₄) indiquant l'anchizone pour des températures allant de 200 à 270°C. Enfin, au sud, une dernière zone, à eau cette fois-ci, présentant des températures supérieures à 270°C, annonce le passage à l'épizone. Les limites HHC-CH₄ et CH₄-H₂O sont respectivement localisées dans les nappes helvétiques supérieures et dans les flychs nord-helvétiques (Figure 76).

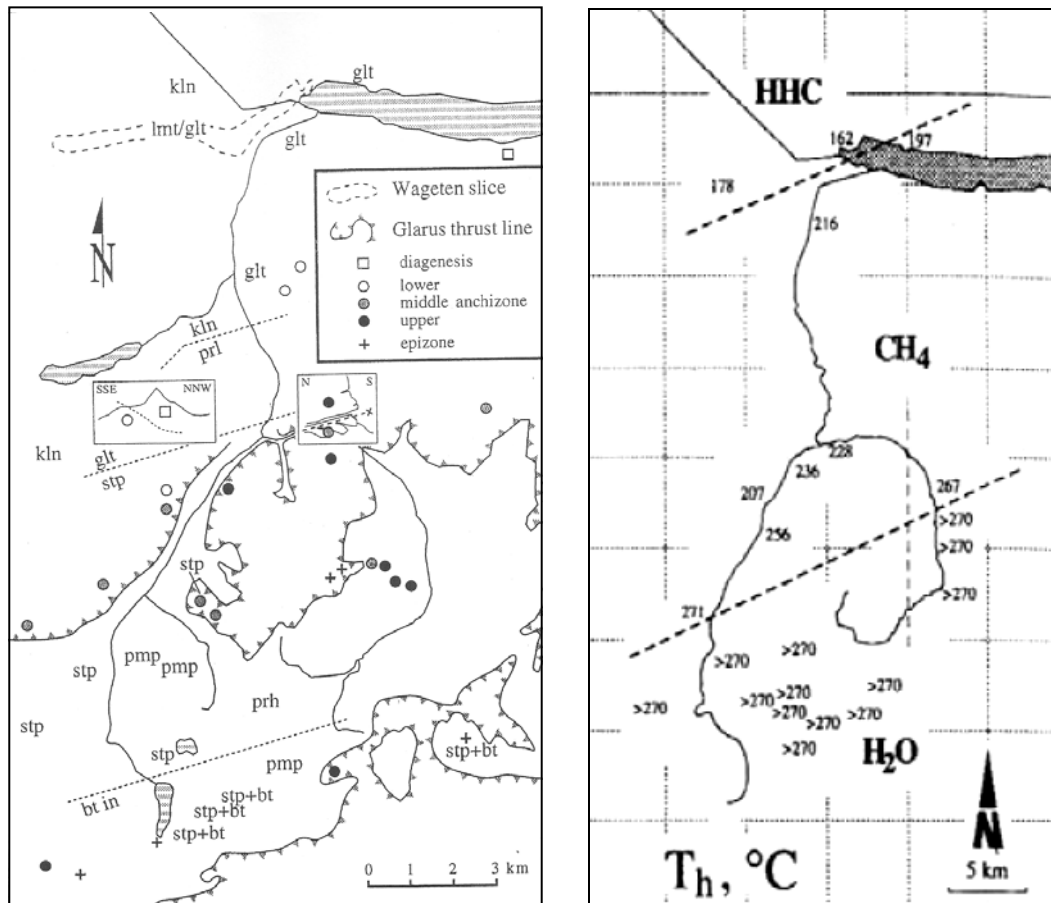


Figure 75 (à gauche) : Paragénèse minérale - Carte minéralogique de la zone de Glarus (synthèse réalisée par Rahn *et al.*, 1995) bt : biotite ; glt : glauconite ; kln ; kaolinite ; lmt : laumonite ; prh : prehnite ; pmp : pumpellyite ; stp : stilpnomélane

Figure 76 (à droite) : Estimations thermométriques pour la zone de Glarus à partir des inclusions fluides (Rahn *et al.*, 1995).

III.3. CRISTALLINITÉ DE L'ILLITE

Rahn *et al.* (1995) ont utilisé la « cristallinité de l'illite » sur la zone de Glarus. Pour chaque domaine de conditions, il a été déterminé des valeurs IC de référence. Dans le cas présent, le domaine diagénétique correspond à un indice IC supérieur à $0.42^{\circ}2\theta$, l'anchizone est comprise entre 0.25 et $0.42^{\circ}2\theta$ (< 0.33 anchizone supérieure, > 0.33 anchizone inférieure), et le domaine de l'épizone à pour limite inférieure $IC < 0.25^{\circ}2\theta$. On remarque ainsi que l'IC diminue du nord au sud le long des deux vallées du Linth et du Sernft. Le gradient thermique (suivant l'IC) est donc croissant du nord au sud de la zone d'étude, avec un léger décalage vers le nord des valeurs IC à l'Est par rapport à l'Ouest (Figure 77-a).

III.4. REFLECTANCE DE LA VITRINITE

Rahn *et al.* (1995) et Frey et Robinson (1999) ont utilisé cette méthode d'estimation de la paléotempérature à partir de la matière carbonée du secteur de Glarus. On constate que les valeurs de R_{max} augmentent du nord au sud ; les valeurs obtenues au nord (0.77%) indiquent des températures de 100-120°C (Rahn *et al.*, 1994), alors qu'au sud, les valeurs de R_{max} (>8% = 270-310°C) témoignent de températures supérieures à 270°C (Figure 77-b).

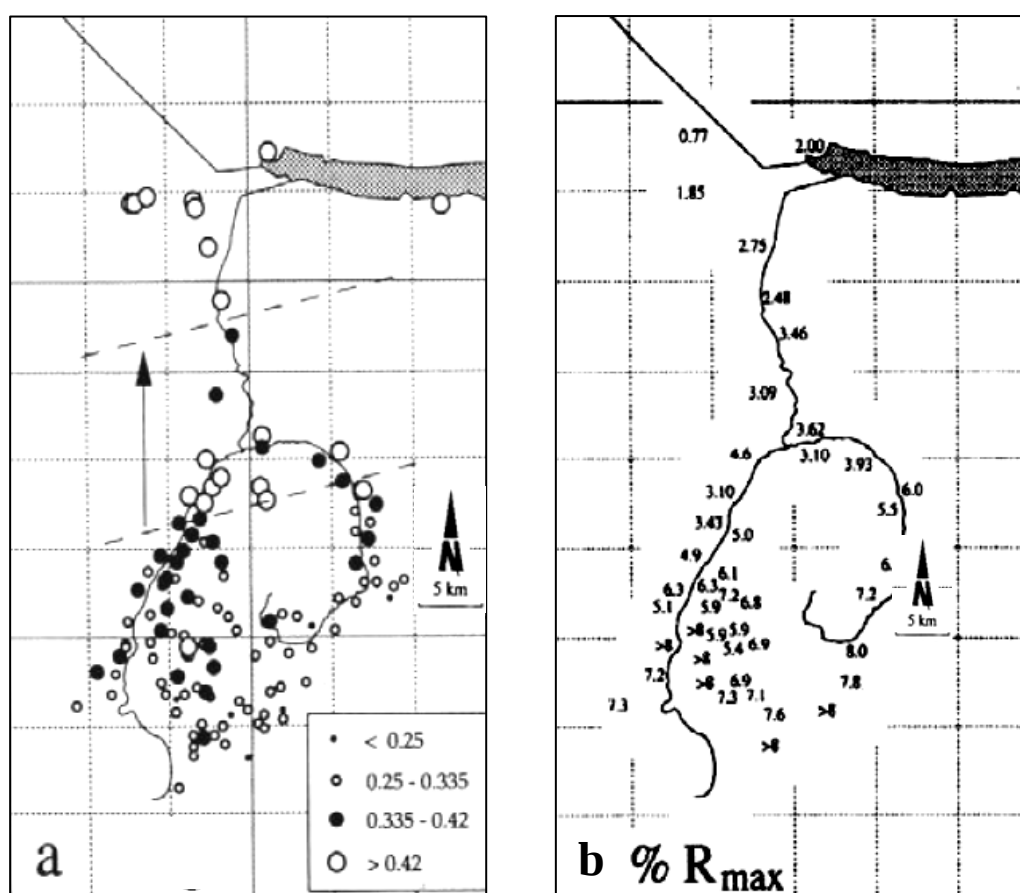


Figure 77 : Valeurs a) de la cristallinité de l'illite b) de la réflectance de la vitrinite pour la zone de Glarus (d'après Rahn *et al.*, 1995)

III.5. SPECTROSCOPIE RAMAN

Lahfid *et al.* (2010), qui a étudié en spectroscopie Raman les échantillons prélevés à Glarus, montre l'accroissement linéaire de l'organisation de la matière organique suivant le gradient NW-SE défini par Rahn *et al.* (1994). Cette étude confirme la crédibilité des températures estimées sur cette zone par comparaison avec des études Raman portant sur d'autres sites géologiques. La Figure 78, extraite de ces travaux, présente cette évolution spectrale.

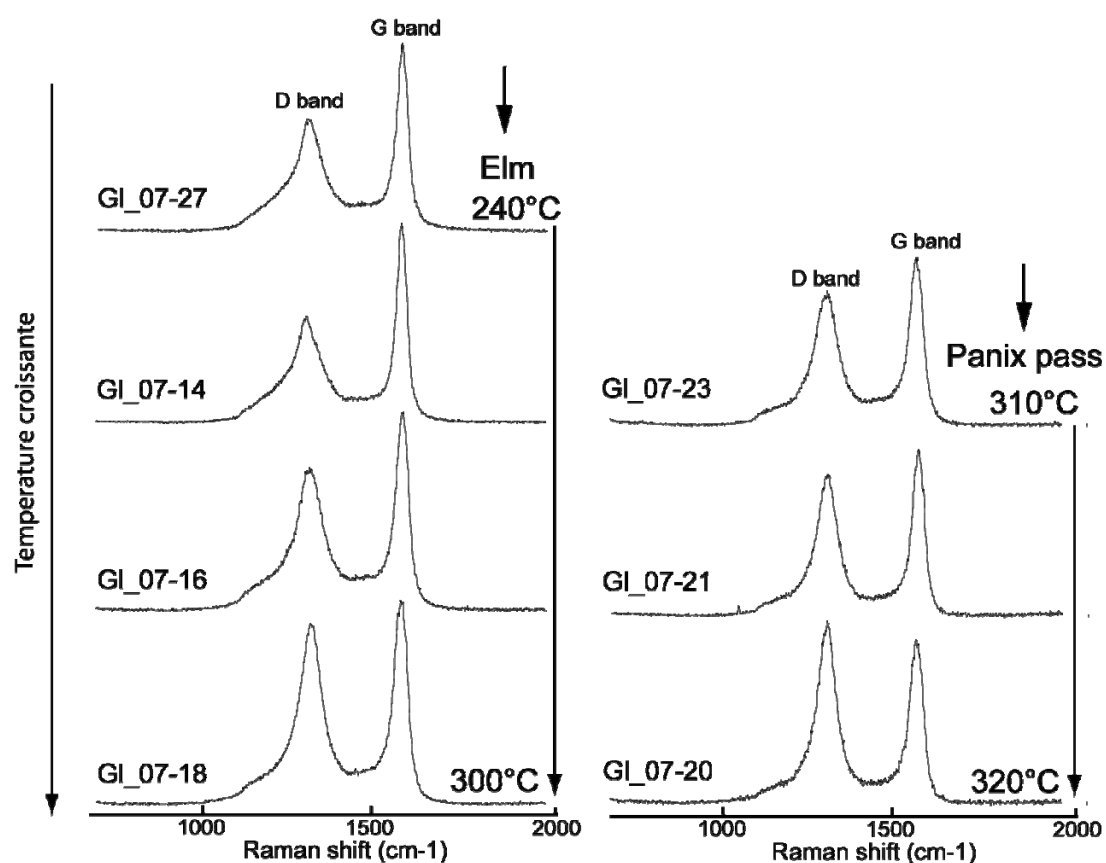


Figure 78 : Evolution des spectres Raman en fonction de la température pour la zone de Glarus. D'après Lahfid *et al.* (2010). Températures estimées d'après Rahn *et al.* (1994).

III.6. BAROMETRIE

Frey (1988) a appliqué à la zone de Glarus la méthode d'estimation des pressions basée sur un paramètre cristallographique b_0 dérivé des raies de réflexion (060, 331) des micas (Sassi et Scolari, 1974) et a obtenu pour les Flysch nord-helvétiques une pression de 200-250 MPa. L'étude des inclusions fluides peut également être utilisée. Les températures d'homogénéisation de ces inclusions permettent de calculer des isochores, à partir desquelles peuvent être évaluées des pressions au premier ordre. Suivant les données P-V-T des inclusions fluides, Bowers et Helgeson (1983) et Potter et Brown (1977) calculent, pour Glarus, des pressions de 200-240 MPa pour des températures de 270°C. Par extrapolation, en considérant la densité de la roche ainsi que le gradient barométrique, on peut estimer une pression pour chaque gamme de température : 130-150 MPa pour 170-190°C (Lac de Walendstat), 150-200 MPa pour la gamme 200-260°C (Glarus), 200-240 MPa aux alentours de 270°C, et 240-300 MPa pour les températures avoisinant 310°C au sud de la zone d'étude (Rahn *et al.*, 1995).

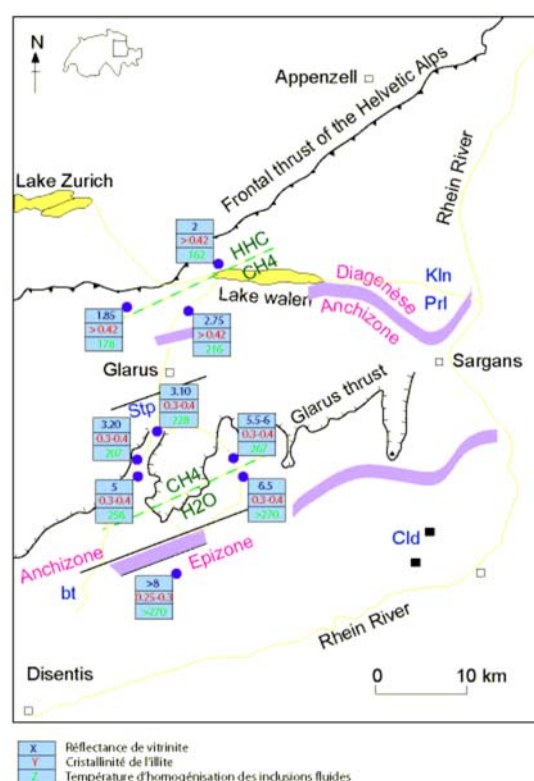


Figure 79 : Synthèse des données des méthodes utilisées pour l'estimation des températures (d'après Rahn *et al.*, 1995). Kl: kaolinite; Prl: pyrophyllite; Stp: stiptomélane; Cld: chloritoïde; Bt: biotite

III.7. SYNTHÈSE

Toutes les méthodes décrites jusqu'à présent montrent des résultats comparables, *id est* une tendance générale d'augmentation du métamorphisme du Nord vers le Sud (Figure 80). Dans le détail, elles ne localisent cependant pas toutes les limites des zones métamorphiques exactement aux mêmes emplacements. Néanmoins, il est possible de conclure que le gradient de métamorphisme est croissant de Niederurnen (au nord) au lac de Muttsee (au Sud). Un léger décalage apparaît entre les différentes mesures effectuées dans la vallée de Linth (à l'ouest) et celles faites dans la vallée de Sernft (à l'est). Les isothermes auraient donc une direction réajustée WSW-ENE (Figure 79, Figure 80). La limite entre diagenèse et anchizone peut être approximativement située au Nord de Glarus, et la transition entre anchizone-épizone légèrement au sud d'Elm. Il faut noter que la présence de pyrophyllite à l'Est près de Sargans indiquerait plutôt une température de 280°C qui semble sous-estimée. On peut cependant conclure que, d'une manière générale, le gradient de température croît de 170 à 330°C pour une variation de pression de 130 à 300 MPa du Nord au Sud du canton de Glarus. Les températures de formation des échantillons prélevés pour cette étude peuvent donc être estimées (Tableau 16).

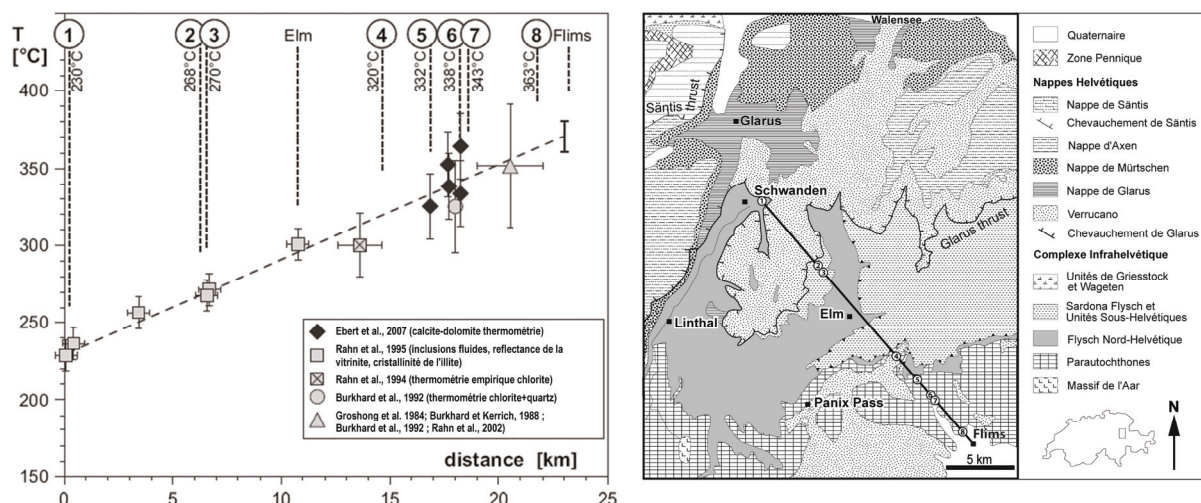


Figure 80 : Estimation des pics thermiques du métamorphisme le long d'un profil Schwanden (localité 1) – Flims à partir d'une synthèse des données existantes. D'après Ebert *et al.* (2007).

FORMATION	ECHANTILLONS	ZONE	PR (%)	T _h °C	IC	LAMES FIB	T° ESTIMEES
UNITE INFRAHELVEETIQUE	GL07 13	ELM	3.90-6	228-267	0.335-0.45	2	230-250
	GL07 15	ELM	6-6.5	>270	0.25-0.4	2	280
	GL07 16	ELM	6-6.5	>270	0.25-0.4	2	285
	GL07 17	ELM	6.5-7.2	>270	0.25-0.335	2	290
	<i>GL07 18</i>	<i>ELM</i>	<i>7.2-8</i>	<i>>270</i>	<i>0.25-0.335</i>	<i>2</i>	<i>295-300</i>
	GL07 19	PANIX PASS	7.5-8	>270	0.25-0.335	2	320-330
	GL07 20	PANIX PASS	7.5-8	>270	0.25-0.335	2	320-330
	GL07 21	PANIX PASS	7.5-8	>270	0.25-0.335	2	310-320
	GL07 23	PANIX PASS	7.5-8	>270	0.25-0.335	2	310
	GL07 24	PANIX PASS	7.2-8	>270	0.25-0.335	1	300-310
	GL07 25	PANIX PASS	7.2-8	>270	0.25-0.335	1	300
	GL07 26	ELM	3.90-6	228-267	0.335-0.45	2	250-260
	<i>GL07 27</i>	<i>ELM</i>	<i>3.90-6</i>	<i>228-267</i>	<i>0.335-0.45</i>	<i>1</i>	<i>240-250</i>

Tableau 16 : Synthèse des données pour les échantillons de Glarus et estimations des températures. En italique, lames FIB contaminées et dont les analyses n'ont pas été prises en compte.

IV. COMPOSITION CHIMIQUE DES PHYLLOSILICATES DE LA ZONE DE GLARUS ET APPLICATION DES OUTILS THERMOBAROMETRIQUES CHL+QZ, ILL+QZ ET CHL+ILL

Le traitement des résultats sera équivalent à celui employé pour les analyses des phyllosilicates de la Gulf Coast, ce qui sous-entend que seules les données représentant la « zonation maximale », seront utilisées afin de comparer les pics de température et de tester les outils thermobarométriques développés dans la partie IV.

IV.1. CAS DES CHLORITES

IV.1.1. Chimie des bords de cristaux

Les résultats seront présentés avec une quantité de fer qui sera considérée comme intégralement ferreuse, et une base de 14 oxygènes.

La Figure 81 présente la composition chimique des bords de cristaux par élément. Les tendances, en termes de température et de contenu atomique (apfu), seront décrites pour le maximum atteint par la chimie des bords de cristaux de chaque échantillon, pour chaque T/P.

Ainsi, si le taux d'aluminium tétraédrique des chlorites de la Gulf Coast est plus élevé qu'attendu (constaté par Hillier et Velde (1991) et par la présente étude), il correspond en revanche aux prédictions de Cathelineau (1988) pour les échantillons de Glarus. On constate, pour la 'zonation maximale', que le taux d' Al^{IV} augmente régulièrement pour une température croissante, de 0.9-1 apfu aux alentours de 250°C, jusqu'à 1.25 apfu pour 330°C (avec un taux de Si qui diminue). Concernant l'occupation octaédrique, la partition entre fer et magnésium est équilibrée, le rapport X_{Fe} ($Fe / (Fe+Mg)$) se situant aux environs de 0.5 quelque soit la température. Autre fait remarquable, le minimum d' Al^{VI} dans la structure augmente avec la température, de 1.4 apfu à 260°C à 1.6 apfu à 330°C. Le taux de lacunes octaédriques présente également un résultat particulier : (i) les analyses des échantillons de la Gulf Coast montraient une diminution du nombre de lacunes octaédriques pour une température croissante, cette observation avait déjà été présentée par Cathelineau et Nieva (1985) et Vidal *et al.* (2001), qui prédisent une diminution de $\square^{VI}$ quand T augmente jusqu'à $\square^{VI} = 0$ pour $T \sim 300^\circ C$; (ii) dans le présent cas, le nombre de lacunes semble décroître très légèrement, avant de se stabiliser autour de 0.2 apfu. Comme attendu, le taux de cations divalents ($Fe^{2+} +$

Mg) est lui plus élevé présentement que dans le cas des échantillons de la Gulf Coast, mais il n'augmente pas, contrairement aux prévisions, et se stabilise près de 4.2 apfu.

D'une manière générale, la chimie observée sur cette zone est équivalente à celle décrite par Rahn *et al.* (1994). La grande dispersion des analyses (notamment pour Al^{VI} et R^{2+}) s'explique sans doute par l'étendue spatiale de la zonation (voir ci-après).

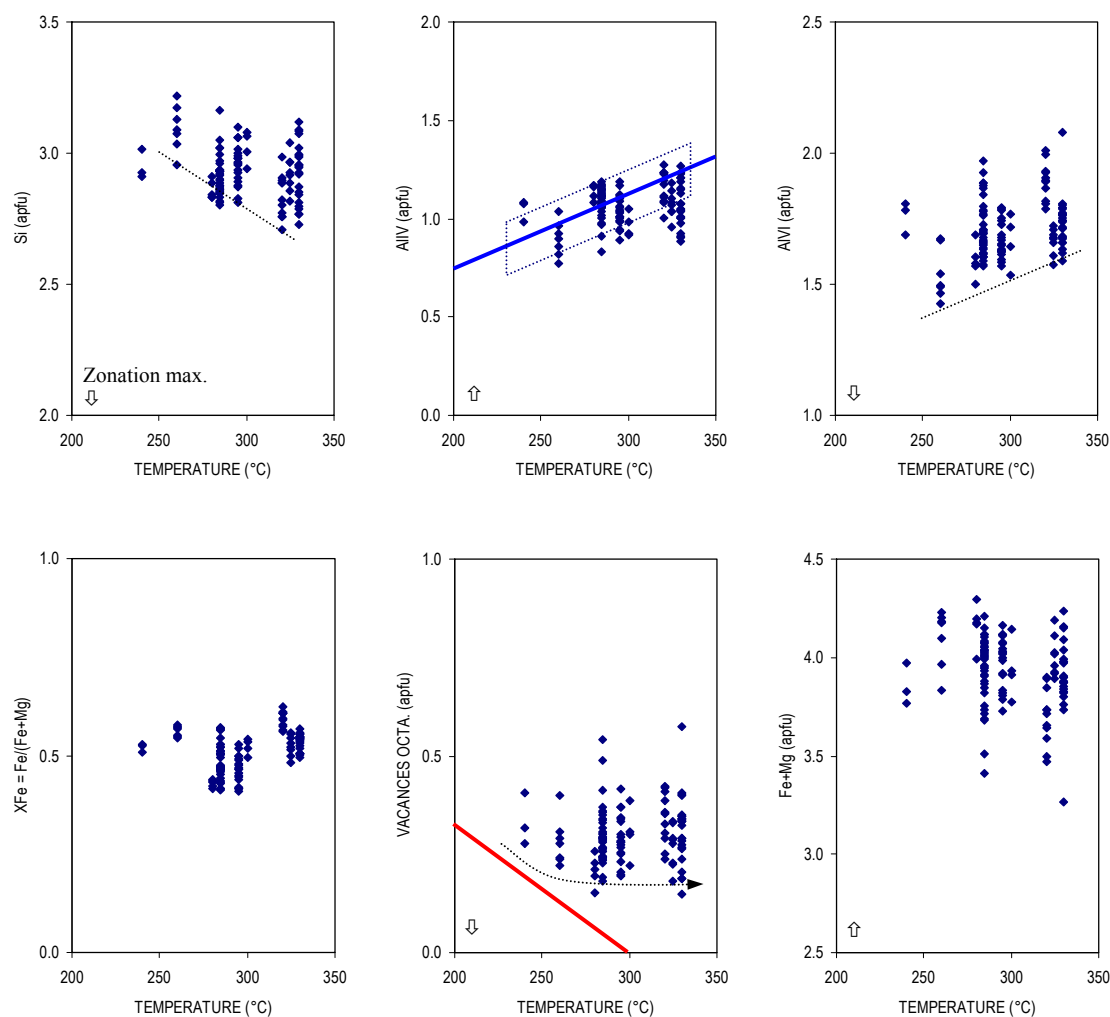


Figure 81 : Composition élémentaire des chlorites de Glarus (Suisse) en apfu, en fonction de la température estimée par les thermomètres conventionnels. Calculé pour $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$ et $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Ligne bleue : thermomètre de Cathelineau (1988) ; cadre bleu : zonation maximale ; ligne rouge : prédiction $f(T) = \square^{\text{VI}}$ d'après Cathelineau et Nieva (1985) ; lignes pointillées : mise en évidence des tendances de composition (voir texte).

IV.1.2. Estimation de la température par le nouveau modèle Chl+Qz

La Figure 82 présente les résultats obtenus à partir des chlorites de Glarus et du nouveau modèle Chl+Qz pour les analyses de bord de cristaux.

$$\text{Mg-Chl S} + 3 \text{ Mg-Sud} = 3 \text{ Mg-Am} + 7 \text{ Qz} + 4 \text{ H}_2\text{O} \quad \text{et} \quad T(^{\circ}\text{C}) = \frac{9304.2}{23.238 - \log K} - 273$$

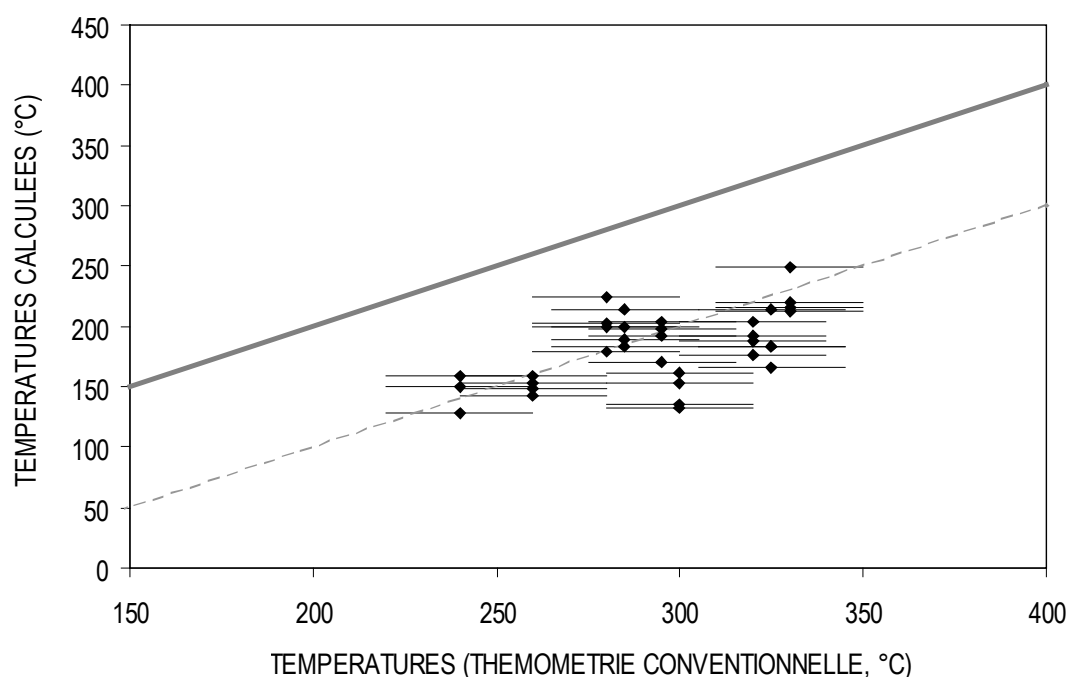


Figure 82 : Comparaison des températures calculées avec le nouveau modèle avec les températures déduites de la synthèse bibliographique des données de thermométrie conventionnelle, avec une erreur assumée de $\pm 20^{\circ}\text{C}$. Analyses de bords de cristaux, 4 analyses ayant le $\log K$ le plus élevé (représentant la zonation maximale) pour chaque couple P-T. Ligne en pointillée : tendance que semble suivre la zonation maximale.

On constate que le nouveau modèle sous-estime systématiquement la température maximale de 90-100°C. Même si le taux d'aluminium tétraédrique présent dans les chlorites de Glarus est celui attendu d'après les observations de Cathelineau (1988), il semble que la non-variation de $\square^{\text{VI}}$ et de R^{2+} , ainsi que la légère augmentation du minimum de Al^{VI} avec une température croissante soit à l'origine de ces basses températures. De ce point de vue, il est envisageable de lier la chimie des bords de cristaux à l'exhumation de la roche.

IV.1.3. Chimie des cœurs de cristaux et zonation

La zonation est observable en comparant les chimies de bords et de cœurs de cristaux (Figure 83), considérant toujours le contraste chimique maximal. Comme les échantillons de Glarus ont subi des températures et des pressions plus importantes que les échantillons provenant de la Gulf Coast (Texas), la zonation doit avoir une étendue plus importante, passant peut être de l'échelle du nanomètre à celle du micron. De ce fait, lors de l'analyse des lames FIB, qui ne font qu'une dizaine de micron de long à répartir sur les différentes phases, il est difficile de savoir si l'analyse réalisée le plus loin des contacts de phase est réellement une analyse de cœur, *id est* la chimie initiale, ou si elle est simplement une analyse d'un équilibre chimique antérieur et différent de cette chimie initiale. C'est pourquoi la différence de chimie entre les analyses de bords et celles considérées comme analyses de cœur peut être faible, et que la dispersion des analyses est assez importante.

Cependant, on constate, notamment pour les taux de R^{2+} et de $\square^{VI}$, une différence systématique entre bords et cœurs de cristaux (Figure 83). D'une manière générale, les chimies de cœur présentent une occupation octaédrique en cations divalents R^{2+} légèrement plus importante (diminution des lacunes) que les chimies de bord de cristaux. Cette différence R^{2+} varie entre 0.1 et 0.4 apfu.

Les différences de compositions chimiques engendrées par cette zonation intracristalline semblent très faibles, mais elles ont en réalité un impact direct sur l'estimation des conditions P-T. La Figure 84 présente les températures calculées à partir du nouveau modèle Chl+Qz et des analyses des « cœurs » de cristaux. On remarque que la tendance suivie par les résultats est plus proche de la courbe 1 : 1, que ce soit en terme de valeur absolue ou en terme de coefficient directeur. Les températures sont toujours sous-estimées, mais le différentiel de température a diminué de 30°C, s'établissant en moyenne à - 70°C.

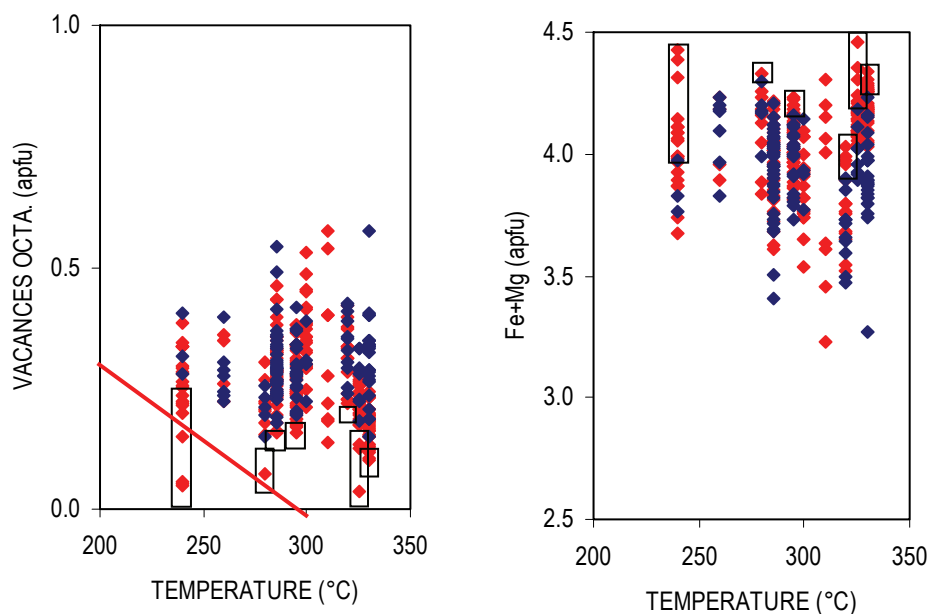


Figure 83 : Différence entre chimie des bords (points bleus) et chimie des cœurs (points rouges) de cristaux, mise en évidence par des rectangles noirs. Composition élémentaire des chlorites de Glarus (Suisse) en apfu en fonction de la température estimée par les thermomètres conventionnels. Calculé pour $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$ et $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Ligne rouge : prédiction $f(T) = \square^{\text{VI}}$ d'après Cathelineau et Nieva (1985).

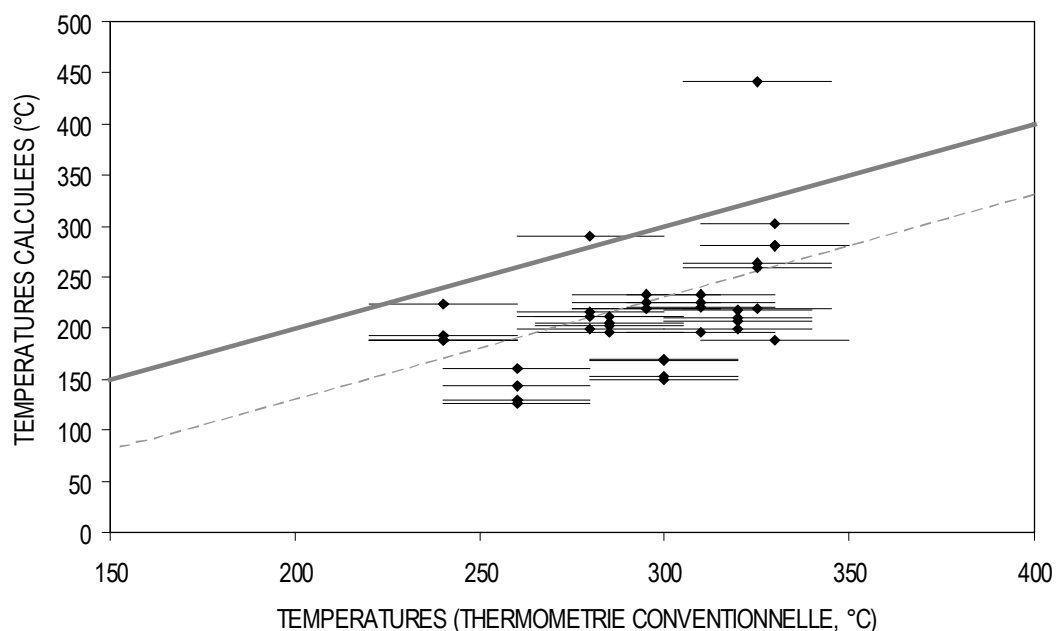


Figure 84 : Comparaison des températures calculées avec le nouveau modèle Chl+Qz avec les températures déduites de la synthèse des données de thermométrie conventionnelle, avec une erreur assumée de $\pm 20^\circ\text{C}$. Analyses de cœurs de cristaux, 4 analyses ayant le $\log K$ le plus élevé pour chaque couple P-T. Ligne en pointillée : tendance que semble suivre l'estimation maximale des températures.

IV.1.4. Interprétations – Applicabilité du nouveau modèle Chl+Qz

Comment expliquer cette zonation ? Comment expliquer également que les modèles thermodynamiques sous-estiment très largement les températures, alors que dans le même temps, le thermomètre empirique de Cathelineau (1988) prévoit un taux d'occupation tétraédrique par l'aluminium convenable ?

Une erreur analytique est peu probable, puisque les analyses obtenues concordent avec celles publiées par Rahn *et al.* (1994) sur la même zone de Glarus. En revanche, la zonation et ses effets sur l'évaluation des températures peuvent être dus à l'exhumation des roches. En effet, au Texas, les échantillons ont été prélevés in situ, dans des conditions que l'on peut considérer proches des conditions P-T maximales. Le chemin diagénétique des minéraux n'est alors que prograde : le minéral présente une chimie initiale en son cœur et une chimie en équilibre avec les nouvelles conditions sur les bords. Cela était notamment remarquable dans le cas des illites, où le taux de K interfoliaire augmentait avec la température sur les bords des cristaux, mais restait stable et souvent proche de 1 apfu au cœur. A Glarus, les contraintes P-T sont plus élevées, et la zonation doit avoir une plus grande étendue. La chimie des cœurs a alors tendance à suivre les conditions P-T de la même manière que les bords, et le cristal va progressivement perdre sa nature détritique. Concomitamment, les bords des cristaux qui cristallisent au fur et à mesure s'équilibrent chimiquement en permanence avec les nouvelles conditions P-T, et s'équilibreront donc également lors du chemin rétrograde si la cinétique est suffisante (inversion des substitutions cationiques et enrichissement en Si). Ainsi, les cristaux présentent diverses zonations (Figure 85), chacune renvoyant à une partie de l'histoire d'enfouissement. Il n'est alors pas anormal de retrouver des températures calculées avec les modèles parfois plus élevées pour les cœurs que pour les bords. Ceci peut également expliquer la forte dispersion des analyses, car celles classées comme « au cœur » des cristaux peuvent correspondre en réalité à plusieurs équilibres différents. Dans le cas de Glarus par exemple, le pic métamorphique ne semble plus être enregistré par les chlorites, *id est* la chimie de ces cristaux semble résulter du chemin rétrograde. Il est alors tout à fait plausible que la grande dispersion analytique observée dans la Figure 81 (analyses de bords) soit également due à ce trajet d'exhumation : seules les analyses correspondantes aux *log K* maximum ont été utilisées pour l'estimation P-T, mais les autres analyses (dispersées) peuvent aussi marquer une partie de l'histoire plus récente de l'exhumation.

La Figure 86 montre ainsi, le long d'un profil Nord-Sud, une comparaison des températures estimées par les diverses méthodes. On constate que les résultats du

thermomètre Chl+Qz suivent globalement la tendance croissante dessinée par la température (thermométrie conventionnelle) le long du profil, marquant ainsi les reliquats de l'histoire d'enfouissement. Les analyses de cœurs donnent généralement des températures estimées supérieures à celles obtenues à partir des analyses de bords. Là encore, la mise à l'équilibre progressif de la chimie lors de l'exhumation laisse apparaître plusieurs fragments de l'histoire de la roche. La thermométrie conventionnelle nous indique alors le pic métamorphique, tandis que la chimie des phyllosilicates exprime l'histoire postérieure à ce pic.

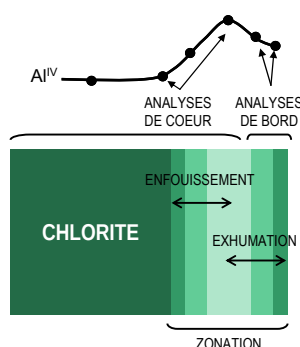


Figure 85 : Représentation spatiale hypothétique de la zonation intracristalline des chlorites de Glarus.

C'est la faible pression de la zone de Glarus qui permet de trancher en faveur d'une interprétation « rétrograde » de la composition des chlorites. En effet, la chimie a elle seule n'est pas suffisante pour déterminer le domaine de température enregistré par les chlorites. Le fait par exemple d'observer des lacunes octaédriques ne signifie pas de manière univoque que ces chlorites sont de basse température ($T < 250^{\circ}\text{C}$). Plusieurs auteurs ont en effet constaté une persistance des vacances octaédriques au-delà de 300°C . Ainsi, Leoni *et al.* (1998) montrent la présence de lacunes à cette température au sein de chlorites de pélites métamorphisées à haute pression. Vidal *et al.* (2001) montrent également la persistance de vacances octaédriques au-delà de 300°C malgré une substitution Si-Al continue dans des associations minéralogiques chlorite + quartz $\pm$ carpholite $\pm$ chloritoïde. La Figure 87, extraite des travaux de Parra (*Thèse*, 2001) et Vidal *et al.* (2001) montre ainsi que le nombre de $\square^{\text{VI}}$ décroît jusqu'à environ $270\text{--}300^{\circ}\text{C}$, puis ré-augmente jusqu'à 370°C avant de décroître de nouveau, pour être proche de zéro aux alentours de 500°C . Dans le même temps, la fraction molaire de clinchlore + daphnite, qui correspondent aux pôles purs trioctaédriques, et donc à un R^{2+} maximum, augmente pour atteindre 0.9 vers 280°C , avant de diminuer jusqu'à 0.4 aux alentours de 300°C . Cette fraction molaire Clin+Daph augmente de nouveau passé 350°C .

Les auteurs expliquent ce phénomène par l'activation des effets de pression. En effet, la substitution Di/trioctaédrique semble être influencée par la pression lorsque celle-ci devient importante. Lorsque P augmente, $3\text{Mg}^{\text{VI}} \rightarrow 2\text{Al}^{\text{VI}} + \square^{\text{VI}}$. Trois domaines peuvent alors être distingués : un domaine diagénétique $T < 270^\circ\text{C}$ et $P < 2.7$ kbar, avec une substitution DT T-dépendante, un domaine métamorphique $T > 370^\circ\text{C}$ et $P > 8$ kbar, avec une substitution DT P-T-dépendante et prédominance de T , et un domaine transitoire $270^\circ\text{C} < T < 350^\circ\text{C}$ et $2.7 < P < 8$ kbar, où la pression devient assez importante pour avoir une influence plus grande que la température sur la substitution DT.

