



HAL
open science

Cristallochimie du fer dans les chlorites métamorphiques : approche analytique multiéchelle, expérimentale, et implications pétrologiques

Lorella Masci

► **To cite this version:**

Lorella Masci. Cristallochimie du fer dans les chlorites métamorphiques : approche analytique multi-échelle, expérimentale, et implications pétrologiques. Sciences de la Terre. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS256 . tel-02968387v2

HAL Id: tel-02968387

<https://theses.hal.science/tel-02968387v2>

Submitted on 15 Oct 2020

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.



Sorbonne Université

Ecole doctorale : Géosciences, Ressources Naturelles et
Environnement

*Laboratoire : IStEP - Equipe : Pétrologie, Géochimie, Minéralogie,
Magmatisme*

Cristallochimie du fer dans les chlorites métamorphiques : approche analytique multiéchelle, expérimentale, et implications pétrologiques

Par Lorella MASCI

Thèse de doctorat en Sciences de la Terre

Dirigée par : Benoît Dubacq, Anne Verlaguet et Christian Chopin

12 mars 2019

Devant un jury composé de :

- **Olivier VIDAL** *Directeur de recherche, Isterre, Grenoble* Rapporteur
- **Manuel MUNOZ** *Professeur, GM, Montpellier* Rapporteur
- **Eric KOHLER** *Chercheur, IFPEN, Rueil-Malmaison* Examineur
- **Loïc LABROUSSE** *Professeur, IStEP, Paris* Examineur
- **Franck BOURDELLE** *Maître de conférences, LGCgE, Lille* Invité
- **Benoît DUBACQ** *Chargé de recherche CNRS, IStEP, Paris* Co-directeur de thèse
- **Anne VERLAGUET** *Maitre de Conférences, IStEP, Paris* Co-directrice de thèse
- **Christian CHOPIN** *Directeur de recherche, ENS, Paris* Directeur de thèse

Résumé

Les chlorites sont des phyllosilicates ayant la particularité de cristalliser sur une large gamme de conditions de pression et température, et dans une variété de roches et d'environnements géologiques pouvant aller du contexte diagénétique au contexte métamorphique de type schiste bleu à amphibolitique. La composition des chlorites est sensible à leur température de cristallisation, et avec leur présence récurrente au sein des paragenèses, celles-ci sont couramment utilisées pour l'estimation des conditions thermobarométriques par les pétrologues. Cependant la plupart des modèles thermobarométriques actuels ne permettent pas d'estimer de manière fiable des températures au sein de l'ensemble des compositions des chlorites. Les modèles thermodynamiques en particulier ne prennent pas en compte ou sous-estiment l'état d'oxydation du fer dans les chlorites qui peut être sous forme Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Ce travail de thèse a ainsi pour objectif d'apporter de nouvelles données cristallographiques sur un large panel de chlorites ayant incorporé du fer trivalent de compositions et contextes variés, tout en répondant aux questions sur : (1) la quantité de Fe^{3+} qui peut être incorporée dans les chlorites, (2) les substitutions cationiques permettant l'incorporation du Fe^{3+} dans les chlorites et leurs pôles purs associés, (3) la localisation du Fe^{3+} et des autres cations dans les sites cristallographiques des chlorites et enfin, (4) sur le lien éventuel entre le Fe^{3+} dans les chlorites et les conditions thermodynamiques du milieu que sont la pression, température, et la fugacité en oxygène à l'échelle du cristal et du minéral.

Ce travail de thèse utilise différentes méthodes de mesure du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$; la spectroscopie d'absorption du fer au seuil K (K XANES), et la spectroscopie par perte d'énergie des électrons (EELS) couplées à l'utilisation de la microsonde électronique. Ce volet analytique est complété par des analyses de diffraction des rayons X. L'approche utilisée repose sur l'étude de chlorites naturelles échantillonnées pour leur représentativité du domaine de composition, ainsi que sur des chlorites synthétisées expérimentalement sous pression, température, et fugacité en oxygène contrôlées.

Une nouvelle base de données cristallographiques sur les chlorites ferriques constitue l'apport principal de ce travail, et a permis en particulier de mettre en évidence les substitutions contrôlant l'incorporation du Fe^{3+} dans la structure. Ainsi la substitution di-trioctaédrique $3\text{R}^{2+} = 2\text{Fe}^{3+} + \square$ et l'échange $\text{Al} = \text{Fe}^{3+}$ semblent expliquer le domaine de composition des chlorites ferriques jusqu'à $\text{Fe}^{3+} \sim 1.5$ p.f.u., permettant de définir un ou plusieurs pôles purs de type ferri-sudoite en plus d'un pôle ferrique non lacunaire et magnésien, dans les chlorites naturelles et synthétiques. Mais l'analyse de l'oxygène dans les chlorites les plus ferriques

montrent un déficit de protons interprété comme lié à l'oxydation du fer divalent, tel que : $\text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+}$, mettant en évidence un composant "oxychlorite" à base anionique $\text{O}_{12}(\text{OH})_6$. Une implication importante est que la présence de lacunes et la substitution di-trioctaédrique précédemment révélées sont largement un artefact de normalisation sur la base anionique $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

A l'échelle du minéral la distribution du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ dans les chlorites montre des variations pouvant atteindre jusqu'à $\sim 30\%$, sur une échelle de la centaine à dizaine de nanomètres. Cette hétérogénéité se retrouve également à l'échelle du micromètre mais n'est pas corrélée à la distribution du Fe_{TOT} et des autres éléments majeurs dans la lame. Enfin en plus de confirmer les substitutions des chlorites naturelles, les synthèses de chlorites ont permis d'identifier un probable contrôle de la fugacité en oxygène sur le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ mais pas sur la quantité de Fe^{3+} incorporée, indépendamment de la composition de départ.