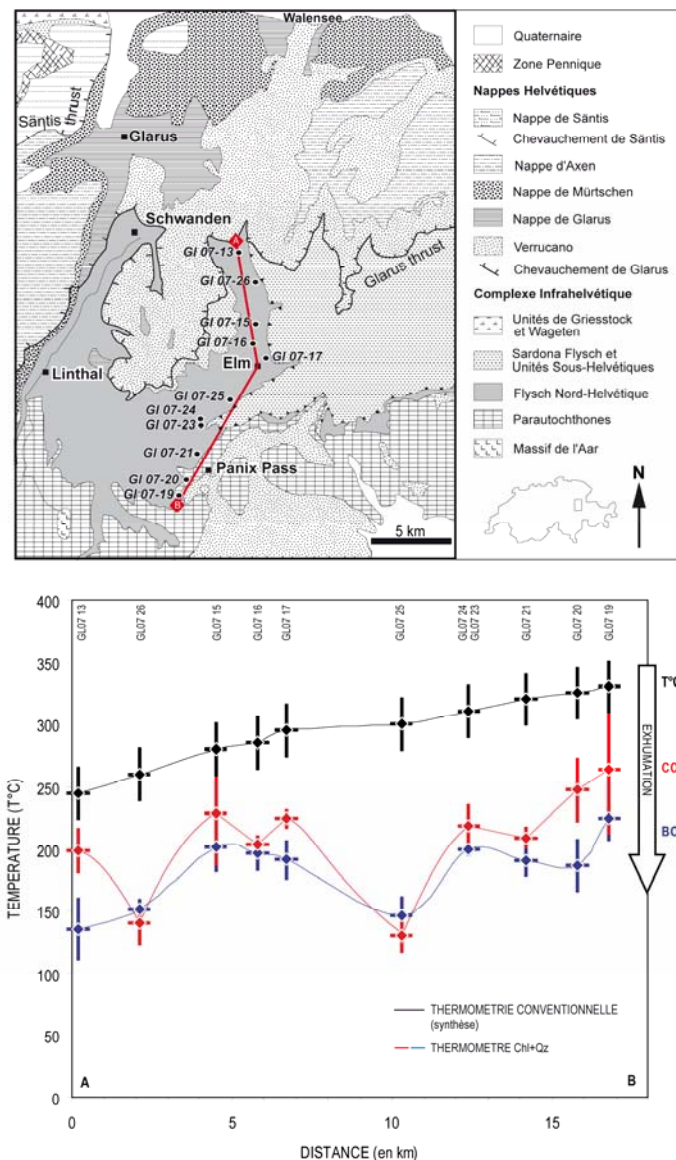


Figure 86 : Comparaison des profils thermiques obtenus entre Est-Schwanden et Panix Pass avec les techniques de thermométrie « conventionnelle » et le nouveau thermomètre Chl+Qz (cœurs et bords). Représentation des moyennes des T calculées pour chaque échantillon, les barres d'erreurs verticales indiquant l'écart type à cette moyenne.

La Figure 88 présente les fractions molaires des analyses des chlorites de Glarus et celles issues de la compilation des données de la littérature en fonction de la température. Ces fractions molaires ont été calculées avec le modèle de Vidal *et al.* (2001) pour comparaison. Seules les analyses comprenant une occupation en Si < 3 apfu ont été représentées. On remarque que les chlorites des échantillons de Glarus (Figure 88) proposent une chimie qui peut indiquer à la fois une fenêtre de températures de 100 à 200°C (noté F1) et une fenêtre de températures de 280-350°C (noté F2). Or F1 correspond aux températures obtenues avec le nouveau thermobaromètre Chl+Qz pour les bords de cristaux, et F2 aux températures estimées pour la zone de Glarus (synthèse des thermobaromètres conventionnels). Pour que les estimations du nouveau thermobaromètre soient en adéquation avec F2, il faudrait une pression comprise entre 10 et 15 kbar. Cela n'est pas raisonnable pour une zone comme Glarus, et n'est en tout cas admis par aucun auteur. De fait, avec une pression maximale sur cette zone estimée à 3 kbar par Potter et Brown (1977), Bowers et Helgeson (1983), Frey (1988), et Ebert *et al.* (2007), il apparaît que les analyses ne peuvent concorder qu'avec le domaine F1, impliquant que les températures calculées avec le nouveau thermobaromètre Chl+Qz ne peuvent correspondre qu'au chemin rétrograde, où P est faible et donc négligeable.

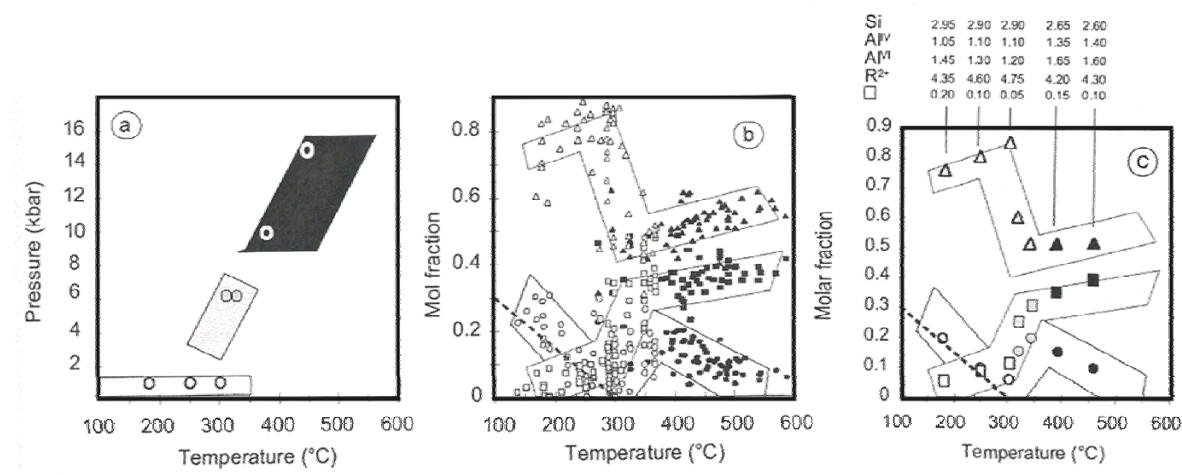


Figure 87 : Fraction molaire de (Fe, Mg)-sudowite (ronds), (Fe-Mg)-amésite (carrés), et Clin+Daph (triangles) à partir d'analyses de chlorite de roches riches en quartz formées à $P < 2$ kb, $T < 350^{\circ}\text{C}$ (symboles blancs), $2 < P < 7$ kb, $250 < T < 375^{\circ}\text{C}$ (symboles grisés) et $9 < P < 16$ kb, $350 < T < 575^{\circ}\text{C}$ (symboles noirs) en fonction de la température. a) Domaines P-T, b) compilation des analyses, c) test de prise en compte des variations P-T-dépendantes par le modèle de Vidal *et al.* (2001). Extrait de Parra (*Thèse*, 2001) et Vidal *et al.* (2001). $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$. Relation de Cathelineau et Nieva (1985), $f(T) = \square$, représentée par une ligne pointillée.

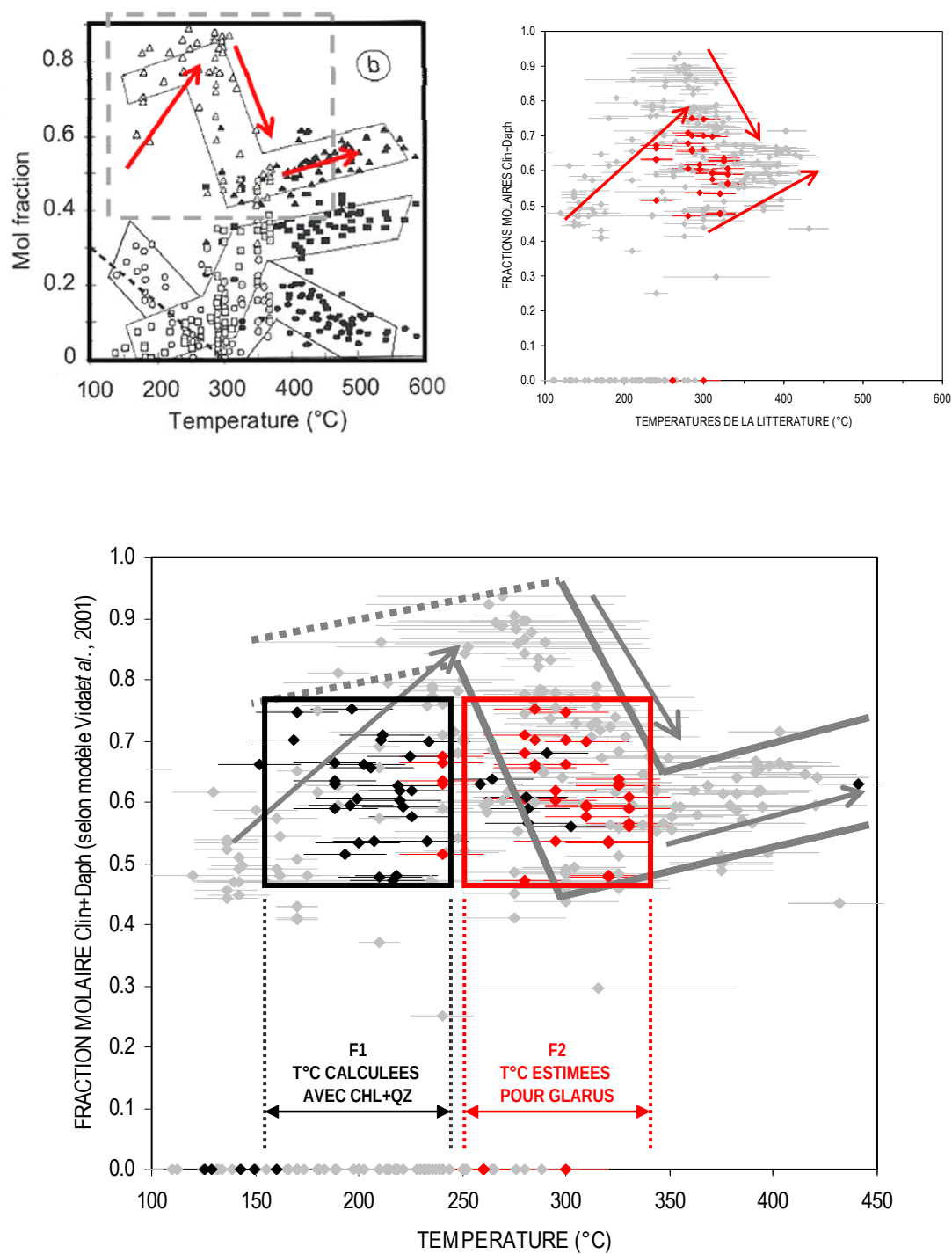


Figure 88 : Représentation de la fraction molaire Clin+Daph, calculée avec le modèle de Vidal *et al.* (2001), en fonction de la température. Comparaison entre analyses de la littérature (en gris) et analyses des chlorites de Glarus vs T°C estimées (en rouge) et vs T°C calculées (en noir). Les fractions molaires nulles correspondent aux analyses avec Si > 3 apfu.

On remarque également que les analyses de la littérature utilisées pour la calibration du nouveau modèle (en noir) marquent le début de la décroissance du taux d'occupation en R^{2+} aux environs de 300°C (Figure 88). C'est cette inversion de la substitution di/trioctaédrique, due à la pression, qui engendre une occupation en R^{2+} à 300°C équivalente à ce que l'on peut observer entre 150 et 200°C.

On peut maintenant replacer les analyses de Glarus par rapport aux autres domaines géologiques évoqués dans cette étude. Ainsi, la Figure 89 présente les résultats du nouveau thermobaromètre chlorite pour toutes les analyses utilisées jusqu'à présent : chlorites de la Gulf Coast, chlorites de Glarus (cœurs de cristaux), analyses de la littérature à basse pression ($P < 2.7$ kbar) et analyses de la littérature à haute pression ($P > 2.7$ kbar). On constate évidemment que les températures calculées à partir des chlorites de Glarus sortent de la tendance : elles représentent le chemin rétrograde.

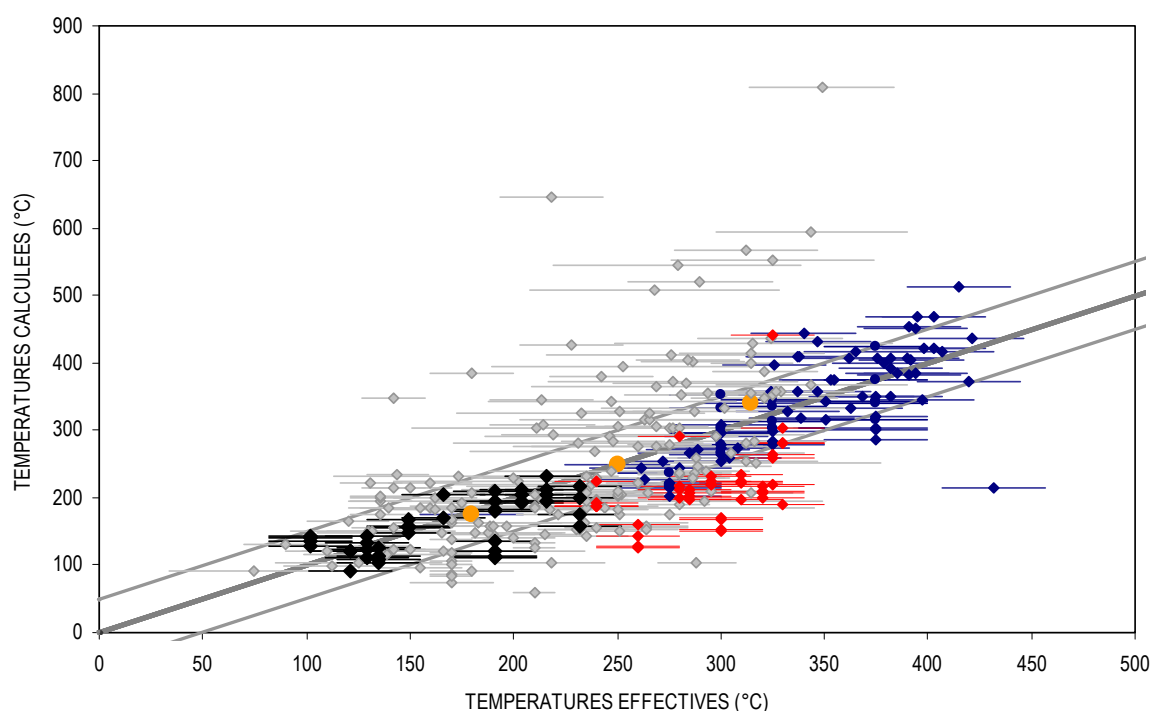


Figure 89 : Synthèse des résultats obtenus avec le nouveau modèle Chl+Qz sur un total de 327 analyses. Analyses de la littérature ($P < 2.7$ kbar en gris, $P > 2.7$ kbar en bleu), analyses des tests de validité du modèle de Vidal *et al.* (2001) (chimie donnée sur la Figure 87-c, en orange) et analyses de cette étude (Gulf Coast en noir, Glarus en rouge). $Fe_{total} = Fe^{2+}$

IV.2. CAS DES ILLITES

IV.2.1. Chimie des bords de cristaux

Le début du métamorphisme marque généralement la fin du processus d'illitisation des illites-smectites. Le niveau interfoliaire est alors presque totalement occupé, généralement par K, et la charge est proche de 1 pfu. C'est également l'observation qui peut être faite pour les illites de Glarus. La Figure 90 montre que le taux de K interfoliaire est compris entre 0.8 et 1 apfu pour la chimie dite « maximale » et ne varie que très peu avec la température. Les deux substitutions décrites précédemment comme majeures, *id est* octaèdre/interfoliaire et pyrophyllitique, sont stoppées ou inversées (voir ci-après), ce qui explique également que restent constants entre 240 et 330°C le taux de Si (entre ~ 3.2 et 3.4 apfu), le taux d'Al^{VI} (entre ~ 1.7 et 1.9 apfu), la somme cationique octaédrique (aux alentours de 2 apfu), ainsi que le R²⁺ (entre ~ 0.15 et 0.3 apfu). Les deux autres substitutions, Tschermak et Di/trioctaédrique, restent alors mineures pour cette gamme de température. Les illites de Glarus ont donc des compositions « classiques » eu égard à la gamme P-T étudiée, même si le taux d'Al^{VI} y est élevé, notamment en comparaison avec les illites de la Gulf Coast.

On remarquera la très grande dispersion des analyses, en particulier pour K et Si, qui peut être due, comme pour les chlorites, à une différence d'échelle de zonation. En effet, les échantillons de Glarus ayant subi des températures et des pressions plus importantes que les échantillons de la Gulf Coast, la zonation a probablement une étendue spatiale plus importante, passant peut être de l'échelle du nanomètre à celle du micron et rendant difficile la distinction cœur/bord au MET.

IV.2.2. Application de l'aspect thermométrique du modèle de Dubacq *et al.* (2010) au métamorphisme de bas degré

Dans les deux parties précédentes, la pertinence du modèle de Dubacq *et al.* (2010) a été montrée, avec un encadrement évalué à 50°C. Ce modèle a donc été appliqué aux analyses des illites de Glarus en tant que méthode fiable, et les résultats sont présentés en Figure 91. On constate que la plupart des températures calculées sont inférieures aux températures obtenues avec les thermomètres conventionnels, avec un écart restant cependant faible. Malgré une légère augmentation de T calculée avec le degré de métamorphisme, il est difficile

de dégager une tendance claire de ces résultats. De fait, sur la Figure 91, les températures calculées représentent plutôt un « nuage », qui est à rapprocher de l'arrêt ou de l'inversion des substitutions octaèdre/interfoliaire et pyrophyllitique décrit précédemment.

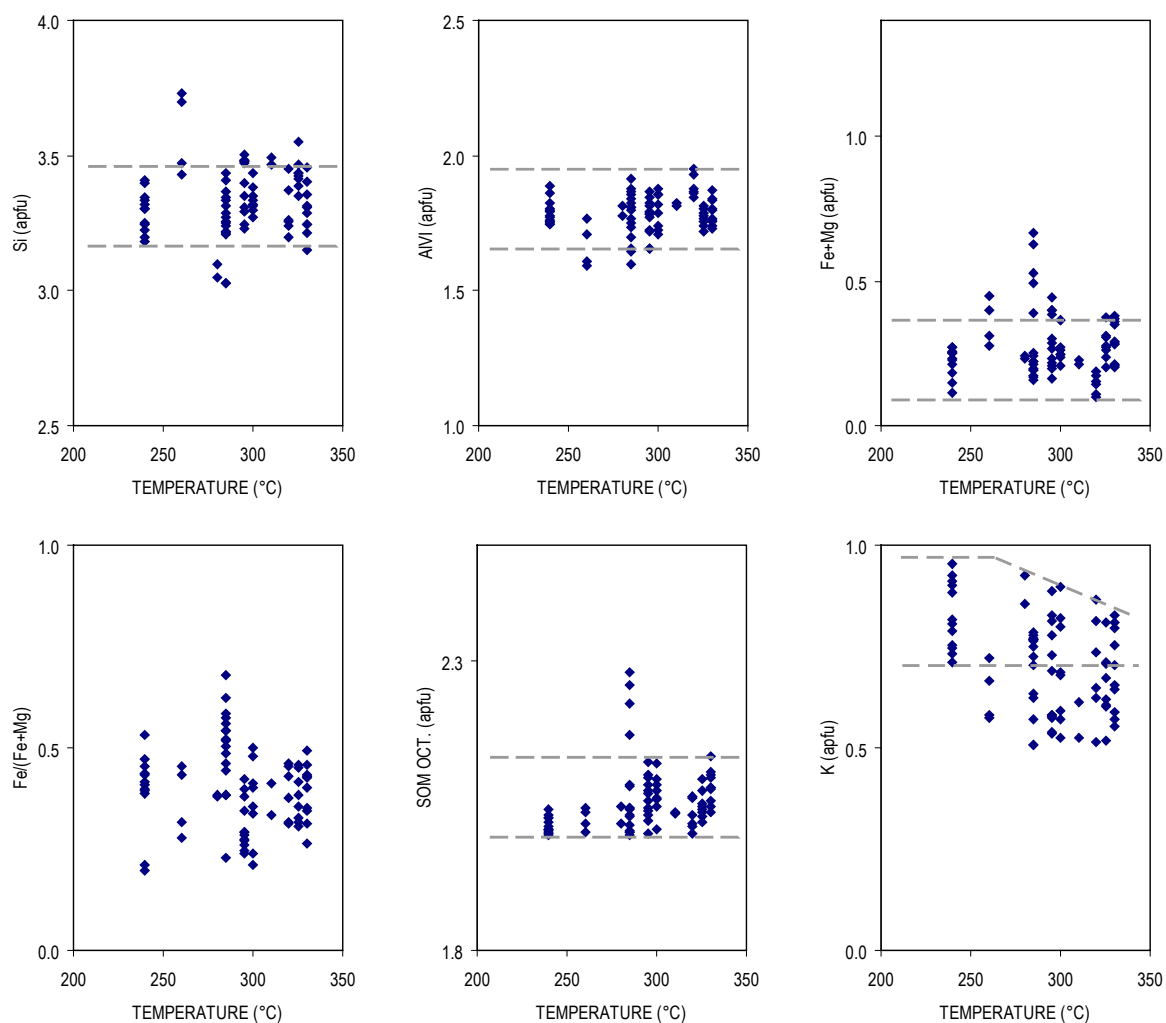


Figure 90 : Composition élémentaire des illites de Glarus (Suisse). Chaque élément est représenté en apfu, en fonction de la température estimée par les thermomètres conventionnels. Calculé pour $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$ et $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Lignes pointillées : mise en évidence des tendances de compositions (voir texte).

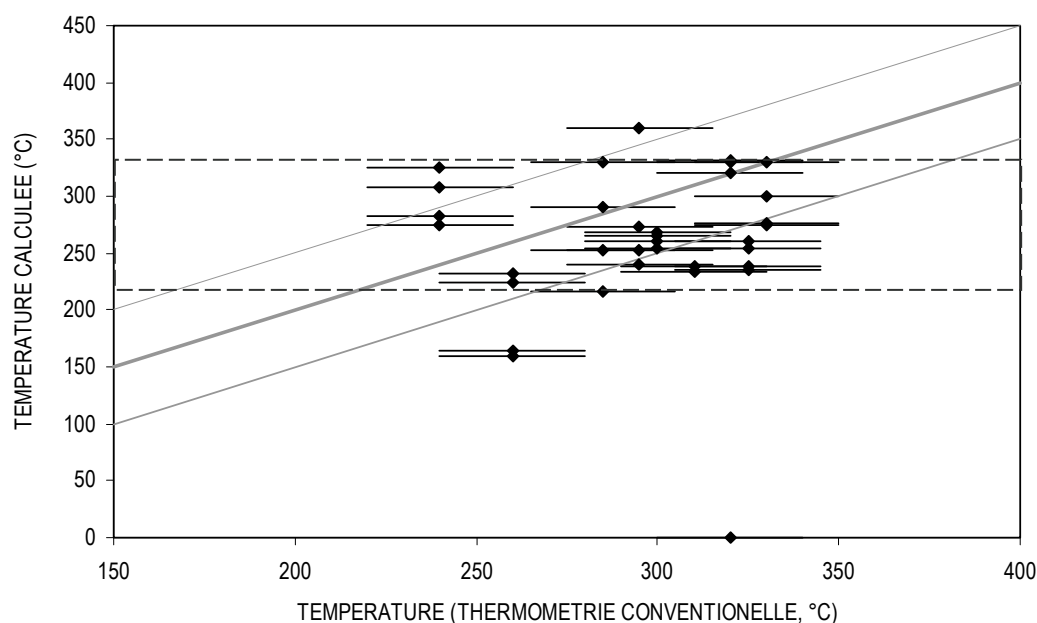


Figure 91 : Températures calculées avec le modèle de Dubacq *et al.* (2010) en fonction des températures estimées par thermométrie conventionnelle, avec une erreur assumée de $\pm 20^{\circ}\text{C}$. Analyses de bords de cristaux, 4 analyses représentant la zonation maximale pour chaque couple P-T.

IV.2.3. Chimie des cœurs de cristaux et zonation

La zonation est peu marquée et s'observe surtout pour la couche octaédrique. Sur la Figure 92, on constate ainsi que les cœurs de cristaux acceptent plus d' Al^{VI} et de K, et moins de R^{2+} et de $\square^{\text{VI}}$ que les bords. Ainsi, le taux de K au cœur des cristaux est plus proche de 0.9-1 apfu et donc de la chimie d'un mica pur, alors que les bords de cristaux présentent un taux de K compris entre 0.75 et 0.95 apfu. Cette différence peut être interpréter comme suit :

- soit les cœurs de cristaux ont une chimie détritique (mica détritique avec K~1 apfu) et les bords une chimie en équilibre avec les conditions P-T maximales (K entre 0.75-0.9 car processus de remplissage interfoliaire (illitisation) inachevé, substitutions octaèdre/interfoliaire et pyrophyllitique en cours),
- soit les cœurs ont une chimie de conditions P-T maximales, due à une néoformation ou à une suppression du détritisme (processus d'illitisation terminé), et les bords se sont légèrement « rééquilibrés » (cristallisation d'une nouvelle chimie) avec les conditions P-T du trajet rétrograde (inversion des substitutions octaèdre/interfoliaire et pyrophyllitique).

En terme de températures, les T calculées avec le modèle de Dubacq *et al.* (2010) à partir des cœurs de cristaux (Figure 93) sont souvent supérieures à celles calculées à partir des bords (Figure 91). Ceci peut être expliqué, comme pour les chlorites, par les effets du chemin rétrograde, avec des conséquences cependant moins marquées en terme de composition et de température calculée. L'impact de ce chemin rétrograde s'observe ainsi sur le profil de la Figure 94 où (i) les T calculées par le modèle de Dubacq *et al.* (2010) à partir des cœurs de cristaux sont supérieures à celles calculées à partir des bords, (ii) les T calculées à partir des cœurs de cristaux sont proches des T maximales estimées par la thermométrie conventionnelle, (iii) les T calculées (cœur ou bord) suivent de manière générale le gradient identifié NO-SE.

En comparant les résultats obtenus avec Ill+Qz (Dubacq *et al.*, 2010) et ceux obtenus avec le nouveau modèle Chl+Qz, on peut noter le fort différentiel d'impact du chemin rétrograde sur les compositions (et sur les T calculées résultantes) des illites et des chlorites de Glarus. Il est en fait probable que les illites « s'équilibrent » chimiquement moins vite que ces dernières, *id est* sont moins réactives aux changements P-T, comme l'a déjà envisagé Parra (2001, *thèse*).

IV.2.4. Application de l'aspect barométrique du modèle de Dubacq et al. (2010) à la transition diagenèse-métamorphisme.

Les deux parties précédentes ont montré que le modèle de Dubacq *et al.* (2010) estimait mal la pression dans le domaine diagénétique. Il est donc intéressant de le tester sur les analyses des illites de Glarus, à la limite du métamorphisme. La Figure 95 présente les résultats barométriques obtenus. On remarque que la pression est une nouvelle fois mal contrainte, souvent surestimées, parfois de plus de 10 kbar, que ce soit pour la chimie des cœurs de cristaux (pic métamorphique) ou celle des bords (chemin rétrograde). L'estimation de la pression semble être une des limites du modèle, résultant de la faible P-dépendance de l'équilibre Ill+Qz quand les conditions P-T ne sont pas assez fortes.

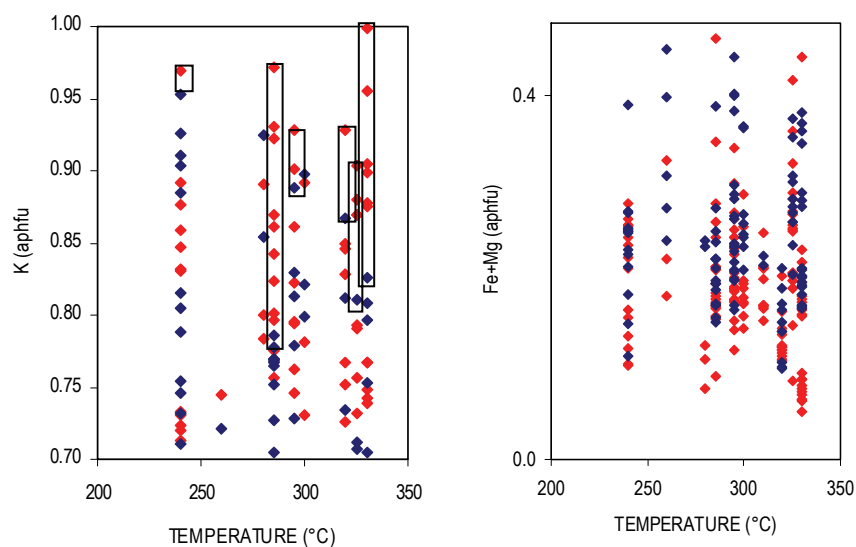


Figure 92 : Différence entre chimie des bords (points bleus) et chimie des cœurs (points rouges) de cristaux, mise en évidence par des rectangles noirs. Composition élémentaire des illites de Glarus (Suisse) en apfu en fonction de la température estimée par les thermomètres conventionnels. Calculé pour $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$ et $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. On remarque que le maximum de K et le minimum de R^{2+} sont souvent marqués par les analyses de cœurs.

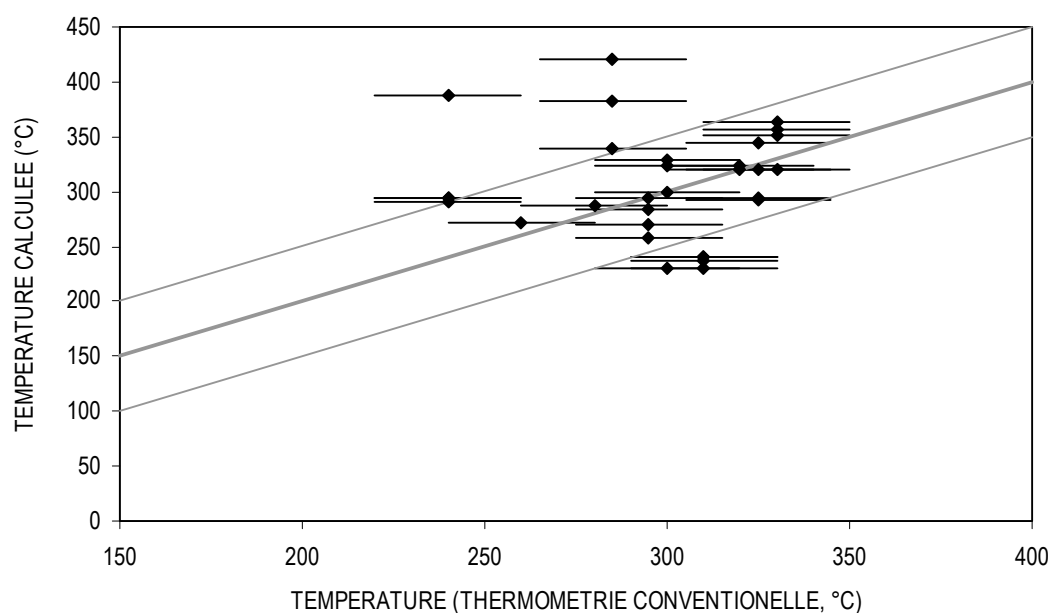


Figure 93 : Températures calculées avec le modèle de Dubacq *et al.* (2010) en fonction des températures déduites de la synthèse bibliographique des données de thermométrie conventionnelle, avec une erreur assumée de $\pm 20^\circ\text{C}$. Analyses de coeurs de cristaux, 4 analyses représentant la zonation maximale pour chaque couple P-T. Lignes en pointillée : représente la précision estimée ($\pm 50^\circ\text{C}$) du modèle de Dubacq *et al.* (2010).

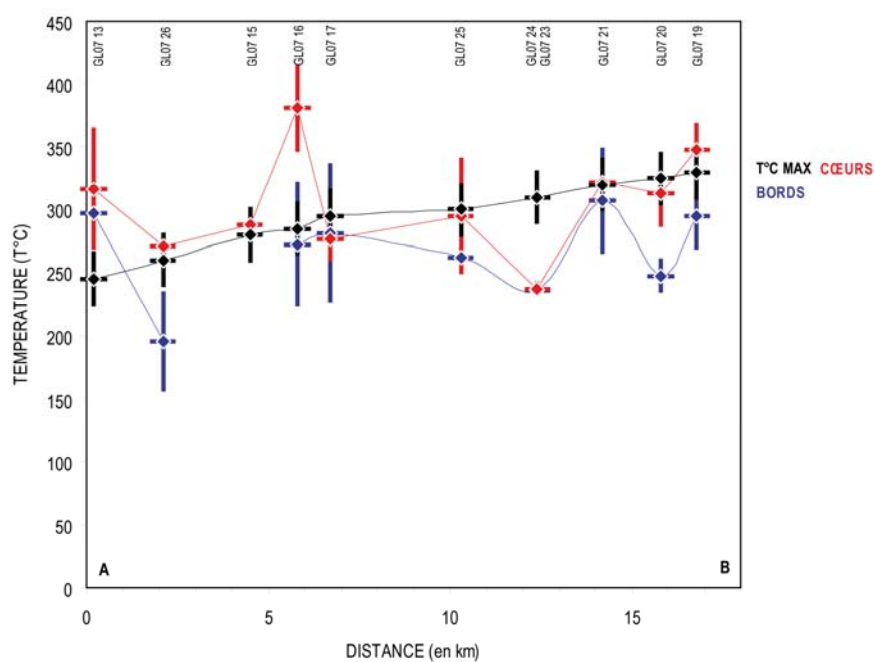
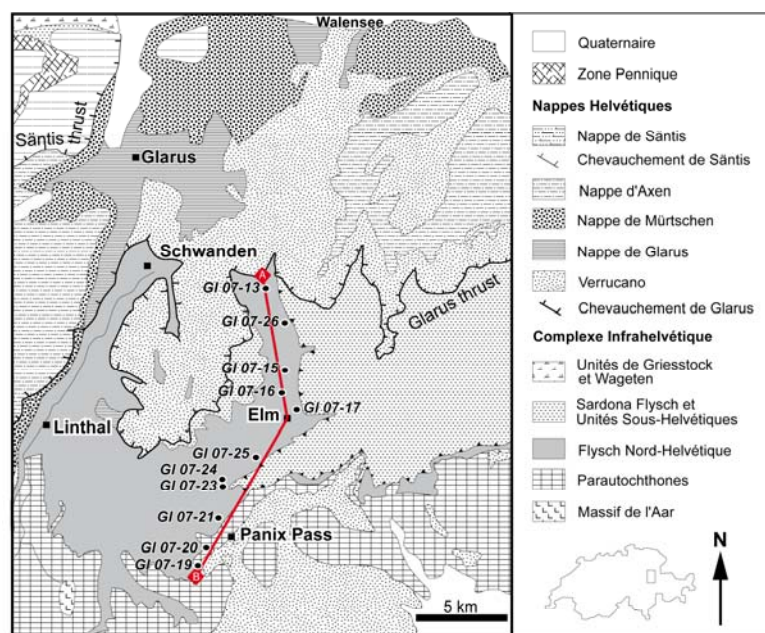


Figure 94: Comparaison des profils thermiques obtenus entre Est-Schwanden et Panix Pass avec les techniques de thermométrie « conventionnelle » et le thermobaromètre Ill+Qz de Dubacq *et al.* (2010) (cœurs et bords). Représentation des moyennes des températures obtenues pour chaque échantillon, les barres d'erreurs verticales indiquant l'écart type à cette moyenne.

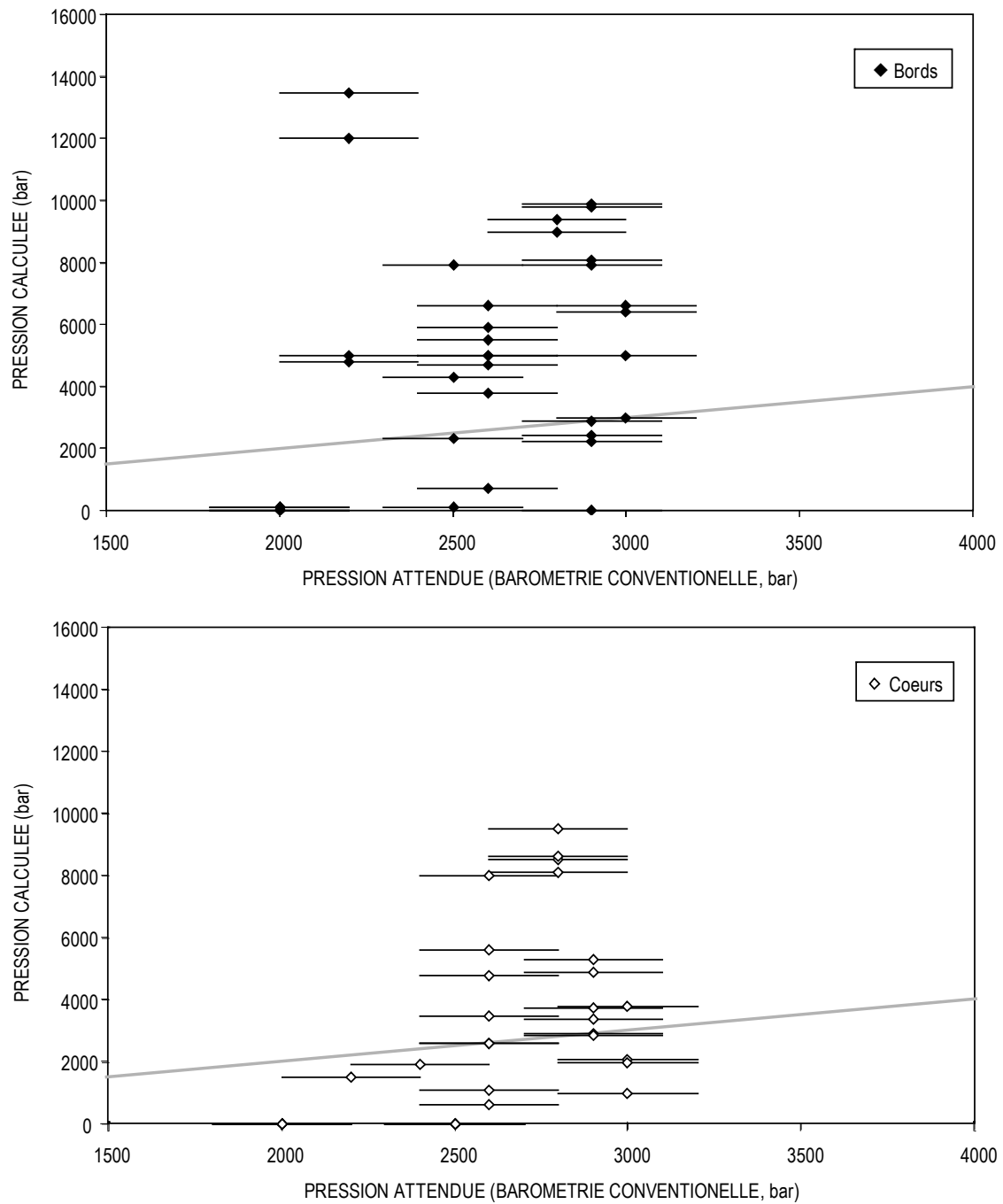


Figure 95 : Pressions calculées avec le modèle de Dubacq *et al.* (2010) par rapport aux pressions déduites de la synthèse des données de barométrie conventionnelle, avec une erreur assumée de ± 200 bar. Analyses de bords de cristaux en symboles noirs et de cœurs de cristaux en symboles vides, 4 analyses représentant la zonation maximale pour chaque couple P-T.

IV.3. CAS DES ASSEMBLAGES ILLITES-CHLORITES

La partie V a montré la difficulté à dégager un aspect thermobarométrique aux échanges Tschermak et ferromagnésien s'établissant entre des illites et des chlorites en équilibres malgré une probable T-dépendance. Comme les échantillons de Glarus ont été analysés suivant le protocole décrit en partie III, il est possible de relier deux à deux les analyses de bords d'illites et de chlorites. L'étude de la dépendance thermique des équilibres locaux interphasiques peut donc être poursuivie et étendue au domaine transitoire diagenèse-métamorphisme de faible degré. 92 paires d'analyses ill-chl ont pu être établies, et 41 d'entre elles ont été sélectionnées pour représenter la zonation maximale (soit les 4 $\log K$ maximum pour chaque couple de données P-T, lorsque cela était possible). Dans la mesure du possible, les couples ill-chl pour lesquels les résultats de Chl+Qz et Ill+Qz sont cohérents ont été privilégiés. **Il restera cependant difficile de savoir avec précision si ces couples analytiques sont en équilibre ou non, car il semblerait que les chlorites ont une chimie très influencée par le trajet d'exhumation de la roche, contrairement aux illites (Cf. IV.2).**

IV.3.1. Equilibre Tschermak entre Illites et chlorites de Glarus (système magnésien)

La Figure 96 présente le $\log K$ de l'équilibre $2 \text{ Mg-Cel} + \text{Mg-Am} = 2 \text{ Musc} + \text{Mg-ChlS}$ en fonction de la température pour les analyses des échantillons de Glarus, mais également pour les analyses publiées et les analyses des échantillons de la Gulf Coast. Comme il a été montré précédemment que le Fe^{3+} n'influçait pas cet équilibre, le fer a été considéré comme intégralement ferreux. On remarque que les $\log K$ calculés pour les échantillons de Glarus sont assez dispersés, mais se retrouvent dans la gamme des $\log K$ définis par les analyses de la Gulf Coast et de la littérature. De fait, les $\log K$ présentement calculés sont plausibles, et permettent, avec les deux autres séries d'analyses, de définir une tendance globale, de -1.4 pour 100°C à 1.5 pour 350°C . Cette tendance n'est cependant pas assez précise pour calibrer un thermomètre fiable (Cf. **Partie V**).

Concernant la pression, il est difficile d'identifier une corrélation entre le $\log K$ de l'équilibre et le gradient P. Cela ne signifie pas pour autant que la pression n'a pas d'impact sur cet équilibre. Simplement, il semble difficile de discriminer son effet de celui de la température.

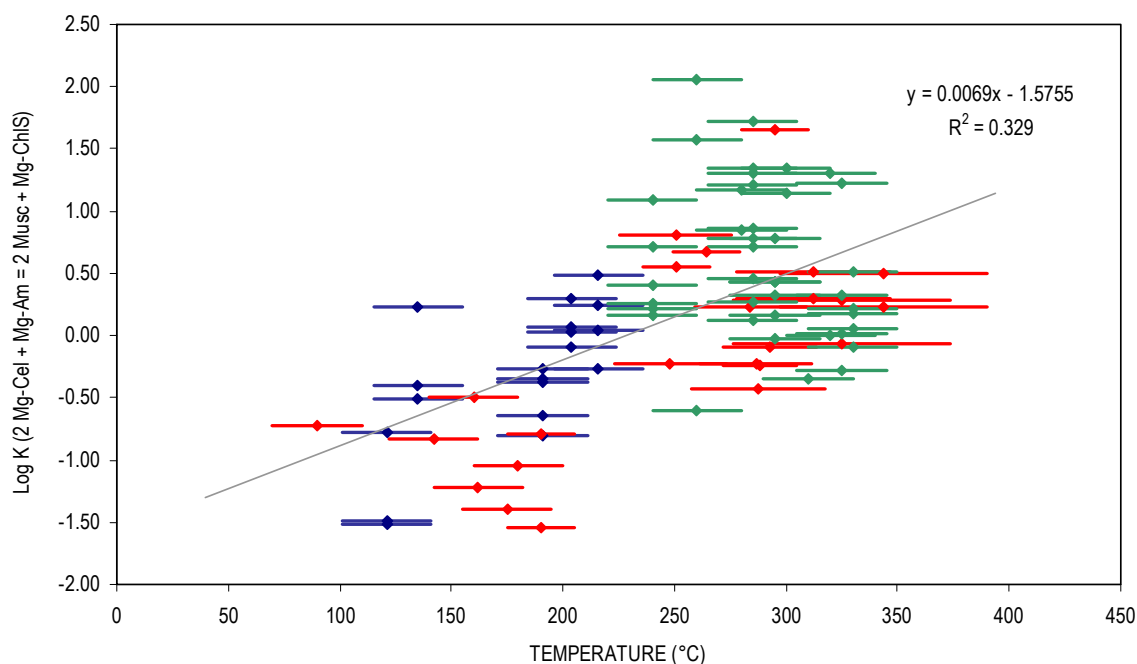


Figure 96 : Comparaison des $\log K$ de l'équilibre $2 \text{ Mg-Cel} + \text{Mg-Am} = 2 \text{ Musc} + \text{Mg-ChlS}$, en fonction de la température, pour $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$. Paires d'analyses ill-chl issues de la littérature (en rouge) et de l'étude des échantillons de la Gulf Coast (en bleu : zonation maximale, soit les 4 $\log K$ maximaux pour chaque P-T) et de Glarus (en vert ; zonation maximale également).

IV.3.2. Equilibre Ferromagnésien entre Illites et chlorites de Glarus

La Figure 97 présente le $\log K$ de l'équilibre $6 \text{ Fe-Cel} + \text{Mg-ChlS} = 6 \text{ Mg-Cel} + \text{Fe-ChlS}$ en fonction de la température pour les analyses des échantillons de Glarus, mais également pour les analyses publiées et les analyses des échantillons de la Gulf Coast, avec un fer considéré comme intégralement ferreux. On remarque que les $\log K$ calculés pour les échantillons de Glarus sont assez dispersés, mais se retrouvent dans la gamme des $\log K$ définis par les analyses de la Gulf Coast et de la littérature. De fait, les $\log K$ présentement calculés sont plausibles, et permettent, avec les deux autres séries d'analyses, de définir une tendance globale, de -4.1 pour 100°C à 1.5 pour 350°C . Cette tendance n'est cependant toujours pas assez précise pour calibrer un thermomètre fiable, et la non prise en compte du fer ferrique reste un facteur limitant (Cf. **Partie V**).

Comme les analyses de Glarus, de la Gulf coast et de la littérature constituent trois séries de données de pressions très variées, il est envisageable d'étudier, même de manière limitée, l'impact de la pression. En effet, l'échange ferromagnésien est généralement décrit

comme étant dépendant de la température, mais certains auteurs (Vidal et Parra, 2000) suggèrent également une petite dépendance à la pression. Pour cette étude, le $\log K$ de l'équilibre $6 \text{ Fe-Cel} + \text{Mg-Chl S} = 6 \text{ Mg-Cel} + \text{Fe-Chl S}$ a été approximé et remplacé par $\ln K_D$, K_D étant la constante de dissociation Fe-Mg entre illites et chlorites, calculée comme suit :

$$\text{Eq. 102} \quad \ln K_D = \ln \frac{(Mg / Fe)_{Phg-Ill}}{(Mg / Fe)_{Chl}}$$

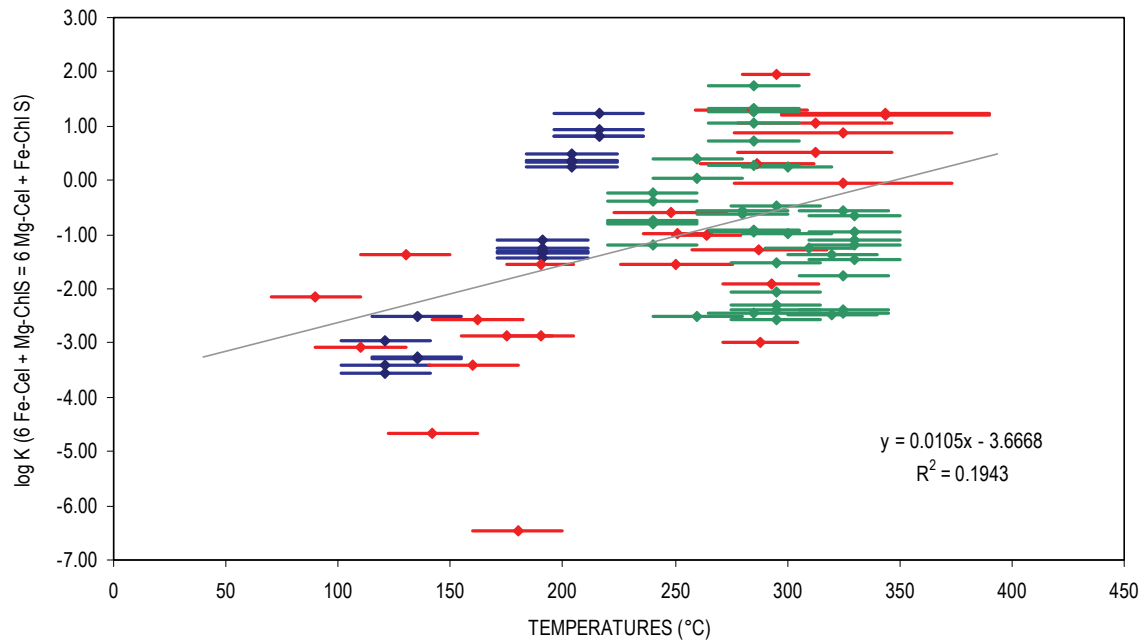


Figure 97 : Comparaison des $\log K$ de l'équilibre $6 \text{ Fe-Cel} + \text{Mg-ChlS} = 6 \text{ Mg-Cel} + \text{Fe-ChlS}$, en fonction de la température, pour $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$. Paires d'analyses ill-chl issues de la littérature (en rouge) et de l'étude des échantillons de la Gulf Coast (en bleu ; zonation maximale, soit les 4 $\log K$ maximaux pour chaque P-T) et de Glarus (en vert ; zonation maximale également).

Concernant les analyses extraites de la littérature, seules les analyses de basse pression ($P < 2.7 \text{ kbar}$) ont pour le moment été considérées. La comparaison des $\ln K_D$ est présentée par la Figure 98. On constate que les analyses correspondant aux plus basses pressions, *id est* Gulf Coast (en bleu), ont un $\ln K_D$ plus faible que celles correspondantes aux plus fortes pressions (littérature et Glarus, respectivement représentées en rouge et vert) pour une même température. On remarque ce même décalage entre les analyses issus de la littérature avec $P < 2.7 \text{ kbar}$, et les analyses issues de l'étude de Glarus, où $P \sim 3 \text{ kbar}$.

Dans la Figure 99, les données ont été comparées avec les analyses de plus hautes pressions de Vidal et Parra (2000). Ces analyses, qui ne sont pas incorporées dans la synthèse bibliographique utilisée dans la présente étude (T-P dépassant le cadre diagenèse-métamorphisme BP-BT), définissent des « domaines P-T » de $\ln K_D$. On constate la continuité du décalage des valeurs en fonction de l'augmentation de la pression, tout en notant la diminution du $\ln K_D$ pour une même gamme de pression lorsque T augmente. La P-T-dépendance de la partition Fe-Mg entre illites et chlorites serait donc confirmée. Il est cependant difficile de savoir si la P-dépendance de cette partition est singulière et n'est pas elle-même dépendante de facteurs cristallochimiques supplémentaires.

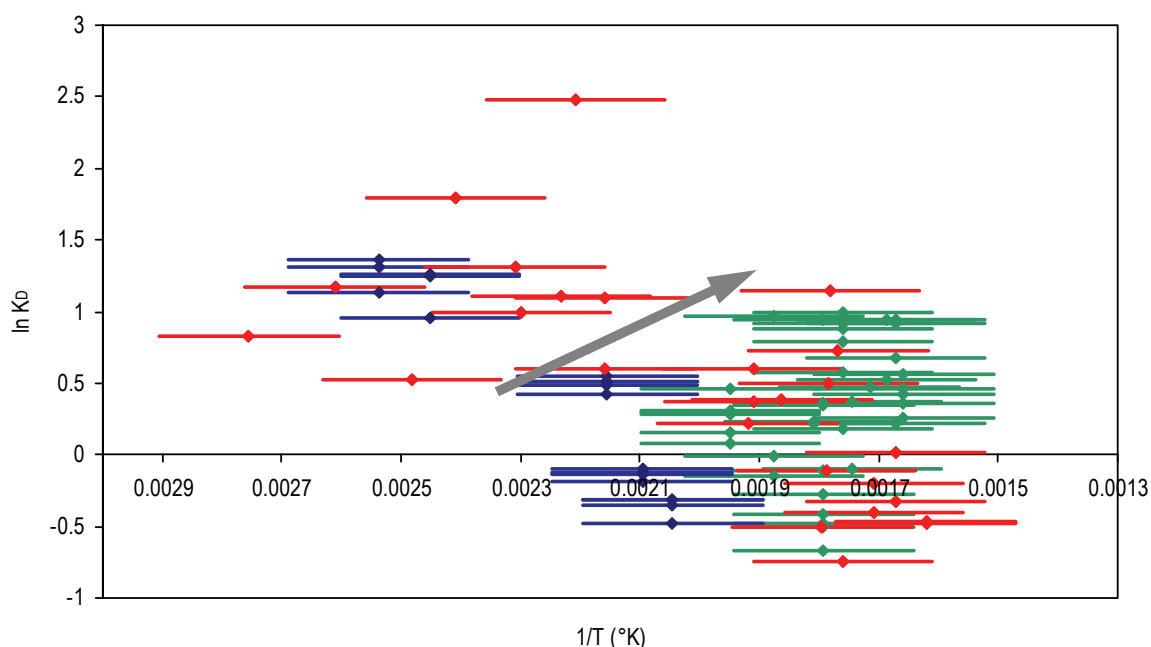


Figure 98 : $\ln K_D$ vs $1/T$ pour les paires d'analyses ill-chl de la Gulf Coast (en bleu, $P < 1.2$ kbar), de la littérature (en rouge, $P < 2.7$ kbar), de Glarus (en vert, $2 < P < 3$ kbar). T en degré Kelvin. Influence de la pression soulignée par la flèche noire. $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$.

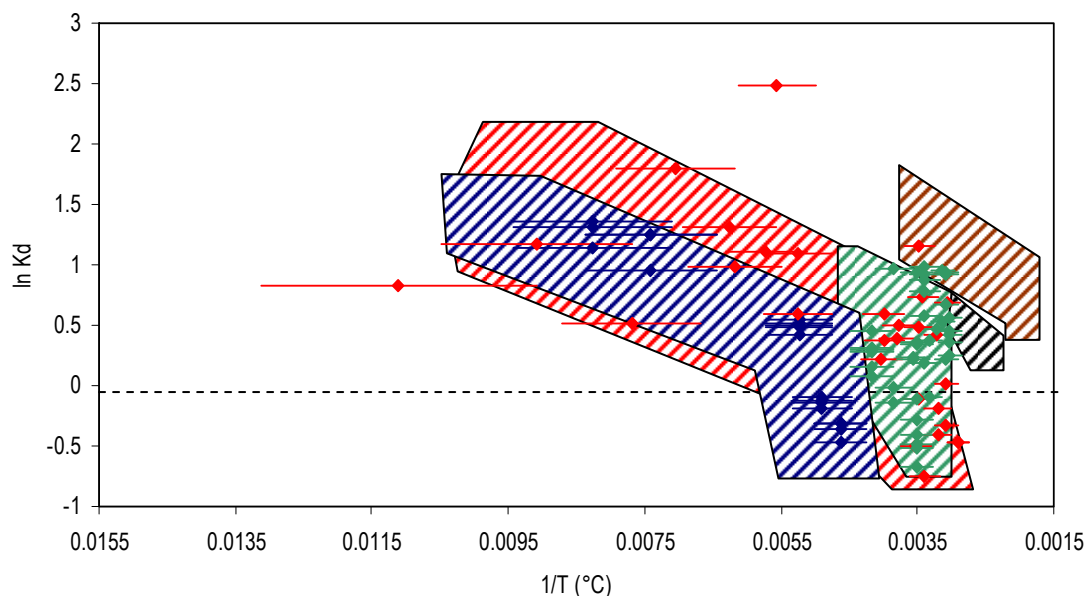


Figure 99 : $\ln K_D$ vs $1/T$ pour les paires d'analyses ill-chl de la Gulf Coast (en bleu, $P < 1.2$ kbar), de la littérature (en rouge, $P < 2.7$ kbar), de Glarus (en vert, $2 < P < 3$ kbar), de la synthèse de données de Vidal et Parra (2000) de plus haute pression (en noir, $P < 5$ kbar ; en marron, $5 \text{ kbar} < P$). T en degré Celsius. $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$.

Cependant, les valeurs obtenues de $\ln K_D$ sont très petites comparées aux prédictions faites par Vidal et Parra (2000). Ainsi, $\ln K_D = 1$ pour $T \sim 100^\circ\text{C}$ paraît être un résultat faible par rapport aux fonctions $\ln K_D = f(1/T)$ pour 0 et 5 kbar. Ceci peut être dû à la non prise en compte du fer ferrique. Pour étudier son impact sur le calcul du $\ln K_D$, le fer ferrique a été incorporé dans les paires d'analyses de la Gulf Coast, à la fois dans les chlorites et les illites. Les résultats obtenus sont présentés par la Figure 100. On constate alors que les $\ln K_D$ calculés sont très largement réévalués, et augmentent souvent d'une unité entière, pour rejoindre approximativement la droite de fonction $\ln K_D = f(1/T)$; $P = 0$. Le $\ln K_D$ semble donc avoir de réelles propriétés thermobarométriques, dépendant à la fois de la température et de la pression, contrairement aux équilibres Chl+Qz et Ill+Qz qui semblent être surtout influencés par la température, mais nécessite une quantification précise du Fe^{3+} .

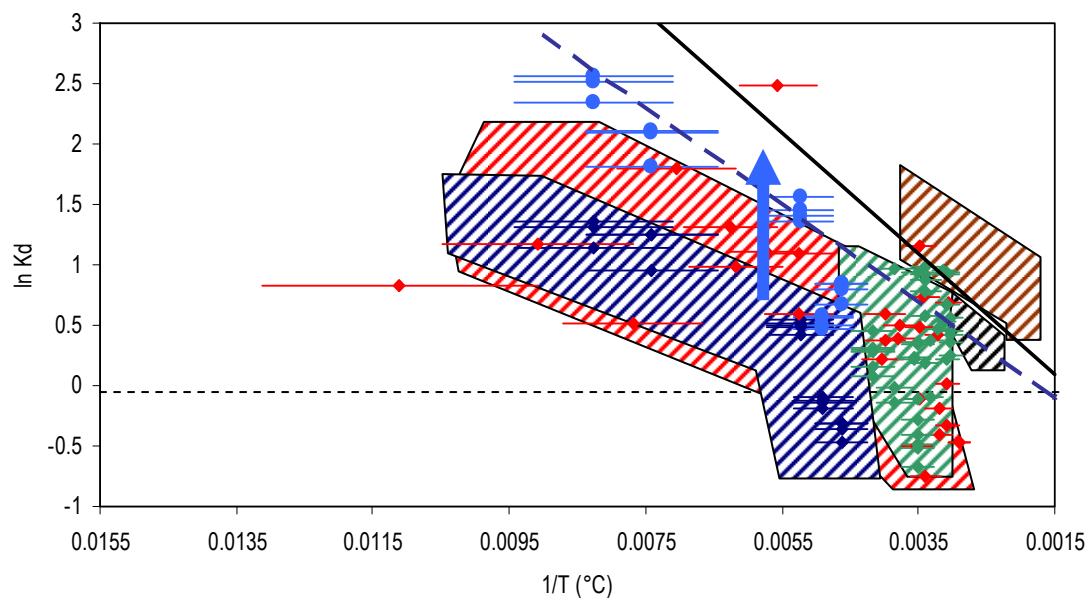


Figure 100 : $\ln K_D$ vs $1/T$ pour les paires d'analyses ill-chl de la Gulf Coast (en bleu, $P < 1.2$ kbar), de la littérature (en rouge, $P < 2.7$ kbar), de Glarus (en vert, $2 < P < 3$ kbar), de la synthèse de données de Vidal et Parra (2000) de plus haute pression (en noir, $P < 5$ kbar ; en marron, $5 < P$ kbar). La ligne noire représente la fonction $\ln K_D = f(1/T)$ tel que définie par Vidal et Parra (2000) pour une pression de 5 kbar. La ligne bleue pointillée représente la même fonction, pour une pression nulle. T en degré Celsius. Prise en compte Fe^{3+} pour les analyses des échantillons de la Gulf Coast (bleu clair).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les chlorites et les illites sont des minéraux pour lesquels la composition chimique est très dépendante des conditions de pression et de température, avec d'un côté, des substitutions Tschermak et Di/trioctaédrique importantes pour les chlorites, et d'un autre, une augmentation de la charge interfoliaire pour les illites. Les échanges cationiques au sein de la structure sont donc de bons marqueurs de l'histoire thermobarométrique de la roche.

Dans un premier temps, l'étude ne fait que confirmer les observations déjà réalisées par beaucoup d'auteurs (*e.g.* Cathelineau et Nieva, 1985 ; Kranidiotis et McLean, 1987 ; Cathelineau, 1988 ; Jahren et Aagaard, 1992 ; Hillier et Velde, 1991 ; Jowett, 1991 ; Essene et Peacor, 1995 ; Zang et Fyfe, 1995 ; Xie *et al.*, 1997 ; Vidal *et al.*, 2001 ; Battaglia, 2004) quant à la composition diagénétique des chlorites et des illites et quant aux substitutions impliquées. Est également vérifiée la P-dépendance de la substitution di/trioctaédrique pour les chlorites, entre 250 et 350°C (Vidal et Parra, 2000).

Dans un deuxième temps, ce travail a permis de mettre en évidence la zonation chimique intracristalline des phyllosilicates à une échelle nanométrique, grâce à un protocole alliant techniques MET-EDS et FIB. Cette dernière a rendu possible la préparation d'échantillons MET ultra-fins tout en conservant la texture des contacts interphasiques illite-chlorite. La prise en compte d'un certain nombre de corrections au sein du protocole a permis d'atteindre la précision d'analyse de la technique microsonde, utilisée pour l'application de la majorité des thermobaromètres publiés jusqu'ici. Il a alors été possible de quantifier la différence de chimie entre bords et cœurs de cristaux, et l'impact de cette différence sur les estimations P-T. Notamment pour les illites de la Gulf Coast, il est montré que les bords de cristaux s'équilibrent chimiquement au fur et à mesure des changements de conditions P-T par de nouvelles cristallisations, alors que les cœurs des cristaux ont tendance à conserver la composition initiale du minéral, généralement détritique. La différence d'étendue spatiale de cette zonation chimique en fonction des conditions P-T a également pu être observée, rendant le travail d'analyse complexe. De fait, pour le domaine de la diagenèse, l'analyse à la microsonde d'un cristal dans son ensemble ne permet pas forcément d'obtenir de bons résultats (ou une bonne calibration) thermobarométriques, car plusieurs compositions de générations différentes sont alors simultanément prises en compte. Il devient nécessaire de

n'analyser que le bord des cristaux lors du chemin prograde pour connaître chimiquement le pic P-T, auquel cas plusieurs compositions correspondant chacune à une partie de l'histoire d'enfouissement de la roche peuvent coexister.

Dans un troisième temps, la validité de la plupart des thermobaromètres publiés, empiriques ou thermodynamiques, a été testée afin de mettre en évidence leurs points forts et leurs faiblesses. Comme expliqué par Essene et Peacor (1995), les thermomètres empiriques ont un domaine d'applicabilité restreint. De fait, la complexité des substitutions concomitantes, la non prise en compte de la composition de la roche, et la très forte dépendance aux interactions propres à chaque domaine (disponibilité des éléments, interactions avec des fluides, etc...) rendent ces tendances empiriques purement qualitatives. Les tentatives de rendre ces fonctions quantitatives se soldent par des échecs, chaque auteur proposant sa propre correction en fonction du domaine géologique étudié.

Les modèles thermodynamiques contournent plusieurs de ces problèmes, sans pour autant totalement les résoudre. Ainsi, ces derniers vont voir leur domaine d'applicabilité dépendre de leur calibration, du choix du modèle cationique et du choix des pôles purs. Le modèle de Walshe (1986) présente une calibration limitée et exclut les chlorites riches en Al^{IV} (type amésite), le modèle de Vidal *et al.* (2001) exclut les chlorites de la diagenèse (Chlorite riche en Si) et le modèle d'Inoue *et al.* (2009) est un modèle désordonné pour $T < 250^{\circ}C$ calibré sur des analyses correspondant à $T > 250^{\circ}C$. Le modèle de Dubacq *et al.* (2010) pour les illites se présente comme donnant les meilleurs résultats thermiques, mais les pressions obtenues sont très surestimées et souvent mal contraintes, mettant en évidence la faible dépendance à la pression de l'équilibres Ill+Qz jusqu'à $P \sim 3$ kbar, en plus de l'équilibre Chl+Qz. L'étude des différents effets de la prise en compte du rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} , parfois élevé, montre que les modèles ordonnés sont moins sensibles à celui-ci que les modèles désordonnés.

De là, un nouveau modèle Chl+Qz a été établi, calibré sur une vaste synthèse d'analyses de la littérature, et peu sensible au Fe^{3+} . Ce modèle semi-ordonné est un **thermomètre** jusqu'à $T \sim 270^{\circ}C$ et $P < 2.7$ kbar, et peut prendre en compte la pression au-delà avec précautions. Cette dernière pourrait, semble-t-il, être également estimée par un nouvel outil thermobarométrique développé à partir des équilibres ferromagnésiens Chl+Ill. L'échange Fe-Mg Chl+Ill paraît ne pas être exclusivement dépendant de la température, comme le suggéraient déjà Vidal et Parra (2000), même s'il reste plus sensible à celle-ci qu'à la pression. Il était cependant difficile de calibrer cet outil dans le cadre de notre étude de

manière pertinente, car cela nécessite des données de pression et d'occupation en Fe^{3+} plus précises que celles à disposition. L'échange Tchernak Chl+Ill semble également être T-dépendant, ce qui n'exclut cependant pas un effet sur celui-ci de la pression. Il est cependant difficile ici de discriminer les influences respectives de T et de P, notamment en raison de la marge d'erreur sur les données de P.

Ainsi, les perspectives découlant de la mise en évidence des paramètres les plus sensibles aux conditions P-T sont :

- étude avec de nouvelles données de la partition Mg-Fe entre chlorite et illite en équilibre localement, avec prise en compte de Fe^{3+} (XANES, EELS), pour en déduire un outil P-T-déterminant,
- éventuellement, compléter cette étude avec une approche plus expérimentale, une déduction des paramètres thermodynamiques des pôles purs de basse température, et une étude plus précise et systématique du Fe^{3+} (pôle ferrique ?).

En résumé, la présente étude a atteint les objectifs de (Figure 101) ...

- test et validation ou non des modèles préexistants,
- discrimination dans la mesure du possible des effets de T et de P,
- mise en place d'un protocole d'analyse adapté,
- mise en évidence d'une zonation chimique intracristalline et d'équilibres locaux interphasiques,
- mise en place d'un nouveau thermomètre pour l'équilibre Chl+Qz, valable sans prise en compte du Fe^{3+} , jusqu'à la transition avec le métamorphisme,
- mise en évidence d'une sensibilité à la pression de la partition ferromagnésienne dans l'équilibre Ill+Chl.

... et ouvre les perspectives suivantes :

- l'étude systématique de l'influence de Fe^{3+} (notamment pour les équilibres mica+chlorite),
- la calibration d'un outil pertinent d'estimation P-T pour le domaine de la diagenèse à partir des équilibres Ill+Chl,
- la détermination des paramètres thermodynamiques concernant le nouveau modèle Chl+Qz.

THERMOBAROMETRES ETUDIES	MINERAL EQUILIBRE	CONDITIONS ESTIMEES	TYPE	MODELE D'ACTIVITE	IDEAL	LIMITES VALIDITE
Cathelineau (1988)	CHL	TEMPERATURE	EMPIRIQUE			- DOMAINE GEOL RESTREINT - NON PRISE EN COMPTE CHIMIE DE LA ROCHE
Kranidiotis et McLean (1987)	CHL	TEMPERATURE	EMPIRIQUE			- DOMAINE GEOL RESTREINT - NON PRISE EN COMPTE CHIMIE DE LA ROCHE
Jowett (1991)	CHL	TEMPERATURE	EMPIRIQUE			- DOMAINE GEOL RESTREINT - NON PRISE EN COMPTE CHIMIE DE LA ROCHE
Hillier et Velde (1991)	CHL	TEMPERATURE	EMPIRIQUE			- DOMAINE GEOL RESTREINT - NON PRISE EN COMPTE CHIMIE DE LA ROCHE
Zang et Fyfe (1995)	CHL	TEMPERATURE	EMPIRIQUE			- DOMAINE GEOL RESTREINT - NON PRISE EN COMPTE CHIMIE DE LA ROCHE
Xie <i>et al.</i> (1997)	CHL	TEMPERATURE	EMPIRIQUE			- DOMAINE GEOL RESTREINT - NON PRISE EN COMPTE CHIMIE DE LA ROCHE
Battaglia (2004)	ILL	TEMPERATURE	EMPIRIQUE			- DOMAINE GEOL RESTREINT - NON PRISE EN COMPTE CHIMIE DE LA ROCHE
Vidal <i>et al.</i> (2001)	CHL+QZ	TEMPERATURE PRESSION	THERMODYNAMIQUE	ORDONNE	NON	- DOMAINE P-T - EXCLUSION DES CHL Si > 3 APFU
Walshe (1986)	CHL+QZ	TEMPERATURE	THERMODYNAMIQUE	DESORDONNE	IDEAL	- CALIBRATION - EXCLUSION DES CHL Si < 3 APFU
Inoue <i>et al.</i> (2009)	CHL+QZ	TEMPERATURE	THERMODYNAMIQUE	DESORDONNE	IDEAL	- CALIBRATION SUR T > 250°C - INFLUENCE Fe ³⁺
Dubacq <i>et al.</i> (2010)	ILL+QZ	TEMPERATURE PRESSION	THERMODYNAMIQUE	ORDONNE	NON	- ESTIMATION PRESSION
Vidal et Parra (2000)	CHL+ILL	TEMPERATURE PRESSION	THERMODYNAMIQUE	ORDONNE	NON	- DOMAINE P-T - EXCLUSION DES CHL Si > 3 APFU
Jahren et Aagaard (1992)	CHL+ILL	TEMPERATURE	THERMODYNAMIQUE	DESORDONNE	IDEAL	- CALIBRATION
Walshe (1986)	CHL+ILL+FLD	TEMPERATURE	THERMODYNAMIQUE	DESORDONNE	IDEAL	- APPROXIMATION ACTIVITE FLD - EXCLUSION DES CHL Si < 3 APFU

Tableau 17 : Récapitulatif de l'étude des géothermobaromètres phyllosilicates préexistants.

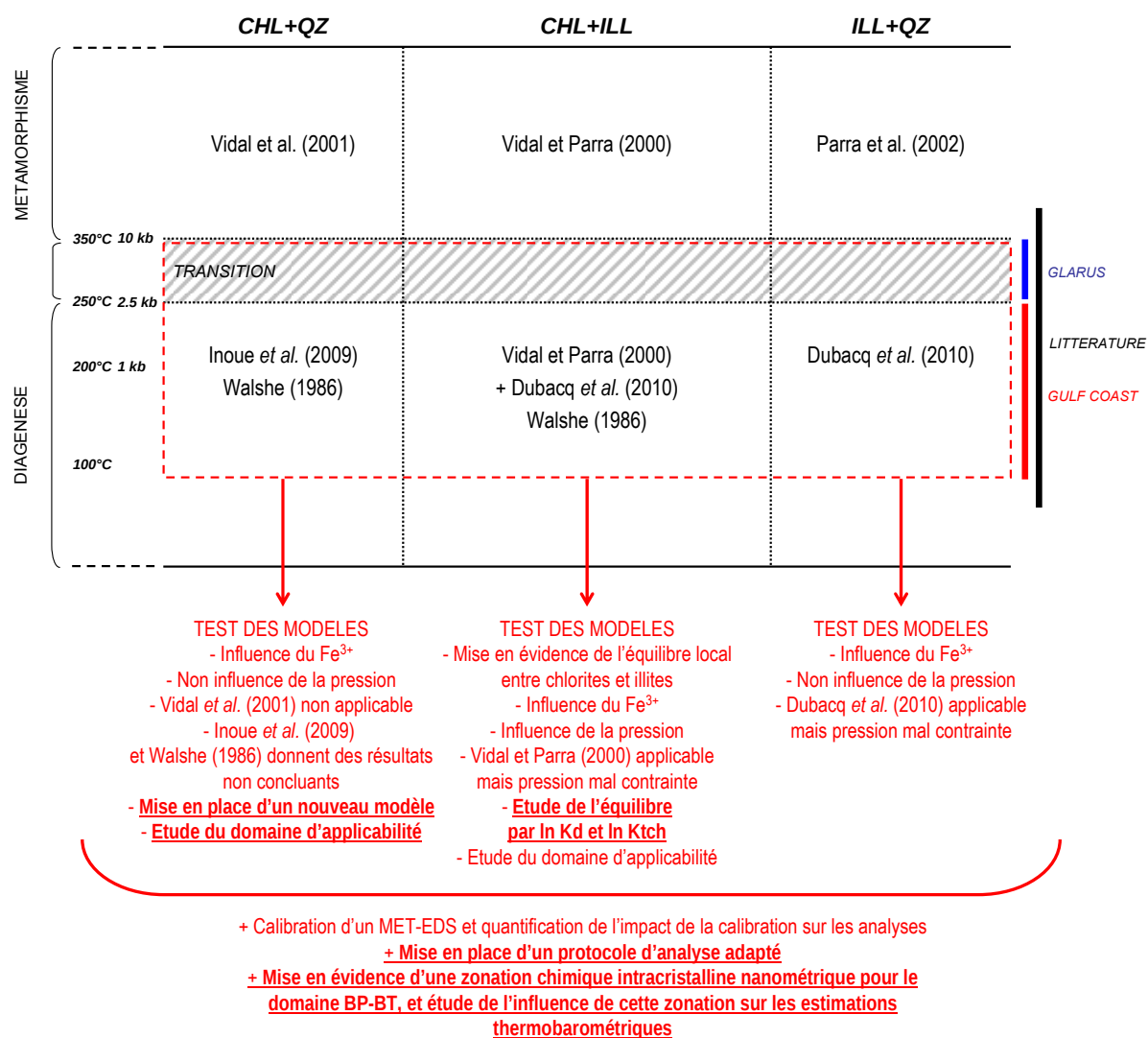


Figure 101 : Positionnement initial et conclusion de la présente étude.

REFERENCES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aagaard, P., and H. C. Helgeson (1982), Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions, *Am. J. Sci.*, 282, 237-285.
- Aagaard, P., and H. C. Helgeson (1983), Activity/composition relations among silicates and aqueous solutions: II. Chemical and thermodynamic consequences of ideal mixing of atmos on homological sites in montmorillonites, illites, and mixed-layered clays, *Clays and Clay Minerals*, 31, 207-217.
- Aagaard, P., and J. S. Jähren (1992), Diagenetic illite-chlorite assemblages in arenites .2. Thermodynamic Relations, *Clays and Clay Minerals*, 40, 547-554.
- Agard, P. (1999), Evolution métamorphique et structurale des métapélites océaniques dans l'orogénèse Alpine : l'exemple des schistes lustrés des Alpes occidentales (Alpes Cottiniennes), 295 pp, Université Paris VI, Paris.
- Aja, S. U. (1995), Thermodynamic properties of some 2/1 layer clay-minerals from solution-equilibration data, *European Journal of Mineralogy*, 7, 325-333.
- Aja, S. U., and P. E. Rosenberg (1992), The thermodynamic status of compositionally-variable clay-minerals - a discussion, *Clays and Clay Minerals*, 40, 292-299.
- Aja, S. U., P. E. Rosenberg, and J. A. Kittrick (1991a), Illite equilibria in solutions .1. Phase-relationships in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ between 25 and 250 °C, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 55, 1353-1364.
- Aja, S. U., P. E. Rosenberg, and J. A. Kittrick (1991b), Illite equilibria in solutions .2. Phase-relationships in the system $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 55, 1365-1374.
- Anovitz, L. M., and E. J. Essene (1987), Phase equilibria in the system $CaCO_3-MgCO_3-FeCO_3$, *Journal of Petrology*, 28, 389-414.
- Arancibia, G., and D. Morata (2005), Compositional variations of syntectonic white-mica in low-grade ignimbritic mylonite, *Journal of Structural Geology*, 27, 745-767.
- Austin, B. O. E. G. A. (1992), Geological Map of Texas.
- Bailey, S. W. (1980), Structures of layer silicates, in *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, edited by G. W. Brindley and G. E. Brown, pp. 2-123, Mineralogical Society, London.

- Bailey, S. W. (1984a), *Classification and structures of the micas*, Mineralogical Society of America, Blacksburg.
- Bailey, S. W. (1984b), Review of cation ordering in micas, *Clays and Clay Min.*, 32, 81-92.
- Bailey, S. W. (1988), *Chlorites: structures and crystal chemistry*, Mineralogical Society of America, Washington D.C.
- Baldehyrou-Bailly, A. (2003), Etude expérimentale et modélisation de la stabilité des phyllosilicates soumis à un fort gradient thermique, 297 pp, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Barker, C. E., and M. J. Pawlewicz (1994), Calculation of Vitrinite Reflectance from Thermal Histories and Peak Temperatures, in *Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter*, edited by P. K. Mukhopadhyay and W. G. Dow, pp. 216-229, American Chemical Society, Washington.
- Battaglia, S. (2004), Variations in the chemical composition of illite from five geothermal fields: a possible geothermometer, *Clay Min.*, 39, 501-510.
- Beaufort, D. (1986), Définition des équilibres chlorite-mica blanc dans la métamorphisme et la metasomatisme: étude des métasédiments encaissant l'amas sulfure de Rouez, Université de Poitiers, Poitiers.
- Beaufort, D., P. Patrier, A. Meunier, and M. M. Ottaviani (1992), Chemical variations in assemblages including epidote and/or chlorite in the fossil hydrothermal system of Saint Martin (Lesser Antilles), *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 51, 95-114.
- Bebout, D. G., B. R. Weise, A. R. Gregory, and M. B. Edwards (1982), Wilcox sandstone reservoirs in the deep subsurface along the Texas Gulf Coast, *Rep.*, 125 pp, University of Texas, Austin.
- Benzerara, K., N. Menguy, F. Guyot, C. Vanni, and P. Gillet (2005), TEM study of a silicate-carbonate-microbe interface prepared by focused ion beam milling, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 69, 1413-1422.
- Benzerara, K., T. H. Yoon, T. Tyliczszak, B. Constantz, A. M. Spormann, and G. E. Brown (2004), Scanning transmission X-ray microscopy study of microbial calcification, *Geobiology*, 2, 249-259.
- Berman, R. G. (1988), Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂, *Journal of Petrology*, 29, 445-522.

- Berman, R. G. (1990), Mixing properties of Ca-Mg-Fe-Mn garnets, *American Mineralogist*, 75, 328-344.
- Berman, R. G., and T. H. Brown (1984), A thermodynamic model for multicomponent melts, with application to the system CaO-Al₂O₃-SiO₂, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 48, 661-678.
- Besson, G., A. Decarreau, A. Manceau, J. Sanz, and H. Suquet (1990), Organisation interne du feuillet, I : Connaissance du feuillet, in *Matériaux argileux : structure, propriétés et application*, edited by S. F. d. M. e. d. Cristallographie, pp. 5-25, Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris.
- Bevins, R. E., D. Robinson, and G. Rowbotham (1991), Compositional Variations in Mafic Phyllosilicates from Regional Low-Grade Metabasites and Application of the Chlorite Geothermometer, *Journal of Metamorphic Geology*, 9, 711-721.
- Beyssac, O., B. Goffe, C. Chopin, and J. N. Rouzaud (2002), Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer, *Journal of Metamorphic Geology*, 20, 859-871.
- Bluhm, H., *et al.* (2006), Soft X-ray microscopy and spectroscopy at the molecular environmental science beamline at the advanced light source, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 150, 86-104.
- Bodner, D. P. (1985), Heat variations caused by groundwater flow in growth faults of the South Texas, Gulf Coast basin, University of Texas, Austin.
- Bodner, D. P., and J. M. Sharp (1988), Temperature variations in South Texas subsurface, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 72, 21-32.
- Boles, J. R., and G. S. Francks (1979), Clay diagenesis in Wilcox sandstones of Southwest Texas: Implications of smectite diagenesis on sandstone cementation, *Journal of Sedimentary Petrology*, 49, 55-70.
- Bousquet, R., R. Oberhänsli, B. Goffe, L. Jolivet, and O. Vidal (1998), High-pressure-low-temperature metamorphism and deformation in the Bündnerschiefer of the Engadine window: implications for the regional evolution of the eastern Central Alps, *Journal of Metamorphic Geology*, 16, 657-674.
- Bowers, T. S., and H. C. Helgeson (1983), Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of non-ideal mixing in the system H₂O-CO₂-NaCl on phase-relations in geologic systems-metamorphic equilibria at high-pressures and temperatures, *American Mineralogist*, 68, 1059-1075.

- Bullock, J. F., C. J. Humphreys, A. J. W. Mace, H. E. Bishop, and J. M. Titchmarsh (1985), Crystalline effects in the analysis of semiconductor materials using Auger electrons and X-rays, in *Microscopy in Semiconductor Materials*, edited by A. G. Gullis and D. B. Holt, pp. 405-410, Adam Hilger, Bristol.
- Burkhard, M., and R. Kerrich (1988), Fluid regimes in the deformation of the Helvetic nappes, Switzerland, as inferred from stable isotope data, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 99, 416-429.
- Burkhard, M., R. Kerrich, R. Maas, and W. S. Fyfe (1992), Stable and Sr-Isotope Evidence for Fluid Advection during Thrusting of the Glarus Nappe (Swiss Alps), *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 112, 293-311.
- Cathelineau, M. (1988), Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature, *Clay Min.*, 23, 471-485.
- Cathelineau, M., and D. Nieva (1985), A chlorite solid solution geothermometer, the Los Azufres (Mexico) geothermal system, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91, 235-244.
- Claret, F. (2001), Caractérisation structurale des transitions minéralogiques dans les formations argileuses : contrôles et implications géochimiques des processus d'illitisation, 160 pp, Université Joseph Fournier - Grenoble I, Grenoble.
- Cliff, G., and G. W. Lorimer (1972), paper presented at 5th European Congress on Electron Microscopy, Institute of Physics, Manchester.
- Cliff, G., and G. W. Lorimer (1975), The quantitative analysis of thin specimens, *Journal of Microscopy*, 103, 203-207.
- Curtis, C. D., C. R. Hughes, J. A. Whiteman, and C. K. Whittle (1985), Compositional variation within some sedimentary chlorites and some comments on their origin, *Mineralogical Magazine*, 49, 375-386.
- Curtis, C. D., B. J. Ireland, J. A. Whiteman, R. Mulvaney, and C. K. Whittle (1984), Authigenic chlorites: problems with chemical analysis and structural formula calculation, *Clay Min.*, 19, 471-481.
- Davis, P. K., and A. Navrotsky (1983), Quantitative correlations of deviations from ideality in binary and pseudo-binary solid solutions, *Journal of Solid State Chemistry*, 46, 1-22.
- De Andrade, V., O. Vidal, E. Lewin, P. O'Brien, and P. Agard (2006), Quantification of electron microprobe compositional maps of rock thin sections: an optimized method and examples, *Journal of Metamorphic Geology*, 24, 655-668.

- De Caritat, P., I. Hutcheon, and J. L. Walshe (1993), Chlorite geothermometry: a review, *Clays and Clay Minerals*, 41, 219-239.
- Dodge, M. M., and J. S. Posey (1981), Structural cross sections, tertiary formations, Texas Gulf Coast, *Rep.*, University of Texas, Austin.
- Dubacq, B. (2008), Thermodynamique des phyllosilicates de basse température : de l'approche macroscopique à la simulation atomistique, 253 pp, Université Joseph Fournier - Grenoble I, Grenoble.
- Dubacq, B., O. Vidal, and V. De Andrade (2010), Dehydration of dioctahedral aluminous phyllosilicates: thermodynamic modelling and implications for thermobarometric estimates, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 159, 159-174.
- Dunn, S. R., and J. W. Valley (1992), Calcite graphite isotope thermometry - a test for polymetamorphism in marble, Tudor Gabbro Aureole, Ontario, Canada, *Journal of Metamorphic Geology*, 10, 487-501.
- Dutton, S. P., and R. G. Loucks (2010), Diagenetic controls on evolution of porosity and permeability in lower Tertiary Wilcox sandstones from shallow to ultradeep (200-6700 m) burial, Gulf of Mexico Basin, USA, *Marine and Petroleum Geology*, 27, 69-81.
- Ebert, A., M. Herwegh, and A. Pfiffner (2007), Cooling induced strain localization in carbonate mylonites within a large-scale shear zone (Glarus thrust, Switzerland), *Journal of Structural Geology*, 29, 1164-1184.
- Eslinger, E. V., and D. R. Peaver (1988), Clay minerals for petroleum geologists and engineers, *Rep.*, Society Economic of Paleontologists and Mineralogists.
- Essene, E. J. (1989), *The current status of thermobarometry in metamorphic rocks*, Blackwell Scientific Pub., Oxford.
- Essene, E. J., and D. R. Peacor (1995), Clay mineral thermometry - A critical perspective, *Clays and Clay Minerals*, 43, 540-553.
- Frey, M. (1986), Very low-grade metamorphism of the Alps - an introduction, *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 66, 13-27.
- Frey, M. (1987), Very low-grade metamorphism of clastic sedimentary rocks, in *Low-grade Metamorphism*, edited by M. Frey, pp. 9-58, Blackie, Glasgow.
- Frey, M. (1988), Discontinuous inverse metamorphic zonation, Glarus Alps, Switzerland: evidence from illite "crystallinity" data, *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 68, 171-183.
- Frey, M., and D. Robinson (1999), *Low grade metamorphism*, Blackwell Science, London.

- Giannuzzi, L. A., B. I. Prenitzer, and B. W. Kempshall (2005), Ion - Solid interactions, in *Introduction to Focused Ion Beams*, edited by L. A. Giannuzzi, p. 358, North Carolina State University, Hardcover.
- Glaser, S., and E. Hurtig (1984), The establishment of the thermal equilibrium in a deep bore hole in the northern part of the German Democratic Republic, *Tectonophysics*, 103, 47-54.
- Goldstein, J., D. B. Williams, and G. Cliff (1986), Quantitative Y-ray analysis, in *Principles of analytical electron microscopy*, edited by D. C. Joy, A. D. Romig and J. Goldstein, p. 448, Springer, New York.
- Grim, R. E., R. H. Bray, and W. F. Bradley (1937), The mica in argillaceous sediments, *American Mineralogist*, 22, 813-829.
- Groshong, R. H., O. A. Pfiffner, and L. R. Pringle (1984), Strain partitioning in the Helvetic thrust belt of eastern Switzerland from the leading edge to the internal zone, *Journal of Structural Geology*, 6, 5-18.
- Guggenheim, S., J. M. Adams, D. C. Bain, F. Bergaya, M. F. Brigatti, V. A. Drits, M. L. L. Formoso, E. Galan, T. Kogure, and H. Stanjek (2006), Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: Report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature, *Clays and Clay Minerals*, 54, 761-772.
- Guidotti, C. V., and M. B. Sass (1976), Muscovite as a petrogenetic indicator mineral in pelitic schists, *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 127, 97-142.
- Guidotti, C. V., and F. P. Sassi (1986), Classification and correlation of metamorphic facies series by means of muscovite b_0 data from low-grade metapelites, *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 153, 363-380.
- Hamilton, D. L., and C. M. B. Henderson (1968), The preparation of silicate compositions by gelling method, *Mineralogical Magazine*, 36, 832-838.
- Heaney, P. J., E. P. Vicenzi, L. A. Giannuzzi, and K. J. T. Livi (2001), Focused ion beam milling: A method of site-specific sample extraction for microanalysis of Earth and planetary materials, *American Mineralogist*, 86, 1094-1099.
- Helgeson, H. C., J. M. Delany, H. W. Nussbitt, and D. K. Bird (1978), Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals, *Am. J. Sci.*, 278A, 1-229.
- Hillier, S., and B. Velde (1991), Octahedral occupancy and the chemical-composition of diagenetic (Low-Temperature) Chlorites, *Clay Min.*, 26, 149-168.

- Holland, T. J. B., and R. Powell (1998), An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest, *Journal of Metamorphic Geology*, 16, 309-343.
- Holland, T. J. B., J. Baker, and R. Powell (1998), Mixing properties and activity composition relationships of chlorites in the system $\text{MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, *European Journal of Mineralogy*, 10, 395-406.
- Hower, J., and T. C. Mowatt (1966), The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonite, *American Mineralogist*, 46, 313-334.
- Hutcheon, I. (1990), Clay carbonate reactions in the Venture area, Scotian Shelf, Nova Scotia, Canada, in *The Geochemical society, Special Publication*, edited, pp. 199-212.
- Inoue, A., A. Meunier, P. Patrier-Mas, C. Rigault, D. Beaufort, and P. Vieillard (2009), Application of chemical geothermometry to low-temperature trioctahedral chlorites, *Clays and Clay Minerals*, 57, 371-382.
- Jacobs, M. H., and J. Barborovska (1972), paper presented at 5th European Congress on Electron Microscopy, Institute of Physics, Manchester.
- Jahren, J. S. (1991), Evidence of Ostwald ripening related recrystallization of chlorites from reservoir rocks offshore Norway, *Clay Min.*, 26, 169-178.
- Jahren, J. S., and P. Aagaard (1989), Compositional variations in diagenetic chlorites and illites, and relationships with formation-water chemistry, *Clay Min.*, 24, 157-170.
- Jahren, J. S., and P. Aagaard (1992), Diagenetic Illite-Chlorite Assemblages in Arenites .1. Chemical Evolution, *Clays and Clay Minerals*, 40, 540-546.
- Jiang, W. T., E. J. Essene, and D. R. Peacor (1990), Transmission electron microscopic study of coexisting pyrophyllite and muscovite: direct evidence for the metastability of illite, *Clays and Clay Minerals*, 38, 225-240.
- Jiang, W. T., D. R. Peacor, and J. F. Slack (1992), Microstructures, mixed layering, and polymorphism of chlorite and retrograde berthierine in the Kidd Creek Massive Sulfide Deposit, Ontario, *Clays and Clay Minerals*, 40, 501-514.
- Jiang, W. T., D. R. Peacor, and P. R. Buseck (1994), Chlorite Geothermometry - Contamination and apparent octahedral vacancies, *Clays and Clay Minerals*, 42, 593-605.
- Jones, P. H. (1975), Geothermal and hydrocarbon regimes, Northern Gulf of Mexico basin, in *Proceedings of the first geopressed geothermal energy conference*, edited by M. H. Dorfman and R. W. Deller, pp. 15-89, University of Texas, Center for energy studies, Austin.