Ces résultats améliorent les connaissances cristallographiques sur les chlorites ferriques et permettent de proposer un nouvel algorithme d'allocation des cations dans les sites, en vue de l'élaboration d'un modèle thermodynamique prenant en compte l'incorporation du Fe^{3+} .

Mots-clefs : Fe^{3+} -chlorite, cristallographie, substitutions et pôles purs ferriques, distribution cationique, XANES au seuil K du fer, EELS, microsonde électronique, DRX, synthèses en piston-cylindre à P-T- fO_2 contrôlée

Abstract

Chlorite is a phyllosilicate crystallizing in a wide range of pressure and temperature conditions, among a diversity of rocks : from diagenesis to metamorphic conditions, typically in greenschist facies but also in blueschist and amphibolite facies. Chlorite is useful for metamorphic petrology as a geothermometer, as its composition is sensitive to the temperature of crystallization and chlorite is commonly found within mineral assemblages. Chlorite shows many solid solutions, among which Fe may be incorporated in large proportions in divalent (Fe^{2+}) and/or trivalent (Fe^{3+}) state. Unfortunately current models for geothermometry on chlorite either neglect Fe^{3+} or require evaluating the thermodynamic properties of Fe^{3+} -rich chlorite for increased accuracy. This study aims at providing new crystal-chemistry data on ferric chlorite from a wide range of composition and origin, and to answer the following questions : (1) how much Fe^{3+} may be incorporated in chlorite? (2) what are the cationic substitutions and end-members for Fe^{3+} incorporation? (3) how is Fe^{3+} distributed within the chlorite structure? and (4) what are the dependencies between Fe^{3+} in chlorite and the pressure-temperature conditions, and oxygen fugacity, at crystal and mineral scales?

This work investigates the speciation of iron in chlorite with different techniques ; X-ray absorption near-edge spectroscopy at the Fe-K edge (K XANES), and electron energy-loss spectroscopy (EELS) combined with electron microprobe major element analyzes. X-ray diffraction investigation brings structural information on the structure of ferric chlorite. This analytical strategy is focused on chlorite from natural rock samples and experimental syntheses made at fixed pressure and temperature, and under buffered oxygen fugacity.

A new database on ferric chlorite crystal-chemistry is the major output of this work, which highlights substitutions involving Fe^{3+} . A Fe^{3+} -rich, vacant end-member is required to account for the di-trioctahedral substitution, and a magnesian end-member with 1 Fe^{3+} replacing Al for the homovalent Al - Fe^{3+} substitution. These results are observed in natural specimens and confirmed by experimental synthesis of ferric chlorite. In addition, chlorite with $\text{Fe}^{3+} > 1.5$ p.f.u. shows systematic deviation from the ideal $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ anionic basis, where proton deficit has been inferred from indirect measurements of H^+ content. These results are consistent with the existence of an "oxychlorite" group within the classification of phyllosilicates. At mineral scale, the variations of the oxidation state take place at nanoscale and are unrelated to variations in the amount of Fe. Chlorite crystallized via experimental synthesis shows similar features.

These results explain the poor success of geothermometry on some iron-rich chlorite, and allow us to propose improved cation distribution algorithms for geo-

thermometry. Our study paves the way for future experimental synthesis focused on oxychlorite.

Keywords : Fe³⁺-chlorite, crystal-chemistry, ferric substitutions and end-members, site occupancy, Fe K-edge XANES, EELS, microprobe, XRD, piston-cylinder, synthesis, buffered oxygen fugacity and fixed pressure and temperature

Table des matières

1	Etat de l'art sur les chlorites	11
1.1	Cristallochimie des chlorites	11
1.1.1	Généralités sur la structure des chlorites	11
1.1.2	Famille de solutions solides	15
1.1.2.1	Domaine de composition	15
1.1.2.2	Substitutions cationiques et pôles purs	16
1.1.2.3	Distribution cationique dans les sites cristallographiques	19
1.2	Les chlorites : dimension pétrologique	23
1.2.1	Contextes et conditions de cristallisation des chlorites	23
1.2.2	Modèles thermobarométriques appliqués aux chlorites	27
1.2.2.1	Modèles empiriques et semi-empiriques	27
1.2.2.2	Modèles thermodynamiques	28
1.2.3	Apport de l'expérimental	30
1.2.3.1	Synthèses et expériences d'équilibre	30
1.2.3.2	Contrôle de la fugacité en oxygène (fO_2)	33
1.3	Incorporation du Fe^{3+} dans les chlorites	36
1.3.1	Limites des modèles thermodynamiques actuels	36
1.3.2	Solutions solides ferriques	37
1.3.3	Distribution du Fe^{3+} dans les sites cristallographiques	37
1.4	Problématiques de la thèse et méthodologie	38
2	Méthodes analytiques et expérimentales	41
2.1	Constitution d'une "chlorithèque" et démarche analytique	42
2.1.1	Démarche et intérêt de la méthode	45
2.2	Analyses de compositions en éléments majeurs par microsonde électronique	45
2.2.1	Principe de fonctionnement	45
2.2.2	Préparation des échantillons	47
2.2.3	Protocole analytique	47
2.2.4	Limites de la méthode	47

2.3	Spectroscopie XANES au seuil K du fer (X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy)	49
2.3.1	Justification de la méthode	49
2.3.2	Présentation des missions synchrotron	49
2.3.3	Principe de fonctionnement	50
2.3.3.1	Rayonnement synchrotron	50
2.3.3.2	Spectroscopie d'absorption du fer	51
2.3.4	Protocole analytique sur ID24 (ESRF, Grenoble) et ID32 (APS, Chicago)	54
2.3.5	Traitement des données : vers l'estimation des teneurs en Fe ³⁺	56
2.3.5.1	Démarche utilisée	56
2.3.5.2	Traitement des données	58
2.3.5.3	Méthode d'estimation du Fe ³⁺ d'après Wilke <i>et al.</i> (2001)	61
2.3.5.4	Limites et incertitudes de la méthode	62
2.4	Microscopie électronique à transmission et spectroscopie de perte d'énergie des électrons	63
2.4.1	Démarche et intérêt de la méthode	63
2.4.2	Principe de fonctionnement	64
2.4.3	Préparation des échantillons	66
2.4.4	Protocole analytique	67
2.4.5	Traitement des données : estimations des teneurs en Fe ³⁺	68
2.4.5.1	Démarche utilisée	68
2.4.5.2	Traitement des données	68
2.4.6	Limites de la méthode	69
2.5	Diffraction des rayons X sur poudres et mono-cristaux	71
2.5.1	Démarche et intérêt de la méthode	71
2.5.2	Principe de fonctionnement	71
2.5.3	Protocole analytique	73
2.5.4	Préparation des échantillons	75
2.5.4.1	Poudres en capillaires	75
2.5.4.2	Mono-cristaux	76
2.5.5	Protocole analytique	76
2.5.6	Traitement des données	77
2.5.7	Limites de la méthode	81
2.6	Synthèses à fugacité d'oxygène contrôlée en piston-cylindre	81
2.6.1	Démarche et intérêt de la méthode	81
2.6.2	Choix du dispositif expérimental	82
2.6.2.1	Synthèses en piston-cylindre	82
2.6.2.2	Fonctionnement du tampon	82
2.6.2.3	Produits de départ	84
2.6.3	Principe de fonctionnement et protocole expérimental	85
2.6.3.1	Préparation des échantillons	85
2.6.3.2	Fonctionnement du piston-cylindre et lancement de l'expérience	88
2.6.4	Extraction des produits et analyses complémentaires	90

2.6.5	Limites de la méthode	91
3	Composition des chlorites naturelles	93
3.1	Présentation des échantillons	94
3.2	Fe ³⁺ /Fe _{TOT} XANES dans les chlorites naturelles - article	94
3.2.1	Abstract	94
3.2.2	Introduction	96
3.2.3	Materials and methods	99
3.2.3.1	Scanning electron microscopy and electron microprobe analysis	100
3.2.3.2	X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy	101
3.2.3.3	Propagation of uncertainties	104
3.2.4	Results	105
3.2.4.1	Estimation of iron speciation from XANES spectra	105
3.2.4.2	Speciation and coordination of iron, ranges	108
3.2.4.3	Areal variations : Fe ³⁺ /Fe _{total} mapping in chlorite-bearing assemblages	108
3.2.4.4	Fe ³⁺ incorporation in phyllosilicates	110
3.2.4.5	Substitutions and possible ferric end-members for chlorite	110
3.2.5	Discussion	117
3.2.5.1	Incorporation of Fe ³⁺	117
3.2.5.2	Cation site assignment for chlorite solid solutions	121
3.2.6	Implications	122
3.2.6.1	Anionic basis, oxidation state, why bother? Implications for structural formulae and thermobarometry	122
3.2.6.2	Recommendations	125
3.2.7	Acknowledgments	126
3.2.8	Supplementary Material	127
3.2.9	Discussion complémentaire	129
3.2.9.1	Vers un nouveau domaine de composition des oxychlorites?	129
3.2.9.2	Impact du Fe ³⁺ dans les modèles thermodynamiques	130
3.3	Cartographies XANES et EPMA	132
3.3.1	OF3969	133
3.3.2	3AC1	136
3.3.3	SL1619b2	139
3.4	Fe ³⁺ /Fe _{TOT} et imagerie haute-résolution par MET-EELS	142
3.4.1	So15-27	142
3.4.2	4AB-SC1	147
3.4.3	Rat04-3V1	152
3.5	Discussion	153
3.5.1	Effet d'oxydation/réduction du faisceau d'électrons?	153
3.5.2	Comparaison MET versus XANES : quelles échelles de variation du Fe ³⁺ /Fe _{TOT} ?	154