- Joswig, W., G. Amthauer, and Y. Takeuchi (1986), Neutron-diffraction and Mössbauer spectroscopic study of clintonite (xanthophyllite), *American Mineralogist*, 71, 1194-1197.
- Jowett, E. C. (1991), Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite geothermometer, in *GAC/MAC/SEG Joint annual meeting*, edited, GAC/MAC/SEG, Toronto, Canada.
- Kehle, R. O. (1971), Geothermal survey of North America, *Annual progress report Rep.*, 31 pp, American Association of Petroleum Geologists.
- Kim, S. T., and V. P. Dravid (2000), Focused ion beam sample preparation of continuous fibre-reinforced ceramic composite specimens for transmission electron microscopy, *Journal of Microscopy-Oxford*, 198, 124-133.
- Kisch, H. J. (1991), Illite crystallinity - recommendations on sample preparation, X-ray-diffraction settings, and interlaboratory samples, *Journal of Metamorphic Geology*, 9, 665-670.
- Kittrick, J. A. (1984), Solubility measurements of phases in three illites, *Clays and Clay Minerals*, 32, 115-124.
- Kohler, E., T. Parra, and O. Vidal (2009), Clayey Cap-Rock behavior in H₂O-CO₂ media at low pressure and temperature conditions: an experimental approach, *Clays and Clay Minerals*, 57, 616-637.
- Koroknai, B., P. Arkai, P. Horvath, and K. Balogh (2008), Anatomy of a transitional brittle-ductile shear zone developed in a low-T meta-andesite tuff: a microstructural, petrological and geochronological case study from the Bükk Mts. (NE Hungary), *Journal of Structural Geology*, 30, 159-176.
- Kosters, E. C., D. G. Bebout, S. J. Seni, C. M. Garrett, L. F. Brown, H. S. Hamlin, S. P. Dutton, S. C. Ruppel, R. J. Finley, and N. Tyler (1989), Atlas of major Texas gas reservoirs, *Rep.*, 168 pp, University of Texas, Austin.
- Kranidiotis, P., and W. H. McLean (1987), Systematics of chlorite alternation at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec, *Economic Geology*, 82, 1898-1911.
- Kübler, B. (1967), La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures de métamorphisme, in *Colloque sur les étages tectoniques*, edited by J. P. Schaer, pp. 105-122, Neuchâtel.
- Kübler, B., and M. Jaboyedoff (2000), Illite crystallinity, *Earth and Planetary Sciences*, 331, 75-89.

- Lahfid, A., O. Beyssac, E. Deville, F. Negro, C. Chopin, and B. Goffe (2010), Evolution of the Raman spectrum of carbonaceous material in low-grade metasediments of the Glarus Alps (Switzerland), *Terra Nova*, 22, 354-360.
- Laird, J. (1988), Chlorites: metamorphic petrology, in *Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas)*, edited by S. W. Bailey, pp. 405-453, Mineralogical Society of America, Washington D.C.
- Lanson, B., and D. Champion (1991), The I/S-to-Illite reaction in the late stage diagenesis, *Am. J. Sci.*, 291, 473-506.
- Lanson, B., and G. Besson (1992), Characterization of the end of smectite-to-Illite transformation-decomposition of X-Ray-Patterns, *Clays and Clay Minerals*, 40, 40-52.
- Leoni, L., F. Sartori, and M. Tamponi (1998), Compositional variation in K-white micas and chlorites coexisting in Al-saturated metapelites under late diagenetic to low-grade metamorphic conditions (Internal Liguride Units, Northern Apennines, Italy), *European Journal of Mineralogy*, 10, 1321-1339.
- Lippmann, F. (1977), The solubility products of complex minerals, mixed crystals and three layer clay minerals, *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 130, 287-309.
- Lopez-Munguira, A., F. Nieto, and D. Morata (2002), Chlorite composition and geothermometry: a comparative HRTEM/AEM-EMPA-XRD study of Cambrian basic lavas from the Ossa Morena Zone, SW Spain, *Clay Min.*, 37, 267-281.
- Loucks, R. G., M. M. Dodge, and W. E. Galloway (1979), Sandstone consolidation analysis to delineate areas of high-quality reservoirs suitable for production of geopressed geothermal energy along the Texas Gulf Coast, *Rep.*, U.S. Department of energy, Austin.
- Lynch, F. L. (1994), The effects of depositional environment and formation water chemistry on the diagenesis of Frio formation (Oligocene) sandstones and shales, Aransas, Nueces and San Patricio counties, Texas, University of Texas, Austin.
- Made, B. (1991), Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les interactions eau-roche, 308 pp, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Malasoma, A., M. Marroni, G. Musumeci, and L. Pandolfi (2006), High-pressure mineral assemblage in granitic rocks from continental units, Alpine Corsica, France, *Geol. J.*, 41, 49-59.
- Mas, A., D. Guisneau, P. P. Mas, D. Beaufort, A. Genter, B. Sanjuan, and J. P. Girard (2006), Clay minerals related to the hydrothermal activity of the Bouillante geothermal field (Guadeloupe), *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 158, 380-400.

- Mathieu, Y., and B. Velde (1989), Identification of thermal anomalies using clay mineral composition, *Clay Min.*, 24, 591-602.
- McDowell, S. D., and W. A. Elders (1980), Authigenic layer silicate minerals in borehole Emore 1, Salton Sea geothermal field, California, USA, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 74, 293-310.
- McKenna, T. E. (1997), Geologic and hydrologic constraints on fluid and heat flow in overpressured rocks of the Rio Grande embayment, Gulf of Mexico basin, 241 pp, University of Texas, Austin.
- Meunier, A. (2005), *Clays*, Springer, Berlin.
- Meunier, A., and B. Velde (1989), Solid solution in I/S mixed-layer minerals and illite, *American Mineralogist*, 74, 1106-1112.
- Meunier, A., B. Lanson, and B. Velde (2004), Composition variation of illite-vermiculite-smectite mixed-layer minerals in a bentonite bed from Charente (France), *Clay Min.*, 39, 317-332.
- Miot, J., K. Benzerara, G. Morin, S. Bernard, O. Beyssac, E. Larquet, A. Kappler, and F. Guyot (2009), Transformation of vivianite by anaerobic nitrate-reducing iron-oxidizing bacteria, *Geobiology*, 7, 373-384.
- Mukhopadhyay, P. K. (1994), Vitrinite Reflectance as maturity parameter: petrographic and molecular characterization and its applications to basin modeling, in *Vitrinite Reflectance as Maturity Parameter*, edited by P. K. Mukhopadhyay and W. G. Dow, pp. 1-24, American Chemical Society, Washington, D. C.
- Mullis, J. (1979), The system methane-water as a geologic thermometer and barometer from the external part of the Central Alps, *Bulletin de Minéralogie*, 102, 526-536.
- Nieto, F., M. Mellini, and I. Abad (2010), The role of H_3O^+ in the crystal structure of illite, *Clays and Clay Minerals*, 58, 238-246.
- Niu, B., T. Yoshimura, and A. Hirai (2000), Smectite diagenesis in neogene marine sandstone and mudstone of the Niigata Basin, Japan, *Clays and Clay Minerals*, 48, 26-42.
- Nunn, J. A. (1984), Subsidence and temperature histories for Jurassic sediments in the Northern Gulf Coast: A thermal mechanical model, in *The Jurassic of the Gulf rim*, edited by D. G. Bebout, B. F. Perkins and C. H. Moore, pp. 309-322, GCSSEPM Foundation 3th Annual Research Conference Proceedings.
- Obst, M., P. Gasser, D. Mavrocordatos, and M. Dittrich (2005), TEM-specimen preparation of cell/mineral interfaces by Focused Ion Beam milling, *American Mineralogist*, 90, 1270-1277.

- Okuyama-Kusunose, Y., and T. Itaya (1987), Metamorphism of carbonaceous material in the Tono contact aureole, Kitakami Mountains, Japan, *Journal of Metamorphic Geology*, 5, 121-139.
- Padan, A., H. J. Kisch, and R. Shagam (1982), Use of the lattice parameter b_0 of dioctahedral illite/muscovite for the characterization of P/T gradients of incipient metamorphism, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 79, 85-95.
- Page, F. Z., L. S. Armstrong, E. J. Essene, and S. B. Mukasa (2007), Prograde and retrograde history of the Junction School eclogite, California, and an evaluation of garnet-phengite-clinopyroxene thermobarometry, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 153, 533-555.
- Parra, T. (2001), Les équilibres chlorite-phengite : de l'étude de la lame mince aux calculs des trajets pression-température, 391 pp, Université Paris-Sud XI, Orsay.
- Parra, T., O. Vidal, and P. Agard (2002a), A thermodynamic model for Fe-Mg dioctahedral K white micas using data from phase-equilibrium experiments and natural pelitic assemblages, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143, 706-732.
- Parra, T., O. Vidal, and L. Jolivet (2002b), Relation between the intensity of deformation and retrogression in blueschist metapelites of Tinos Island (Greece) evidenced by chlorite-mica local equilibria, *Lithos*, 63, 41-66.
- Parra, T., O. Vidal, and T. Theye (2005), Experimental data on the Tschermak substitution in Fe-chlorite, *American Mineralogist*, 90, 359-370.
- Perry, E. A., and J. Hower (1970), Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments, *Clays and Clay Minerals*, 18, 165-177.
- Pfeiffer, D. S. (1989), Temperature variations and their relation to groundwater flow, South Texas, Gulf Coast basin, 198 pp, University of Texas, Austin.
- Posey, J. S. (1986), The Louann Salt of the Gulf Coast basin, with emphasis on South Texas, in *Contributions to the geology of South Texas*, edited by W. L. Stapp, pp. 440-446, South Texas Geological Society.
- Potel, S. (2007), Very low-grade metamorphic study in the pre-Late Cretaceous terranes of New Caledonia (southwest Pacific Ocean), *Island Arc*, 16, 291-305.
- Potter, R. W., and D. L. Brown (1977), The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0° to 500°C and pressures up to 2000 bars based on a regression of available data in the literature, *Economic Geology*, 73, 284-285.
- Prigogine, I., and R. Defay (1954), *Chemical thermodynamics*, 543 pp., Green and Co., London.

- Rahn, M., J. Mullis, K. Erdelbrock, and M. Frey (1994), Very low-grade metamorphism of the Taveyanne Greywacke, Glarus Alps, Switzerland, *Journal of Metamorphic Geology*, 12, 625-641.
- Rahn, M., J. Mullis, K. Erdelbrock, and M. Frey (1995), Alpine metamorphism in the North Helvetic Flysch of the Glarus-Alps, Switzerland, *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 88, 157-178.
- Rahn, M., M. Steinmann, and M. Frey (2002), Chloritoid composition and formation in the eastern Central Alps: a comparison between Penninic and Helvetic occurrences, *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 82, 409-426.
- Ransom, B., and H. C. Helgeson (1994a), A chemical and thermodynamic model of aluminous dioctahedral-2/1 layer clay-minerals in diagenetic processes - regular solution representation of interlayer dehydration in smectite, *Am. J. Sci.*, 294, 449-484.
- Ransom, B., and H. C. Helgeson (1994b), Estimation of the standard molal heat-capacities, entropies, and volumes of 2/1-clay-minerals, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 58, 4537-4547.
- Ransom, B., and H. C. Helgeson (1995), A chemical and thermodynamic model of dioctahedral 2-1 layer clay-minerals in diagenetic processes - dehydration of dioctahedral aluminous smectite as a function of temperature and depth in sedimentary basins, *Am. J. Sci.*, 295, 245-281.
- Reesman, A. L. (1974), Aqueous dissolution studies of illite under ambient conditions, *Clays and Clay Minerals*, 22, 443-453.
- Rimmelé, G., T. Parra, B. Goffé, R. Oberhänsli, L. Jolivet, and O. Candan (2004), Exhumation paths of high-pressure-lowtemperature metamorphic rocks from the Lycian Nappes and Menderes Massif (SW Turkey): a multi-equilibrium approach, *Journal of Petrology*, 46, 641-669.
- Rouston, R. C., and J. A. Kittrick (1971), Illite solubility, *Proceedings - Soil Science Society of America*, 35, 714-718.
- Roux, B., S. K. Sanyal, and S. L. Brown (1980), An improved approach to estimating true reservoir temperature from transient temperature data, in *SPE California Regional meeting*, edited by S. o. P. Engineers, p. 8, Los Angeles, US.
- Royden, L., J. G. Sclater, and R. P. Von Her (1980), Continental margin subsidence and heat flow: important parameters in formation of petroleum hydrocarbons, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 64, 173-187.

- Salvat, F., J. M. Fernandez-Varea, and J. Sempau (2006), PENELOPE-2006: A code system for Monte-Carlo simulation of electron and photon transport., *Workshop Proceedings Rep.*, Nuclear Energy Agency, Barcelona, Spain.
- Sass, M. B., P. E. Rosenberg, and J. A. Kittrick (1987), The stability of illite/smectite during diagenesis: an experimental study, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, *51*, 2103-2115.
- Sassi, F. P. (1972), The petrological and geological significance of the b_0 values of potassic white micas in low-grade metamorphic rocks: an application to the eastern Alps, *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, *18*, 105-113.
- Sassi, F. P., and A. Scolari (1974), The b_0 value of the potassic white micas as a barometric indicator in low-grade metamorphism of pelitic schists, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *45*, 143-152.
- Schingaro, E., F. Scordari, E. Mesto, M. F. Brigatti, and G. Pedrazzi (2005), Cation-site partitioning in Ti-rich micas from Black Hill (Australia): a multi-technical approach, *Clays and Clay Minerals*, *53*, 179-189.
- Schmidt, D., S. T. Schmidt, J. Mullis, R. F. Mahlmann, and M. Frey (1997), Very low grade metamorphism of the Taveyanne formation of western Switzerland, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *129*, 385-403.
- Shau, Y. H., D. R. Peacor, and E. J. Essene (1990), Corrensite and mixed-layer chlorite/corrensite in metabasalt from northern Tawāin: TEM/AEM, EMPA, XRD and optical studies, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *105*, 123-142.
- Spear, F. S. (1993), *Metamorphic phase equilibria and P-T-t paths*, Mineralogical Society of America, Washington D.C.
- Srodon, J., and D. D. Eberl (1984), Illite, in *Micas*, edited by S. W. Bailey, pp. 495-544, Mineralogical Society of America, Washington D.C.
- Srodon, J., F. Elsass, W. J. McHardy, and D. J. Morgan (1992), Chemistry of Illite-Smectite Inferred from Tem Measurements of Fundamental Particles, *Clay Min.*, *27*, 137-158.
- Stanley, S. M. (1986), *Earth and life through time*, edited by W. H. e. a. Freeman, p. 689, New York.
- Steffens, H. J. (1979), *James Prescott Joule and the concept of energy*, 172 pp., Science History, New York.
- Suisse, C. G. (1972), *Carte Géologique de la Suisse*.

- Sweeney, J. J., and A. K. Burnham (1990), Evaluation of simple-model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics, *AAPG Bulletin American Association of Petroleum Geologists*, 74, 1559-1570.
- Trotet, F., O. Vidal, and L. Jolivet (2001), Exhumation of Syros and Sifnos metamorphic rocks (Cyclades, Greece): new constraints on the P-T paths, *European Journal of Mineralogy*, 13, 901-920.
- Van Cappellen, E., and J. C. Doukhan (1994), Quantitative Transmission-X-Ray Microanalysis of Ionic Compounds, *Ultramicroscopy*, 53, 343-349.
- Velde, B., and M. Medhioub (1988), Approach to chemical equilibrium in diagenetic chlorites, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 98, 122-127.
- Velde, B., N. El Moutaouakkil, and A. Iijima (1991), Compositional homogeneity in low-temperature chlorites, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 107, 21-26.
- Vidal, O., and T. Parra (2000), Exhumation paths of high-pressure metapelites obtained from local equilibria for chlorite-phengite assemblages, *Geol. J.*, 35, 139-161.
- Vidal, O., and B. Dubacq (2009), Thermodynamic modelling of clay dehydration, stability and compositional evolution with temperature, pressure and H₂O activity, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73, 6544-6564.
- Vidal, O., T. Parra, and F. Trotet (2001), A thermodynamic model for Fe-Mg aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages in the 100 degrees to 600 °C, 1 to 25 kb range, *Am. J. Sci.*, 301, 557-592.
- Vidal, O., T. Parra, and P. Vieillard (2005), Thermodynamic properties of the Tschermak solid solution in Fe-chlorite: Application to natural examples and possible role of oxidation, *American Mineralogist*, 90, 347-358.
- Vidal, O., B. Goffe, R. Bousquet, and T. Parra (1999), Calibration and testing of an empirical chloritoid-chlorite Mg-Fe exchange thermometer and thermodynamic data for daphnite, *Journal of Metamorphic Geology*, 17, 25-39.
- Vidal, O., V. De Andrade, E. Lewin, M. Munoz, T. Parra, and S. Pascarelli (2006), P-T-deformation-Fe³⁺/Fe²⁺ mapping at the thin section scale and comparison with XANES mapping: application to a garnet-bearing metapelite from the Sambagawa metamorphic belt (Japan), *Journal of Metamorphic Geology*, 24, 669-683.
- Waldie, C. J., E. C. Jowett, and H. S. Swinden (1991), The Crescent Lake Copper-Deposit, Central Newfoundland - Deep Levels of a Volcanogenic Hydrothermal System, *Atl. Geol.*, 27, 1-13.

- Walshe, J. L. (1986), A six-component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems, *Economic Geology*, 81, 681-703.
- Watanabe, M., and D. B. Williams (1999), The new form of the ζ -factor method for quantitative microanalysis in AEM-XEDS and its evaluation, in *Microscopy and Microanalysis*, edited by S. W. Bailey, W. G. Jerome, S. McKernan, J. F. Mansfield and R. L. Price, pp. 88-89, Springer, New York.
- Watanabe, M., and D. B. Williams (2006), The quantitative analysis of thin specimens: a review of progress from the Cliff-Lorimer to the new zeta-factor methods, *Journal of Microscopy-Oxford*, 221, 89-109.
- Watanabe, M., Z. Horita, and M. Nemoto (1996), Absorption correction and thickness determination using the zeta factor in quantitative X-ray microanalysis, *Ultramicroscopy*, 65, 187-198.
- Wesselman, J. B. (1983), Structure, temperature, pressure and salinity of Cenozoic aquifers of South Texas, *Hydrological Atlas Rep.*
- Wirth, R. (2004), Focused Ion Beam (FIB): A novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy, *European Journal of Mineralogy*, 16, 863-876.
- Xie, X. G., G. R. Byerly, and R. E. Ferrell (1997), Ilb trioctahedral chlorite from the Barberton greenstone belt: Crystal structure and rock composition constraints with implications to geothermometry, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 126, 275-291.
- Yamato, P., P. Agard, B. Goffé, V. De Andrade, O. Vidal, and L. Jolivet (2007), New, high-precision P–T estimates for Oman blueschists: implications for obduction, nappe stacking and exhumation processes, *Journal of Metamorphic Geology*, 657-682.
- Zang, W., and W. S. Fyfe (1995), Chloritization of the Hydrothermally Altered Bedrock at the Igarape-Bahia Gold Deposit, Carajas, Brazil, *Mineralium Deposita*, 30, 30-38.
- Zhao, M., X. M. Chen, J. F. Ji, Z. Zhang, and Y. Zhang (2007), Evolution of chlorite composition in the paleogene prototype basin of Jiyang Depression, Shandong, China, and its implication for paleogeothermal gradient, *Science in China Series D-Earth Sciences*, 50, 1645-1654.
- Ziegler, J. F. (1998), The stopping and range of ions in matter (SRIM-2000), edited, IBMresearch, Yorktown, N.Y.

Ziegler, J. F., J. P. Biersack, and U. Littmark (1985), *The stopping and range of ions in solids*, Pergamon Press, New York.

Ziegler, J. F., M. D. Ziegler, and J. P. Biersack (2010), *The stopping and range of ions in matter (SRIM - 2008.04)*, edited, Annapolis, Maryland.

ANNEXES

ANNEXE A - PRINCIPES DE THERMODYNAMIQUE

Etape 1 : Le premier principe de la thermodynamique établit la conservation de l'énergie. Il est ainsi admis que l'énergie interne U d'un système est indépendante des mécanismes de transformation de ce même système, ne considérant que les états initial et final. Dans l'hypothèse d'un système minéralogique avec une quantité de matière stable au cours du temps, la variation d'énergie dU d'un minéral M passant d'un état 1 à un état 2 dépendra d'un travail W lié au changement de volume V , et d'un échange de chaleur avec le milieu extérieur Q_p à pression constante.

$$\text{Eq. A 1} \quad dU = \delta Q_p + dW \quad \text{avec} \quad W = - \int_{V_1}^{V_2} P.dV$$

La notion importante à quantifier ici sera l'échange de chaleur avec le milieu extérieur lorsque le système passera d'un état initial (U_1, V_1) à un état final (U_2, V_2) pour une température donnée, établissant ainsi l'enthalpie H , fonction d'état.

$$\text{Eq. A 2} \quad \delta Q_p = \partial H_p = (U_2 + P.V_2) - (U_1 + P.V_1) \quad \text{avec} \quad H = U + P.V$$

Etape 2 : Si l'on considère maintenant que la température du système n'est pas fixe, il est possible d'établir une relation quantifiant les variations des échanges de chaleur entre le minéral en transformation et le milieu extérieur en fonction de cette température (toujours à pression constante). Cette variation de la quantité de chaleur échangée définit la capacité calorifique C_p .

$$\text{Eq. A 3} \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\delta Q_p}{\partial T} \right)_p$$

C_p permet ainsi de contraindre, pour un constituant minéralogique donné, la différence d'enthalpie entre son état final et son état initial :

$$\text{Eq. A 4} \quad \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT = H(T_2, P_1) - H(T_1, P_1) \Leftrightarrow H(T_2, P_1) = H(T_1, P_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT$$

Etape 3 : Si maintenant la pression n'est plus considérée comme constante, mais variable au même titre que la température, la variation d'enthalpie due à la pression doit être prise en compte. Si T est constante, l'effet de la variation de P se traduit par :

$$\text{Eq. A 5} \quad \int_{P_1}^{P_2} V_1 - V_2 \cdot dP = H(T_1, P_2) - H(T_1, P_1) \Leftrightarrow H(T_1, P_2) = H(T_1, P_1) + \int_{P_1}^{P_2} V_1 - V_2 \cdot dP$$

Avec $V_2 = V_1 \cdot \alpha \cdot T$ et $\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ définissant l'expansion thermique d'un cristal.

Ainsi, l'enthalpie d'un composé donné, pour T et P quelconques, sera donnée par la somme de l'enthalpie initiale, de l'influence de la température et de l'influence de la pression entre les états final et initial :

$$\text{Eq. A 6} \quad H(T_2, P_2) = H(T_1, P_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT + \int_{P_1}^{P_2} (V_1 - V_1 \cdot \alpha \cdot T) \cdot dP$$

Etape 4 : En considérant maintenant, non plus un seul composé, mais une réaction chimique entre plusieurs composants, l'enthalpie devient la quantité de chaleur produite ou nécessaire par/à la réaction. Cette enthalpie, notée ΔH_r^0 , correspond à la différence entre les enthalpies de formation ΔH_f^0 des réactifs et les enthalpies de formations des produits, et sera positive pour les réactions exothermiques et négatives pour les réactions endothermiques.

Ainsi, pour des minéraux W, X, Y et Z de proportions stœchiométriques a, b, c et d, on définit ΔH_r^0 par :

$$\text{Eq. A 7} \quad aW + bX \rightarrow cY + dZ$$

$$\Delta H_r^0 = c \cdot \Delta H_f^0(Y) + d \cdot \Delta H_f^0(Z) - a \cdot \Delta H_f^0(W) - b \cdot \Delta H_f^0(X)$$

Et pour une variation des conditions P-T au cours de la réaction, est défini :

$$\text{Eq. A 8} \quad \Delta H_r^0(T, P) = \Delta H_r^0(T_0, P_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p .dT + \int_{P_0}^P (\Delta V_r - \Delta V_r .\alpha .T) .dP$$

Etape 5 : Le second principe de la thermodynamique pose que la quantité de chaleur échangée δQ_p entre le milieu extérieur et un système évoluant selon P et T ne dépend que des états initial et final du système, sans considération pour les états intermédiaires, et ce, dans le cadre d'un processus réversible. Est ainsi déduit la fonction d'état S, appelé entropie.

$$\text{Eq. A 9} \quad dS = \frac{\delta Q_p}{T} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \equiv \frac{C_p}{T} \Leftrightarrow \delta Q_p = T dS$$

A pression constante, l'entropie S d'un composé sera donc :

$$\text{Eq. A 10} \quad S(T_2, P_1) = S(T_1, P_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} .dT$$

Et pour une température et une pression quelconques, S d'un composé sera donnée par :

$$\text{Eq. A 11} \quad S(T_2, P_2) = S(T_1, P_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} .dT - \int_{P_1}^{P_2} V .\alpha .dP$$

Il faut noter que l'entropie d'un processus irréversible est toujours supérieure à ce qu'elle devrait être si le processus en question était réversible.

$$dS_{irreversible} \geq \frac{\delta Q_p}{T}$$

Etape 6 : Jusqu'à présent, les cas de P-T variables ont été présentés sans modification de la masse du système, *i.e.* la quantité de matière considérée était supposée stable. Mais il est fréquent que la transformation d'un système engendre des modifications de compositions, impliquant des transferts de masse avec le milieu extérieur. Pour décrire les modifications

engendrées par ces variations de quantité de matière, la notion de potentiel chimique a été introduite :

$$\text{Eq. A 12} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}}$$

μ_i représente la variation d'énergie interne dU engendrée par l'ajout d'une quantité ∂n_i du composant i au système pour S et V constants. La quantité $n_{j \neq i}$ des autres éléments est considérée comme stable. La variation d'énergie dU d'un minéral M passant d'un état 1 à un état 2 dépendra maintenant d'un travail W lié au changement de volume V , d'un échange de chaleur avec le milieu extérieur Q_p à pression constante, et d'une variation de quantité de matière.

$$\text{Eq. A 13} \quad dU = \delta Q_p + dW + \sum \mu_i dn_i \Leftrightarrow dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

La variation d'énergie interne due à un transfert de masse entre le système et le milieu est évidemment proportionnelle aux nombres de moles échangées lors de ce transfert. Ainsi, le potentiel chimique d'une quantité de matière définit l'énergie libre de Gibbs G comme :

$$\text{Eq. A 14} \quad G_i = \mu_i n_i$$

Etape 7 : Relation entre enthalpie H , entropie S et énergie libre de Gibbs G :

$$\begin{aligned} U &= TS - PV + \sum \mu_i n_i \\ \Leftrightarrow H &= U + PV = TS + \sum \mu_i n_i \\ \Leftrightarrow G &= H - TS \end{aligned}$$

Soit pour 1 composé pur i :

Eq. A 15

$$\Leftrightarrow G(T_2, P_2) = \mu_i n_i = H(T_1, P_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT + \int_{P_1}^{P_2} (V_1 - V_1 \cdot \alpha \cdot T) \cdot dP - T \left(S(T_1, P_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} \cdot dT - \int_{P_1}^{P_2} V \cdot \alpha \cdot dP \right)$$

Soit pour 1 réaction :

Eq. A 16

$$\Leftrightarrow \Delta G_r^0(T_2, P_2) = \sum \mu_i \nu_i = \Delta H_r^0(T_1, P_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p .dT + \int_{P_1}^{P_2} (V_1 - V_1 .\alpha .T) .dP - T \left(\Delta S_r^0(T_1, P_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} .dT - \int_{P_1}^{P_2} V .\alpha .dP \right)$$

Où la quantité de matière n_i échangée est représentée par les coefficients stœchiométriques ν_i de chaque composé intervenant dans la réaction.

Etape 8 : Toutes les fonctions, surtout réactionnelles, ont jusqu'à maintenant été posées pour une composition standard, *i.e.* de référence, symbolisée par l'indice ⁰. Si l'on considère à présent une solution solide, où la composition d'un minéral est décrite par une combinaison de pôles purs, l'écart entre la composition observée et la composition des standards doit être intégré au calcul. Cet écart sera pris en compte par le terme a_i , correspondant à l'activité du pôle pur i .

Eq. A 17

$$\Delta G_r = \sum_i \mu_i . \nu_i = \Delta G_r^0 + R.T . \ln \prod_i (a_i)^{\nu_i} \quad \text{avec} \quad K_{eq} = \prod_i (a_i)^{\nu_i}$$

K est ici la constante d'équilibre de la réaction. Pour 1 seul composé i , le potentiel chimique μ_i sera donc, pour T et P données :

Eq. A 18

$$G_i = \mu_i = \mu_i^0 + R.T . \ln a_i$$

Etape 9 : Lorsqu'une réaction atteint son équilibre, il n'y a plus de transfert de masse, et l'énergie libre de Gibbs G devient nulle. Alors :

$$\Delta G_r = \sum_i \mu_i . \nu_i = 0 = \Delta G_r^0 + R.T . \ln K_{eq} \Leftrightarrow \Delta G_r^0 = -R.T . \ln K_{eq}$$

$$\Leftrightarrow \ln K_{eq} = -\frac{\Delta G_r^0}{R.T} = -\frac{1}{R.T} \left(\Delta H(298, 1) + \int_{298}^T \Delta C_p .dT + \int_1^P \Delta V .dP \right) + \frac{1}{R} \left(\Delta S(298, 1) + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} .dT \right)$$

Eq. A 19

$$\Leftrightarrow \ln K_{eq} = -\frac{\Delta G_r^0}{R.T} = -\frac{1}{T} \frac{\Delta H(T, P)}{R} + \frac{\Delta S(T, P)}{R}$$

Le logarithme de la constante d'équilibre de la réaction est donc une fonction linéaire de coefficient directeur $-\Delta H(T, P)/R$ et d'ordonnée à l'origine de $\Delta S(T, P)/R$, pour une pression et une température données. Suivant le coefficient directeur, la fonction sera tantôt sensible à la pression, tantôt sensible à la température dans le champ P-T, définissant le caractère plutôt thermométrique ou plutôt barométrique de l'équilibre considéré.

Cependant, pour que la fonction de $\ln K$ soit un bon outil thermométrique ou barométrique, il faut que cette dernière ne soit dépendante que de T et/ou de P, et il est donc nécessaire de pouvoir négliger les variations de volume ΔV et de capacité calorifique C_p . Ainsi, seuls les équilibres supportant les approximations suivantes peuvent être utilisés :

$$- \int_1^P \Delta V . dP \approx (P - 1) \Delta V$$

C'est le cas de la plupart des réactions solide(s)-solide(s) qui ne font pas intervenir les fluides.

$$- \Delta C_p \text{ ou } \frac{\Delta C_p}{T} \approx 0 \text{ ou constants et } \Delta V \approx 0$$

C'est le cas de beaucoup de réactions d'échanges de cations de même rayon atomique. A défaut, il est possible de faire l'hypothèse que la capacité calorifique est constante dans l'intervalle de température considéré.

III.3. NOTION DE MODELE D'ACTIVITE

L'activité est donc le lien indispensable entre la composition d'un minéral et la thermodynamique d'un modèle. La notion de « modèle d'activité » s'explique par le fait que plusieurs méthodes de calcul de ces activités sont envisageables, suivant la prise en compte ou non de plusieurs paramètres, comme par exemple les préférences cationiques de sites dans une structure cristalline donnée.

De ce point de vue, deux approches ont été décrites :

- une approche dite « moléculaire », où la solution solide est considérée comme étant un mélange cristallin entre tous les pôles purs. Dans ce cas, il est supposé que la répartition des différents cations dans la structure cristalline du minéral se fait de manière totalement aléatoire, sans préférences de sites.
- une approche dite « ionique », où la solution solide est considérée comme étant une combinaison des pôles purs mis en jeu par les sites où s'effectuent les substitutions. Dans ce cas, les échanges de cations ont lieu dans des sites précis du cristal, prenant en compte les lois de remplissage de la structure, comme par exemple les restrictions concernant la cohabitation d'éléments identiques dans des sites adjacents.

Il apparaît que de nombreuses relations activité-composition différentes sont possibles, en fonction des hypothèses préliminaires et du modèle de solution solide choisi. Un modèle acceptable doit se rapprocher des propriétés cristallographiques réelles du minéral considéré, et envisager toutes les variations compositionnelles possibles dans la nature.

L'activité d'un pôle pur sera dépendante de la quantité des éléments qui le composent effectivement présente dans la composition observée. Par exemple, l'activité d'un pôle pur a_i sera égale à la fraction molaire X d'atome j de magnésium présent dans M , dans le cas où le minéral M ne comporte qu'un unique site cristallographique. Dans une structure multi-site, il en sera de même pour chaque site (α_j : multiplicité des sites), et ainsi :

Eq. A 20
$$a_i = \prod_{j=1}^{nC} X_j^{\alpha_j}$$

Avec nC le nombre de cations. Cela est vrai lorsque le modèle est idéal, c'est-à-dire lorsqu'aucune interaction entre les sites cristallographiques ou entre les cations échangés dans un même site n'influence l'enthalpie, l'entropie et le volume. Mais si cette approximation n'est pas possible, il convient d'intégrer au calcul une part de non-idéalité γ .

$$\text{Eq. A 21} \quad a_i = \prod_{j=1}^{nC} X_j^{\alpha_j} \gamma_j$$

L'activité comporte alors deux termes, un idéal et un non-idéal. L'énergie libre de Gibbs G se définit alors, pour un composé i avec un seul type de site occupé par l'atome j , par :

$$\text{Eq. A 22} \quad G_i = \mu_i = \mu_i^0 + \alpha.R.T.\ln X_j + \alpha.R.T.\ln \gamma_j$$

Avec α : multiplicité de site. La partie non-idéale est dénommée « excès » :

$$\text{Eq. A 23} \quad G_i = G_{\text{idéal}} + G_{\text{excès}} \Leftrightarrow \mu_i = \mu_{\text{idéal}} + \mu_{\text{excès}}$$

Mais au même titre que le terme idéal dépend des paramètres intensifs, la partie non-idéale est définie par H , S , V d'excès et T-P. Tous ces paramètres, notés W , sont dits de Margules.

$$\text{Eq. A 24} \quad W_G = W_H - T.W_S + (P-1)W_V$$

Ces paramètres sont propres à chaque échange atomique non-idéal, et vont donc être fonction de la fraction molaire de chaque élément pour 1 site cristallographique donné.

Dans le cas d'échange entre nC cations de fractions molaires X_j , X_k et X_l (d'après Berman, 1988) :

$$\text{Eq. A 25} \quad G_{\text{exces}} = \sum_{j=1}^{nC-1} \sum_{k=j}^{nC} \sum_{\substack{l=k \\ l \neq j}}^{nC} W_{Gjkl} (X_j X_k X_l)$$

La non-idéalité est définie jusqu'à maintenant comme l'interaction entre des cations substitués, en considérant que l'interaction lors de l'échange de A par B est différente de celle intervenant au cours de l'échange de B par A (asymétrie). Cependant, dans le cas où il n'est pas prouvé que cette asymétrie est importante, il est préférable de considérer que le modèle

est symétrique, et $W_{AB}=W_{BA}$. La symétrie est donc un cas particulier du modèle standard asymétrique.

Pour une réaction à l'équilibre en tenant compte de la non-idéalité:

$$\begin{aligned} \text{Eq. A 26} \quad \Delta G_r^0 &= \Delta H(T, P) - T \cdot \Delta S(T, P) + P \Delta V = -R.T \cdot \ln K_{\text{idéal}} - R.T \cdot \ln K_\gamma \\ \Leftrightarrow -\ln K_{eq} &= \frac{\Delta H + P \Delta V}{T \cdot R} - \frac{\Delta S}{R} + \frac{R.T \cdot \ln K_\gamma}{R.T} \\ \text{avec} \quad R.T \cdot \ln K_\gamma &= \sum \alpha \cdot R.T \cdot \ln \gamma_i \quad \text{et} \quad R.T \cdot \ln K_{eq} = \sum \alpha \cdot R.T \cdot \ln X_j \end{aligned}$$

Les relations entre l'énergie d'excès de Gibbs G_{exces} et les coefficients de non-idéalité γ_i pour un composé i dépendent du nombre d'atomes différents capables d'être échangés pour un même site cristallographique. γ_i est défini à partir des fractions molaires X_j des atomes j et des paramètres de Margules W_G , et va donc être influencé par les variations de pression et température. Ainsi, pour que $\ln K$ reste une fonction linéaire de T et de P , il est souhaitable, comme pour la partie idéale de l'activité, que la non-idéalité ne soit pas elle-même sensible à P et T , *i.e.* que W_v et W_s soient nuls.

ANNEXE B – DESCRIPTION DES THERMOBAROMETRES PHYLLOSILICATES EXISTANTS

PÔLES PURS	T1(2)	T2(2)	†	(M2+M3)(4)	†	M1(1)	M4(1)
CLINOCHLORE Clin	Si(2)	SiAl		Mg(4)		Mg	Al
DAPHNITE Daph	Si(2)	SiAl		Fe(4)		Fe	Al
Mg-AMESITE Mg-Am	Si(2)	Al(2)		Mg(4)		Al	Al
Fe-AMESITE Fe-Am	Si(2)	Al(2)		Fe(4)		Al	Al
Mg-SUDOITE Mg-Sud	Si(2)	SiAl		Al(2)Mg(2)		□	Al
Mg			5	Mg – Mg(M1)	4	XMg x (Fe(M1)+Mg(M1))	
Fe			7	Fe – Fe(M1)	6	XFe x (Fe(M1)+Mg(M1))	
Fe+Mg			2	4 – (Al ^{VI} - Al ^{IV})	3	(Fe+Mg) _{total} – (Fe(M2+M3)+Mg(M2+M3))	
Al		Al ^{IV}	1	Al ^{VI} - Al ^{IV}	8	1 – (Fe(M1)+Mg(M1)+□)	1
□					1	(Al ^{VI} -Al ^{IV})/2	

Tableau B 1 : Pôles purs et répartition cationique selon le modèle de Vidal *et al.* (2001). † : ordre de distribution.
(Nota : Fe-amésite, Vidal *et al.*, 2006) .

PÔLES PURS	T1(2)	T2(2)	†	M*(6)
Al-FREE CHLORITE Mg-Afch	Si(2)	Si(2)		Mg(6)
CLINOCHLORE Clin	Si(2)	SiAl		Mg(5)Al
CHAMOSITE Chm (=Daph)	Si(2)	SiAl		Fe(5)Al
PYROPHYLLITE-GIBBSITE Pyr	Si(2)	Si(2)		Al(4) □(2)
Mg			1	Mg _{tot}
Fe			1	Fe _{tot}
Al		4 - Si	1	Al - Al ^{IV}
□			2	6 – Al ^{VI} – Fe _{tot} - Mg _{tot}

Tableau B 2 : Pôles purs et répartition cationique selon le modèle de Walshe (1986). †: Ordre de distribution.

PÔLES PURS	T1(2)	T2(2)	†	M*(6)
Al-FREE CHLORITE Mg-Afch	Si(2)	Si(2)		Mg(6)
CHAMOSITE Chm (=Daph)	Si(2)	SiAl		Fe(5)Al
CORUNDOPHILITE Crdp (=Mg-Am)	Si(2)	Al(2)		Mg(4)Al(2)
SUDOITE Mg-Sud	Si(2)	SiAl		Mg(2)Al(3) □
Mg			1	Mg _{tot}
Fe			1	Fe _{tot}
Al		4 - Si	1	Al - Al ^{IV}
□			2	6 - Al ^{VI} - Fe _{tot} - Mg _{tot}

Tableau B 3 : Pôles purs et répartition cationique selon le modèle d’Inoue *et al.* (2009). †: Ordre de distribution.

PÔLES PURS	T1(2)	T2(2)	†	M2+M3	†	M1(1)	†	A(1)
MUSCOVITE Musc	Si(2)	SiAl		Al(2)		□		K
PARAGONITE Pg	Si(2)	SiAl		Al(2)		□		Na
Mg-CELADONITE Mg-Cel	Si(2)	Si(2)		AlMg		□		K
Fe-CELADONITE Fe-Cel	Si(2)	Si(2)		AlFe		□		K
PHLOGOPITE Phl	Si(2)	SiAl		Mg(2)		Mg		K
ANNITE Ann	Si(2)	SiAl		Fe(2)		Fe		K
MARGARITE Mrg	Si(2)	Al(2)		Al(2)		□		Ca
PYROPHYLLITE Prl	Si(2)	Si(2)		Al(2)		□		□
HYDRATED PYROPHYLLITE Prl·mH2O	Si(2)	Si(2)		Al(2)		□		H ₂ O
Mg			3	XMg x (Fe(M2+M3)+Mg(M2+M3))	4	XMg x (Fe(M1)+Mg(M1))		
Fe			3	XFe x (Fe(M2+M3)+Mg(M2+M3))	4	XFe x (Fe(M1)+Mg(M1))		
Fe+Mg			2	2-Al ^{VI}	3	(Fe+Mg)total - (Fe(M2+M3)+Mg(M2+M3))		
Al		4-Si	1	Al ^{VI}				
K							1	K
Na							1	Na
Ca							1	Ca
H ₂ O							1	H ₂ O
□					5	1 - (Fe(M1)+Mg(M1))	2	1-(K+Na+Ca+H ₂ O)

Tableau B 4 : Pôles purs et répartition cationique suivant le modèle de Dubacq *et al.* (2010), à l’exclusion des sites A2, A3 et A4). † : Ordre de distribution.

PÔLE PUR	T1(2)	T2(2)	†	M*(3)	†	A(1)
MUSCOVITE Musc	Si(2)	SiAl		Al(2)□		K
Al		4-Si	1	Al ^{tot} - Al ^{IV}	1	
K						K
□			2	3 - Al ^{VI}	2	1 - K

Tableau B 5 : Répartition cationique pour le pôle muscovite du modèle de Walshe (1986). †: Ordre de distribution.

PÔLES PURS	T*(4)	†	Illite : M*(2) + M [□] (1) / Chlorite : M*(6)	†	Illite interlayer : A(1)
MUSCOVITE Musc	Si(3)Al		Al(2)		
CELADONITE Mg-Cel	Si(4)		AlMg		
CLINOCHLORE Clin	Si(3)Al		Mg(5) Al		
Mg-AMESITE Mg-Am	Si(2)Al(2)		Mg(4) Al(2)		
Mg		1	Mg		
Al	4 - Si	1	Al ^{tot} - Al ^{IV}		
□ illite		1	1 (seulement 2 sites M* sont considérés pour le calcul de la fraction molaire X)	2	1 - K
□ chlorite		2			
K			6 - (Mg + Al ^{VI})	1	K

Tableau B 6 : Pôles purs et répartition cationique du modèle de Aagaard et Jahren (1992). †: Ordre de distribution.

ANNEXE C – ANALYSES QUANTITATIVES MET-EDS ET EMPA

Analyses MET-EDS et Analyses EMPA.

Analyses en pourcentage de poids d'oxyde, sur la base de 14 oxygènes pour les chlorites et de 11 oxygènes pour les illites et les smectites.