3.5.3	Distribution texturale du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ et du Fe_{TOT}	161
4	Composition des chlorites synthétiques	163
4.1	Démarche utilisée et présentation des synthèses	163
4.2	Résultats des synthèses	165
4.2.1	Daphnite (manip n°1)	168
4.2.2	Chlorites ferriques non-lacunaires (manips n°3 et 4, et manips n°5 et n°8)	170
4.2.3	Chlorites ferriques et lacunaires (manips n° 6, 7 et 9)	177
4.3	Discussion	184
4.3.1	Validation du protocole expérimental	184
4.3.1.1	Phases métastables à 7Å	184
4.3.1.2	Hétérogénéité de composition des chlorites	185
4.3.1.3	Bilans de matière du tampon	187
4.3.2	Incorporation du Fe^{3+} dans les chlorites et substitutions cationiques associées	188
4.3.2.1	Incorporation du Fe^{3+} dans les chlorites synthétiques et implications thermodynamiques	188
4.3.2.2	Substitutions décrites et comparaison aux chlorites naturelles	191
5	Structure cristallographique des chlorites	195
5.1	Présentation des résultats	195
5.2	Structure à échelle de la maille (LeBail)	196
5.3	Structure à échelle des cations (Rietveld)	203
5.4	Discussion	205
5.4.1	Optimisation de l'affinement	205
5.4.1.1	Affinement des chlorites à 7Å (septechlorites)	205
5.4.1.2	Limites sur la qualité de l'affinement	207
5.4.2	Implications cristallochimiques	207
5.4.2.1	Dimensions de la maille et composition cationique	207
5.4.2.2	Répartition du Fe^{3+} dans les sites cristallographiques	208
5.4.2.3	Validité de l'existence des oxychlorites?	209
6	Conclusions et perspectives	211
6.1	Synthèse des résultats de la thèse et perspectives détaillées	211
6.1.1	Analyse du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ par différentes méthodes et à différentes échelles	211
6.1.2	Vers un futur modèle thermodynamique pour les chlorites ferriques : substitutions, pôles purs, et oxychlorites	212
6.1.3	Variation multiéchelle du Fe^{3+}	214
6.1.4	Contrôle des conditions de cristallisation sur le Fe^{3+}	214
6.2	Perspectives d'ouverture des axes de thèse	215
	Bibliographie	215
	Liste des figures	233

Table des matières	5
Liste des tableaux	236
7 Annexes	237

Introduction générale

Les chlorites sont une famille de minéraux du groupe des phyllosilicates, et ils ont la particularité de pouvoir cristalliser au sein d'une large gamme de conditions de pression et température et dans une variété de roches et d'environnements géologiques. Elles peuvent se rencontrer en association avec des minéraux argileux en contexte diagénétique, où la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques est un enjeu pour le stockage des déchets anthropiques. On les retrouve également en domaine magmatique hydrothermal, et en contexte métamorphique dans des conditions de faciès de type zéolitique jusqu'à amphibolitique ($< 800^{\circ}\text{C}$). Cette famille de solutions solides a la particularité de voir leur composition dépendre fortement de la température de cristallisation du milieu, permettant ainsi de reconstruire la température de cristallisation à partir de la mesure de leur composition. Ceci est effectué grâce à des modèles empiriques liant directement température et composition, ou sur la base de modélisation thermodynamique. La présence récurrente de ces minéraux au sein des paragenèses en fait un outil couramment utilisé pour l'estimation des conditions de pression et température de cristallisation des minéraux dans les roches. La reconstruction des chemins pression-température, liée à la datation radiochronométrique de la recristallisation, est l'une des étapes fondamentales dans la compréhension à plus large échelle de l'évolution des systèmes orogéniques (Figure 1).

Ces modèles de température peuvent être de nature empirique c'est-à-dire définis sur une relation entre un élément de composition et la température, ou thermodynamique définis à partir des propriétés thermodynamiques dans un modèle de solution solides. Cependant la plupart des modèles actuels sont chacun définis sur une certaine gamme de conditions physico-chimiques, et ne peuvent donc pas être appliqués à l'ensemble du champ de composition des chlorites rencontrées. Cela concerne en particulier le domaine de composition des chlorites ferriques, le fer pouvant être sous forme Fe^{2+} ou Fe^{3+} dans ces minéraux. Ainsi la plupart des modèles ne prennent pas en compte ou sous-estiment l'état d'oxydation du fer dans les chlorites, en partie à cause des difficultés analytiques sur les outils

classiques tels que la microsonde électronique.

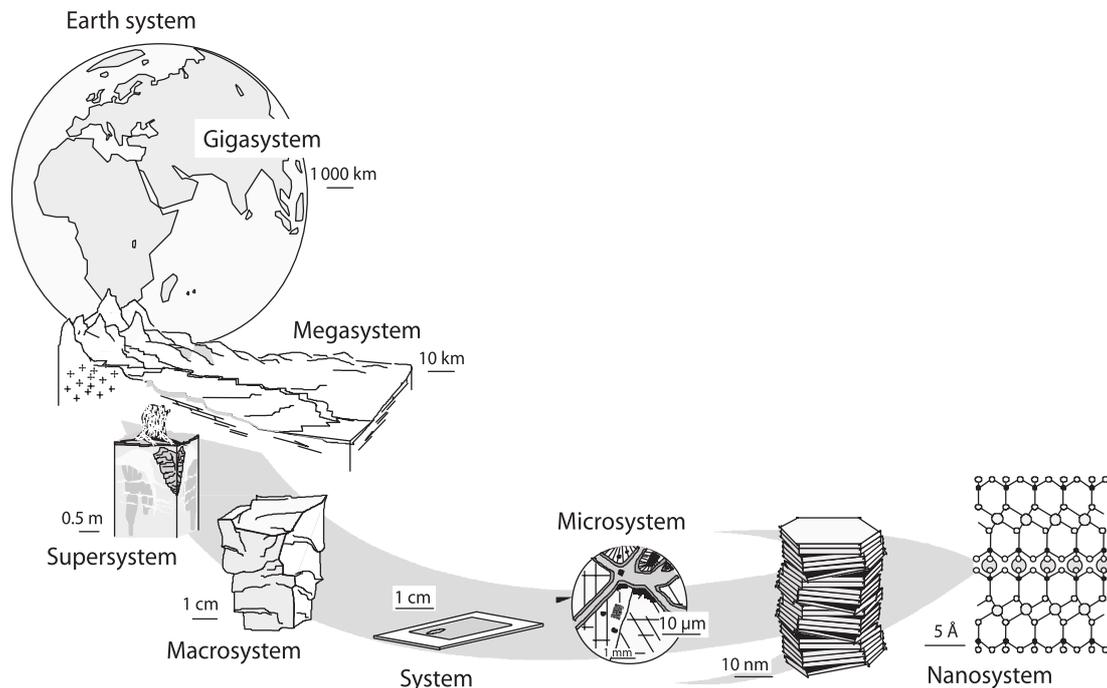


FIGURE 1 – Systèmes d'étude de la Terre de l'échelle planétaire à l'échelle atomique d'après Velde et Meunier (2008).

Les modèles thermobarométriques actuels nécessitent ainsi de nouvelles données cristallographiques sur les chlorites ferriques. Cela implique de comprendre de quelle façon le Fe^{3+} s'incorpore dans les chlorites, c'est-à-dire appréhender les substitutions et les pôles purs qui définissent le champ de composition ferrique, et de connaître leurs paramètres thermodynamiques. Les modèles thermodynamiques nécessitent aussi d'investiguer la distribution du Fe^{3+} dans les sites cristallographiques composant la structure des chlorites. Sur le plan pétrologique le contrôle des conditions de cristallisation, soient la température, la pression, la composition de la roche, et la fugacité en oxygène sur la cristallisation des chlorites porteuses de Fe^{3+} , est aussi une question qui reste non résolue. Répondre à cette question nécessite ainsi de comprendre la distribution du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ dans les chlorites et leurs assemblages, en fonction des conditions de cristallisation du milieu.

Dans le but de répondre à ces problématiques ce travail sera présenté de la

manière suivante :

1. Le premier chapitre proposera un état de l'art sur la famille des chlorites détaillant leur cristallographie, les conditions pétrologiques au sein desquelles elles cristallisent, et il finira par soulever la problématique du Fe^{3+} dans les chlorites, et présentera la méthodologie utilisée pour y répondre.
2. le deuxième chapitre présentera l'ensemble des méthodes analytiques et expérimentales utilisées lors de ce travail. Dans l'objectif d'obtenir des analyses *in situ* et à échelle micro- à nanométrique du Fe^{3+} , et afin de valider notre méthode, plusieurs techniques ont été utilisées pour mesurer le Fe^{3+} dans nos chlorites. Ce chapitre est organisé dans l'ordre suivant : une première partie avec la présentation détaillée de la X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy au seuil K du fer (Fe-K edge XANES) méthode d'étude principale de ce travail, suivie de la microscopie électronique à transmission par perte d'énergie (MET-EELS), puis de la diffraction des rayons X. Enfin une deuxième partie présentera les expériences de synthèses de chlorites réalisées sous piston-cylindre, à température, pression, et fugacité en oxygène contrôlées.
3. le troisième chapitre présentera sous format article les résultats principaux du XANES soit d'analyse du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ sur les chlorites naturelles. Il sera suivi des résultats cristallographiques complémentaires du MET-EELS sur les mêmes chlorites à échelle nanométrique, et il finira par une discussion comparant le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ entre techniques et à différentes échelles sur le plan textural.
4. le quatrième chapitre présentera les résultats sur les chlorites synthétiques et discutera du fonctionnement du contrôle de la fugacité en oxygène pendant les synthèses, puis des implications des résultats sur les substitutions cationiques et les pôles purs ferriques en comparaison avec ce qui est observé dans les chlorites naturelles.
5. le chapitre suivant amènera les résultats de structure obtenus grâce aux analyses de diffraction des rayons X sur les chlorites naturelles et synthétiques.

Puis il discutera des informations structurales des chlorites en fonction de leurs compositions.

6. enfin le dernier chapitre fera la synthèse de l'ensemble des conclusions des chapitres précédents en discutant également des perspectives détaillées envisagées.
7. ce manuscrit sera terminé par les perspectives générales à grande échelle soulevées par les résultats de cette thèse, suivies par les références bibliographiques et les annexes.

CHAPITRE 1

Etat de l'art sur les chlorites

Contents

1.1 Cristalochimie des chlorites	11
1.2 Les chlorites : dimension pétrologique	23
1.3 Incorporation du Fe ³⁺ dans les chlorites	36
1.4 Problématiques de la thèse et méthodologie	38

1.1 Cristalochimie des chlorites

Les chlorites sont des minéraux en feuillet du groupe des phyllosilicates. Leur nom est dérivé du terme grec $\chi\lambda\omega\rho\acute{o}\varsigma$, "khlôros" signifiant vert en référence à leur couleur la plus commune.