Abbreviations

chl : chlorite ; m : illite ; sm : smectite

TX07 : Gulf Coast ; GL07 : Glarus ; TI08 : Tinos.

bord : analyses classées comme bord de cristaux

cœur : analyses classées comme cœur de cristaux

ECHANTILLON		n°ANALYSE		TEMP.	PRESSION	% POIDS D'OXYDE									
				en °C	en bar	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO Total	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	total
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl10	Bord	102	300	32.68	0.14	25.69	28.65	0.00	12.16	0.28	0.00	0.40	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl11	Bord	102	300	32.73	0.14	25.29	29.67	0.00	11.71	0.06	0.00	0.39	99.99
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl12	Bord	102	300	33.61	0.13	25.85	27.29	0.00	12.50	0.11	0.42	0.09	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl13	Bord	102	300	34.41	0.06	24.81	27.89	0.00	12.35	0.36	0.00	0.11	99.99
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl14	Bord	102	300	33.22	0.00	25.37	28.49	0.00	12.00	0.02	0.24	0.67	100.01
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl15	Bord	102	300	33.44	0.10	25.73	27.95	0.00	12.24	0.01	0.00	0.52	99.99
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl16	Bord	102	300	33.32	0.00	25.54	28.96	0.00	11.22	0.25	0.22	0.49	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl17	Bord	102	300	32.37	0.06	25.69	28.77	0.00	12.57	0.07	0.00	0.47	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl26	Bord	102	300	32.37	0.08	25.27	30.90	0.00	10.40	0.22	0.33	0.44	100.01
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl27	Bord	102	300	34.07	0.08	24.25	30.45	0.00	10.39	0.24	0.00	0.52	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl28	Bord	102	300	31.37	0.00	26.19	31.75	0.00	10.06	0.00	0.24	0.39	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl29	Bord	102	300	34.59	0.11	25.87	27.37	0.00	11.22	0.01	0.00	0.82	99.99
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl30	Bord	102	300	32.04	0.00	25.34	30.40	0.00	11.67	0.05	0.04	0.47	100.01
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl21	Bord	204	1150	32.90	0.07	23.16	26.48	0.00	16.78	0.00	0.26	0.35	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl30	Bord	204	1150	31.49	0.07	24.35	27.31	0.00	16.07	0.19	0.00	0.52	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl22	Bord	204	1150	31.91	0.05	23.89	26.79	0.00	16.84	0.00	0.12	0.39	99.99
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl23	Bord	204	1150	31.94	0.14	24.00	27.09	0.00	16.37	0.01	0.00	0.45	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl24	Bord	204	1150	31.95	0.10	24.60	26.80	0.00	15.89	0.13	0.11	0.43	100.01
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl25	Bord	204	1150	31.94	0.22	24.60	26.80	0.00	16.02	0.00	0.02	0.40	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl26	Bord	204	1150	31.71	0.00	24.73	26.51	0.00	16.60	0.00	0.00	0.45	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl27	Bord	204	1150	32.29	0.09	23.67	26.92	0.00	16.29	0.02	0.23	0.48	99.99
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl28	Bord	204	1150	31.42	0.08	24.19	27.16	0.00	16.37	0.13	0.00	0.65	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl29	Bord	204	1150	30.93	0.20	24.45	28.05	0.00	15.44	0.09	0.24	0.61	100.01
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	chl11	Bord	191	1050	34.16	0.00	27.41	29.65	0.00	8.29	0.16	0.00	0.33	100.00

MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	chl12	Bord	191	1050	33.24	0.04	27.40	30.40	0.00	7.97	0.12	0.30	0.52	99.99
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	chl13	Bord	191	1050	32.48	0.03	27.69	30.94	0.00	7.92	0.12	0.55	0.28	100.01
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	chl14	Bord	191	1050	32.92	0.00	26.66	31.24	0.00	8.59	0.22	0.00	0.37	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	chl15	Bord	191	1050	33.04	0.15	25.69	32.32	0.00	7.89	0.16	0.51	0.24	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	chl16	Bord	191	1050	31.33	0.05	27.05	32.08	0.00	9.25	0.00	0.06	0.17	99.99
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	chl17	Bord	191	1050	33.08	0.00	25.93	30.97	0.00	9.57	0.08	0.00	0.37	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	chl18	Bord	191	1050	32.26	0.00	26.79	31.06	0.00	9.20	0.21	0.02	0.46	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	chl20	Bord	191	1050	33.14	0.00	26.65	30.09	0.00	9.31	0.07	0.04	0.70	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	chl21	Bord	191	1050	33.69	0.02	26.34	30.08	0.00	9.28	0.00	0.21	0.39	100.01
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	chl34	Bord	166	800	29.79	0.07	27.97	27.19	0.00	14.59	0.00	0.00	0.40	100.01
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	chl36	Bord	166	800	31.31	0.00	26.69	27.02	0.00	14.53	0.00	0.16	0.28	99.99
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl33	Bord	129	660	34.82	0.16	25.64	29.65	0.00	9.42	0.00	0.00	0.31	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl34	Bord	129	660	33.36	0.00	25.94	30.31	0.00	9.72	0.00	0.57	0.10	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl35	Bord	129	660	34.65	0.02	26.26	29.36	0.00	9.03	0.24	0.18	0.26	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl36	Bord	129	660	35.15	0.19	26.61	27.30	0.00	10.01	0.21	0.00	0.53	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl15	Bord	129	660	36.46	0.09	26.16	25.08	0.00	11.66	0.00	0.00	0.56	100.01
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl16	Bord	129	660	34.14	0.05	26.24	27.91	0.00	10.82	0.10	0.24	0.50	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl43	Bord	129	660	37.86	0.00	26.42	27.25	0.00	7.87	0.09	0.00	0.51	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl44	Bord	129	660	35.53	0.09	27.15	27.57	0.00	9.13	0.08	0.00	0.45	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl47	Bord	129	660	31.99	0.19	26.55	31.69	0.00	8.56	0.12	0.27	0.61	99.98
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl50	Bord	129	660	31.49	0.10	27.48	30.84	0.00	9.55	0.00	0.00	0.53	99.99
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl53	Bord	129	660	33.31	0.00	26.19	30.75	0.00	9.02	0.02	0.16	0.54	99.99
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl54	Bord	129	660	31.27	0.00	26.02	32.49	0.00	9.29	0.09	0.21	0.62	99.99
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl18	Bord	129	660	38.02	0.12	25.87	24.40	0.00	10.73	0.11	0.00	0.75	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl19	Bord	129	660	33.56	0.07	25.85	28.61	0.00	11.61	0.01	0.00	0.29	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl31	Bord	129	660	35.36	0.00	25.96	28.82	0.00	9.52	0.00	0.00	0.35	100.01
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1	chl12	Bord	191	750	31.10	0.55	28.25	34.00	0.00	6.09	0.00	0.00	0.00	99.99
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1	chl13	Bord	191	750	28.58	0.00	30.60	34.14	0.00	5.84	0.51	0.00	0.33	100.00

MET	TX07 CW#1 - 14277 A1	chl14	Bord	191	750	28.01	0.22	28.57	37.35	0.00	5.53	0.00	0.00	0.32	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl31	Bord	191	750	27.38	0.09	28.39	37.58	0.00	5.96	0.35	0.00	0.25	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl32	Bord	191	750	27.67	0.09	28.73	37.50	0.00	5.60	0.02	0.38	0.00	99.99
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl33	Bord	191	750	29.72	0.12	28.72	35.62	0.00	5.61	0.08	0.00	0.13	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl21	Bord	216	1150	29.66	0.00	28.48	29.91	0.00	11.74	0.00	0.00	0.20	99.99
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl22	Bord	216	1150	29.22	0.00	28.92	29.98	0.00	11.66	0.00	0.00	0.22	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl23	Bord	216	1150	29.49	0.00	29.31	29.50	0.00	10.94	0.23	0.00	0.52	99.99
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl25	Bord	216	1150	28.07	0.07	28.83	31.40	0.00	11.20	0.00	0.00	0.43	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl27	Bord	216	1150	28.59	0.00	28.58	31.28	0.00	10.73	0.15	0.27	0.40	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl28	Bord	216	1150	29.46	0.00	27.35	32.32	0.00	10.12	0.00	0.24	0.52	100.01
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl17	Bord	216	1150	28.61	0.04	29.35	31.80	0.00	9.96	0.14	0.00	0.10	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl18	Bord	216	1150	28.29	0.00	29.13	32.38	0.00	9.47	0.15	0.00	0.58	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl19	Bord	216	1150	28.67	0.18	30.53	31.08	0.00	9.01	0.14	0.00	0.40	100.01
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl20	Bord	216	1150	29.11	0.00	30.56	30.34	0.00	9.66	0.11	0.00	0.22	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl21	Bord	216	1150	29.43	0.00	30.11	30.47	0.00	9.18	0.45	0.00	0.37	100.01
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl22	Bord	216	1150	29.74	0.03	30.53	29.66	0.00	9.12	0.02	0.42	0.49	100.01
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl23	Bord	216	1150	28.95	0.00	29.84	30.93	0.00	9.47	0.14	0.00	0.67	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl24	Bord	216	1150	28.88	0.00	30.84	29.31	0.00	10.00	0.10	0.51	0.36	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl46	Bord	216	1150	29.87	0.00	29.47	29.28	0.00	10.38	0.14	0.45	0.40	99.99
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl47	Bord	216	1150	30.01	0.05	29.39	30.72	0.00	9.44	0.00	0.08	0.31	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl48	Bord	216	1150	29.68	0.03	28.93	31.01	0.00	9.80	0.05	0.00	0.50	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl49	Bord	216	1150	29.94	0.19	28.56	30.52	0.00	10.15	0.06	0.20	0.37	99.99
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl50	Bord	216	1150	30.06	0.06	28.59	30.34	0.00	10.49	0.20	0.00	0.27	100.01
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl51	Bord	216	1150	30.17	0.00	29.32	30.20	0.00	9.72	0.00	0.00	0.59	100.00
MET	TX07 ST#470-4 - 10717 A1	chl27	Bord	121	590	32.59	0.07	22.92	35.57	0.00	8.19	0.10	0.00	0.57	100.01
MET	TX07 ST#470-4 - 10717 A1	chl29	Bord	121	590	34.47	0.03	23.86	32.88	0.00	8.01	0.03	0.14	0.58	100.00
MET	TX07 ST#470-4 - 10717 A1	chl30	Bord	121	590	32.37	0.14	25.29	32.60	0.00	8.80	0.27	0.00	0.53	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	chl18	Bord	135	690	33.26	0.28	26.17	31.02	0.00	8.66	0.37	0.00	0.25	100.01

MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	chl19	Bord	135	690	32.87	0.00	25.91	31.02	0.00	9.44	0.11	0.00	0.66	100.01
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	chl20	Bord	135	690	32.15	0.05	26.24	31.81	0.00	9.75	0.00	0.00	0.00	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	chl21	Bord	135	690	32.93	0.14	26.91	31.07	0.00	8.76	0.11	0.00	0.07	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl11	Bord	149	850	29.00	0.00	25.58	41.75	0.00	3.25	0.13	0.00	0.29	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl12	Bord	149	850	30.59	0.00	26.90	39.05	0.00	3.09	0.05	0.00	0.32	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl13	Bord	149	850	30.14	0.13	26.29	39.61	0.00	3.34	0.00	0.00	0.50	100.01
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl14	Bord	149	850	30.88	0.08	25.85	39.58	0.00	3.35	0.00	0.02	0.23	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl15	Bord	149	850	29.98	0.11	26.97	39.21	0.00	3.39	0.01	0.00	0.33	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl16	Bord	149	850	30.47	0.00	26.54	39.04	0.00	3.50	0.16	0.03	0.26	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl17	Bord	149	850	28.56	0.00	26.78	40.32	0.00	3.40	0.30	0.31	0.33	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl18	Bord	149	850	30.61	0.08	25.63	39.91	0.00	3.08	0.14	0.35	0.21	100.01
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl19	Bord	149	850	30.48	0.11	25.12	40.51	0.00	3.12	0.00	0.39	0.28	100.01
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl20	Bord	149	850	29.27	0.00	25.41	41.24	0.00	3.28	0.03	0.46	0.32	100.01
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl21	Bord	149	850	30.44	0.30	25.54	40.10	0.00	2.97	0.12	0.19	0.32	99.98
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl22	Bord	149	850	30.72	0.03	24.81	39.82	0.00	3.66	0.22	0.00	0.73	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl23	Bord	149	850	29.63	0.00	25.44	40.44	0.00	3.63	0.15	0.47	0.24	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl24	Bord	149	850	31.22	0.03	26.07	39.36	0.00	2.93	0.00	0.00	0.40	100.01
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl1	Bord	149	850	35.14	0.04	24.88	23.92	0.00	15.38	0.30	0.00	0.34	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl2	Bord	149	850	36.66	0.33	25.54	21.93	0.00	14.63	0.08	0.05	0.78	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl3	Bord	149	850	35.09	0.00	25.08	23.59	0.00	15.31	0.00	0.53	0.41	100.01
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl4	Bord	149	850	37.37	0.04	24.02	23.01	0.00	15.31	0.00	0.00	0.25	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl5	Bord	149	850	35.00	0.24	24.89	24.11	0.00	15.38	0.04	0.00	0.35	100.01
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl6	Bord	149	850	35.73	0.06	24.34	23.32	0.00	15.70	0.40	0.00	0.46	100.01
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl8	Bord	149	850	37.05	0.02	25.36	22.03	0.00	14.76	0.31	0.00	0.48	100.01
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl9	Bord	149	850	36.07	0.00	25.27	22.66	0.00	15.20	0.41	0.00	0.39	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl10	Bord	149	850	38.25	0.00	24.55	20.70	0.00	15.97	0.08	0.13	0.31	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl11	Bord	149	850	37.33	0.24	25.55	21.36	0.00	14.73	0.31	0.00	0.48	100.00
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl28	Bord	232	1200	30.06	0.00	23.02	36.84	0.00	9.53	0.00	0.01	0.55	100.01

MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl29	Bord	232	1200	29.71	0.00	23.34	36.60	0.00	9.50	0.04	0.23	0.58	100.00
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl31	Bord	232	1200	31.03	0.21	22.60	34.64	0.00	10.62	0.00	0.21	0.68	99.99
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl32	Bord	232	1200	34.17	0.07	22.99	29.21	0.00	12.63	0.02	0.30	0.60	99.99
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl35	Bord	232	1200	32.22	0.14	22.65	34.10	0.00	10.14	0.19	0.00	0.56	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	chl8	Cœur	102	300	32.57	0.09	24.49	31.04	0.00	10.92	0.77	0.00	0.13	100.01
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	chl17	Cœur	102	300	33.07	0.18	24.12	31.61	0.00	10.38	0.38	0.00	0.26	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	chl18	Cœur	102	300	33.45	0.18	23.57	31.85	0.00	10.11	0.42	0.00	0.43	100.01
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	chl20	Cœur	102	300	35.41	0.00	22.89	31.12	0.00	9.72	0.70	0.00	0.17	100.01
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl2	Cœur	102	300	31.03	0.00	26.38	30.88	0.00	11.24	0.12	0.00	0.36	100.01
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl3	Cœur	102	300	30.25	0.04	26.10	33.21	0.00	10.10	0.00	0.11	0.19	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl4	Cœur	102	300	32.10	0.02	25.12	31.88	0.00	10.35	0.13	0.00	0.40	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl5	Cœur	102	300	31.67	0.00	24.44	32.67	0.00	10.51	0.00	0.00	0.71	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl18	Cœur	102	300	32.64	0.00	25.30	29.60	0.00	12.04	0.17	0.01	0.25	100.01
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl19	Cœur	102	300	32.05	0.02	24.52	30.77	0.00	11.88	0.26	0.00	0.50	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl20	Cœur	102	300	34.74	0.02	25.65	26.62	0.00	12.50	0.00	0.00	0.48	100.01
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl21	Cœur	102	300	33.30	0.00	24.81	27.89	0.00	13.92	0.00	0.00	0.09	100.01
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl22	Cœur	102	300	33.44	0.20	23.97	29.16	0.00	12.45	0.00	0.06	0.71	99.99
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl23	Cœur	102	300	32.46	0.00	25.98	28.36	0.00	12.70	0.26	0.00	0.24	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl24	Cœur	102	300	34.27	0.00	25.73	25.05	0.00	14.67	0.07	0.00	0.21	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl25	Cœur	102	300	34.18	0.00	24.82	27.53	0.00	13.31	0.15	0.00	0.00	99.99
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl35	Cœur	102	300	32.41	0.08	25.24	30.72	0.00	10.91	0.29	0.00	0.35	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl37	Cœur	102	300	32.15	0.04	25.48	31.22	0.00	10.31	0.30	0.00	0.49	99.99
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	chl38	Cœur	102	300	31.98	0.13	25.01	31.41	0.00	10.57	0.34	0.00	0.55	99.99
MET	TX07 FR#1 - 18946 A2	chl28	Cœur	204	1150	30.61	0.00	24.50	32.55	0.00	11.49	0.58	0.00	0.28	100.01
MET	TX07 FR#1 - 18946 A2	chl29	Cœur	204	1150	30.58	0.02	24.50	33.16	0.00	11.22	0.24	0.00	0.29	100.01
MET	TX07 FR#1 - 18946 A2	chl30	Cœur	204	1150	30.08	0.09	24.73	32.46	0.00	12.35	0.14	0.00	0.15	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl1	Cœur	204	1150	31.18	0.07	23.18	29.65	0.00	15.46	0.19	0.00	0.26	99.99

MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl2	Cœur	204	1150	31.25	0.02	22.96	29.63	0.00	15.87	0.00	0.07	0.19	99.99
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl3	Cœur	204	1150	31.13	0.00	22.60	29.73	0.00	16.40	0.04	0.00	0.09	99.99
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl4	Cœur	204	1150	31.61	0.00	22.91	29.20	0.00	16.19	0.02	0.00	0.07	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl5	Cœur	204	1150	31.25	0.04	22.85	29.79	0.00	16.03	0.05	0.00	0.00	100.01
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl6	Cœur	204	1150	31.31	0.12	22.36	29.37	0.00	16.52	0.00	0.00	0.32	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl7	Cœur	204	1150	31.15	0.03	23.03	29.27	0.00	16.06	0.23	0.00	0.22	99.99
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl8	Cœur	204	1150	31.42	0.08	24.20	27.14	0.00	16.38	0.13	0.00	0.65	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl9	Cœur	204	1150	32.17	0.00	23.18	28.76	0.00	15.63	0.07	0.00	0.19	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl10	Cœur	204	1150	32.23	0.00	23.66	28.26	0.00	15.33	0.22	0.30	0.00	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl11	Cœur	204	1150	32.84	0.00	22.98	28.79	0.00	15.26	0.11	0.00	0.02	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl12	Cœur	204	1150	31.63	0.07	24.70	27.70	0.00	15.07	0.42	0.16	0.25	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl13	Cœur	204	1150	31.84	0.11	23.28	28.94	0.00	15.43	0.09	0.00	0.30	99.99
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl14	Cœur	204	1150	31.21	0.20	23.05	28.82	0.00	15.99	0.03	0.52	0.19	100.01
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl15	Cœur	204	1150	31.41	0.00	24.18	28.82	0.00	15.31	0.00	0.00	0.27	99.99
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl16	Cœur	204	1150	31.55	0.01	23.50	28.83	0.00	15.82	0.00	0.00	0.28	99.99
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl17	Cœur	204	1150	31.93	0.11	22.77	28.82	0.00	16.12	0.04	0.00	0.20	99.99
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl18	Cœur	204	1150	30.00	0.00	24.32	29.45	0.00	16.00	0.10	0.05	0.08	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl19	Cœur	204	1150	30.96	0.12	23.72	29.19	0.00	15.74	0.12	0.00	0.15	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	chl20	Cœur	204	1150	30.54	0.02	23.50	29.30	0.00	16.26	0.21	0.00	0.17	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 C1	chl2	Cœur	191	1050	31.69	0.00	26.00	32.17	0.00	9.75	0.14	0.00	0.26	100.01
MET	TX07 WR#C1 - 17805 C1	chl3	Cœur	191	1050	32.78	0.07	27.23	29.98	0.00	9.48	0.46	0.00	0.00	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 C1	chl4	Cœur	191	1050	32.29	0.10	26.57	31.49	0.00	9.25	0.17	0.00	0.13	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 C1	chl5	Cœur	191	1050	30.50	0.12	24.92	35.38	0.00	8.88	0.00	0.08	0.13	100.01
MET	TX07 WR#C1 - 17805 C1	chl6	Cœur	191	1050	31.24	0.00	26.37	33.96	0.00	8.10	0.22	0.00	0.12	100.01
MET	TX07 WR#C1 - 17805 C1	chl8	Cœur	191	1050	29.93	0.00	26.43	35.61	0.00	7.73	0.12	0.00	0.18	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 C1	chl9	Cœur	191	1050	30.24	0.04	25.65	35.57	0.00	7.79	0.16	0.39	0.17	100.01
MET	TX07 WR#C1 - 17805 C1	chl10	Cœur	191	1050	29.73	0.00	26.87	35.17	0.00	7.75	0.13	0.00	0.36	100.01
MET	TX07 WR#C1 - 17805 C1	chl11	Cœur	191	1050	29.11	0.07	25.50	36.78	0.00	7.61	0.52	0.01	0.40	100.00

MET	TX07 WR#C1 - 17805 C1	chl12	Cœur	191	1050	30.50	0.00	25.76	34.93	0.00	8.12	0.38	0.00	0.31	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 C1	chl13	Cœur	191	1050	30.48	0.10	25.70	35.37	0.00	7.88	0.03	0.00	0.44	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 C1	chl14	Cœur	191	1050	31.19	0.01	25.68	34.84	0.00	7.45	0.27	0.00	0.55	99.99
MET	TX07 WR#C1 - 17805 C1	chl15	Cœur	191	1050	30.97	0.15	25.85	35.41	0.00	6.97	0.05	0.42	0.19	100.01
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	chl2	Cœur	166	800	30.74	0.28	28.07	24.77	0.00	15.46	0.00	0.00	0.68	100.00
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	chl5	Cœur	166	800	31.83	0.16	27.97	24.20	0.00	15.09	0.00	0.00	0.75	100.00
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	chl8	Cœur	166	800	30.47	0.14	28.30	24.42	0.00	15.87	0.06	0.17	0.58	100.01
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	chl10	Cœur	166	800	31.39	0.00	27.41	25.46	0.00	15.04	0.00	0.00	0.70	100.00
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	chl22	Cœur	166	800	31.29	0.24	27.88	25.49	0.00	14.75	0.12	0.00	0.24	100.01
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	chl23	Cœur	166	800	30.85	0.16	27.99	25.22	0.00	14.89	0.00	0.66	0.23	100.00
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	chl25	Cœur	166	800	30.36	0.27	27.86	26.10	0.00	15.10	0.00	0.00	0.32	100.01
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	chl26	Cœur	166	800	30.62	0.23	28.01	25.40	0.00	15.03	0.23	0.23	0.23	99.98
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	chl27	Cœur	166	800	29.55	0.00	28.19	26.91	0.00	15.29	0.00	0.07	0.00	100.01
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	chl28	Cœur	166	800	29.61	0.12	28.82	25.82	0.00	15.56	0.00	0.00	0.08	100.01
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	chl29	Cœur	166	800	29.83	0.00	26.96	27.44	0.00	15.58	0.00	0.10	0.09	100.00
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	chl31	Cœur	166	800	27.71	0.14	28.13	27.84	0.00	15.97	0.13	0.00	0.07	99.99
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	chl32	Cœur	166	800	26.88	0.00	28.33	28.41	0.00	15.56	0.57	0.12	0.13	100.00
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	chl33	Cœur	166	800	30.76	0.00	27.22	25.51	0.00	16.31	0.00	0.00	0.20	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl1	Cœur	129	660	32.13	0.00	24.82	33.60	0.00	8.68	0.20	0.48	0.10	100.01
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl2	Cœur	129	660	32.39	0.18	24.59	32.47	0.00	9.61	0.24	0.40	0.12	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl3	Cœur	129	660	34.55	0.00	24.50	31.72	0.00	8.82	0.29	0.00	0.13	100.01
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl4	Cœur	129	660	32.82	0.00	24.61	32.52	0.00	9.57	0.35	0.00	0.13	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl5	Cœur	129	660	33.59	0.18	24.68	32.45	0.00	8.80	0.17	0.12	0.01	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl6	Cœur	129	660	32.70	0.00	24.57	31.85	0.00	10.00	0.18	0.45	0.25	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl7	Cœur	129	660	32.51	0.10	24.65	32.68	0.00	9.47	0.05	0.37	0.17	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl8	Cœur	129	660	33.71	0.23	24.34	31.31	0.00	9.95	0.32	0.00	0.14	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl9	Cœur	129	660	33.72	0.00	24.24	31.41	0.00	10.20	0.22	0.18	0.03	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl10	Cœur	129	660	33.64	0.13	24.87	30.80	0.00	9.56	0.32	0.46	0.22	100.00

MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl11	Cœur	129	660	33.02	0.13	25.19	31.37	0.00	9.77	0.13	0.26	0.12	99.99
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl20	Cœur	129	660	33.84	0.16	25.94	29.92	0.00	9.46	0.09	0.45	0.15	100.01
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl21	Cœur	129	660	32.20	0.02	25.23	32.43	0.00	9.80	0.18	0.04	0.10	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl22	Cœur	129	660	31.72	0.00	25.37	32.26	0.00	10.19	0.33	0.14	0.00	100.01
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl23	Cœur	129	660	33.33	0.01	25.21	30.84	0.00	9.84	0.05	0.46	0.27	100.01
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl24	Cœur	129	660	32.14	0.07	25.45	31.60	0.00	10.34	0.13	0.18	0.09	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl25	Cœur	129	660	32.33	0.02	24.85	31.62	0.00	10.42	0.16	0.00	0.59	99.99
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl26	Cœur	129	660	33.68	0.00	26.17	29.75	0.00	9.69	0.00	0.24	0.48	100.01
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl28	Cœur	129	660	33.46	0.00	25.42	29.70	0.00	10.44	0.16	0.50	0.32	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl38	Cœur	129	660	32.86	0.00	26.40	31.09	0.00	9.10	0.14	0.07	0.35	100.01
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl40	Cœur	129	660	32.44	0.08	25.52	32.19	0.00	8.77	0.34	0.17	0.47	99.98
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	chl41	Cœur	129	660	31.84	0.21	26.11	31.95	0.00	9.14	0.17	0.18	0.40	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1	chl2	Cœur	191	750	29.69	0.00	27.82	36.18	0.00	5.94	0.33	0.00	0.03	99.99
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1	chl4	Cœur	191	750	29.26	0.00	29.07	36.05	0.00	5.62	0.00	0.00	0.00	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1	chl5	Cœur	191	750	28.60	0.28	28.58	37.26	0.00	5.06	0.00	0.00	0.21	99.99
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1	chl6	Cœur	191	750	28.06	0.05	30.39	35.92	0.00	5.19	0.00	0.00	0.38	99.99
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1	chl7	Cœur	191	750	27.69	0.11	27.78	39.24	0.00	5.13	0.00	0.05	0.00	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1	chl16	Cœur	191	750	28.44	0.38	30.71	34.78	0.00	5.48	0.21	0.00	0.00	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1	chl17	Cœur	191	750	29.56	0.00	27.86	35.76	0.00	6.06	0.07	0.28	0.41	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1	chl18	Cœur	191	750	27.61	0.27	29.15	37.44	0.00	5.09	0.00	0.00	0.44	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1	chl19	Cœur	191	750	29.52	0.00	28.22	37.26	0.00	4.61	0.00	0.00	0.39	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1	chl20	Cœur	191	750	30.02	0.14	28.92	34.74	0.00	5.85	0.04	0.29	0.00	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1	chl21	Cœur	191	750	31.22	0.00	28.05	34.77	0.00	5.64	0.00	0.09	0.24	100.01
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl1	Cœur	191	750	31.28	0.00	28.81	34.41	0.00	4.76	0.18	0.12	0.44	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl2	Cœur	191	750	28.19	0.05	28.50	37.61	0.00	5.42	0.00	0.04	0.20	100.01
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl3	Cœur	191	750	28.17	0.00	28.85	37.16	0.00	5.65	0.17	0.00	0.01	100.01
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl4	Cœur	191	750	27.16	0.00	27.94	39.24	0.00	5.51	0.00	0.00	0.15	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl5	Cœur	191	750	28.40	0.16	27.80	37.83	0.00	5.45	0.25	0.00	0.11	100.00

MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl6	Cœur	191	750	30.72	0.00	28.63	35.62	0.00	4.55	0.12	0.00	0.36	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl7	Cœur	191	750	29.42	0.00	27.45	37.33	0.00	5.17	0.05	0.57	0.01	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl8	Cœur	191	750	27.44	0.10	28.47	38.72	0.00	5.28	0.00	0.00	0.00	100.01
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl9	Cœur	191	750	28.64	0.04	27.23	38.52	0.00	5.26	0.15	0.00	0.15	99.99
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl10	Cœur	191	750	28.17	0.00	26.68	39.68	0.00	5.46	0.00	0.01	0.00	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl11	Cœur	191	750	28.14	0.05	28.74	37.46	0.00	5.59	0.00	0.00	0.02	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl13	Cœur	191	750	27.61	0.15	28.28	37.65	0.00	6.08	0.01	0.00	0.23	100.01
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl14	Cœur	191	750	27.71	0.00	27.83	38.84	0.00	5.54	0.07	0.00	0.01	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl15	Cœur	191	750	27.56	0.00	27.65	39.33	0.00	5.23	0.23	0.00	0.00	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl16	Cœur	191	750	26.94	0.37	27.78	39.18	0.00	4.84	0.24	0.40	0.23	99.98
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl17	Cœur	191	750	26.84	0.06	27.45	40.76	0.00	4.58	0.00	0.29	0.03	100.01
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl19	Cœur	191	750	28.36	0.24	28.21	37.25	0.00	5.94	0.00	0.00	0.00	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl20	Cœur	191	750	27.16	0.00	27.50	38.95	0.00	5.66	0.00	0.44	0.29	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl22	Cœur	191	750	27.84	0.00	28.22	38.95	0.00	4.85	0.00	0.00	0.15	100.01
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl23	Cœur	191	750	28.68	0.00	27.64	37.73	0.00	5.83	0.00	0.00	0.12	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl24	Cœur	191	750	28.53	0.00	26.51	39.08	0.00	5.12	0.00	0.76	0.00	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl25	Cœur	191	750	27.47	0.00	27.75	39.54	0.00	4.88	0.00	0.36	0.00	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl26	Cœur	191	750	27.78	0.00	26.92	39.40	0.00	5.72	0.17	0.00	0.00	99.99
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl27	Cœur	191	750	28.00	0.05	27.64	38.92	0.00	5.05	0.21	0.00	0.13	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl28	Cœur	191	750	27.58	0.14	27.10	39.16	0.00	5.64	0.10	0.10	0.16	99.98
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl29	Cœur	191	750	27.92	0.10	27.74	38.57	0.00	5.23	0.44	0.00	0.00	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	chl30	Cœur	191	750	28.68	0.00	27.14	37.77	0.00	5.70	0.07	0.45	0.18	99.99
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl1	Cœur	216	1150	29.59	0.16	27.55	32.68	0.00	9.66	0.00	0.00	0.35	99.99
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl2	Cœur	216	1150	29.56	0.01	27.48	32.55	0.00	9.82	0.00	0.00	0.56	99.98
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl3	Cœur	216	1150	29.33	0.03	28.42	31.97	0.00	9.55	0.11	0.26	0.32	99.99
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl4	Cœur	216	1150	29.34	0.14	27.19	32.14	0.00	10.29	0.00	0.16	0.74	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl5	Cœur	216	1150	28.86	0.10	27.41	32.53	0.00	10.17	0.06	0.00	0.87	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl6	Cœur	216	1150	30.22	0.00	27.12	32.05	0.00	9.81	0.00	0.10	0.70	100.00

MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl7	Cœur	216	1150	29.98	0.00	28.31	30.87	0.00	10.13	0.02	0.04	0.65	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl8	Cœur	216	1150	29.73	0.15	26.20	32.69	0.00	10.33	0.15	0.00	0.75	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl9	Cœur	216	1150	29.80	0.07	27.13	32.33	0.00	9.92	0.00	0.00	0.75	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl11	Cœur	216	1150	28.42	0.08	27.42	32.75	0.00	10.45	0.17	0.40	0.31	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl12	Cœur	216	1150	29.07	0.00	27.50	32.44	0.00	10.29	0.00	0.45	0.25	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl13	Cœur	216	1150	29.02	0.00	26.94	32.96	0.00	10.29	0.03	0.31	0.45	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl14	Cœur	216	1150	29.06	0.08	27.64	31.48	0.00	11.24	0.00	0.15	0.35	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl15	Cœur	216	1150	29.08	0.00	27.65	31.44	0.00	11.31	0.18	0.00	0.34	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl16	Cœur	216	1150	29.21	0.00	27.48	31.26	0.00	11.70	0.00	0.00	0.35	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl17	Cœur	216	1150	28.99	0.00	27.65	31.43	0.00	11.48	0.00	0.26	0.18	99.99
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	chl18	Cœur	216	1150	29.11	0.00	27.54	31.95	0.00	10.97	0.03	0.00	0.39	99.99
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl1	Cœur	216	1150	29.40	0.04	26.76	34.43	0.00	9.14	0.01	0.22	0.00	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl3	Cœur	216	1150	28.64	0.00	27.93	33.56	0.00	9.49	0.00	0.00	0.38	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl6	Cœur	216	1150	28.97	0.26	28.05	33.07	0.00	9.34	0.13	0.15	0.04	100.01
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl7	Cœur	216	1150	28.51	0.00	28.53	33.44	0.00	9.26	0.05	0.00	0.21	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl8	Cœur	216	1150	28.18	0.00	28.69	33.01	0.00	9.43	0.00	0.52	0.17	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl9	Cœur	216	1150	27.90	0.09	27.96	33.92	0.00	9.46	0.00	0.67	0.00	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl10	Cœur	216	1150	28.67	0.00	28.90	33.45	0.00	8.53	0.29	0.16	0.00	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl11	Cœur	216	1150	28.01	0.21	28.85	33.87	0.00	8.95	0.00	0.09	0.03	100.01
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl13	Cœur	216	1150	28.01	0.17	29.09	33.15	0.00	8.80	0.04	0.07	0.67	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl26	Cœur	216	1150	27.64	0.00	27.68	33.89	0.00	9.98	0.17	0.65	0.00	100.01
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl27	Cœur	216	1150	28.13	0.00	27.56	34.12	0.00	9.92	0.00	0.23	0.04	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl29	Cœur	216	1150	27.40	0.17	28.39	34.92	0.00	9.03	0.00	0.00	0.09	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl31	Cœur	216	1150	27.43	0.00	29.05	33.58	0.00	9.27	0.16	0.50	0.01	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl32	Cœur	216	1150	28.23	0.21	30.31	31.67	0.00	8.79	0.26	0.00	0.54	100.01
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl33	Cœur	216	1150	27.83	0.00	28.84	34.35	0.00	8.82	0.16	0.00	0.00	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl34	Cœur	216	1150	26.88	0.00	30.18	33.66	0.00	8.94	0.00	0.33	0.00	99.99
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl35	Cœur	216	1150	25.91	0.00	30.21	33.05	0.00	10.00	0.19	0.00	0.64	100.00

MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl36	Cœur	216	1150	26.95	0.00	27.27	35.58	0.00	9.25	0.18	0.48	0.29	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl37	Cœur	216	1150	27.81	0.07	27.41	35.18	0.00	9.20	0.00	0.19	0.14	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl38	Cœur	216	1150	26.48	0.10	28.41	35.28	0.00	8.97	0.19	0.53	0.04	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl40	Cœur	216	1150	27.72	0.00	27.78	34.72	0.00	9.33	0.00	0.00	0.45	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl44	Cœur	216	1150	27.54	0.04	28.60	34.26	0.00	8.98	0.12	0.00	0.45	99.99
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	chl45	Cœur	216	1150	26.32	0.00	30.62	32.66	0.00	9.74	0.00	0.00	0.65	99.99
MET	TX07 ST#470-4 - 10717 A1	chl1	Cœur	121	590	29.36	0.19	23.17	38.55	0.00	7.78	0.00	0.00	0.95	100.00
MET	TX07 ST#470-4 - 10717 A1	chl12	Cœur	121	590	31.34	0.13	24.31	34.60	0.00	8.65	0.17	0.11	0.69	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	chl1	Cœur	135	690	33.17	0.12	24.48	34.38	0.00	6.85	0.56	0.15	0.28	99.99
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	chl2	Cœur	135	690	32.48	0.00	26.01	33.80	0.00	7.59	0.12	0.00	0.00	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	chl3	Cœur	135	690	32.36	0.00	24.92	34.18	0.00	7.69	0.09	0.47	0.28	99.99
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	chl4	Cœur	135	690	33.36	0.03	25.58	33.52	0.00	7.30	0.09	0.00	0.13	100.01
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	chl5	Cœur	135	690	32.55	0.27	26.00	33.94	0.00	7.23	0.00	0.00	0.00	99.99
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	chl6	Cœur	135	690	32.79	0.00	25.42	34.18	0.00	7.49	0.05	0.00	0.07	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	chl7	Cœur	135	690	32.54	0.06	25.25	34.26	0.00	7.47	0.30	0.00	0.13	100.01
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	chl8	Cœur	135	690	32.48	0.00	27.38	30.87	0.00	8.84	0.05	0.17	0.22	100.01
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	chl9	Cœur	135	690	33.86	0.04	26.40	30.41	0.00	9.06	0.00	0.23	0.01	100.01
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	chl11	Cœur	135	690	32.36	0.02	24.95	35.97	0.00	6.50	0.05	0.00	0.14	99.99
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	chl12	Cœur	135	690	31.89	0.07	23.19	39.82	0.00	4.78	0.03	0.00	0.22	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	chl13	Cœur	135	690	29.52	0.00	23.18	40.43	0.00	6.34	0.22	0.20	0.12	100.01
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	chl14	Cœur	135	690	32.12	0.00	24.71	35.34	0.00	7.69	0.03	0.00	0.12	100.01
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	chl15	Cœur	135	690	32.23	0.07	24.83	35.70	0.00	6.59	0.22	0.24	0.11	99.99
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	chl16	Cœur	135	690	33.17	0.00	24.99	33.64	0.00	8.13	0.08	0.00	0.00	100.01
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	chl17	Cœur	135	690	32.22	0.00	24.86	35.29	0.00	7.08	0.19	0.00	0.36	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl1	Cœur	149	850	28.93	0.15	26.33	40.87	0.00	3.29	0.18	0.20	0.05	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl2	Cœur	149	850	28.95	0.18	25.12	41.40	0.00	3.56	0.09	0.48	0.21	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl4	Cœur	149	850	28.97	0.00	25.08	42.12	0.00	3.18	0.00	0.46	0.18	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl5	Cœur	149	850	28.48	0.00	24.72	42.86	0.00	3.14	0.00	0.70	0.10	100.00

MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl6	Cœur	149	850	29.31	0.00	25.29	42.17	0.00	3.20	0.04	0.00	0.00	100.01
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl7	Cœur	149	850	27.66	0.02	26.09	42.66	0.00	3.38	0.01	0.03	0.15	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl8	Cœur	149	850	29.17	0.00	24.69	41.81	0.00	3.44	0.21	0.45	0.23	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl9	Cœur	149	850	29.90	0.00	25.27	41.21	0.00	3.29	0.22	0.00	0.10	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	chl10	Cœur	149	850	27.58	0.00	26.43	43.17	0.00	2.82	0.00	0.00	0.00	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl12	Cœur	149	850	31.03	0.24	25.56	26.90	0.00	15.86	0.00	0.12	0.29	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl13	Cœur	149	850	31.28	0.39	24.93	27.18	0.00	15.81	0.16	0.17	0.08	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl14	Cœur	149	850	34.97	0.27	24.69	23.84	0.00	15.81	0.08	0.22	0.12	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl15	Cœur	149	850	33.63	0.10	24.45	24.18	0.00	17.44	0.14	0.03	0.04	100.01
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl16	Cœur	149	850	34.16	0.20	25.17	21.63	0.00	18.76	0.00	0.00	0.08	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl17	Cœur	149	850	37.54	0.14	24.73	22.16	0.00	14.86	0.29	0.11	0.16	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl18	Cœur	149	850	37.12	0.13	25.01	21.83	0.00	15.30	0.32	0.00	0.28	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl19	Cœur	149	850	35.35	0.00	24.87	23.64	0.00	15.92	0.20	0.00	0.02	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl20	Cœur	149	850	35.54	0.00	24.67	22.87	0.00	16.68	0.14	0.00	0.10	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl21	Cœur	149	850	36.29	0.15	25.10	21.54	0.00	16.14	0.29	0.22	0.26	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl22	Cœur	149	850	34.55	0.00	25.56	23.85	0.00	15.41	0.44	0.06	0.13	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl23	Cœur	149	850	33.73	0.06	25.31	24.58	0.00	15.64	0.34	0.00	0.34	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl24	Cœur	149	850	33.17	0.00	25.17	25.08	0.00	15.94	0.08	0.47	0.09	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl25	Cœur	149	850	33.74	0.00	24.98	24.87	0.00	16.21	0.00	0.00	0.20	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl26	Cœur	149	850	33.93	0.05	24.77	23.92	0.00	16.71	0.24	0.14	0.23	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl27	Cœur	149	850	37.85	0.00	25.00	21.55	0.00	15.18	0.02	0.00	0.40	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl28	Cœur	149	850	36.84	0.00	24.14	22.60	0.00	15.46	0.30	0.45	0.21	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl29	Cœur	149	850	37.53	0.00	25.02	21.79	0.00	15.48	0.17	0.00	0.00	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl30	Cœur	149	850	36.15	0.00	25.07	22.78	0.00	15.84	0.00	0.00	0.15	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	chl31	Cœur	149	850	37.35	0.00	24.62	22.07	0.00	15.24	0.08	0.30	0.34	100.00
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl1	Cœur	232	1200	29.12	0.00	24.36	36.82	0.00	9.39	0.00	0.00	0.31	100.00
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl2	Cœur	232	1200	29.41	0.08	23.45	37.02	0.00	9.59	0.02	0.00	0.44	100.01
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl3	Cœur	232	1200	29.53	0.03	23.69	36.19	0.00	9.82	0.00	0.43	0.32	100.01

MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl4	Cœur	232	1200	29.40	0.11	24.33	35.59	0.00	10.04	0.04	0.00	0.48	99.99
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl5	Cœur	232	1200	29.86	0.00	24.06	35.43	0.00	9.97	0.00	0.22	0.47	100.01
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl6	Cœur	232	1200	29.79	0.11	22.70	36.46	0.00	10.21	0.19	0.03	0.51	100.00
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl7	Cœur	232	1200	29.99	0.00	23.28	36.71	0.00	9.23	0.14	0.00	0.65	100.00
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl8	Cœur	232	1200	29.58	0.00	23.92	35.81	0.00	10.08	0.09	0.00	0.52	100.00
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl9	Cœur	232	1200	30.24	0.00	23.27	35.89	0.00	9.87	0.00	0.00	0.73	100.00
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl10	Cœur	232	1200	30.20	0.20	23.10	35.90	0.00	9.80	0.00	0.15	0.66	100.01
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl11	Cœur	232	1200	29.92	0.00	22.64	37.47	0.00	9.68	0.00	0.13	0.15	99.99
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl12	Cœur	232	1200	29.31	0.11	24.38	36.16	0.00	9.67	0.08	0.00	0.30	100.01
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl13	Cœur	232	1200	29.73	0.00	23.96	36.23	0.00	9.68	0.00	0.21	0.18	99.99
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl14	Cœur	232	1200	29.37	0.07	24.57	36.48	0.00	9.17	0.00	0.00	0.34	100.00
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl17	Cœur	232	1200	29.21	0.00	24.93	36.25	0.00	9.04	0.00	0.00	0.56	99.99
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl18	Cœur	232	1200	30.08	0.11	23.20	36.37	0.00	9.44	0.00	0.00	0.79	99.99
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	chl20	Cœur	232	1200	29.90	0.11	22.56	37.67	0.00	8.97	0.00	0.56	0.24	100.01
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D1	chl1	Cœur	191	1050	33.36	0.07	22.54	28.97	0.00	14.42	0.58	0.00	0.06	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D1	chl7	Cœur	191	1050	32.82	0.20	21.39	30.47	0.00	14.89	0.05	0.00	0.18	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D1	chl13	Cœur	191	1050	33.54	0.00	20.83	28.57	0.00	16.46	0.27	0.23	0.10	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D1	chl14	Cœur	191	1050	32.37	0.10	22.95	28.04	0.00	16.51	0.04	0.00	0.00	100.01
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D1	chl16	Cœur	191	1050	33.04	0.01	20.87	29.97	0.00	15.37	0.25	0.03	0.46	100.00
MET	GL07 26 B1	chl1	Bord	260	2200	32.19	0.06	25.05	29.82	0.00	12.23	0.18	0.00	0.47	100.00
MET	GL07 26 B1	chl2	Bord	260	2200	33.97	0.18	21.03	30.12	0.00	13.93	0.14	0.28	0.37	100.02
MET	GL07 26 B1	chl3	Bord	260	2200	35.38	0.13	22.79	28.56	0.00	12.25	0.08	0.00	0.82	100.01
MET	GL07 26 B1	chl4	Bord	260	2200	33.36	0.06	22.29	29.88	0.00	13.66	0.00	0.00	0.75	100.00
MET	GL07 26 B1	chl6	Bord	260	2200	33.52	0.20	22.41	30.26	0.00	12.84	0.01	0.00	0.76	100.00
MET	GL07 26 B1	chl9	Bord	260	2200	34.65	0.14	21.15	29.74	0.00	13.97	0.00	0.00	0.35	100.00
MET	GL07 26 B1	chl10	Bord	260	2200	32.72	0.00	22.48	31.18	0.00	12.90	0.00	0.00	0.71	99.99
MET	GL07 20 A2	chl3	Bord	325	2900	33.02	0.00	25.66	25.25	0.00	15.17	0.42	0.09	0.40	100.01