1.1.1 Généralités sur la structure des chlorites

Les feuillets constitutifs des chlorites se décomposent en plusieurs couches adjacentes contenues dans le plan cristallin $(hkl) = (001)$, soit perpendiculaire à l'axe c (Figure 1.1). Un premier feuillet de type talc ou mica de 10 Å d'épaisseur

est formé de deux couches de tétraèdres (T) situées de chaque côté d'une couche d'octaèdres (O). Ce feuillet se superpose à une couche d'octaèdres de type brucite ou gibbsite en position interfoliaire (Figure 1.1), et l'ensemble constitue un motif dit TOT O ou 2 :1 :1 d'une épaisseur caractéristique de 14Å. Les types de couches (tétraédriques et octaédriques) sont déterminés par la géométrie des polyèdres et la coordinence des cations qui les occupent. Les couches tétraédriques se composent de pyramides à bases triangulaires jointives et liées entre elles par des oxygènes positionnés à leurs sommets (Figure 1.2 a). Les couches octaédriques se composent d'octaèdres jointifs par leurs arêtes (2 sommets), et sont liés à des oxygènes ou des groupements hydroxyles (OH-) à leurs sommets (Figure 1.2 c et 1.2 d).

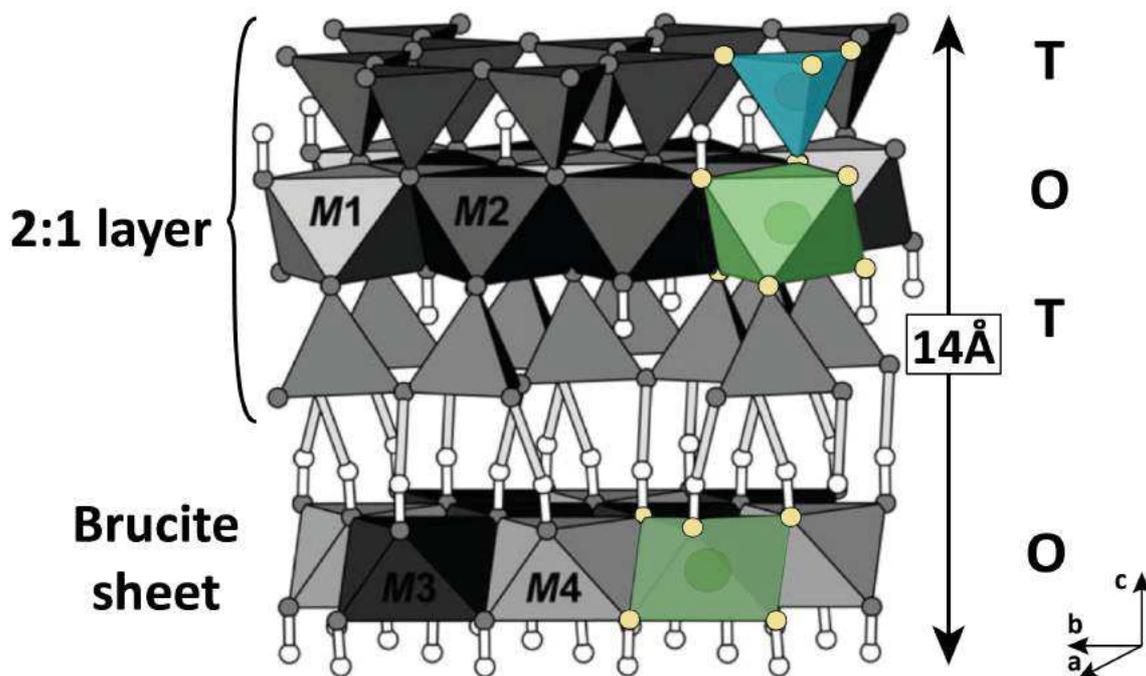


FIGURE 1.1 – Structure d'une maille de chlorite modifiée d'après Zazzi *et al.* (2006). Le motif TOT O parallèle à c est d'une épaisseur de 14Å. Les sites tétraédriques et octaédriques sont représentés respectivement en bleu et en vert.

On distingue plusieurs sites cristallographiques parmi les couches tétraédriques et octaédriques. Deux sites tétraédriques (T1 et T2) composent les couches T et sont présents sur chaque feuillet avec chacun une multiplicité double. Quatre sites

octaédriques (M1 et M2) constituent les deux couches O de la maille : M1 et M2 dans le feuillet TOT, et M3 et M4 dans la couche interfoliaire (Figure 1.1). M1 et M4 ont une multiplicité unique alors que M2 et M3 ont une multiplicité double. Le remplissage des couches octaédriques est variable et certains octaèdres peuvent être vacants. On parle de couche trioctaédrique lorsque tous les sites de celle-ci sont occupés (remplissage par des cations divalents) (Figure 1.2), et de couche dioctaédrique lorsque un site sur trois est vacant (deux des trois sites sont occupés par des cations trivalents) (Figure 1.2 d). Selon le remplissage octaédrique dans le **feuillet TOT** et **brucitique**, on distingue 4 types de chlorites :

- **Didioctaédrique**
(ex : donbassite)
- **Tri trioctaédrique**
(ex : clinochlore, daphnite)
- **Ditrioctaédrique**
(ex : sudoite)
- **Tridioctaédrique**
(ex : inconnu)

Les feuillets TOT s'apparentent à celui de la muscovite lorsqu'ils sont dioctaédriques, et à celui de la biotite et du talc lorsqu'ils sont trioctaédriques. De même, les couches interfoliaires s'apparentent à la gibbsite lorsqu'elles sont dioctaédriques et à la brucite lorsqu'elles sont trioctaédriques. Les chlorites tritrioctaédriques représentent les chlorites les plus fréquemment rencontrées dans la nature (Wiewiora et Weiss, 1990).

L'agencement relatif des feuillets 2 :1 et de la couche 0 :1 dans le plan cristallin (ab) peut varier d'un spécimen à un autre constituant alors une grande variété de polytypes. Ceux-ci se caractérisent par des différences de séquences d'empilements des feuillets possibles pour des spécimens de même composition chimique (voir Brown et Bailey (1962, 1963); Shirozu et Bailey (1965); Bailey (1988)). On utilise comme repère les couches tétraédriques, dont l'organisation des tétraèdres laisse apparaître des hexagones entre les oxygènes pontants (Figure 1.2 a). Les groupements hydroxyles de la couche octaédrique étant toujours positionnés au centre de ces hexagones, seuls la position des lacunes cristallographiques et des éléments constitutifs de la couche octaédrique du feuillet TOT, varie selon le polytype (Figure 1.3).

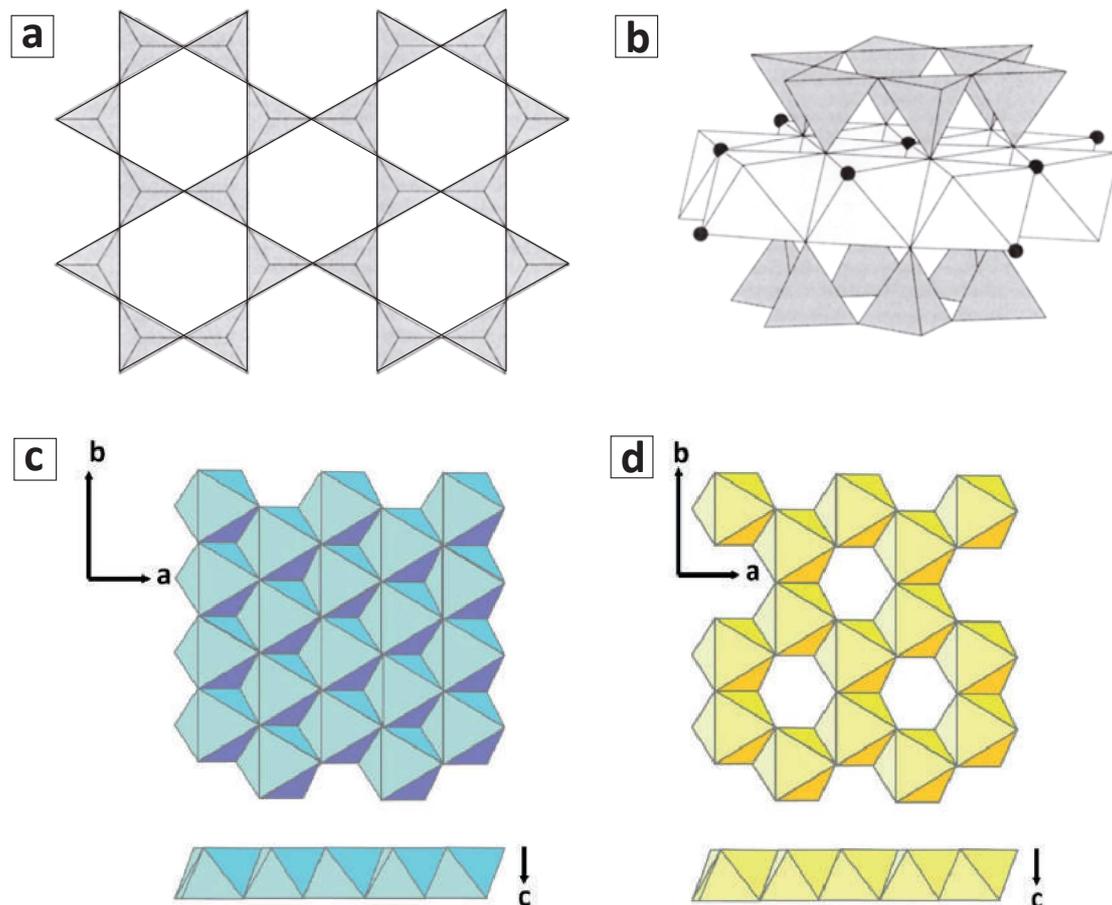


FIGURE 1.2 – Structure des couches de tétraèdres et d’octaèdres modifiée d’après Ferraris et Ivaldi (2002) et Caner (2011). **(a)** Vue dans le plan ab d’une couche simple de tétraèdres jointifs par leurs sommets et formant des hexagones réguliers. **(b)** Feuillet TOT de type micas constitué de deux couches de tétraèdres se faisant face et séparées par une couche d’octaèdres intermédiaire. **(c)** Exemple de couche complètement trioctaédrique, c’est-à-dire ne possédant pas de lacunes et se composant de cations divalents (type brucite). **(d)** Exemple de couche complètement dioctaédrique, c’est-à-dire dont deux sites sur trois sont occupés par des cations trivalents et le troisième est vacant (type gibbsite).