MET	GL07 20 A2	chl9	Bord	325	2900	33.38	0.09	24.64	28.45	0.00	12.74	0.11	0.05	0.53	99.99
MET	GL07 20 A2	chl10	Bord	325	2900	31.38	0.09	25.02	29.80	0.00	13.26	0.00	0.04	0.40	99.99
MET	GL07 20 A2	chl19	Bord	325	2900	32.10	0.00	26.09	27.71	0.00	13.70	0.00	0.00	0.40	100.00
MET	GL07 20 A2	chl20	Bord	325	2900	31.43	0.02	26.32	27.18	0.00	14.44	0.00	0.13	0.48	100.00
MET	GL07 20 A2	chl21	Bord	325	2900	33.02	0.00	26.03	26.06	0.00	14.64	0.01	0.00	0.24	100.00
MET	GL07 20 A2	chl24	Bord	325	2900	37.30	0.18	26.27	24.20	0.00	11.09	0.12	0.00	0.84	100.00
MET	GL07 20 A2	chl30	Bord	325	2900	32.04	0.06	25.39	28.64	0.00	13.51	0.10	0.00	0.26	100.00
MET	GL07 20 A2	chl31	Bord	325	2900	30.73	0.06	25.50	28.50	0.00	14.67	0.29	0.00	0.25	100.00
MET	GL07 13 A2	chl1	Bord	240	2000	33.57	0.06	26.38	26.52	0.00	13.27	0.11	0.00	0.10	100.01
MET	GL07 13 A2	chl3	Bord	240	2000	32.21	0.00	25.86	27.47	0.00	13.97	0.00	0.00	0.49	100.00
MET	GL07 13 A2	chl7	Bord	240	2000	32.32	0.15	26.98	25.89	0.00	14.01	0.06	0.00	0.59	100.00
MET	GL07 17 B1	chl7	Bord	295	2600	33.28	0.11	27.49	21.74	0.00	17.05	0.00	0.00	0.33	100.00
MET	GL07 17 B1	chl9	Bord	295	2600	32.46	0.15	27.49	21.97	0.00	17.34	0.00	0.00	0.59	100.00
MET	GL07 17 B1	chl11	Bord	295	2600	33.03	0.26	24.70	26.34	0.00	15.17	0.00	0.00	0.50	100.00
MET	GL07 17 B1	chl12	Bord	295	2600	32.16	0.11	24.85	28.26	0.00	14.10	0.14	0.00	0.38	100.00
MET	GL07 17 B1	chl13	Bord	295	2600	33.96	0.00	25.17	26.19	0.00	13.75	0.03	0.25	0.65	100.00
MET	GL07 17 B1	chl20	Bord	295	2600	32.28	0.07	26.32	24.83	0.00	15.91	0.16	0.32	0.12	100.01
MET	GL07 17 B1	chl21	Bord	295	2600	31.27	0.00	26.63	24.85	0.00	16.77	0.03	0.08	0.36	99.99
MET	GL07 17 B1	chl25	Bord	295	2600	35.40	0.08	26.02	21.33	0.00	16.58	0.00	0.00	0.58	99.99
MET	GL07 17 B1	chl27	Bord	295	2600	34.09	0.04	27.00	21.29	0.00	17.16	0.11	0.00	0.31	100.00
MET	GL07 15 B3	chl2	Bord	280	2400	32.59	0.03	25.19	24.20	0.00	17.79	0.00	0.00	0.21	100.01
MET	GL07 15 B3	chl3	Bord	280	2400	32.56	0.00	26.82	22.45	0.00	17.59	0.06	0.07	0.44	99.99
MET	GL07 15 B3	chl4	Bord	280	2400	31.72	0.00	26.40	23.70	0.00	18.07	0.00	0.00	0.10	99.99
MET	GL07 15 B3	chl5	Bord	280	2400	31.42	0.00	25.15	25.01	0.00	17.96	0.20	0.00	0.26	100.00
MET	GL07 15 B3	chl6	Bord	280	2400	31.70	0.00	25.93	24.37	0.00	17.77	0.02	0.00	0.22	100.01
MET	GL07 17 A2	chl2	Bord	295	2600	33.77	0.08	25.38	24.62	0.00	15.65	0.31	0.10	0.09	100.00
MET	GL07 17 A2	chl3	Bord	295	2600	33.00	0.11	24.71	25.45	0.00	16.47	0.08	0.03	0.15	100.00
MET	GL07 17 A2	chl4	Bord	295	2600	33.20	0.13	25.22	25.34	0.00	15.66	0.06	0.00	0.38	99.99

MET	GL07 17 A2	chl5	Bord	295	2600	33.18	0.00	25.60	24.25	0.00	16.81	0.00	0.00	0.16	100.00
MET	GL07 17 A2	chl6	Bord	295	2600	33.60	0.08	24.57	24.39	0.00	16.94	0.05	0.00	0.37	100.00
MET	GL07 17 A2	chl7	Bord	295	2600	32.67	0.00	26.33	23.72	0.00	17.03	0.00	0.00	0.26	100.01
MET	GL07 17 A2	chl10	Bord	295	2600	31.29	0.00	26.23	25.96	0.00	15.93	0.18	0.00	0.40	99.99
MET	GL07 17 A2	chl14	Bord	295	2600	31.69	0.07	25.12	26.85	0.00	15.69	0.10	0.04	0.44	100.00
MET	GL07 17 A2	chl15	Bord	295	2600	32.70	0.08	24.93	26.40	0.00	15.00	0.00	0.36	0.52	99.99
MET	GL07 17 A2	chl16	Bord	295	2600	34.20	0.02	25.53	25.21	0.00	14.23	0.15	0.00	0.66	100.00
MET	GL07 25 A4	chl7	Bord	300	2600	32.37	0.09	25.85	27.85	0.00	13.26	0.00	0.00	0.57	99.99
MET	GL07 25 A4	chl8	Bord	300	2600	32.88	0.15	23.39	28.10	0.00	14.65	0.00	0.11	0.72	100.00
MET	GL07 25 A4	chl9	Bord	300	2600	33.69	0.13	23.99	27.69	0.00	13.48	0.08	0.01	0.91	99.98
MET	GL07 25 A4	chl13	Bord	300	2600	34.51	0.00	25.51	25.00	0.00	14.34	0.00	0.00	0.64	100.00
MET	GL07 19 A2	chl1	Bord	330	3000	31.05	0.00	28.35	25.74	0.00	14.41	0.00	0.00	0.45	100.00
MET	GL07 19 A2	chl2	Bord	330	3000	31.54	0.01	27.55	26.12	0.00	14.45	0.00	0.00	0.34	100.01
MET	GL07 19 A2	chl3	Bord	330	3000	31.15	0.02	27.69	26.08	0.00	14.31	0.00	0.28	0.48	100.01
MET	GL07 19 A2	chl4	Bord	330	3000	32.32	0.00	27.00	27.32	0.00	12.83	0.00	0.00	0.54	100.01
MET	GL07 19 A2	chl5	Bord	330	3000	30.11	0.06	26.60	29.52	0.00	13.26	0.27	0.00	0.19	100.01
MET	GL07 19 A2	chl6	Bord	330	3000	29.45	0.10	26.20	30.33	0.00	13.68	0.00	0.00	0.23	99.99
MET	GL07 19 A2	chl7	Bord	330	3000	29.94	0.01	26.32	30.47	0.00	13.04	0.00	0.00	0.22	100.00
MET	GL07 19 A2	chl8	Bord	330	3000	30.32	0.01	26.09	29.53	0.00	13.76	0.00	0.00	0.29	100.00
MET	GL07 19 A2	chl9	Bord	330	3000	32.39	0.00	26.95	26.98	0.00	13.40	0.00	0.00	0.28	100.00
MET	GL07 19 A2	chl10	Bord	330	3000	35.27	0.00	28.43	24.50	0.00	11.05	0.31	0.00	0.44	100.00
MET	GL07 19 A2	chl11	Bord	330	3000	33.24	0.02	25.93	26.56	0.00	13.56	0.28	0.00	0.42	100.01
MET	GL07 19 A2	chl12	Bord	330	3000	31.80	0.04	26.40	26.45	0.00	15.18	0.00	0.00	0.13	100.00
MET	GL07 19 A2	chl13	Bord	330	3000	31.43	0.00	26.83	27.24	0.00	14.13	0.00	0.00	0.37	100.00
MET	GL07 19 A2	chl14	Bord	330	3000	32.52	0.07	26.89	26.06	0.00	14.39	0.00	0.02	0.05	100.00
MET	GL07 19 A3	chl1	Bord	330	3000	34.26	0.00	24.94	27.40	0.00	13.03	0.10	0.00	0.28	100.01
MET	GL07 19 A3	chl2	Bord	330	3000	32.88	0.06	25.12	28.53	0.00	13.32	0.02	0.00	0.06	99.99
MET	GL07 19 A3	chl3	Bord	330	3000	32.37	0.01	25.42	28.23	0.00	13.59	0.00	0.00	0.37	99.99

MET	GL07 19 A3	chl4	Bord	330	3000	34.26	0.17	25.24	26.69	0.00	13.04	0.07	0.00	0.54	100.01
MET	GL07 19 A3	chl5	Bord	330	3000	32.42	0.00	25.16	28.41	0.00	13.32	0.36	0.00	0.33	100.00
MET	GL07 19 A3	chl6	Bord	330	3000	34.10	0.03	25.58	27.07	0.00	12.63	0.11	0.00	0.48	100.00
MET	GL07 19 A3	chl7	Bord	330	3000	33.29	0.04	25.12	27.95	0.00	12.95	0.29	0.00	0.36	100.00
MET	GL07 19 A3	chl8	Bord	330	3000	32.47	0.03	26.04	28.25	0.00	12.59	0.41	0.07	0.13	99.99
MET	GL07 19 A3	chl9	Bord	330	3000	32.97	0.14	25.67	27.64	0.00	13.20	0.06	0.00	0.31	99.99
MET	GL07 19 A3	chl10	Bord	330	3000	32.51	0.08	25.66	28.13	0.00	12.96	0.44	0.00	0.21	99.99
MET	GL07 16 A4	chl1	Bord	285	2500	32.61	0.11	27.37	24.21	0.00	15.56	0.00	0.00	0.15	100.01
MET	GL07 16 A4	chl3	Bord	285	2500	31.48	0.14	27.88	24.65	0.00	15.51	0.03	0.00	0.31	100.00
MET	GL07 16 A4	chl5	Bord	285	2500	33.18	0.19	23.70	28.22	0.00	14.52	0.00	0.00	0.19	100.00
MET	GL07 16 A4	chl6	Bord	285	2500	32.41	0.13	25.25	27.15	0.00	14.98	0.00	0.00	0.08	100.00
MET	GL07 16 A4	chl7	Bord	285	2500	33.15	0.06	26.28	22.38	0.00	17.89	0.24	0.00	0.00	100.00
MET	GL07 16 A4	chl8	Bord	285	2500	32.54	0.08	27.43	24.20	0.00	15.67	0.00	0.09	0.00	100.01
MET	GL07 16 A4	chl14	Bord	285	2500	32.43	0.00	25.32	25.68	0.00	16.28	0.00	0.00	0.28	99.99
MET	GL07 16 A4	chl15	Bord	285	2500	31.76	0.19	25.96	26.91	0.00	14.91	0.00	0.00	0.27	100.00
MET	GL07 16 A4	chl16	Bord	285	2500	31.68	0.23	26.35	27.18	0.00	14.56	0.00	0.00	0.00	100.00
MET	GL07 16 A4	chl18	Bord	285	2500	32.64	0.00	26.40	25.73	0.00	14.73	0.31	0.00	0.19	100.00
MET	GL07 16 A4	chl19	Bord	285	2500	31.64	0.18	28.08	26.03	0.00	13.38	0.00	0.55	0.13	99.99
MET	GL07 16 A4	chl20	Bord	285	2500	32.31	0.08	26.12	26.78	0.00	14.33	0.26	0.00	0.11	99.99
MET	GL07 16 A4	chl22	Bord	285	2500	33.11	0.12	26.28	25.87	0.00	14.22	0.00	0.00	0.39	99.99
MET	GL07 16 A4	chl23	Bord	285	2500	33.19	0.02	26.98	27.58	0.00	11.89	0.00	0.00	0.34	100.00
MET	GL07 16 A4	chl25	Bord	285	2500	31.56	0.30	28.03	27.90	0.00	11.86	0.21	0.00	0.14	100.00
MET	GL07 16 A4	chl26	Bord	285	2500	33.99	0.54	26.82	26.63	0.00	11.27	0.44	0.02	0.28	99.99
MET	GL07 16 A4	chl27	Bord	285	2500	32.49	0.10	26.84	27.50	0.00	12.93	0.00	0.15	0.00	100.01
MET	GL07 16 A4	chl32	Bord	285	2500	31.51	0.19	28.24	27.59	0.00	11.82	0.07	0.17	0.42	100.01
MET	GL07 16 A4	chl33	Bord	285	2500	31.14	0.45	28.85	26.20	0.00	13.14	0.22	0.00	0.00	100.00
MET	GL07 16 A5	chl3	Bord	285	2500	32.16	0.00	26.86	23.40	0.00	17.01	0.50	0.00	0.08	100.01
MET	GL07 16 A5	chl5	Bord	285	2500	32.22	0.00	26.32	24.75	0.00	16.37	0.18	0.00	0.16	100.00

MET	GL07 16 A5	chl16	Bord	285	2500	32.46	0.06	25.43	26.86	0.00	14.82	0.04	0.33	0.00	100.00
MET	GL07 16 A5	chl17	Bord	285	2500	32.65	0.10	24.71	26.91	0.00	14.75	0.27	0.54	0.06	99.99
MET	GL07 16 A5	chl18	Bord	285	2500	30.63	0.00	25.50	29.04	0.00	14.47	0.16	0.00	0.20	100.00
MET	GL07 16 A5	chl23	Bord	285	2500	33.69	0.00	24.59	25.01	0.00	15.84	0.46	0.14	0.28	100.01
MET	GL07 16 A5	chl24	Bord	285	2500	32.72	0.19	26.10	24.86	0.00	15.49	0.25	0.17	0.22	100.00
MET	GL07 16 A5	chl25	Bord	285	2500	32.57	0.00	26.51	24.88	0.00	15.65	0.25	0.00	0.13	99.99
MET	GL07 16 A5	chl26	Bord	285	2500	32.64	0.02	25.39	24.91	0.00	16.37	0.21	0.08	0.39	100.01
MET	GL07 16 A5	chl27	Bord	285	2500	31.71	0.00	26.40	25.36	0.00	15.89	0.40	0.00	0.24	100.00
MET	GL07 16 A5	chl28	Bord	285	2500	32.75	0.03	25.23	24.58	0.00	16.78	0.09	0.00	0.53	99.99
MET	GL07 16 A5	chl29	Bord	285	2500	31.90	0.02	25.76	25.59	0.00	16.17	0.27	0.00	0.28	99.99
MET	GL07 16 A5	chl30	Bord	285	2500	31.88	0.13	26.71	22.70	0.00	17.98	0.55	0.00	0.04	99.99
MET	GL07 16 A5	chl31	Bord	285	2500	31.88	0.01	26.10	23.17	0.00	18.19	0.18	0.00	0.46	99.99
MET	GL07 16 A5	chl32	Bord	285	2500	32.00	0.00	27.05	23.71	0.00	16.85	0.11	0.00	0.28	100.00
MET	GL07 16 A5	chl33	Bord	285	2500	32.31	0.19	26.96	22.98	0.00	17.00	0.04	0.00	0.52	100.00
MET	GL07 16 A5	chl34	Bord	285	2500	36.50	0.05	27.47	20.21	0.00	15.05	0.23	0.02	0.48	100.01
MET	GL07 21 B1	chl1	Bord	320	2900	30.14	0.11	28.02	28.81	0.00	12.42	0.05	0.08	0.36	99.99
MET	GL07 21 B1	chl2	Bord	320	2900	30.28	0.05	28.45	28.68	0.00	12.54	0.00	0.00	0.00	100.00
MET	GL07 21 B1	chl3	Bord	320	2900	30.48	0.00	29.10	27.98	0.00	11.70	0.19	0.00	0.55	100.00
MET	GL07 21 B1	chl10	Bord	320	2900	30.81	0.05	28.72	29.77	0.00	10.07	0.22	0.02	0.34	100.00
MET	GL07 21 B1	chl11	Bord	320	2900	30.58	0.07	28.58	29.63	0.00	10.71	0.07	0.04	0.32	100.00
MET	GL07 21 B1	chl12	Bord	320	2900	31.68	0.00	28.36	29.16	0.00	10.47	0.02	0.09	0.21	99.99
MET	GL07 21 B1	chl13	Bord	320	2900	31.74	0.06	27.78	28.40	0.00	11.62	0.04	0.00	0.36	100.00
MET	GL07 21 B2	chl1	Bord	320	2900	31.95	0.22	29.00	27.81	0.00	10.07	0.06	0.00	0.90	100.01
MET	GL07 21 B2	chl2	Bord	320	2900	32.95	0.17	27.24	28.18	0.00	10.77	0.18	0.00	0.51	100.00
MET	GL07 21 B2	chl3	Bord	320	2900	32.14	0.21	28.90	27.32	0.00	10.62	0.20	0.00	0.62	100.01
MET	GL07 21 B2	chl15	Bord	320	2900	29.27	0.26	28.27	30.17	0.00	11.01	0.52	0.00	0.48	99.98
MET	GL07 26 B1	chl7	Cœur	260	2200	33.88	0.14	24.27	28.42	0.00	12.81	0.00	0.00	0.47	99.99

MET	GL07 26 B1	chl8	Cœur	260	2200	32.78	0.00	22.37	30.99	0.00	13.25	0.00	0.00	0.61	100.00
MET	GL07 26 B1	chl11	Cœur	260	2200	33.33	0.04	23.51	31.98	0.00	10.78	0.00	0.00	0.36	100.00
MET	GL07 26 A2	chl2	Cœur	260	2200	34.70	0.03	21.90	25.37	0.00	16.98	0.56	0.00	0.44	99.98
MET	GL07 20 A2	chl1	Cœur	325	2900	31.09	0.00	25.46	28.28	0.00	14.27	0.66	0.22	0.02	100.00
MET	GL07 20 A2	chl2	Cœur	325	2900	31.91	0.01	24.91	27.81	0.00	14.38	0.74	0.05	0.19	100.00
MET	GL07 20 A2	chl4	Cœur	325	2900	31.24	0.00	25.26	28.55	0.00	14.40	0.55	0.00	0.01	100.01
MET	GL07 20 A2	chl5	Cœur	325	2900	30.68	0.03	25.24	29.34	0.00	14.52	0.11	0.00	0.08	100.00
MET	GL07 20 A2	chl6	Cœur	325	2900	31.17	0.21	25.29	27.69	0.00	15.23	0.10	0.26	0.05	100.00
MET	GL07 20 A2	chl11	Cœur	325	2900	32.37	0.00	24.80	28.66	0.00	13.87	0.09	0.00	0.22	100.01
MET	GL07 20 A2	chl12	Cœur	325	2900	31.18	0.00	25.26	29.02	0.00	14.13	0.23	0.00	0.17	99.99
MET	GL07 20 A2	chl13	Cœur	325	2900	31.77	0.00	24.46	28.63	0.00	14.88	0.13	0.00	0.14	100.01
MET	GL07 20 A2	chl14	Cœur	325	2900	31.14	0.00	25.65	29.21	0.00	13.78	0.00	0.14	0.08	100.00
MET	GL07 20 A2	chl15	Cœur	325	2900	31.04	0.04	25.30	29.01	0.00	14.35	0.09	0.00	0.17	100.00
MET	GL07 20 A2	chl16	Cœur	325	2900	31.58	0.00	24.74	29.03	0.00	14.19	0.11	0.14	0.21	100.00
MET	GL07 20 A2	chl17	Cœur	325	2900	31.39	0.01	25.12	28.44	0.00	14.17	0.20	0.51	0.16	100.00
MET	GL07 20 A2	chl23	Cœur	325	2900	28.53	0.05	25.19	31.00	0.00	14.67	0.30	0.00	0.26	100.00
MET	GL07 20 A2	chl25	Cœur	325	2900	31.66	0.00	25.65	28.10	0.00	13.95	0.23	0.00	0.41	100.00
MET	GL07 20 A2	chl27	Cœur	325	2900	29.90	0.08	25.38	29.30	0.00	14.91	0.32	0.00	0.12	100.01
MET	GL07 20 A2	chl28	Cœur	325	2900	31.83	0.13	25.15	28.19	0.00	14.70	0.00	0.00	0.01	100.01
MET	GL07 20 A2	chl29	Cœur	325	2900	30.93	0.10	25.55	29.67	0.00	13.54	0.00	0.13	0.07	99.99
MET	GL07 20 A2	chl32	Cœur	325	2900	31.41	0.01	25.81	28.85	0.00	13.41	0.00	0.15	0.35	99.99
MET	GL07 20 A2	chl33	Cœur	325	2900	31.46	0.04	25.93	28.74	0.00	13.67	0.00	0.00	0.15	99.99
MET	GL07 20 A2	chl34	Cœur	325	2900	31.77	0.00	26.06	28.25	0.00	13.85	0.00	0.00	0.07	100.00
MET	GL07 20 A2	chl35	Cœur	325	2900	32.26	0.06	24.97	28.30	0.00	14.30	0.00	0.00	0.11	100.00
MET	GL07 23 B2	chl6	Cœur	310	2800	32.11	0.05	25.29	28.34	0.00	13.60	0.39	0.00	0.23	100.01
MET	GL07 23 B2	chl13	Cœur	310	2800	35.85	0.00	26.24	25.32	0.00	11.92	0.38	0.00	0.30	100.01
MET	GL07 23 B2	chl21	Cœur	310	2800	30.15	0.00	26.42	28.84	0.00	14.56	0.00	0.00	0.04	100.01
MET	GL07 23 B2	chl22	Cœur	310	2800	30.73	0.06	26.46	28.57	0.00	13.74	0.11	0.06	0.27	100.00

MET	GL07 23 B2	chl23	Cœur	310	2800	30.27	0.01	26.33	28.45	0.00	14.43	0.29	0.00	0.22	100.00
MET	GL07 23 B2	chl24	Cœur	310	2800	30.43	0.00	24.12	31.30	0.00	13.44	0.34	0.00	0.37	100.00
MET	GL07 13 A1	chl1	Cœur	240	2000	31.33	0.15	27.14	29.53	0.00	11.85	0.00	0.00	0.00	100.00
MET	GL07 13 A1	chl7	Cœur	240	2000	31.58	0.03	25.66	28.68	0.00	13.75	0.25	0.00	0.05	100.00
MET	GL07 13 A1	chl8	Cœur	240	2000	30.15	0.00	27.50	29.54	0.00	12.63	0.16	0.00	0.02	100.00
MET	GL07 13 A1	chl9	Cœur	240	2000	31.92	0.02	26.60	29.05	0.00	12.34	0.07	0.00	0.00	100.00
MET	GL07 13 A1	chl10	Cœur	240	2000	32.22	0.01	26.46	28.36	0.00	12.69	0.27	0.00	0.00	100.01
MET	GL07 13 A1	chl18	Cœur	240	2000	31.24	0.11	25.54	28.38	0.00	14.24	0.00	0.42	0.05	99.98
MET	GL07 13 A1	chl19	Cœur	240	2000	30.85	0.00	24.87	28.29	0.00	15.73	0.00	0.00	0.26	100.00
MET	GL07 13 A1	chl20	Cœur	240	2000	29.53	0.07	25.21	28.34	0.00	16.37	0.00	0.22	0.26	100.00
MET	GL07 13 A1	chl21	Cœur	240	2000	30.28	0.05	24.39	28.42	0.00	16.01	0.00	0.56	0.28	99.99
MET	GL07 13 A1	chl22	Cœur	240	2000	29.49	0.00	24.77	29.03	0.00	16.57	0.02	0.00	0.12	100.00
MET	GL07 13 A1	chl23	Cœur	240	2000	32.14	0.00	25.95	26.89	0.00	15.02	0.00	0.00	0.00	100.00
MET	GL07 13 A1	chl24	Cœur	240	2000	32.18	0.00	26.62	25.82	0.00	15.32	0.00	0.00	0.06	100.00
MET	GL07 13 A1	chl25	Cœur	240	2000	31.70	0.17	25.86	25.76	0.00	15.97	0.20	0.24	0.10	100.00
MET	GL07 13 A1	chl26	Cœur	240	2000	31.56	0.00	26.35	25.72	0.00	16.18	0.10	0.00	0.11	100.02
MET	GL07 13 A1	chl27	Cœur	240	2000	31.68	0.11	25.95	25.30	0.00	16.72	0.09	0.00	0.15	100.00
MET	GL07 13 A2	chl2	Cœur	240	2000	33.22	0.22	26.69	26.24	0.00	13.18	0.00	0.00	0.45	100.00
MET	GL07 13 A2	chl4	Cœur	240	2000	31.82	0.15	26.09	26.93	0.00	14.31	0.06	0.00	0.64	100.00
MET	GL07 13 A2	chl6	Cœur	240	2000	31.14	0.00	25.86	28.14	0.00	14.23	0.24	0.00	0.39	100.00
MET	GL07 13 A2	chl8	Cœur	240	2000	32.14	0.00	26.20	27.30	0.00	14.03	0.00	0.00	0.33	100.00
MET	GL07 13 A2	chl10	Cœur	240	2000	31.86	0.06	26.71	26.78	0.00	14.08	0.00	0.00	0.51	100.00
MET	GL07 24 A1	chl3	Cœur	300	2600	33.98	0.00	24.71	30.25	0.00	10.44	0.09	0.00	0.53	100.00
MET	GL07 24 A1	chl4	Cœur	300	2600	32.91	0.00	26.10	28.57	0.00	12.17	0.00	0.00	0.25	100.00
MET	GL07 24 A1	chl5	Cœur	300	2600	32.33	0.07	26.47	29.61	0.00	10.91	0.00	0.00	0.62	100.01
MET	GL07 24 A1	chl6	Cœur	300	2600	35.80	0.19	25.35	26.84	0.00	11.43	0.00	0.00	0.38	99.99
MET	GL07 24 A1	chl7	Cœur	300	2600	34.98	0.10	25.35	27.67	0.00	11.72	0.00	0.00	0.17	99.99
MET	GL07 24 A1	chl8	Cœur	300	2600	33.48	0.00	25.05	26.16	0.00	14.45	0.17	0.47	0.22	100.00

MET	GL07 24 A1	chl9	Cœur	300	2600	33.42	0.00	24.16	28.30	0.00	13.61	0.00	0.17	0.34	100.00
MET	GL07 24 A1	chl10	Cœur	300	2600	33.59	0.00	24.18	28.62	0.00	12.84	0.23	0.00	0.54	100.00
MET	GL07 24 A1	chl11	Cœur	300	2600	32.03	0.00	24.12	30.54	0.00	12.46	0.13	0.57	0.16	100.01
MET	GL07 24 A1	chl15	Cœur	300	2600	32.28	0.00	25.35	30.17	0.00	11.83	0.00	0.35	0.03	100.01
MET	GL07 24 A1	chl18	Cœur	300	2600	33.44	0.15	24.52	28.98	0.00	12.60	0.04	0.00	0.26	99.99
MET	GL07 24 A1	chl19	Cœur	300	2600	31.66	0.41	24.44	30.16	0.00	12.68	0.21	0.12	0.33	100.01
MET	GL07 24 A1	chl20	Cœur	300	2600	33.81	0.00	24.54	27.25	0.00	13.93	0.27	0.00	0.19	99.99
MET	GL07 24 A1	chl21	Cœur	300	2600	32.70	0.00	23.76	31.17	0.00	12.13	0.00	0.00	0.24	100.00
MET	GL07 24 A1	chl22	Cœur	300	2600	33.42	0.00	24.80	27.82	0.00	13.56	0.24	0.00	0.16	100.00
MET	GL07 24 A1	chl30	Cœur	300	2600	34.74	0.00	25.18	27.60	0.00	12.37	0.00	0.00	0.12	100.01
MET	GL07 24 A1	chl31	Cœur	300	2600	32.84	0.06	23.18	31.81	0.00	11.79	0.03	0.00	0.30	100.01
MET	GL07 24 A1	chl32	Cœur	300	2600	35.75	0.00	23.94	26.31	0.00	13.88	0.00	0.00	0.12	100.00
MET	GL07 24 A1	chl34	Cœur	300	2600	34.56	0.01	24.01	26.82	0.00	14.36	0.24	0.00	0.00	100.00
MET	GL07 15 B2	chl1	Cœur	280	2400	29.53	0.28	24.90	36.23	0.00	9.06	0.00	0.00	0.00	100.00
MET	GL07 15 B2	chl5	Cœur	280	2400	28.98	0.26	24.65	32.89	0.00	12.37	0.04	0.00	0.82	100.01
MET	GL07 15 B2	chl6	Cœur	280	2400	30.51	0.06	27.97	28.84	0.00	11.92	0.00	0.00	0.71	100.01
MET	GL07 15 B2	chl7	Cœur	280	2400	29.21	0.08	29.02	28.34	0.00	12.57	0.26	0.20	0.33	100.01
MET	GL07 17 B1	chl6	Cœur	295	2600	31.41	0.00	26.21	27.04	0.00	15.21	0.00	0.00	0.13	100.00
MET	GL07 17 B1	chl8	Cœur	295	2600	32.12	0.14	25.51	25.67	0.00	16.42	0.00	0.00	0.14	100.00
MET	GL07 17 B1	chl10	Cœur	295	2600	30.45	0.05	26.31	27.26	0.00	15.50	0.00	0.13	0.31	100.01
MET	GL07 17 B1	chl14	Cœur	295	2600	31.10	0.00	26.58	26.87	0.00	15.07	0.00	0.14	0.25	100.01
MET	GL07 17 B1	chl15	Cœur	295	2600	31.11	0.00	26.36	25.97	0.00	16.39	0.00	0.10	0.07	100.00
MET	GL07 17 B1	chl16	Cœur	295	2600	33.80	0.00	26.01	22.82	0.00	17.34	0.03	0.00	0.00	100.00
MET	GL07 17 B1	chl17	Cœur	295	2600	33.90	0.00	24.76	24.39	0.00	16.21	0.34	0.02	0.38	100.00
MET	GL07 17 B1	chl18	Cœur	295	2600	30.19	0.00	27.57	25.51	0.00	16.70	0.02	0.00	0.00	99.99
MET	GL07 17 B1	chl22	Cœur	295	2600	31.93	0.33	26.26	23.68	0.00	17.80	0.00	0.00	0.00	100.00
MET	GL07 17 B1	chl23	Cœur	295	2600	31.11	0.11	25.92	25.30	0.00	17.34	0.00	0.00	0.22	100.00
MET	GL07 17 B1	chl24	Cœur	295	2600	31.66	0.11	26.35	24.16	0.00	17.59	0.01	0.00	0.12	100.00

MET	GL07 17 B1	chl26	Cœur	295	2600	33.44	0.00	25.37	23.46	0.00	17.22	0.00	0.28	0.22	99.99
MET	GL07 17 B1	chl28	Cœur	295	2600	32.13	0.03	25.88	24.80	0.00	16.93	0.10	0.04	0.10	100.01
MET	GL07 17 B1	chl29	Cœur	295	2600	32.18	0.09	26.27	24.96	0.00	15.97	0.00	0.34	0.20	100.01
MET	GL07 17 B1	chl30	Cœur	295	2600	31.77	0.17	26.75	25.37	0.00	15.85	0.00	0.00	0.10	100.01
MET	GL07 15 B3	chl1	Cœur	280	2400	31.84	0.05	25.07	24.47	0.00	18.07	0.00	0.26	0.23	99.99
MET	GL07 15 B3	chl9	Cœur	280	2400	34.09	0.00	24.55	23.84	0.00	17.12	0.08	0.00	0.32	100.00
MET	GL07 15 B3	chl10	Cœur	280	2400	32.04	0.00	25.82	23.86	0.00	17.58	0.00	0.33	0.37	100.00
MET	GL07 15 B3	chl11	Cœur	280	2400	32.45	0.00	25.39	23.95	0.00	18.03	0.00	0.07	0.11	100.00
MET	GL07 15 B3	chl12	Cœur	280	2400	32.26	0.00	25.08	24.47	0.00	17.94	0.00	0.00	0.24	99.99
MET	GL07 17 A2	chl8	Cœur	295	2600	33.53	0.00	27.12	23.17	0.00	15.94	0.00	0.00	0.24	100.00
MET	GL07 17 A2	chl9	Cœur	295	2600	31.47	0.00	26.31	25.05	0.00	17.01	0.00	0.00	0.17	100.01
MET	GL07 17 A2	chl12	Cœur	295	2600	30.67	0.13	26.60	25.71	0.00	16.49	0.08	0.00	0.33	100.01
MET	GL07 17 A2	chl17	Cœur	295	2600	32.39	0.11	25.33	25.56	0.00	16.14	0.09	0.04	0.35	100.01
MET	GL07 17 A2	chl18	Cœur	295	2600	31.16	0.00	25.60	26.97	0.00	15.87	0.00	0.29	0.10	99.99
MET	GL07 17 A2	chl19	Cœur	295	2600	31.50	0.00	26.15	25.53	0.00	16.05	0.22	0.20	0.35	100.00
MET	GL07 17 A2	chl20	Cœur	295	2600	32.85	0.00	25.96	23.91	0.00	16.97	0.21	0.07	0.03	100.00
MET	GL07 17 A2	chl21	Cœur	295	2600	31.90	0.09	25.86	25.78	0.00	16.01	0.02	0.00	0.33	99.99
MET	GL07 17 A2	chl22	Cœur	295	2600	31.07	0.00	26.28	25.02	0.00	17.45	0.00	0.00	0.18	100.00
MET	GL07 17 A2	chl23	Cœur	295	2600	32.97	0.00	26.05	25.25	0.00	15.59	0.02	0.13	0.00	100.01
MET	GL07 17 A2	chl24	Cœur	295	2600	33.27	0.00	26.10	25.00	0.00	15.50	0.11	0.00	0.02	100.00
MET	GL07 17 A2	chl25	Cœur	295	2600	33.00	0.01	26.60	24.58	0.00	15.23	0.00	0.36	0.22	100.00
MET	GL07 17 A2	chl26	Cœur	295	2600	33.83	0.11	26.11	24.35	0.00	15.52	0.00	0.08	0.00	100.00
MET	GL07 17 A2	chl27	Cœur	295	2600	32.28	0.05	26.44	25.34	0.00	15.66	0.21	0.00	0.01	99.99
MET	GL07 17 A2	chl28	Cœur	295	2600	32.71	0.07	25.75	25.31	0.00	15.78	0.00	0.13	0.26	100.01
MET	GL07 17 A2	chl29	Cœur	295	2600	33.68	0.00	25.56	24.84	0.00	15.79	0.03	0.02	0.08	100.00
MET	GL07 17 A2	chl30	Cœur	295	2600	33.36	0.00	27.08	24.41	0.00	15.14	0.00	0.00	0.00	99.99
MET	GL07 17 A2	chl31	Cœur	295	2600	32.91	0.05	25.99	25.86	0.00	15.17	0.00	0.00	0.02	100.00
MET	GL07 17 A2	chl32	Cœur	295	2600	33.82	0.02	25.00	25.33	0.00	15.80	0.04	0.00	0.00	100.01

MET	GL07 17 A2	chl33	Cœur	295	2600	33.96	0.00	25.59	25.52	0.00	14.83	0.11	0.00	0.00	100.01
MET	GL07 17 A2	chl34	Cœur	295	2600	32.94	0.00	25.05	26.02	0.00	15.21	0.09	0.47	0.23	100.01
MET	GL07 17 A2	chl35	Cœur	295	2600	31.67	0.07	25.17	27.00	0.00	15.62	0.00	0.40	0.07	100.00
MET	GL07 17 A2	chl36	Cœur	295	2600	32.35	0.00	25.66	26.69	0.00	15.06	0.02	0.22	0.00	100.00
MET	GL07 20 A4	chl1	Cœur	325	2900	32.36	0.00	24.87	27.87	0.00	14.61	0.20	0.00	0.09	100.00
MET	GL07 20 A4	chl2	Cœur	325	2900	33.43	0.06	23.72	26.70	0.00	15.20	0.61	0.00	0.28	100.00
MET	GL07 20 A4	chl3	Cœur	325	2900	33.34	0.00	23.71	26.70	0.00	15.28	0.64	0.14	0.19	100.00
MET	GL07 20 A4	chl5	Cœur	325	2900	30.82	0.00	25.91	27.13	0.00	15.81	0.05	0.00	0.28	100.00
MET	GL07 20 A4	chl6	Cœur	325	2900	31.20	0.11	25.69	27.05	0.00	15.82	0.00	0.00	0.13	100.00
MET	GL07 20 A4	chl7	Cœur	325	2900	30.48	0.00	26.43	28.00	0.00	14.94	0.15	0.00	0.00	100.00
MET	GL07 20 A4	chl8	Cœur	325	2900	30.44	0.01	25.61	26.36	0.00	17.42	0.05	0.00	0.11	100.00
MET	GL07 20 A4	chl9	Cœur	325	2900	31.98	0.00	25.69	26.94	0.00	15.24	0.00	0.02	0.13	100.00
MET	GL07 25 A4	chl14	Cœur	300	2600	33.11	0.05	26.11	25.64	0.00	14.50	0.00	0.00	0.59	100.00
MET	GL07 25 A4	chl16	Cœur	300	2600	35.06	0.00	25.45	24.12	0.00	14.91	0.00	0.00	0.46	100.00
MET	GL07 25 A4	chl17	Cœur	300	2600	33.66	0.06	26.31	25.56	0.00	13.95	0.07	0.00	0.38	99.99
MET	GL07 19 A2	chl15	Cœur	330	3000	28.76	0.03	26.76	29.78	0.00	14.25	0.20	0.21	0.00	99.99
MET	GL07 19 A2	chl16	Cœur	330	3000	29.18	0.00	26.73	29.37	0.00	14.66	0.00	0.00	0.07	100.01
MET	GL07 19 A2	chl17	Cœur	330	3000	29.13	0.00	26.42	30.18	0.00	14.12	0.00	0.16	0.00	100.01
MET	GL07 19 A2	chl18	Cœur	330	3000	30.69	0.00	26.16	29.75	0.00	13.23	0.08	0.00	0.09	100.00
MET	GL07 19 A2	chl19	Cœur	330	3000	30.15	0.00	26.10	30.27	0.00	13.41	0.00	0.00	0.07	100.00
MET	GL07 19 A2	chl20	Cœur	330	3000	30.61	0.00	27.23	27.64	0.00	14.40	0.00	0.12	0.00	100.00
MET	GL07 19 A2	chl21	Cœur	330	3000	30.79	0.02	27.01	27.52	0.00	14.42	0.15	0.10	0.00	100.01
MET	GL07 19 A2	chl22	Cœur	330	3000	29.49	0.01	27.20	28.87	0.00	14.31	0.00	0.00	0.12	100.00
MET	GL07 19 A2	chl23	Cœur	330	3000	29.42	0.00	26.50	30.58	0.00	13.34	0.09	0.00	0.07	100.00
MET	GL07 19 A2	chl24	Cœur	330	3000	29.48	0.03	25.69	31.11	0.00	13.31	0.15	0.14	0.10	100.01
MET	GL07 19 A2	chl25	Cœur	330	3000	30.07	0.14	26.72	28.19	0.00	14.88	0.00	0.00	0.00	100.00
MET	GL07 19 A2	chl26	Cœur	330	3000	29.58	0.00	27.04	28.99	0.00	14.05	0.03	0.28	0.03	100.00
MET	GL07 19 A2	chl27	Cœur	330	3000	30.99	0.06	26.59	28.25	0.00	13.81	0.00	0.07	0.21	99.98

MET	GL07 19 A2	chl28	Cœur	330	3000	30.53	0.00	26.10	29.30	0.00	14.00	0.00	0.00	0.08	100.01
MET	GL07 19 A2	chl29	Cœur	330	3000	29.86	0.02	26.52	29.92	0.00	13.55	0.00	0.00	0.14	100.01
MET	GL07 19 A3	chl11	Cœur	330	3000	29.98	0.00	26.31	29.43	0.00	14.10	0.18	0.00	0.00	100.00
MET	GL07 19 A3	chl12	Cœur	330	3000	30.90	0.06	25.79	29.39	0.00	13.70	0.11	0.00	0.05	100.00
MET	GL07 19 A3	chl13	Cœur	330	3000	30.37	0.00	25.45	30.09	0.00	14.01	0.08	0.00	0.00	100.00
MET	GL07 19 A3	chl14	Cœur	330	3000	29.81	0.35	25.12	29.95	0.00	14.34	0.42	0.00	0.00	99.99
MET	GL07 19 A3	chl15	Cœur	330	3000	30.70	0.00	25.28	30.47	0.00	13.29	0.11	0.04	0.12	100.01
MET	GL07 19 A3	chl16	Cœur	330	3000	29.78	0.14	25.63	30.34	0.00	13.88	0.12	0.11	0.00	100.00
MET	GL07 19 A3	chl17	Cœur	330	3000	29.37	0.00	26.12	29.53	0.00	14.37	0.30	0.32	0.00	100.01
MET	GL07 19 A3	chl18	Cœur	330	3000	30.26	0.00	25.70	30.48	0.00	13.36	0.00	0.20	0.00	100.00
MET	GL07 19 A3	chl19	Cœur	330	3000	29.87	0.00	26.66	30.52	0.00	12.91	0.00	0.00	0.03	99.99
MET	GL07 19 A3	chl20	Cœur	330	3000	28.96	0.00	26.17	31.31	0.00	13.51	0.06	0.00	0.00	100.01
MET	GL07 19 A3	chl21	Cœur	330	3000	29.94	0.00	25.80	29.98	0.00	14.16	0.13	0.00	0.00	100.01
MET	GL07 19 A3	chl22	Cœur	330	3000	29.92	0.00	25.93	30.17	0.00	13.43	0.35	0.02	0.18	100.00
MET	GL07 19 A3	chl23	Cœur	330	3000	29.58	0.00	26.72	30.08	0.00	13.55	0.00	0.06	0.00	99.99
MET	GL07 19 A3	chl24	Cœur	330	3000	30.61	0.00	25.22	30.85	0.00	13.17	0.00	0.15	0.00	100.00
MET	GL07 19 A3	chl25	Cœur	330	3000	28.92	0.12	25.62	32.25	0.00	13.01	0.08	0.00	0.00	100.00
MET	GL07 16 A4	chl2	Cœur	285	2500	31.62	0.02	25.80	26.43	0.00	16.00	0.00	0.00	0.13	100.00
MET	GL07 16 A4	chl4	Cœur	285	2500	32.61	0.01	27.03	24.61	0.00	15.54	0.05	0.00	0.14	99.99
MET	GL07 16 A4	chl9	Cœur	285	2500	32.92	0.00	24.51	26.80	0.00	15.53	0.05	0.00	0.20	100.01
MET	GL07 16 A4	chl10	Cœur	285	2500	32.91	0.35	25.61	26.14	0.00	14.51	0.11	0.00	0.37	100.00
MET	GL07 16 A4	chl11	Cœur	285	2500	32.64	0.25	24.94	26.91	0.00	14.99	0.00	0.00	0.27	100.00
MET	GL07 16 A4	chl12	Cœur	285	2500	31.27	0.45	26.04	28.19	0.00	14.02	0.03	0.00	0.00	100.00
MET	GL07 16 A4	chl13	Cœur	285	2500	33.14	0.43	24.83	26.36	0.00	15.15	0.09	0.00	0.01	100.01
MET	GL07 16 A4	chl21	Cœur	285	2500	33.82	0.20	26.91	25.31	0.00	13.49	0.10	0.00	0.17	100.00
MET	GL07 16 A4	chl28	Cœur	285	2500	32.02	0.10	27.16	27.79	0.00	12.77	0.07	0.00	0.09	100.00
MET	GL07 16 A4	chl29	Cœur	285	2500	31.29	0.18	27.64	28.04	0.00	12.72	0.08	0.00	0.06	100.01
MET	GL07 16 A4	chl30	Cœur	285	2500	31.57	0.15	28.12	27.23	0.00	12.62	0.26	0.00	0.05	100.00

MET	GL07 16 A4	chl31	Cœur	285	2500	30.81	0.05	27.82	28.27	0.00	12.80	0.04	0.00	0.21	100.00
MET	GL07 16 A4	chl36	Cœur	285	2500	33.16	0.09	26.13	26.47	0.00	13.57	0.20	0.00	0.37	99.99
MET	GL07 16 A4	chl37	Cœur	285	2500	34.35	0.17	26.24	26.72	0.00	12.09	0.09	0.00	0.34	100.00
MET	GL07 16 A4	chl38	Cœur	285	2500	33.24	0.00	26.63	27.55	0.00	12.21	0.00	0.00	0.38	100.01
MET	GL07 16 A4	chl39	Cœur	285	2500	32.57	0.19	28.56	26.38	0.00	12.19	0.00	0.00	0.11	100.00
MET	GL07 16 A5	chl2	Cœur	285	2500	32.65	0.07	25.36	24.12	0.00	17.15	0.60	0.00	0.04	99.99
MET	GL07 16 A5	chl7	Cœur	285	2500	32.67	0.00	25.36	25.08	0.00	16.22	0.66	0.00	0.00	99.99
MET	GL07 16 A5	chl8	Cœur	285	2500	31.52	0.00	24.69	26.68	0.00	16.19	0.67	0.25	0.00	100.00
MET	GL07 16 A5	chl9	Cœur	285	2500	32.89	0.00	25.51	24.77	0.00	16.21	0.61	0.00	0.00	99.99
MET	GL07 16 A5	chl10	Cœur	285	2500	33.20	0.15	26.45	23.35	0.00	16.85	0.00	0.00	0.00	100.00
MET	GL07 16 A5	chl11	Cœur	285	2500	32.53	0.07	25.77	24.36	0.00	16.27	0.45	0.44	0.11	100.00
MET	GL07 16 A5	chl12	Cœur	285	2500	31.62	0.06	25.39	25.44	0.00	16.99	0.31	0.00	0.18	99.99
MET	GL07 16 A5	chl13	Cœur	285	2500	32.10	0.00	24.36	26.54	0.00	16.22	0.18	0.60	0.00	100.00
MET	GL07 16 A5	chl14	Cœur	285	2500	31.90	0.04	25.80	25.42	0.00	16.32	0.43	0.00	0.10	100.01
MET	GL07 16 A5	chl19	Cœur	285	2500	32.22	0.00	25.36	27.88	0.00	14.40	0.14	0.00	0.00	100.00
MET	GL07 16 A5	chl20	Cœur	285	2500	31.86	0.29	25.92	26.61	0.00	15.05	0.02	0.00	0.26	100.01
MET	GL07 16 A5	chl21	Cœur	285	2500	32.64	0.15	26.12	26.12	0.00	14.80	0.00	0.00	0.17	100.00
MET	GL07 16 A5	chl22	Cœur	285	2500	33.95	0.14	25.95	25.09	0.00	14.17	0.24	0.16	0.29	99.99
MET	GL07 16 A5	chl35	Cœur	285	2500	32.28	0.00	25.73	23.79	0.00	17.84	0.12	0.15	0.09	100.00
MET	GL07 16 A5	chl36	Cœur	285	2500	32.39	0.00	26.49	23.75	0.00	16.87	0.22	0.00	0.28	100.00
MET	GL07 16 A5	chl37	Cœur	285	2500	32.62	0.00	25.91	24.39	0.00	16.42	0.17	0.30	0.20	100.01
MET	GL07 16 A5	chl38	Cœur	285	2500	33.64	0.00	26.12	22.31	0.00	17.61	0.13	0.12	0.08	100.01
MET	GL07 16 A5	chl39	Cœur	285	2500	32.09	0.11	26.91	22.76	0.00	17.59	0.00	0.16	0.38	100.00
MET	GL07 16 A5	chl40	Cœur	285	2500	31.56	0.00	25.89	24.82	0.00	17.34	0.00	0.19	0.20	100.00
MET	GL07 21 B1	chl5	Cœur	320	2900	29.50	0.00	28.24	29.92	0.00	12.19	0.02	0.00	0.12	99.99
MET	GL07 21 B1	chl6	Cœur	320	2900	29.28	0.08	27.98	30.46	0.00	12.20	0.00	0.00	0.00	100.00
MET	GL07 21 B1	chl7	Cœur	320	2900	29.78	0.08	27.37	30.11	0.00	12.13	0.22	0.12	0.20	100.01
MET	GL07 21 B1	chl8	Cœur	320	2900	29.94	0.11	27.59	29.81	0.00	12.12	0.00	0.18	0.24	99.99

MET	GL07 21 B1	chl9	Cœur	320	2900	30.55	0.00	27.93	29.07	0.00	12.24	0.00	0.00	0.21	100.00
MET	GL07 21 B1	chl14	Cœur	320	2900	31.39	0.08	28.56	28.41	0.00	11.21	0.15	0.00	0.20	100.00
MET	GL07 21 B1	chl15	Cœur	320	2900	31.87	0.01	27.77	28.25	0.00	11.31	0.07	0.28	0.44	100.00
MET	GL07 21 B1	chl16	Cœur	320	2900	31.13	0.01	28.84	29.64	0.00	10.20	0.00	0.13	0.05	100.00
MET	GL07 21 B2	chl6	Cœur	320	2900	31.78	0.09	29.27	27.45	0.00	10.98	0.26	0.00	0.16	99.99
MET	GL07 21 B2	chl8	Cœur	320	2900	31.02	0.00	29.93	28.34	0.00	10.08	0.23	0.00	0.40	100.00
MET	GL07 21 B2	chl10	Cœur	320	2900	31.42	0.31	27.31	28.85	0.00	11.48	0.20	0.00	0.42	99.99
MET	GL07 21 B2	chl11	Cœur	320	2900	31.65	0.26	27.21	28.86	0.00	11.42	0.05	0.17	0.40	100.02
MET	GL07 21 B2	chl12	Cœur	320	2900	31.24	0.12	27.68	28.42	0.00	12.00	0.00	0.00	0.55	100.01
MET	GL07 21 B2	chl13	Cœur	320	2900	31.19	0.00	27.46	29.63	0.00	11.14	0.01	0.00	0.57	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m1	Bord	102	300	54.16	0.22	37.80	0.78	0.13	0.28	0.14	0.46	6.02	99.99
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m18	Bord	102	300	54.98	0.15	32.85	3.31	0.00	1.68	0.00	0.00	7.03	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m42	Bord	102	300	54.87	0.16	34.26	1.32	0.00	1.22	0.00	0.32	7.85	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m43	Bord	102	300	54.98	0.35	34.42	1.49	0.00	1.16	0.23	0.14	7.24	100.01
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	m10	Bord	204	1150	52.94	0.42	29.24	5.72	0.00	2.96	0.00	0.00	8.73	100.01
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	m2	Bord	204	1150	52.51	0.38	29.51	4.67	0.00	2.66	0.01	0.00	10.26	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	m3	Bord	204	1150	51.25	0.51	29.70	4.80	0.00	2.82	0.00	0.00	10.92	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	m4	Bord	204	1150	51.89	0.41	29.26	5.06	0.00	2.62	0.12	0.00	10.64	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	m5	Bord	204	1150	52.75	0.45	28.48	4.69	0.00	2.80	0.00	0.38	10.45	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	m6	Bord	204	1150	52.40	0.36	29.32	4.78	0.00	2.83	0.00	0.14	10.16	99.99
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	m7	Bord	204	1150	52.59	0.48	29.97	5.05	0.00	2.55	0.00	0.00	9.36	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	m8	Bord	204	1150	52.89	0.63	29.54	5.13	0.00	2.92	0.00	0.00	8.89	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	m9	Bord	204	1150	51.22	0.48	29.28	5.82	0.00	3.17	0.04	0.43	9.56	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m26	Bord	191	1050	58.16	0.66	27.81	4.22	0.00	2.42	0.04	0.28	6.41	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m27	Bord	191	1050	54.83	0.72	27.32	5.20	0.00	2.77	0.05	0.54	8.57	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m28	Bord	191	1050	55.27	0.91	27.86	5.05	0.00	2.37	0.00	0.21	8.34	100.01
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m29	Bord	191	1050	58.35	0.34	28.18	4.06	0.00	2.27	0.00	0.00	6.80	100.00

MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m30	Bord	191	1050	59.48	0.00	31.61	1.38	0.00	1.15	0.00	0.00	6.38	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m31	Bord	191	1050	52.67	0.87	27.81	5.53	0.00	2.75	0.00	0.20	10.18	100.01
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m32	Bord	191	1050	52.80	0.59	27.49	6.62	0.00	3.14	0.00	0.00	9.36	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m33	Bord	191	1050	52.22	0.68	27.24	6.44	0.00	3.18	0.00	0.00	10.23	99.99
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m35	Bord	191	1050	54.23	0.70	27.80	5.28	0.00	2.64	0.00	0.35	9.00	100.00
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m13	Bord	166	800	49.27	0.33	37.07	2.98	0.04	1.54	0.00	0.00	8.77	100.00
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m14	Bord	166	800	50.27	0.15	36.66	3.37	0.00	1.58	0.00	0.07	7.89	99.99
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m45	Bord	166	800	55.37	0.18	32.14	3.36	0.00	2.34	0.00	0.07	6.53	99.99
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m46	Bord	166	800	51.51	0.61	34.39	2.66	0.00	1.53	0.01	0.62	8.67	100.00
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m47	Bord	166	800	54.44	0.38	32.33	3.14	0.00	2.15	0.00	0.64	6.92	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	m2	Bord	191	750	56.43	0.00	34.37	2.66	0.00	0.66	0.28	0.40	5.20	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	m33	Bord	216	1150	50.79	0.00	34.90	5.31	0.00	1.17	0.00	0.00	7.83	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	m34	Bord	216	1150	50.04	0.01	34.12	5.60	0.04	1.53	0.00	0.00	8.66	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	m35	Bord	216	1150	49.63	0.16	34.36	5.93	0.00	1.31	0.00	0.71	7.89	99.99
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	m36	Bord	216	1150	50.31	0.08	33.64	5.66	0.00	1.47	0.00	0.61	8.24	100.01
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	m38	Bord	216	1150	50.13	0.00	33.57	6.14	0.00	1.61	0.38	0.36	7.82	100.01
MET	TX07 ST#470-4 - 10717 A1	m24	Bord	121	590	61.46	0.31	23.97	3.87	0.00	3.47	0.89	0.28	5.74	99.99
MET	TX07 ST#470-4 - 10717 A1	m26	Bord	121	590	61.23	0.22	25.94	3.18	0.00	2.86	0.86	0.06	5.66	100.01
MET	TX07 ST#470-4 - 10717 A1	m27	Bord	121	590	62.04	0.03	25.33	3.40	0.00	2.85	1.07	0.31	4.97	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	m22	Bord	135	690	59.40	0.35	29.77	1.98	0.00	2.10	0.00	0.26	6.14	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	m23	Bord	135	690	58.47	0.26	30.21	1.67	0.07	1.80	0.00	0.30	7.21	99.99
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	m24	Bord	135	690	55.79	0.26	32.59	2.00	0.00	1.47	0.00	0.24	7.65	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	m19	Bord	149	850	60.81	0.29	29.24	2.91	0.00	1.36	0.07	0.26	5.04	99.98
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	m22	Bord	149	850	59.90	0.52	29.71	3.17	0.00	1.38	0.20	0.00	5.12	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	m23	Bord	149	850	59.63	0.45	29.54	3.04	0.00	1.53	0.00	0.34	5.46	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m30	Bord	149	850	54.57	0.35	31.55	2.12	0.00	1.96	0.00	0.00	9.44	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m31	Bord	149	850	55.79	0.38	31.28	2.17	0.00	2.44	0.00	0.45	7.49	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m32	Bord	149	850	56.61	0.34	30.93	2.27	0.00	2.20	0.10	0.19	7.34	99.98

MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m33	Bord	149	850	54.99	0.24	31.63	3.61	0.00	3.33	0.00	0.01	6.20	100.01
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m34	Bord	149	850	54.67	0.37	32.00	3.71	0.00	3.16	0.07	0.13	5.88	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m37	Bord	149	850	51.71	0.39	32.36	3.59	0.00	3.04	0.00	0.13	8.78	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m38	Bord	149	850	50.64	0.48	30.83	7.06	0.00	4.48	0.02	0.31	6.19	100.01
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m39	Bord	149	850	52.95	0.51	32.55	2.87	0.02	2.32	0.09	0.16	8.52	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m39	Bord	149	850	52.95	0.51	32.55	2.87	0.02	2.32	0.09	0.16	8.52	99.99
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	m22	Bord	232	1200	55.29	0.51	27.30	4.99	0.00	2.36	0.02	0.00	9.55	100.02
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	m23	Bord	232	1200	53.37	0.47	27.24	4.80	0.00	2.10	0.00	0.33	11.68	99.99
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	m25	Bord	232	1200	53.05	0.64	28.16	4.25	0.00	1.97	0.00	0.00	11.93	100.00
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	m30	Bord	232	1200	51.37	0.43	29.60	4.33	0.00	2.08	0.00	0.22	11.97	100.00
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	m33	Bord	232	1200	53.22	0.55	29.43	3.84	0.00	2.08	0.00	0.00	10.88	100.00
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	m39	Bord	232	1200	55.34	0.14	31.45	1.71	0.00	2.00	0.00	0.00	9.37	100.01
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	m40	Bord	232	1200	55.89	0.15	28.95	2.52	0.00	2.09	0.00	0.00	10.40	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	m9	Cœur	102	300	56.57	0.22	30.95	2.52	0.00	2.23	1.00	0.00	6.50	99.99
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	m10	Cœur	102	300	53.62	0.20	34.10	1.53	0.00	1.69	0.60	0.00	8.26	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	m15	Cœur	102	300	55.42	0.17	32.14	1.84	0.00	1.53	0.67	0.00	8.23	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	m16	Cœur	102	300	54.42	0.42	32.27	1.82	0.00	1.62	0.48	0.00	8.97	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	m17	Cœur	102	300	53.77	0.24	32.98	1.59	0.00	1.44	0.65	0.09	9.23	99.99
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	m18	Cœur	102	300	53.50	0.31	33.24	1.61	0.00	1.31	0.64	0.00	9.39	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	m19	Cœur	102	300	53.85	0.29	33.85	1.45	0.00	1.40	0.18	0.00	8.99	100.01
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	m20	Cœur	102	300	53.01	0.06	32.43	1.62	0.00	1.85	0.47	0.00	10.56	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	m21	Cœur	102	300	56.05	0.05	33.00	1.47	0.04	1.54	0.25	0.00	7.61	100.01
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	m22	Cœur	102	300	53.72	0.14	33.04	1.43	0.10	1.50	0.90	0.00	9.18	100.01
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	m23	Cœur	102	300	52.04	0.20	34.52	1.42	0.00	1.19	0.40	0.00	10.23	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	m24	Cœur	102	300	51.84	0.27	34.95	0.99	0.01	1.19	0.32	0.00	10.42	99.99
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	m25	Cœur	102	300	51.70	0.17	33.90	1.09	0.00	1.24	0.45	0.19	11.25	99.99
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	m26	Cœur	102	300	54.31	0.22	33.32	1.43	0.06	1.26	0.61	0.00	8.80	100.01

MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	m27	Cœur	102	300	54.26	0.21	33.03	1.23	0.00	1.33	0.86	0.03	9.05	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	m28	Cœur	102	300	53.15	0.00	32.90	1.32	0.04	1.45	0.97	0.00	10.17	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	m29	Cœur	102	300	53.37	0.06	33.37	1.17	0.00	1.21	0.55	0.00	10.26	99.99
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z2	m30	Cœur	102	300	55.29	0.25	33.03	1.20	0.05	1.13	0.32	0.51	8.23	100.01
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m3	Cœur	102	300	55.80	0.16	32.80	1.55	0.00	1.32	0.00	0.19	8.19	100.01
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m5	Cœur	102	300	56.90	0.14	32.85	1.17	0.00	0.92	0.00	0.41	7.60	99.99
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m6	Cœur	102	300	56.33	0.10	33.73	1.02	0.00	1.16	0.11	0.63	6.91	99.99
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m7	Cœur	102	300	57.79	0.00	31.71	1.31	0.03	1.76	0.06	0.45	6.89	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m8	Cœur	102	300	55.55	0.05	34.51	1.47	0.00	0.93	0.00	0.31	7.17	99.99
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m14	Cœur	102	300	54.14	0.10	34.34	1.00	0.00	1.01	0.00	0.30	9.11	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m15	Cœur	102	300	53.47	0.18	35.24	0.95	0.00	0.83	0.00	0.52	8.81	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m19	Cœur	102	300	51.75	0.46	36.32	1.29	0.00	0.70	0.15	0.49	8.85	100.01
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m20	Cœur	102	300	48.11	0.08	30.93	8.74	0.00	1.48	0.48	0.01	10.17	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m21	Cœur	102	300	50.66	0.20	37.32	1.04	0.02	0.69	0.00	0.38	9.68	99.99
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m23	Cœur	102	300	51.07	0.21	36.34	0.81	0.00	0.63	0.16	0.36	10.43	100.01
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m25	Cœur	102	300	52.71	0.09	35.08	1.11	0.00	0.83	0.14	0.49	9.54	99.99
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m26	Cœur	102	300	53.11	0.00	35.12	1.36	0.00	0.99	0.00	0.31	9.11	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m34	Cœur	102	300	51.09	0.11	36.31	1.57	0.00	1.12	0.00	0.40	9.41	100.01
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m37	Cœur	102	300	51.70	0.23	34.83	1.64	0.00	1.52	0.09	0.72	9.28	100.01
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m38	Cœur	102	300	51.57	0.29	35.53	1.42	0.00	1.23	0.10	0.00	9.85	99.99
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m39	Cœur	102	300	55.93	0.14	32.68	1.54	0.00	1.52	0.00	0.04	8.15	100.00
MET	TX07 AZ#159 - 9230 Z1	m40	Cœur	102	300	52.73	0.00	35.87	1.10	0.00	0.55	0.34	0.24	9.16	99.99
MET	TX07 FR#1 - 18946 A2	m7	Cœur	204	1150	52.24	0.14	29.54	3.11	0.00	2.21	1.16	0.00	11.59	99.99
MET	TX07 FR#1 - 18946 A2	m13	Cœur	204	1150	51.47	0.24	30.07	2.71	0.00	2.54	1.26	0.00	11.72	100.01
MET	TX07 FR#1 - 18946 A2	m14	Cœur	204	1150	51.76	0.22	29.92	2.91	0.00	2.18	0.89	0.04	12.07	99.99
MET	TX07 FR#1 - 18946 A2	m19	Cœur	204	1150	51.81	0.20	31.07	2.29	0.01	1.93	0.05	0.26	12.36	99.98
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	m12	Cœur	204	1150	51.00	0.39	32.06	3.42	0.00	1.84	0.00	0.64	10.66	100.01
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	m13	Cœur	204	1150	51.39	0.28	32.89	3.18	0.00	1.72	0.00	0.67	9.87	100.00

MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	m14	Cœur	204	1150	52.02	0.37	33.20	3.34	0.00	1.32	0.00	0.57	9.19	100.01
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	m18	Cœur	204	1150	52.81	0.35	32.66	3.48	0.00	1.61	0.05	0.26	8.79	100.01
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	m19	Cœur	204	1150	51.99	0.17	32.35	3.03	0.00	1.55	0.17	0.62	10.11	99.99
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	m24	Cœur	204	1150	50.63	0.26	32.94	3.23	0.00	1.45	0.00	0.73	10.75	99.99
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	m25	Cœur	204	1150	50.31	0.32	33.28	2.96	0.00	1.52	0.33	0.73	10.56	100.01
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	m26	Cœur	204	1150	51.26	0.27	33.26	3.08	0.00	1.28	0.00	0.74	10.11	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	m27	Cœur	204	1150	51.54	0.29	33.50	3.16	0.00	1.31	0.21	0.67	9.32	100.00
MET	TX07 FR#1 - 18946 A1	m28	Cœur	204	1150	50.72	0.48	34.01	3.07	0.00	1.47	0.13	0.41	9.72	100.01
MET	TX07 WR#C1 - 17805 C1	m2	Cœur	191	1050	54.96	0.04	31.90	3.15	0.00	1.37	0.00	0.33	8.26	100.01
MET	TX07 WR#C1 - 17805 C1	m3	Cœur	191	1050	54.57	0.11	32.61	3.42	0.00	1.18	0.14	0.26	7.71	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 C1	m5	Cœur	191	1050	55.03	0.19	32.17	3.87	0.00	1.70	0.29	0.00	6.75	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 C1	m7	Cœur	191	1050	52.20	0.28	34.81	2.27	0.00	1.12	0.00	0.00	9.32	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 C1	m8	Cœur	191	1050	51.49	0.42	35.51	2.21	0.00	0.97	0.00	0.32	9.09	100.01
MET	TX07 WR#C1 - 17805 C1	m9	Cœur	191	1050	52.81	0.12	35.00	2.30	0.00	1.09	0.00	0.19	8.49	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 C1	m11	Cœur	191	1050	54.37	0.07	33.85	2.12	0.00	1.26	0.00	0.59	7.75	100.01
MET	TX07 WR#C1 - 17805 C1	m12	Cœur	191	1050	53.51	0.03	35.50	2.09	0.01	1.42	0.00	0.56	6.87	99.99
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m1	Cœur	191	1050	54.62	0.81	26.76	4.59	0.00	2.03	0.00	0.19	10.98	99.98
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m2	Cœur	191	1050	52.86	0.53	26.95	5.00	0.00	2.64	0.00	0.28	11.74	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m4	Cœur	191	1050	53.20	0.73	27.25	4.86	0.00	2.80	0.00	0.40	10.77	100.01
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m5	Cœur	191	1050	53.56	0.70	26.74	4.56	0.00	2.46	0.01	0.53	11.43	99.99
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m6	Cœur	191	1050	53.00	0.74	26.78	4.98	0.00	2.74	0.04	0.00	11.72	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m8	Cœur	191	1050	55.50	0.76	28.04	4.73	0.00	2.80	0.00	0.51	7.66	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m9	Cœur	191	1050	54.90	0.89	27.68	4.54	0.00	2.60	0.00	0.06	9.33	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m10	Cœur	191	1050	54.10	0.85	27.44	4.62	0.00	2.41	0.01	0.00	10.56	99.99
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m11	Cœur	191	1050	54.13	0.74	27.09	5.08	0.00	2.41	0.00	0.21	10.33	99.99
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m12	Cœur	191	1050	52.80	0.71	28.13	5.04	0.00	2.33	0.00	0.00	10.99	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m13	Cœur	191	1050	53.66	0.73	26.74	5.22	0.00	2.43	0.00	0.00	11.22	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m15	Cœur	191	1050	53.83	0.65	27.70	4.76	0.00	2.49	0.00	0.21	10.35	99.99

MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m16	Cœur	191	1050	53.07	0.70	27.64	4.71	0.00	2.47	0.00	0.34	11.08	100.01
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m17	Cœur	191	1050	55.97	0.85	28.84	4.85	0.00	2.31	0.00	0.39	6.79	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m18	Cœur	191	1050	54.77	0.76	28.00	4.87	0.00	2.23	0.00	0.23	9.14	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m19	Cœur	191	1050	54.15	0.59	27.69	4.69	0.00	2.51	0.00	0.00	10.37	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m21	Cœur	191	1050	53.82	0.57	29.58	5.12	0.00	2.67	0.00	0.05	8.19	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m22	Cœur	191	1050	53.44	0.73	28.31	5.49	0.00	2.60	0.00	0.34	9.08	99.99
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m23	Cœur	191	1050	53.85	0.92	27.64	4.97	0.00	2.57	0.28	0.05	9.71	99.99
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m24	Cœur	191	1050	53.07	0.69	27.79	4.99	0.00	2.71	0.00	0.00	10.75	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m25	Cœur	191	1050	58.10	0.11	32.47	1.40	0.00	1.08	0.00	0.16	6.68	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m37	Cœur	191	1050	54.88	0.76	27.07	5.06	0.00	2.76	0.07	0.42	8.97	99.99
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m38	Cœur	191	1050	53.83	0.70	27.34	4.99	0.00	2.76	0.04	0.65	9.70	100.01
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m39	Cœur	191	1050	54.02	0.70	28.10	5.13	0.00	2.26	0.00	0.63	9.15	99.99
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m40	Cœur	191	1050	53.65	0.59	27.11	4.86	0.00	2.45	0.10	0.00	11.24	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m41	Cœur	191	1050	52.66	0.83	27.68	4.86	0.00	2.55	0.01	0.19	11.22	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m42	Cœur	191	1050	53.02	0.79	28.02	5.04	0.00	2.32	0.00	0.32	10.48	99.99
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D2	m43	Cœur	191	1050	53.24	0.60	27.56	5.00	0.00	2.49	0.00	0.00	11.12	100.01
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m1	Cœur	166	800	51.22	0.64	35.67	1.93	0.00	1.25	0.00	0.29	8.99	99.99
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m3	Cœur	166	800	49.74	0.42	36.11	2.19	0.00	1.09	0.00	0.74	9.72	100.01
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m5	Cœur	166	800	49.71	0.36	35.48	2.78	0.06	1.40	0.00	0.63	9.58	100.00
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m6	Cœur	166	800	51.09	0.39	35.78	3.33	0.07	1.26	0.00	0.05	8.02	99.99
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m7	Cœur	166	800	49.09	0.12	36.21	3.17	0.07	1.55	0.00	0.72	9.06	99.99
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m8	Cœur	166	800	49.01	0.24	36.14	3.09	0.00	1.28	0.00	0.41	9.84	100.01
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m10	Cœur	166	800	49.73	0.45	35.62	3.17	0.00	2.04	0.14	0.21	8.64	100.00
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m21	Cœur	166	800	53.74	0.29	36.18	2.17	0.00	1.13	0.00	0.00	6.49	100.00
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m27	Cœur	166	800	50.85	0.37	38.08	1.83	0.00	1.13	0.00	0.14	7.59	99.99
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m31	Cœur	166	800	51.51	0.46	35.65	2.20	0.00	1.33	0.00	0.35	8.50	100.00
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m33	Cœur	166	800	48.38	0.37	36.56	2.17	0.00	1.00	0.00	0.04	11.48	100.00
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m34	Cœur	166	800	48.43	0.14	36.20	1.96	0.00	0.91	0.00	0.41	11.96	100.01

MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m35	Cœur	166	800	47.93	0.34	36.48	1.79	0.00	1.18	0.00	0.28	12.00	100.00
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m36	Cœur	166	800	48.89	0.21	36.04	2.04	0.00	1.28	0.04	0.13	11.37	100.00
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m37	Cœur	166	800	48.77	0.30	35.68	2.00	0.00	1.25	0.23	0.07	11.70	100.00
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m41	Cœur	166	800	49.69	0.22	35.57	2.20	0.00	1.60	0.00	0.76	9.95	99.99
MET	TX07 ST#356-1 - 14501 A1	m43	Cœur	166	800	49.00	0.23	36.02	2.64	0.17	1.78	0.00	0.00	10.16	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	m15	Cœur	129	660	54.11	0.51	32.79	2.45	0.06	1.26	0.00	0.00	8.82	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	m16	Cœur	129	660	52.88	0.42	33.31	2.23	0.04	1.08	0.00	0.21	9.82	99.99
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	m17	Cœur	129	660	52.55	0.58	32.57	2.58	0.00	1.27	0.13	0.39	9.93	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	m18	Cœur	129	660	52.97	0.48	32.79	2.29	0.00	1.62	0.00	0.29	9.56	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	m19	Cœur	129	660	53.80	0.27	32.86	2.14	0.00	1.28	0.00	0.29	9.37	100.01
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	m20	Cœur	129	660	52.52	0.43	32.78	2.26	0.00	1.38	0.00	0.55	10.09	100.01
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	m21	Cœur	129	660	52.47	0.38	33.71	2.27	0.00	1.30	0.00	0.26	9.60	99.99
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	m22	Cœur	129	660	53.25	0.26	32.95	2.36	0.02	1.24	0.00	0.59	9.33	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	m23	Cœur	129	660	51.65	0.43	33.55	2.29	0.00	1.36	0.00	0.51	10.22	100.01
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	m26	Cœur	129	660	54.09	0.16	32.45	1.48	0.00	1.57	0.00	0.00	10.25	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	m27	Cœur	129	660	52.95	0.36	33.51	2.27	0.00	1.31	0.00	0.26	9.35	100.01
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	m28	Cœur	129	660	51.97	0.33	33.56	2.35	0.00	1.25	0.00	0.73	9.81	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	m29	Cœur	129	660	50.74	0.44	33.22	2.33	0.03	1.36	0.05	0.56	11.27	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	m31	Cœur	129	660	53.00	0.41	34.50	2.05	0.00	1.09	0.02	0.38	8.55	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	m32	Cœur	129	660	52.03	0.23	34.72	1.85	0.02	1.35	0.00	0.43	9.37	100.00
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	m33	Cœur	129	660	51.77	0.51	34.77	2.12	0.00	0.99	0.00	0.68	9.15	99.99
MET	TX07 CK#2 - 11924 Z1	m34	Cœur	129	660	51.66	0.77	33.64	2.32	0.00	1.34	0.00	0.09	10.18	100.00
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1	m1	Cœur	191	750	51.78	0.00	34.70	5.94	0.02	1.34	0.22	0.00	6.01	100.01
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	m10	Cœur	191	750	56.60	0.00	32.56	2.79	0.00	0.92	0.00	0.01	7.11	99.99
MET	TX07 CW#1 - 14277 A1b	m11	Cœur	191	750	54.25	0.00	35.97	2.14	0.00	1.11	0.02	0.00	6.51	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	m22	Cœur	216	1150	48.63	1.06	34.41	1.64	0.00	1.79	0.00	0.74	11.74	100.01
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	m23	Cœur	216	1150	48.91	0.86	35.00	1.55	0.03	1.36	0.00	0.00	12.28	99.99
MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	m36	Cœur	216	1150	52.58	0.93	33.87	1.93	0.04	1.64	0.00	0.47	8.54	100.00

MET	TX07 AL#1 - 19110 B1	m37	Cœur	216	1150	49.16	0.70	35.45	1.87	0.00	1.55	0.23	0.23	10.81	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	m2	Cœur	216	1150	44.88	0.25	34.51	9.61	0.00	1.87	0.00	0.52	8.37	100.01
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	m3	Cœur	216	1150	44.71	0.11	33.91	11.16	0.00	2.45	0.00	0.00	7.66	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	m4	Cœur	216	1150	45.30	0.00	35.06	8.36	0.00	1.74	0.00	0.00	9.53	99.99
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	m7	Cœur	216	1150	47.76	0.00	33.97	7.77	0.00	2.20	0.09	0.57	7.65	100.01
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	m8	Cœur	216	1150	47.48	0.03	34.95	7.47	0.00	1.80	0.00	0.46	7.81	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	m9	Cœur	216	1150	48.08	0.00	34.37	8.47	0.00	2.22	0.09	0.00	6.78	100.01
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	m21	Cœur	216	1150	49.20	0.02	35.72	5.29	0.00	1.54	0.00	0.76	7.47	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	m22	Cœur	216	1150	49.76	0.00	37.15	5.38	0.00	1.24	0.02	0.19	6.25	99.99
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	m29	Cœur	216	1150	49.62	0.07	35.28	6.11	0.00	2.06	0.00	0.00	6.87	100.01
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	m30	Cœur	216	1150	49.22	0.00	35.05	6.40	0.00	1.63	0.00	0.53	7.17	100.00
MET	TX07 AL#1 - 19110 B2	m39	Cœur	216	1150	49.42	0.14	35.14	5.54	0.00	1.92	0.11	0.50	7.23	100.00
MET	TX07 ST#346-1 - 14530 A1	m19	Cœur	166	800	53.55	0.27	24.70	8.00	0.04	3.22	0.17	0.75	9.28	99.98
MET	TX07 ST#470-4 - 10717 A1	m7	Cœur	121	590	61.29	0.37	26.50	2.88	0.04	2.49	1.02	0.00	5.40	99.99
MET	TX07 ST#470-4 - 10717 A1	m12	Cœur	121	590	60.83	0.07	25.53	3.28	0.00	2.41	1.57	0.11	6.21	100.01
MET	TX07 ST#470-4 - 10717 A1	m13	Cœur	121	590	62.08	0.09	26.41	2.43	0.03	2.51	0.87	0.12	5.45	99.99
MET	TX07 ST#470-4 - 10717 A1	m14	Cœur	121	590	61.37	0.24	24.49	3.35	0.00	3.11	1.24	0.51	5.67	99.98
MET	TX07 ST#470-4 - 10717 A1	m15	Cœur	121	590	59.28	0.36	25.80	3.57	0.00	2.69	1.38	0.43	6.49	100.00
MET	TX07 ST#470-4 - 10717 A1	m16	Cœur	121	590	59.40	0.00	27.20	2.59	0.00	2.77	0.88	0.39	6.78	100.01
MET	TX07 ST#470-4 - 10717 A1	m17	Cœur	121	590	60.09	0.16	25.22	4.18	0.00	3.00	1.30	0.03	6.03	100.01
MET	TX07 ST#470-4 - 10717 A1	m18	Cœur	121	590	61.08	0.19	24.82	3.82	0.06	3.10	0.87	0.24	5.82	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 B1	m1	Cœur	135	690	51.33	0.18	36.26	1.19	0.00	0.78	0.00	0.12	10.14	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 B1	m3	Cœur	135	690	52.03	0.05	34.47	1.23	0.06	0.93	0.00	0.64	10.59	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 B1	m5	Cœur	135	690	53.57	0.08	35.59	1.01	0.02	0.87	0.00	0.39	8.48	100.01
MET	TX07 CK#2 - 12196 B1	m6	Cœur	135	690	53.99	0.14	35.00	1.20	0.00	0.92	0.00	0.15	8.60	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 B1	m7	Cœur	135	690	54.35	0.25	34.04	1.33	0.02	1.03	0.00	0.38	8.60	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 B1	m16	Cœur	135	690	56.23	0.12	32.11	1.30	0.09	1.69	0.00	0.14	8.31	99.99
MET	TX07 CK#2 - 12196 B1	m17	Cœur	135	690	52.63	0.17	35.89	1.05	0.04	0.64	0.04	0.50	9.05	100.01

MET	TX07 CK#2 - 12196 B1	m18	Cœur	135	690	57.06	0.06	31.65	1.98	0.00	1.95	0.05	0.01	7.24	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 B1	m19	Cœur	135	690	53.75	0.20	35.59	1.32	0.06	1.03	0.00	0.34	7.71	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 B1	m23	Cœur	135	690	56.53	0.23	33.52	1.12	0.00	1.22	0.00	0.15	7.23	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 B1	m25	Cœur	135	690	52.50	0.11	35.89	1.45	0.01	0.93	0.07	0.47	8.57	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 B1	m26	Cœur	135	690	53.92	0.26	34.20	1.41	0.00	1.13	0.00	0.71	8.36	99.99
MET	TX07 CK#2 - 12196 B1	m28	Cœur	135	690	54.56	0.11	35.00	1.46	0.01	1.10	0.01	0.69	7.06	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 B1	m30	Cœur	135	690	55.11	0.16	34.41	1.36	0.00	0.90	0.00	0.60	7.45	99.99
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	m1	Cœur	135	690	55.79	0.27	33.05	1.48	0.00	1.48	0.00	0.47	7.45	99.99
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	m2	Cœur	135	690	53.45	0.32	32.58	1.68	0.00	1.62	0.12	0.02	10.20	99.99
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	m3	Cœur	135	690	51.38	0.97	34.99	1.32	0.00	1.28	0.09	0.22	9.75	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	m5	Cœur	135	690	49.50	0.13	35.46	1.34	0.13	0.84	0.02	0.36	12.22	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	m6	Cœur	135	690	49.57	0.44	35.10	1.21	0.00	0.99	0.14	0.62	11.94	100.01
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	m7	Cœur	135	690	58.17	0.19	30.69	1.56	0.00	1.93	0.00	0.00	7.46	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	m8	Cœur	135	690	55.92	0.27	30.50	1.84	0.00	1.86	0.00	0.00	9.62	100.01
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	m9	Cœur	135	690	53.56	0.25	33.97	1.08	0.05	1.16	0.02	0.04	9.88	100.01
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	m10	Cœur	135	690	53.75	0.26	34.19	1.21	0.00	0.93	0.00	0.43	9.23	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	m11	Cœur	135	690	52.36	0.02	35.82	1.48	0.00	0.88	0.05	0.16	9.24	100.01
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	m13	Cœur	135	690	52.65	0.26	35.67	1.20	0.00	0.70	0.00	0.45	9.06	99.99
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	m14	Cœur	135	690	51.39	0.18	35.16	1.18	0.13	0.60	0.00	0.18	11.17	99.99
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	m17	Cœur	135	690	53.61	0.32	34.91	1.22	0.00	0.91	0.36	0.00	8.67	100.00
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	m18	Cœur	135	690	56.00	0.15	31.20	2.26	0.00	2.30	0.00	0.00	8.08	99.99
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	m19	Cœur	135	690	54.98	0.11	30.33	2.84	0.00	2.28	0.00	0.03	9.41	99.98
MET	TX07 CK#2 - 12196 C1	m20	Cœur	135	690	52.53	0.17	31.17	3.01	0.00	2.28	0.00	0.11	10.73	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	m2	Cœur	149	850	54.56	0.41	32.09	3.53	0.00	1.83	0.00	0.00	7.59	100.01
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	m3	Cœur	149	850	55.71	0.41	31.96	3.26	0.00	1.46	0.00	0.15	7.05	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	m4	Cœur	149	850	55.44	0.33	32.01	3.39	0.00	1.18	0.00	0.32	7.32	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	m6	Cœur	149	850	55.35	0.40	31.47	3.39	0.00	1.47	0.00	0.30	7.62	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z2	m7	Cœur	149	850	57.00	0.33	30.74	3.41	0.00	1.45	0.00	0.66	6.40	99.99

MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m1	Cœur	149	850	52.00	0.44	32.87	1.67	0.01	1.79	0.00	0.03	11.19	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m2	Cœur	149	850	50.31	0.43	33.72	1.70	0.00	2.11	0.03	0.00	11.70	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m4	Cœur	149	850	50.44	0.54	33.11	1.87	0.00	1.69	0.00	0.15	12.21	100.01
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m5	Cœur	149	850	51.07	0.52	32.33	1.75	0.00	1.80	0.00	0.43	12.11	100.01
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m6	Cœur	149	850	52.25	0.54	32.02	1.90	0.00	1.89	0.02	0.00	11.38	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m7	Cœur	149	850	51.05	0.49	33.59	1.93	0.00	1.90	0.21	0.31	10.51	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m11	Cœur	149	850	51.70	0.61	32.74	2.12	0.00	1.79	0.01	0.53	10.49	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m12	Cœur	149	850	50.95	0.54	32.57	1.90	0.00	2.04	0.00	0.56	11.45	100.01
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m13	Cœur	149	850	50.96	0.35	32.92	1.91	0.00	2.00	0.00	0.33	11.52	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m14	Cœur	149	850	49.87	0.37	33.97	1.80	0.00	1.67	0.00	0.04	12.27	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m16	Cœur	149	850	51.22	0.53	33.19	1.74	0.02	1.89	0.00	0.12	11.29	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m27	Cœur	149	850	51.02	0.68	33.04	1.52	0.00	1.89	0.00	0.03	11.81	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13559 Z1	m29	Cœur	149	850	53.84	0.28	30.96	2.05	0.00	2.25	0.00	0.36	10.27	100.01
MET	TX07 LA#1 - 13978 Z2	m1	Cœur	152	850	54.89	0.14	29.58	2.01	0.00	1.65	0.00	0.00	11.73	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13978 Z2	m2	Cœur	152	850	53.91	0.16	28.98	2.83	0.00	2.26	0.00	0.16	11.70	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13978 Z2	m4	Cœur	152	850	50.92	0.13	30.62	3.73	0.00	2.31	0.01	0.13	12.15	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13978 Z2	m11	Cœur	152	850	53.32	0.28	34.29	1.74	0.00	0.84	0.01	0.21	9.31	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13978 Z2	m12	Cœur	152	850	51.98	0.20	34.21	1.90	0.03	0.82	0.00	0.45	10.40	99.99
MET	TX07 LA#1 - 13978 Z2	m15	Cœur	152	850	50.42	0.56	33.65	2.52	0.00	1.64	0.00	0.00	11.21	100.00
MET	TX07 LA#1 - 13978 Z2	m16	Cœur	152	850	50.87	0.32	34.22	2.08	0.00	1.30	0.18	0.01	11.03	100.01
MET	TX07 LA#1 - 13978 Z2	m19	Cœur	152	850	51.50	0.32	34.03	2.01	0.00	0.90	0.00	0.57	10.65	99.98
MET	TX07 LA#1 - 13978 Z2	m20	Cœur	152	850	52.08	0.49	33.40	1.93	0.00	1.10	0.00	0.39	10.60	99.99
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	m12	Cœur	232	1200	53.48	0.60	29.81	3.89	0.08	1.95	0.00	0.00	10.20	100.01
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	m13	Cœur	232	1200	54.43	0.40	30.51	3.41	0.00	2.13	0.00	0.17	8.94	99.99
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	m14	Cœur	232	1200	51.59	0.58	30.46	3.96	0.00	1.58	0.00	0.46	11.37	100.00
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	m16	Cœur	232	1200	52.54	0.24	31.49	2.91	0.00	1.79	0.00	0.13	10.89	99.99
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	m17	Cœur	232	1200	52.64	0.63	30.43	3.36	0.00	2.25	0.00	0.48	10.21	100.00
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	m18	Cœur	232	1200	52.35	0.30	32.80	2.94	0.00	2.07	0.00	0.00	9.54	100.00

MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	m19	Cœur	232	1200	54.78	0.38	30.81	2.54	0.00	1.80	0.00	0.00	9.70	100.01
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	m20	Cœur	232	1200	53.75	0.49	30.78	2.89	0.00	1.74	0.00	0.00	10.35	100.00
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	m34	Cœur	232	1200	56.78	0.49	29.76	2.64	0.12	1.73	0.00	0.27	8.21	100.00
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	m35	Cœur	232	1200	55.74	0.22	30.55	3.04	0.00	1.69	0.00	0.11	8.65	100.00
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	m36	Cœur	232	1200	55.40	0.27	30.67	3.11	0.07	1.23	0.10	0.00	9.15	100.00
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	m37	Cœur	232	1200	55.40	0.01	30.61	3.19	0.00	1.63	0.00	0.61	8.56	100.01
MET	TX07 AL#1 - 20711 Z2	m38	Cœur	232	1200	56.40	0.18	29.67	2.93	0.00	1.87	0.00	0.00	8.95	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D1	m1	Cœur	191	1050	56.11	0.09	28.29	4.26	0.00	3.25	0.00	0.11	7.90	100.01
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D1	m2	Cœur	191	1050	51.99	0.70	32.98	3.66	0.20	1.77	0.02	0.00	8.69	100.01
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D1	m3	Cœur	191	1050	52.14	0.77	32.85	2.96	0.00	1.66	0.00	0.49	9.12	99.99
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D1	m4	Cœur	191	1050	53.75	0.79	30.71	3.55	0.00	1.70	0.24	0.00	9.26	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D1	m5	Cœur	191	1050	52.39	0.86	31.54	3.51	0.00	1.78	0.00	0.42	9.50	100.00
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D1	m7	Cœur	191	1050	53.49	0.39	33.61	2.23	0.02	1.24	0.35	0.09	8.60	100.02
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D1	m9	Cœur	191	1050	52.09	1.00	34.61	2.79	0.07	1.08	0.15	0.24	7.98	100.01
MET	TX07 WR#C1 - 17805 D1	m10	Cœur	191	1050	54.57	0.70	31.38	3.72	0.00	1.48	0.00	0.00	8.16	100.01
MET	GL07 26 B1	m9	Bord	260	220	60.80	0.24	25.53	2.43	0.12	3.56	0.00	0.00	7.32	100.00
MET	GL07 26 B1	m11	Bord	260	220	59.84	0.00	26.18	2.45	0.00	2.95	0.00	0.16	8.43	100.01
MET	GL07 26 A2	m2	Bord	260	220	54.86	0.23	30.70	2.58	0.00	1.90	0.69	0.00	9.04	100.00
MET	GL07 26 A2	m4	Bord	260	220	56.25	0.44	31.25	2.42	0.00	1.64	0.62	0.01	7.38	100.01
MET	GL07 20 A2	m12	Bord	325	290	56.29	0.00	32.04	1.56	0.07	1.98	0.07	0.09	7.90	100.00
MET	GL07 20 A2	m13	Bord	325	290	55.23	0.27	32.78	1.81	0.13	1.20	0.16	0.74	7.70	100.02
MET	GL07 20 A2	m14	Bord	325	290	58.18	0.17	30.65	1.94	0.00	2.35	0.05	0.00	6.66	100.00
MET	GL07 20 A2	m21	Bord	325	290	54.46	0.25	32.81	2.05	0.00	1.40	0.11	0.00	8.91	99.99
MET	GL07 20 A2	m22	Bord	325	290	53.46	0.18	32.40	1.74	0.00	2.00	0.00	0.09	10.14	100.01
MET	GL07 20 A2	m23	Bord	325	290	55.40	0.12	32.01	2.18	0.00	1.72	0.08	0.00	8.50	100.01
MET	GL07 20 A2	m25	Bord	325	290	55.20	0.20	31.27	2.77	0.00	2.50	0.00	0.42	7.63	99.99
MET	GL07 20 A2	m26	Bord	325	290	55.16	0.16	31.32	2.09	0.02	2.11	0.18	0.00	8.96	100.00

MET	GL07 23 B2	m2	Bord	310	280	56.37	0.04	32.53	1.72	0.00	1.37	0.00	0.16	7.82	100.01
MET	GL07 23 B2	m9	Bord	310	280	57.20	0.04	32.16	1.47	0.00	1.64	0.57	0.20	6.72	100.00
MET	GL07 13 A1	m4	Bord	240	200	54.38	0.34	31.91	2.10	0.00	1.54	0.13	0.25	9.36	100.01
MET	GL07 13 A1	m5	Bord	240	200	53.02	0.42	32.26	2.01	0.10	1.78	0.09	0.49	9.83	100.00
MET	GL07 13 A1	m6	Bord	240	200	53.42	0.44	32.73	2.00	0.00	1.57	0.01	0.38	9.44	99.99
MET	GL07 13 A1	m7	Bord	240	200	55.12	0.16	32.77	0.86	0.11	1.96	0.00	0.00	9.01	99.99
MET	GL07 13 A1	m17	Bord	240	200	51.52	0.21	34.08	0.85	0.02	1.78	0.00	0.02	11.51	99.99
MET	GL07 13 A1	m18	Bord	240	200	52.22	0.45	32.58	1.96	0.00	1.60	0.00	0.00	11.19	100.00
MET	GL07 13 A1	m19	Bord	240	200	52.55	0.24	33.19	2.04	0.00	1.76	0.00	0.17	10.04	99.99
MET	GL07 13 A1	m21	Bord	240	200	50.97	0.47	33.10	2.13	0.00	1.44	0.10	0.07	11.73	100.01
MET	GL07 13 A1	m23	Bord	240	200	50.08	0.40	34.71	2.05	0.00	1.28	0.00	0.24	11.24	100.00
MET	GL07 13 A2	m7	Bord	240	200	51.03	0.40	34.72	1.36	0.00	1.16	0.00	0.36	10.98	100.01
MET	GL07 13 A2	m8	Bord	240	200	50.81	0.57	35.59	1.25	0.00	0.90	0.00	0.71	10.17	100.00
MET	GL07 13 A2	m11	Bord	240	200	53.43	0.61	34.67	1.17	0.00	0.58	0.00	0.32	9.23	100.01
MET	GL07 17 B1	m2	Bord	295	260	50.58	0.34	32.10	3.18	0.00	2.43	0.00	1.38	9.99	100.00
MET	GL07 17 B1	m4	Bord	295	260	50.91	0.17	32.00	2.88	0.00	3.05	0.00	0.06	10.93	100.00
MET	GL07 17 B1	m5	Bord	295	260	52.25	0.14	32.62	2.76	0.00	2.54	0.00	0.00	9.69	100.00
MET	GL07 17 B1	m6	Bord	295	260	52.85	0.13	32.60	3.06	0.00	2.58	0.14	0.00	8.65	100.01
MET	GL07 17 B1	m8	Bord	295	260	56.75	0.23	31.46	1.72	0.08	2.33	0.00	0.00	7.44	100.01
MET	GL07 17 B1	m12	Bord	295	260	56.85	0.00	32.54	1.51	0.14	2.06	0.00	0.00	6.91	100.01
MET	GL07 17 B1	m16	Bord	295	260	56.71	0.32	31.69	1.59	0.00	2.25	0.00	0.00	7.44	100.00
MET	GL07 17 B1	m24	Bord	295	260	57.37	0.24	32.12	1.05	0.00	1.79	0.00	0.00	7.43	100.00
MET	GL07 15 B3	m4	Bord	280	240	48.82	0.27	36.15	1.68	0.00	1.53	0.00	1.01	10.55	100.01
MET	GL07 15 B3	m7	Bord	280	240	47.63	0.33	35.90	1.72	0.00	1.56	0.00	1.55	11.32	100.01
MET	GL07 17 A2	m5	Bord	295	260	57.17	0.36	33.05	0.88	0.07	1.32	0.00	0.26	6.90	100.01
MET	GL07 17 A2	m7	Bord	295	260	56.90	0.29	32.73	0.92	0.12	1.65	0.00	0.00	7.38	99.99
MET	GL07 17 A2	m13	Bord	295	260	54.77	0.12	32.55	1.24	0.06	1.83	0.24	0.00	9.20	100.01
MET	GL07 17 A2	m14	Bord	295	260	53.53	0.30	32.98	1.04	0.03	1.65	0.08	0.00	10.39	100.00

MET	GL07 25 A4	m1	Bord	300	260	55.70	0.01	32.32	1.20	0.00	2.15	0.00	0.00	8.62	100.00
MET	GL07 25 A4	m2	Bord	300	260	52.95	0.21	32.31	1.08	0.00	2.27	0.00	0.00	11.18	100.00
MET	GL07 25 A4	m3	Bord	300	260	54.45	0.00	34.55	1.62	0.10	1.65	0.00	0.10	7.53	100.00
MET	GL07 25 A4	m4	Bord	300	260	55.10	0.39	33.88	1.95	0.00	1.19	0.01	0.80	6.68	100.00
MET	GL07 25 A4	m9	Bord	300	260	52.53	0.45	31.92	2.87	0.00	2.29	0.02	0.00	9.93	100.01
MET	GL07 25 A4	m10	Bord	300	260	51.56	0.35	32.57	3.44	0.00	1.92	0.00	0.00	10.15	99.99
MET	GL07 25 A4	m11	Bord	300	260	53.66	0.26	35.39	1.64	0.00	1.79	0.00	0.00	7.27	100.01
MET	GL07 25 A4	m12	Bord	300	260	53.40	0.35	33.83	1.89	0.00	1.58	0.00	0.28	8.67	100.00
MET	GL07 19 A2	m8	Bord	330	300	49.48	0.28	34.21	2.79	0.00	2.34	0.00	0.72	10.18	100.00
MET	GL07 19 A2	m20	Bord	330	300	53.04	0.15	33.84	2.30	0.00	1.71	0.00	0.12	8.85	100.01
MET	GL07 19 A2	m21	Bord	330	300	53.13	0.15	33.16	2.89	0.00	2.12	0.02	0.44	8.09	100.00
MET	GL07 19 A2	m22	Bord	330	300	50.86	0.14	34.04	3.55	0.00	2.06	0.00	0.00	9.35	100.00
MET	GL07 19 A2	m23	Bord	330	300	51.34	0.19	33.43	2.92	0.00	2.20	0.04	0.00	9.88	100.00
MET	GL07 19 A2	m24	Bord	330	300	51.38	0.25	33.69	2.53	0.00	1.69	0.00	0.42	10.03	99.99
MET	GL07 19 A2	m25	Bord	330	300	53.19	0.00	35.42	1.27	0.00	1.55	0.00	0.28	8.29	100.00
MET	GL07 19 A2	m26	Bord	330	300	54.40	0.08	34.10	1.38	0.00	1.42	0.31	0.85	7.46	100.00
MET	GL07 19 A3	m3	Bord	330	300	55.22	0.21	32.88	1.90	0.00	2.03	0.00	0.52	7.25	100.01
MET	GL07 19 A3	m5	Bord	330	300	56.60	0.03	33.02	1.09	0.01	1.70	0.05	0.39	7.10	99.99
MET	GL07 16 A4	m11	Bord	285	250	53.65	0.25	31.32	2.83	0.00	2.56	0.00	0.00	9.38	99.99
MET	GL07 16 A4	m12	Bord	285	250	51.88	0.15	31.50	4.59	0.00	3.02	0.13	0.00	8.72	99.99
MET	GL07 16 A4	m13	Bord	285	250	51.14	0.11	31.24	6.79	0.00	3.20	0.00	0.51	7.03	100.02
MET	GL07 16 A4	m21	Bord	285	250	47.10	0.46	34.38	6.81	0.00	2.73	0.06	0.72	7.74	100.00
MET	GL07 16 A4	m28	Bord	285	250	47.06	0.27	35.45	6.20	0.00	1.65	0.01	0.00	9.36	100.00
MET	GL07 16 A5	m4	Bord	285	250	52.09	0.38	34.01	1.79	0.00	1.06	0.04	0.81	9.81	99.99
MET	GL07 16 A5	m8	Bord	285	250	54.42	0.44	35.46	1.87	0.00	0.83	0.18	0.28	6.51	99.99
MET	GL07 16 A5	m10	Bord	285	250	54.07	0.61	34.06	1.93	0.00	1.01	0.37	0.04	7.91	100.00
MET	GL07 16 A5	m11	Bord	285	250	52.90	0.49	33.28	1.87	0.00	1.32	0.41	0.00	9.73	100.00
MET	GL07 16 A5	m12	Bord	285	250	55.48	0.36	33.38	2.06	0.00	1.14	0.47	0.65	6.46	100.00

MET	GL07 16 A5	m21	Bord	285	250	51.14	0.19	35.88	2.02	0.00	0.68	0.03	0.98	9.09	100.01
MET	GL07 16 A5	m22	Bord	285	250	51.76	0.18	34.26	2.14	0.03	0.89	0.52	0.62	9.59	99.99
MET	GL07 16 A5	m23	Bord	285	250	51.63	0.54	34.56	2.19	0.00	1.13	0.41	0.00	9.55	100.01
MET	GL07 16 A5	m24	Bord	285	250	50.35	0.25	33.45	1.80	0.00	1.63	0.00	0.14	12.38	100.00
MET	GL07 16 A5	m25	Bord	285	250	51.26	0.60	35.71	1.62	0.00	0.77	0.13	0.29	9.62	100.00
MET	GL07 16 A5	m29	Bord	285	250	55.24	0.14	31.76	1.05	0.00	2.00	0.00	0.12	9.68	99.99
MET	GL07 21 B1	m11	Bord	320	290	52.80	0.12	36.71	0.62	0.00	0.75	0.00	0.76	8.23	99.99
MET	GL07 21 B1	m12	Bord	320	290	52.57	0.20	37.26	0.89	0.10	0.66	0.19	0.19	7.94	100.00
MET	GL07 21 B1	m14	Bord	320	290	50.62	0.20	35.45	1.50	0.01	0.98	0.00	0.45	10.77	99.98
MET	GL07 21 B1	m15	Bord	320	290	52.21	0.09	35.35	0.91	0.00	1.11	0.10	0.04	10.19	100.00
MET	GL07 21 B1	m16	Bord	320	290	54.44	0.19	33.90	1.02	0.04	0.95	0.00	0.17	9.29	100.00
MET	GL07 21 B2	m5	Bord	320	290	56.64	0.44	33.51	1.67	0.00	1.13	0.00	0.00	6.62	100.01
MET	GL07 26 B1	m7	Cœur	260	220	52.56	0.64	34.19	1.31	0.00	1.19	0.00	0.76	9.34	99.99
MET	GL07 20 A2	m11	Cœur	325	290	54.83	0.06	29.97	2.69	0.00	2.34	0.12	0.10	9.89	100.00
MET	GL07 20 A2	m15	Cœur	325	290	51.33	0.21	33.98	1.59	0.00	1.28	0.08	0.60	10.91	99.98
MET	GL07 20 A2	m17	Cœur	325	290	50.90	0.30	34.76	1.70	0.00	1.05	0.00	0.51	10.79	100.01
MET	GL07 20 A2	m18	Cœur	325	290	50.76	0.16	34.48	1.82	0.00	0.97	0.14	0.93	10.75	100.01
MET	GL07 20 A2	m19	Cœur	325	290	52.35	0.15	34.04	2.01	0.00	1.02	0.00	0.54	9.87	99.98
MET	GL07 20 A2	m20	Cœur	325	290	50.92	0.11	34.13	1.84	0.00	1.13	0.12	0.59	11.16	100.00
MET	GL07 20 A2	m27	Cœur	325	290	49.86	0.52	36.40	1.98	0.01	0.99	0.10	0.71	9.43	100.00
MET	GL07 20 A2	m28	Cœur	325	290	52.83	0.69	34.99	1.96	0.00	1.03	0.30	0.73	7.46	99.99
MET	GL07 23 B2	m4	Cœur	310	280	55.12	0.00	32.51	1.47	0.01	1.47	0.78	0.00	8.65	100.01
MET	GL07 23 B2	m7	Cœur	310	280	56.55	0.12	32.53	1.08	0.00	1.70	0.11	0.00	7.90	99.99
MET	GL07 23 B2	m8	Cœur	310	280	56.21	0.12	32.79	1.39	0.11	1.52	0.65	0.02	7.20	100.01
MET	GL07 23 B2	m11	Cœur	310	280	56.81	0.01	32.39	1.29	0.00	1.44	0.56	0.00	7.49	99.99
MET	GL07 23 B2	m13	Cœur	310	280	56.65	0.07	32.60	1.06	0.02	1.22	0.65	0.05	7.68	100.00
MET	GL07 23 B2	m14	Cœur	310	280	56.26	0.13	33.26	1.10	0.00	1.06	0.26	0.00	7.94	100.01

MET	GL07 13 A1	m2	Cœur	240	200	55.70	0.17	32.00	2.23	0.00	1.52	0.02	0.44	7.92	100.00
MET	GL07 13 A1	m3	Cœur	240	200	52.59	0.42	33.20	2.26	0.00	1.75	0.00	0.85	8.92	99.99
MET	GL07 13 A1	m8	Cœur	240	200	54.43	0.35	32.53	1.88	0.00	1.57	0.00	0.01	9.23	100.00
MET	GL07 13 A1	m10	Cœur	240	200	52.84	0.25	32.45	1.77	0.00	1.76	0.12	0.13	10.68	100.00
MET	GL07 13 A1	m11	Cœur	240	200	52.69	0.39	32.68	1.94	0.00	1.65	0.00	0.32	10.35	100.02
MET	GL07 13 A1	m12	Cœur	240	200	52.12	0.26	33.44	1.81	0.00	1.65	0.00	0.36	10.36	100.00
MET	GL07 13 A1	m25	Cœur	240	200	49.16	0.44	37.14	0.76	0.00	0.88	0.00	1.09	10.53	100.00
MET	GL07 13 A1	m28	Cœur	240	200	50.93	0.31	34.38	1.67	0.19	1.29	0.00	0.20	11.04	100.01
MET	GL07 13 A2	m2	Cœur	240	200	53.52	0.75	35.43	1.12	0.11	0.51	0.10	0.63	7.83	100.00
MET	GL07 13 A2	m3	Cœur	240	200	51.83	0.69	35.80	1.36	0.00	0.91	0.30	0.00	9.11	100.00
MET	GL07 13 A2	m4	Cœur	240	200	51.85	0.69	35.35	1.20	0.00	0.79	0.00	1.08	9.04	100.00
MET	GL07 13 A2	m9	Cœur	240	200	52.19	0.59	35.69	1.41	0.00	0.98	0.05	0.66	8.43	100.00
MET	GL07 13 A2	m14	Cœur	240	200	53.98	0.20	32.97	1.76	0.00	1.55	0.00	0.36	9.19	100.01
MET	GL07 13 A2	m15	Cœur	240	200	51.58	0.37	33.65	1.46	0.02	1.54	0.00	0.50	10.88	100.00
MET	GL07 13 A2	m17	Cœur	240	200	50.54	0.46	33.02	1.71	0.00	1.82	0.00	0.54	11.91	100.00
MET	GL07 24 A1	m14	Cœur	300	260	55.59	0.92	33.24	1.62	0.00	0.99	0.00	0.82	6.83	100.01
MET	GL07 17 B1	m1	Cœur	295	260	51.71	0.28	31.90	2.10	0.05	2.44	0.00	0.06	11.45	99.99
MET	GL07 17 B1	m3	Cœur	295	260	51.46	0.24	32.81	2.10	0.02	2.04	0.00	0.20	11.13	100.00
MET	GL07 17 B1	m7	Cœur	295	260	52.72	0.01	33.42	1.19	0.00	1.82	0.00	0.08	10.75	99.99
MET	GL07 17 B1	m9	Cœur	295	260	53.25	0.12	33.39	1.22	0.07	2.23	0.00	0.14	9.58	100.00
MET	GL07 17 B1	m11	Cœur	295	260	54.84	0.12	32.67	1.22	0.00	2.19	0.00	0.31	8.65	100.00
MET	GL07 15 B3	m1	Cœur	280	240	48.11	0.48	37.48	0.87	0.11	0.67	0.00	1.28	11.00	100.00
MET	GL07 15 B3	m3	Cœur	280	240	54.21	0.37	36.05	0.61	0.00	0.52	0.00	0.76	7.48	100.00
MET	GL07 15 B3	m14	Cœur	280	240	50.01	0.32	36.59	0.83	0.00	0.88	0.00	1.40	9.97	100.00
MET	GL07 17 A2	m10	Cœur	295	260	55.43	0.09	34.12	1.00	0.00	1.10	0.21	0.63	7.41	99.99
MET	GL07 17 A2	m11	Cœur	295	260	53.14	0.08	34.21	0.66	0.00	1.65	0.00	0.27	9.99	100.00
MET	GL07 17 A2	m12	Cœur	295	260	54.94	0.11	33.77	0.85	0.00	1.56	0.00	0.00	8.77	100.00
MET	GL07 17 A2	m16	Cœur	295	260	53.92	0.23	32.61	1.17	0.03	1.87	0.00	0.18	9.99	100.00

MET	GL07 17 A2	m20	Cœur	295	260	55.90	0.28	31.78	1.29	0.00	2.02	0.00	0.00	8.73	100.00
MET	GL07 17 A2	m21	Cœur	295	260	52.56	0.19	33.68	1.31	0.00	1.87	0.10	0.00	10.29	100.00
MET	GL07 17 A2	m22	Cœur	295	260	54.29	0.20	32.96	1.32	0.00	1.77	0.05	0.00	9.40	99.99
MET	GL07 17 A2	m23	Cœur	295	260	53.68	0.00	35.25	0.91	0.00	1.54	0.25	0.18	8.19	100.00
MET	GL07 17 A2	m24	Cœur	295	260	54.80	0.16	34.70	0.43	0.16	1.31	0.00	0.07	8.37	100.00
MET	GL07 17 A2	m25	Cœur	295	260	55.35	0.00	34.09	0.58	0.00	1.56	0.00	0.74	7.67	99.99
MET	GL07 20 A4	m5	Cœur	325	300	53.51	0.13	36.07	0.73	0.00	0.54	0.47	1.24	7.31	100.00
MET	GL07 20 A4	m8	Cœur	325	300	51.95	0.26	35.28	0.96	0.03	1.04	0.04	1.25	9.19	100.00
MET	GL07 20 A4	m9	Cœur	325	300	57.52	0.00	31.22	1.39	0.00	1.97	0.00	0.18	7.71	99.99
MET	GL07 20 A4	m10	Cœur	325	300	57.36	0.01	30.69	1.25	0.00	2.24	0.19	0.07	8.18	99.99
MET	GL07 20 A4	m11	Cœur	325	300	57.40	0.13	31.23	1.21	0.10	2.11	0.08	0.07	7.67	100.00
MET	GL07 20 A4	m12	Cœur	325	300	57.14	0.07	31.04	1.44	0.00	1.94	0.00	0.00	8.37	100.00
MET	GL07 20 A4	m13	Cœur	325	300	57.80	0.17	30.61	1.29	0.11	2.13	0.07	0.00	7.83	100.01
MET	GL07 25 A4	m13	Cœur	300	260	53.61	0.46	35.96	1.55	0.02	0.70	0.00	0.27	7.43	100.00
MET	GL07 25 A4	m14	Cœur	300	260	50.52	0.39	35.86	1.76	0.00	1.03	0.02	0.69	9.74	100.01
MET	GL07 25 A4	m15	Cœur	300	260	50.97	0.29	36.65	1.50	0.00	1.07	0.00	0.34	9.17	99.99
MET	GL07 25 A4	m16	Cœur	300	260	49.93	0.43	35.26	1.26	0.03	1.11	0.00	0.95	11.03	100.00
MET	GL07 25 A4	m18	Cœur	300	260	56.09	0.06	32.20	2.21	0.00	1.94	0.00	0.16	7.33	99.99
MET	GL07 19 A2	m3	Cœur	330	300	48.24	0.41	34.80	3.89	0.00	2.48	0.33	0.65	9.20	100.00
MET	GL07 19 A2	m4	Cœur	330	300	50.96	0.18	35.45	0.98	0.00	1.14	0.00	0.37	10.93	100.01
MET	GL07 19 A2	m6	Cœur	330	300	50.89	0.16	34.92	1.32	0.02	1.14	0.07	0.60	10.87	99.99
MET	GL07 19 A2	m7	Cœur	330	300	51.17	0.07	35.03	1.12	0.02	1.13	0.02	0.26	11.17	99.99
MET	GL07 19 A2	m9	Cœur	330	300	49.34	0.19	34.91	1.54	0.05	1.19	0.00	0.54	12.25	100.01
MET	GL07 19 A2	m31	Cœur	330	300	54.43	0.05	34.92	1.26	0.09	1.18	0.00	0.20	7.88	100.01
MET	GL07 19 A2	m32	Cœur	330	300	53.92	0.00	35.67	0.88	0.11	1.47	0.00	0.38	7.56	99.99
MET	GL07 19 A2	m33	Cœur	330	300	52.37	0.00	35.34	1.02	0.01	1.13	0.11	0.39	9.64	100.01
MET	GL07 19 A2	m35	Cœur	330	300	48.53	0.62	35.39	1.97	0.00	1.17	0.00	1.21	11.11	100.00
MET	GL07 19 A2	m36	Cœur	330	300	48.40	0.65	34.78	2.22	0.00	1.17	0.00	1.12	11.67	100.01

MET	GL07 19 A3	m11	Cœur	330	300	52.66	0.38	36.33	0.69	0.00	0.46	0.24	0.94	8.30	100.00
MET	GL07 19 A3	m16	Cœur	330	300	51.78	0.28	37.43	0.72	0.00	0.30	0.19	1.16	8.15	100.01
MET	GL07 19 A3	m17	Cœur	330	300	51.97	0.35	37.10	0.62	0.05	0.22	0.22	0.94	8.55	100.02
MET	GL07 19 A3	m18	Cœur	330	300	51.54	0.21	37.66	0.64	0.00	0.60	0.03	1.34	7.98	100.00
MET	GL07 19 A3	m19	Cœur	330	300	50.13	0.32	37.72	0.67	0.00	0.43	0.02	1.40	9.31	100.00
MET	GL07 19 A3	m20	Cœur	330	300	51.56	0.22	37.24	0.63	0.00	0.37	0.08	1.48	8.42	100.00
MET	GL07 19 A3	m22	Cœur	330	300	50.87	0.07	37.16	0.67	0.00	0.49	0.24	0.88	9.62	100.00
MET	GL07 19 A3	m23	Cœur	330	300	51.44	0.08	36.95	0.83	0.04	0.55	0.07	1.26	8.77	99.99
MET	GL07 19 A3	m24	Cœur	330	300	49.89	0.48	37.50	0.75	0.00	0.52	0.00	1.61	9.25	100.00
MET	GL07 19 A3	m25	Cœur	330	300	50.61	0.34	37.98	0.83	0.11	0.30	0.13	0.97	8.73	100.00
MET	GL07 16 A4	m16	Cœur	285	250	52.67	0.22	30.09	3.13	0.00	3.13	0.18	0.42	10.16	100.00
MET	GL07 16 A4	m42	Cœur	285	250	49.20	0.01	38.01	0.92	0.00	0.46	0.13	0.77	10.49	99.99
MET	GL07 16 A4	m43	Cœur	285	250	53.65	0.24	34.83	2.63	0.00	1.59	0.00	0.00	7.06	100.00
MET	GL07 16 A4	m44	Cœur	285	250	50.54	0.44	35.93	3.59	0.00	1.74	0.06	0.00	7.69	99.99
MET	GL07 16 A4	m45	Cœur	285	250	48.93	0.26	37.89	3.01	0.00	1.10	0.49	0.13	8.20	100.01
MET	GL07 16 A4	m47	Cœur	285	250	49.22	0.16	36.18	1.09	0.00	1.21	0.00	0.65	11.49	100.00
MET	GL07 16 A5	m5	Cœur	285	250	54.18	0.48	34.13	2.42	0.00	0.91	0.65	0.00	7.23	100.00
MET	GL07 16 A5	m6	Cœur	285	250	52.81	0.28	34.96	2.40	0.12	0.94	0.63	0.20	7.66	100.00
MET	GL07 16 A5	m7	Cœur	285	250	51.23	0.44	34.52	1.71	0.00	0.92	0.26	0.14	10.79	100.01
MET	GL07 16 A5	m17	Cœur	285	250	53.64	0.75	34.37	2.16	0.00	0.74	0.31	0.41	7.61	99.99
MET	GL07 16 A5	m18	Cœur	285	250	53.46	0.42	34.61	1.96	0.04	1.00	0.15	0.79	7.57	100.00
MET	GL07 16 A5	m19	Cœur	285	250	53.41	0.38	35.16	2.20	0.00	0.75	0.15	0.04	7.93	100.02
MET	GL07 16 A5	m20	Cœur	285	250	52.33	0.48	34.45	1.82	0.00	0.80	0.25	0.41	9.47	100.01
MET	GL07 16 A5	m31	Cœur	285	250	49.17	0.14	36.70	1.63	0.03	1.33	0.00	0.32	10.67	99.99
MET	GL07 16 A5	m32	Cœur	285	250	48.01	0.58	37.29	1.71	0.00	0.67	0.00	0.38	11.36	100.00
MET	GL07 16 A5	m33	Cœur	285	250	48.83	0.44	35.89	1.95	0.08	0.67	0.00	0.21	11.93	100.00
MET	GL07 16 A5	m34	Cœur	285	250	50.63	0.36	35.47	1.77	0.00	0.78	0.41	0.63	9.96	100.01
MET	GL07 21 B1	m1	Cœur	320	290	51.95	0.27	35.96	0.90	0.00	0.98	0.04	0.75	9.14	99.99

MET	GL07 21 B1	m3	Cœur	320	290	54.12	0.24	35.98	0.79	0.14	0.74	0.20	0.52	7.28	100.01
MET	GL07 21 B1	m6	Cœur	320	290	51.69	0.08	36.23	0.82	0.05	1.06	0.01	0.60	9.45	99.99
MET	GL07 21 B1	m8	Cœur	320	290	53.93	0.21	35.21	0.62	0.04	0.96	0.10	0.85	8.06	99.98
MET	GL07 21 B1	m9	Cœur	320	290	50.42	0.39	34.96	1.38	0.00	1.36	0.00	0.00	11.50	100.01
MET	GL07 21 B1	m20	Cœur	320	290	51.63	0.00	35.43	0.90	0.06	1.04	0.19	0.39	10.36	100.00
MET	GL07 21 B1	m21	Cœur	320	290	51.59	0.16	35.94	0.84	0.00	0.87	0.00	0.00	10.60	100.00
MET	GL07 21 B1	m23	Cœur	320	290	52.14	0.19	35.42	0.66	0.00	0.93	0.00	0.02	10.65	100.01
MET	GL07 21 B1	m26	Cœur	320	290	51.95	0.11	35.85	0.74	0.12	0.84	0.14	0.62	9.64	100.01
MET	GL07 21 B1	m29	Cœur	320	290	54.11	0.18	36.49	0.72	0.00	0.84	0.31	0.00	7.33	99.98
MET	GL07 21 B1	m30	Cœur	320	290	52.48	0.00	36.39	0.86	0.00	0.86	0.10	0.59	8.72	100.00
EMP	TI08 PIII B1	m1				48.81	0.32	26.58	2.10	0.00	3.04	0.06	0.41	9.15	90.47
EMP	TI08 PIII B1	m2				50.57	0.41	26.58	2.21	0.12	3.22	0.00	0.44	9.11	92.65
EMP	TI08 PIII B1	m3				50.90	0.40	27.32	2.31	0.03	3.14	0.05	0.42	9.79	94.37
EMP	TI08 PIII B1	m4				50.18	0.49	26.08	2.37	0.04	3.14	0.00	0.37	9.13	91.79
EMP	TI08 PIII B1	m5				50.53	0.40	26.95	2.43	0.06	3.14	0.01	0.35	9.61	93.47
EMP	TI08 PIII B1	m6				50.64	0.21	27.27	2.51	0.04	3.22	0.01	0.47	8.82	93.19
EMP	TI08 PIII B1	m7				50.26	0.80	26.86	2.91	0.00	3.42	-0.03	0.24	10.02	94.46
EMP	TI08 PIII B1	m8				52.64	0.34	23.21	3.12	0.00	4.02	0.01	0.09	9.70	93.12
EMP	TI08 PIII B1 b	m9				49.45	0.47	26.31	2.22	0.00	3.17	0.02	0.37	9.13	91.14
EMP	TI08 PIII B1 b	m10				50.55	0.34	25.68	2.42	0.01	3.50	0.00	0.35	9.32	92.16
EMP	TI08 PIII B1 b	m11				48.47	0.26	26.03	2.48	0.00	2.98	0.07	0.38	9.06	89.72
EMP	TI08 PIII B1 b	m12				51.49	0.51	23.86	2.62	0.00	3.89	0.02	0.14	9.73	92.28
EMP	TI08 PIII B1 b	m13				49.31	0.55	27.01	2.64	0.00	3.19	0.00	0.41	9.39	92.50
EMP	TI08 PIII B1 b	m14				49.04	0.25	26.41	2.64	0.11	3.20	0.05	0.54	9.35	91.59
EMP	TI08 PIII B1 b	m15				50.05	0.43	27.04	2.73	0.04	3.03	0.04	0.58	9.09	93.01
EMP	TI08 PIII B1 b	m16				51.81	0.55	23.40	3.06	0.07	4.03	0.00	0.13	9.65	92.69

MET	TI08 PIII B1	m44	51.56	0.00	27.68	4.05	0.00	3.92	0.00	0.00	12.79	100.00
MET	TI08 PIII B1	m15	54.47	0.00	29.11	3.42	0.19	3.41	0.00	0.57	8.84	100.00
MET	TI08 PIII B1	m16	52.82	0.00	29.88	3.57	0.00	3.37	0.00	0.00	10.35	100.00
MET	TI08 PIII B1	m17	54.93	0.00	28.91	3.24	0.00	3.52	0.00	0.66	8.74	100.00
MET	TI08 PIII B1	m18	52.82	0.00	29.61	3.20	0.00	3.69	0.00	0.32	10.35	100.00
MET	TI08 PIII B1	m19	53.15	0.00	30.34	3.03	0.00	3.61	0.00	0.08	9.80	100.00
MET	TI08 PIII B1	m20	53.89	0.00	28.96	2.83	0.00	4.03	0.00	0.00	10.28	100.00
MET	TI08 PIII B1	m21	53.54	0.00	29.75	2.83	0.00	3.50	0.15	0.08	10.15	100.00
MET	TI08 PIII B1	m22	54.17	0.00	28.06	2.82	0.00	3.27	0.00	1.06	10.62	100.00
MET	TI08 PIII B1	m23	55.05	0.00	27.52	3.03	0.00	4.24	0.00	0.00	10.17	100.00
MET	TI08 PIII B1	m24	54.77	0.00	29.54	3.06	0.19	3.86	0.00	0.33	8.26	100.00
MET	TI08 PIII B1	m25	53.71	0.00	29.22	3.02	0.00	3.60	0.00	0.16	10.28	100.00
MET	TI08 PIII B1	m26	54.44	0.00	28.47	3.22	0.00	3.50	0.00	0.57	9.80	100.00
MET	TI08 PIII B1	m27	54.02	0.00	28.95	3.21	0.00	3.71	0.00	0.33	9.78	100.00
MET	TI08 PIII B1	m28	54.19	0.00	28.42	3.78	0.00	3.71	0.00	0.00	9.91	100.00
MET	TI08 PIII B1	m29	54.37	0.00	29.22	4.00	0.00	3.74	0.00	0.66	8.00	100.00
MET	TI08 PIII B1	m30	53.16	0.00	28.18	3.73	0.00	3.45	0.00	0.00	11.49	100.00
MET	TI08 PIII B1	m31	53.11	0.00	28.71	3.19	0.00	3.57	0.00	0.48	10.93	100.00
MET	TI08 PIII B1	m32	53.20	0.00	29.25	3.01	0.00	3.80	0.00	0.00	10.74	100.00
MET	TI08 PIII B1	m33	53.29	0.00	28.94	3.01	0.00	3.80	0.00	0.00	10.97	100.00
MET	TI08 PIII B1	m34	53.46	0.00	29.22	2.82	0.00	3.37	0.00	0.16	10.97	100.00
MET	TI08 PIII B1	m35	52.37	0.00	28.04	3.17	0.00	4.50	0.00	0.56	11.36	100.00
MET	TI08 PIII B1	m36	51.93	0.00	28.81	3.34	0.00	3.54	0.00	0.00	12.40	100.00
MET	TI08 PIII B1	m37	51.55	0.00	28.50	3.52	0.00	4.05	0.00	0.00	12.38	100.00
MET	TI08 PIII B1	m38	51.34	0.00	28.34	3.33	0.00	3.94	0.00	0.80	12.24	100.00
MET	TI08 PIII B1	m39	53.20	0.00	28.76	3.38	0.00	4.21	0.00	0.00	10.46	100.00
MET	TI08 PIII B1	m40	51.62	0.00	28.50	3.91	0.00	4.28	0.00	0.48	11.21	100.00
MET	TI08 PIII B1	m41	51.60	0.00	28.62	4.28	0.00	4.17	0.00	0.00	11.33	100.00

EMP	TI08 PIII B1	chl1	26.41	0.01	19.60	20.41	0.20	16.78	0.06	0.15	0.06	83.68
EMP	TI08 PIII B1	chl2	26.38	0.17	19.74	20.41	0.24	17.37	0.16	0.09	0.03	84.59
EMP	TI08 PIII B1	chl3	26.98	0.13	19.76	20.46	0.23	16.99	0.05	0.05	0.05	84.69
EMP	TI08 PIII B1	chl4	26.52	0.19	19.92	20.52	0.28	17.17	0.08	0.06	0.00	84.73
EMP	TI08 PIII B1	chl5	26.12	0.57	19.67	20.62	0.21	17.59	0.10	0.08	0.04	84.99
EMP	TI08 PIII B1	chl6	26.16	0.11	19.80	20.75	0.20	17.27	0.12	0.14	0.08	84.63
EMP	TI08 PIII B1	chl7	26.84	0.22	19.67	20.81	0.26	17.16	0.09	0.08	0.06	85.18
EMP	TI08 PIII B1	chl8	26.75	0.01	19.41	20.83	0.28	16.99	0.05	0.06	0.11	84.49
EMP	TI08 PIII B1	chl9	27.02	0.05	20.19	20.87	0.21	16.89	0.06	0.01	0.00	85.29
EMP	TI08 PIII B1	chl10	26.98	0.04	19.93	21.12	0.33	17.39	0.02	0.07	0.17	86.05
EMP	TI08 PIII B1	chl11	26.09	0.00	19.93	21.41	0.12	16.96	0.02	0.12	0.03	84.68
EMP	TI08 PIII B1	chl12	26.82	0.16	19.71	21.54	0.23	17.08	0.02	0.08	0.00	85.63
EMP	TI08 PIII B1	chl13	26.98	0.20	19.79	21.71	0.11	17.32	0.06	0.02	0.07	86.24
EMP	TI08 PIII B1 b	chl14	25.86	0.03	19.56	20.77	0.19	17.06	0.05	0.06	0.02	83.59
EMP	TI08 PIII B1 b	chl15	26.46	0.15	19.65	20.92	0.25	16.07	0.09	0.05	0.04	83.69
EMP	TI08 PIII B1 b	chl16	26.79	0.34	19.07	21.23	0.24	16.87	0.08	0.08	0.10	84.80
MET	TI08 PIII B1	chl21	30.42	0.15	23.29	25.44	0.00	20.40	0.31	0.00	0.00	100.00
MET	TI08 PIII B1	chl22	30.82	0.15	22.71	26.11	0.00	19.65	0.31	0.00	0.26	100.00
MET	TI08 PIII B1	chl24	30.94	0.00	22.25	26.63	0.00	19.87	0.20	0.11	0.00	100.00
MET	TI08 PIII B1	chl25	31.08	0.15	23.75	25.83	0.00	18.70	0.31	0.00	0.17	100.00
MET	TI08 PIII B1	chl26	30.76	0.00	23.66	25.57	0.00	19.82	0.10	0.00	0.09	100.00
MET	TI08 PIII B1	chl27	31.60	0.00	22.13	25.24	0.00	20.83	0.21	0.00	0.00	100.00
MET	TI08 PIII B1	chl28	31.48	0.00	23.06	25.63	0.00	19.78	0.00	0.06	0.00	100.00
MET	TI08 PIII B1	chl29	31.88	0.00	22.81	24.44	0.00	20.79	0.00	0.00	0.09	100.00
MET	TI08 PIII B1	chl30	31.16	0.00	23.06	25.11	0.00	20.23	0.21	0.23	0.00	100.00
MET	TI08 PIII B1	chl31	30.51	0.15	25.05	24.99	0.00	18.76	0.21	0.34	0.00	100.00

MET	TI08 PIII B1	chl32	31.28	0.00	24.00	25.20	0.00	19.42	0.10	0.00	0.00	100.00
MET	TI08 PIII B1	chl33	31.55	0.00	23.94	24.84	0.00	19.67	0.00	0.00	0.00	100.00
MET	TI08 PIII B1	chl34	31.85	0.00	23.62	24.37	0.00	20.17	0.00	0.00	0.00	100.00
MET	TI08 PIII B1	chl35	31.56	0.00	23.30	24.63	0.00	19.46	0.00	0.97	0.09	100.00
MET	TI08 PIII B1	chl36	30.38	0.15	23.44	24.75	0.00	19.71	0.72	0.85	0.00	100.00
MET	TI08 PIII B1	chl37	31.07	0.00	23.36	24.86	0.00	20.17	0.00	0.46	0.09	100.00
MET	TI08 PIII B1	chl38	30.65	0.00	23.75	24.57	0.00	20.93	0.10	0.00	0.00	100.00
MET	TI08 PIII B1	chl39	31.83	0.15	23.97	23.90	0.00	20.15	0.00	0.00	0.00	100.00
MET	TI08 PIII B1	chl40	31.63	0.15	24.09	23.66	0.00	20.47	0.00	0.00	0.00	100.00
EMP	SMB-18-1	sm2	51.26	0.00	20.17	2.64	0.00	0.48	2.28	0.08	5.43	82.33
EMP	SMB-18-1	sm5	48.47	0.00	22.06	2.34	0.00	2.04	1.92	0.39	5.69	82.92
EMP	SMB-18-1	sm7	52.54	0.00	19.93	2.99	0.00	1.60	3.95	0.21	4.86	86.08
EMP	SMB-18-1	sm8	54.13	0.00	29.49	2.74	0.00	1.19	2.43	0.19	5.86	96.01
EMP	SMB-18-1	sm11	51.90	0.00	20.05	2.82	0.00	1.04	3.11	0.14	5.14	84.20
EMP	SMB-18-1	sm12	51.58	0.00	20.11	2.73	0.00	0.76	2.70	0.11	5.29	83.27
MET	SMB-18-1	sm1	60.20	0.00	30.20	1.79	0.00	1.78	2.64	0.00	3.39	100.00
MET	SMB-18-1	sm2	61.13	0.00	27.40	0.99	0.00	1.66	2.77	0.76	5.30	100.00
MET	SMB-18-1	sm3	61.40	0.44	28.02	1.79	0.00	1.89	2.94	0.00	3.51	100.00
MET	SMB-18-1	sm4	59.72	0.00	26.24	2.72	0.00	2.73	2.43	0.67	5.49	100.00
MET	SMB-18-1	sm5	60.98	0.22	25.87	2.92	0.00	1.75	2.13	0.50	5.62	100.00
MET	SMB-18-1	sm6	62.79	0.00	25.66	2.96	0.39	1.33	3.24	0.00	3.63	100.00
MET	SMB-18-1	sm7	60.25	0.00	27.30	3.73	0.00	3.08	0.92	0.34	4.38	100.00
MET	SMB-18-1	sm8	59.32	0.00	30.28	2.17	0.00	2.33	0.77	0.60	4.53	100.00
MET	SMB-18-1	sm9	60.51	0.00	30.33	1.39	0.00	1.67	0.93	0.60	4.56	100.00
MET	SMB-18-1	sm10	60.61	0.00	30.46	2.00	0.00	2.35	1.09	0.09	3.40	100.00
MET	SMB-18-1	sm11	57.92	0.00	25.32	4.80	0.00	3.55	1.80	1.57	5.03	100.00

RESUME

Les illites et les chlorites sont des minéraux ubiquistes dans la plupart des roches diagénétiques. Leurs compositions chimiques dépendent des conditions physiques subies (pression, P ; température, T) et de la composition de l'encaissant (*e.g.* Vidal *et al.*, 1999 ; Parra *et al.*, 2002a, 2002b). Ces minéraux peuvent donc potentiellement être de très bons marqueurs de l'histoire de l'enfouissement, et sont à la base de nombreuses méthodes empiriques ou thermodynamiques d'estimation des conditions P-T.

Une compilation de données naturelles et la comparaison des thermobaromètres existants ont permis d'établir leurs limitations respectives. Pour s'en affranchir, un nouveau modèle ordonné de solution solide pour les chlorites a été développé, qui rend compte des forts contenus en silicium observés dans les chlorites naturelles de basses températures. La calibration de ce nouveau thermobaromètre sur des domaines géologiques variés de BT-BP a été testée sur des analyses de chlorites naturelles de la Gulf Coast (Texas) au pic de température (où les données P-T ont été mesurées *in situ*) et montre d'excellents résultats. Concernant les illites, le modèle thermodynamique le plus abouti (Dubacq *et al.*, 2010) a également été testé de manière à estimer sa précision. L'étude a été complétée par la quantification de l'influence du fer ferrique.

Les analyses chimiques utilisées ont été obtenues grâce à un protocole analytique à haute résolution spatiale. Alliant FIB et MET-EDS, ce protocole a permis une étude microtexturale et chimique fine des chlorites et des illites. Il en ressort que ces minéraux possèdent une diversité intracristalline dans leurs compositions et que la zonation chimique résultante apparaît comme une potentielle source d'erreurs dans la calibration des thermobaromètres, tout en permettant d'envisager la notion d'équilibre à l'échelle locale.

Cette approche a été utilisée pour quantifier les trajets P-T d'unités géologiques des Alpes de Glarus. Ces résultats, comparés à ceux obtenus avec des méthodes thermobarométriques conventionnelles, donnent une bonne image des processus d'enfouissement et d'exhumation des roches de basse température. Ainsi, il apparaît que chaque composition enregistre une portion du chemin P-T rétrograde. D'une manière générale, chaque zone d'un même cristal renvoie à une partie de l'histoire de la roche.

ABSTRACT

Illite and chlorite are ubiquitous in most diagenetic rocks. Their chemical compositions are sensitive to thermobarometric conditions (pressure, P; temperature, T) and the bulk composition (*e.g.* Vidal *et al.*, 1999; Parra *et al.*, 2002a, 2002b). These minerals can be good indicators of burial history, and are the basis of several empiric or thermodynamic methods to estimate P-T conditions.

A compilation of natural data and the comparison of existing thermobarometers allowed to establish their limitations. To circumvent it, an ordered model of solid solution for chlorites was developed which considers Si-rich low-T compositions. The calibration of this new thermobarometer on various LT-LP geologic fields was tested on natural chlorites analysis of Gulf Coast (Texas) at metamorphic peak, and gives accurate results. Concerning illites, the thermodynamic model of Dubacq *et al.* (2010) was also tested to estimate its precision. The study was completed by the quantification of the Fe³⁺ effects.

Chemical analyses were obtained by an analytical protocol with high spatial resolution. Combining FIB and EDX-TEM, this protocol allowed an accurate microstructural study of chlorites and illites. These minerals have an intracristalline diversity of their chemical composition. The resulting chemical zonation is a potential error in calibration of thermometers, but allowed consideration of local equilibrium.

This approach was used to quantify the P-T path of geologic units in Alps (near Glarus). These results, compared to results of conventional thermobarometers, give a good representation of burial and exhumation process for low-T rocks. Thus, the chemistry records a part of retrograde P-T path and each part of a crystal zoning corresponds to a part of rocks history.