Tout cristal possède des éléments de symétrie permettant de définir son réseau cristallin et peut ainsi être classé dans un groupe d’espace (230 au total). Celui-ci est défini par : l’indication du mode de réseau de Bravais (I, F, A etc), suivi du symbole du groupe ponctuel précisant le type de symétrie. Les chlorites dont la maille est de type monoclinique appartiennent au groupe ponctuel $C 2/m$, avec C le réseau cristallin de type deux faces centrées opposées avec un atome sur chaque face. Certaines chlorites sont parfois aussi définies avec le groupe non

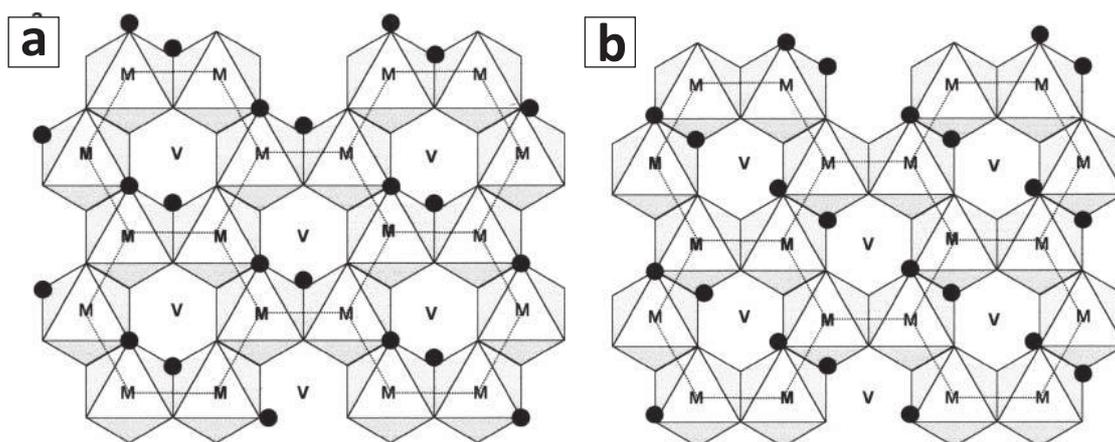


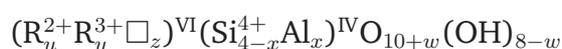
FIGURE 1.3 – Représentation de couches dioctaédriques et de leur configuration (géométrie des groupements OH) modifiée d'après Sainz-Diaz *et al.* (2001). Les cercles noirs représentent les groupements OH, V et M sont les centres des octaèdres avec V une position lacunaire, et M un site rempli par un cation. Selon la position des lacunes dans le feuillet on distingue la configuration (a) -cis, (b) de la configuration -trans.

conventionnel C-1. Leur appartenance au système monoclinique signifie que leurs axes crystallographiques a, b, c définissant les longueurs des côtés de la maille sont différents, avec $a \sim 5.3 \text{ \AA}$, $b \sim 9.2 \text{ \AA}$, et $c \sim 14 \text{ \AA}$, et avec les angles α et $\beta = 90^\circ$ identiques, et $\gamma \sim 97^\circ$.

1.1.2 Famille de solutions solides

1.1.2.1 Domaine de composition

La formule chimique de la chlorite peut s'écrire (Wiewiora et Weiss, 1990; De Caritat *et al.*, 1993) :



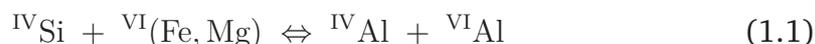
avec la somme octaédrique $u + y = 6$, et le nombre de lacunes $z = 6 -$ somme octaédrique, et w généralement nul, sinon faible (De Caritat *et al.*, 1993). Dans le champ de composition le plus fréquemment rencontré dans les chlorites soit $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO-H}_2\text{O}$, les cations présents peuvent être tétravalents (R^{4+}) : Si^{4+} , Ti^{4+} , trivalents (R^{3+}) : Al^{3+} , Fe^{3+} , et Cr^{3+} , ou divalents (R^{2+}) : Mg^{2+} , Fe^{2+} , et Mn^{2+} .

D'autres cations ne rentrant pas dans le champ de composition courant peuvent également être des composants de la chlorite, tels que Zn^{2+} constituant du baileychlore (Rule et Radke, 1988), Li^+ constituant de la cookéite (Penfield, 1893; Brush, 1966), ou Ni^+ constituant de la nimite (de Waal, 1970). De nombreux noms ont été attribués dans la littérature à chaque nouvelle composition de pôle ou de solution solide identifiée, et ils sont encore parfois utilisés pour décrire certaines compositions (Figure 1.4 pour exemple). La figure 1.4 présente la classification établie par Foster (1962), qui utilise à la fois des pôles désormais obsolètes (sheridanite, diabantite) et des pôles encore utilisés actuellement (chamosite, clinochlore). Dans ce manuscrit, les noms validés officiellement par l'International Mineralogical Association (et généralement décrits thermodynamiquement), dont la liste est disponible à l'adresse suivante seront utilisés : http://nrmima.nrm.se//IMA_Master_List_%282018-03%29.pdf. A cette liste, des ajouts sont nécessaires, tels que pour les pôles daphnite, Mg-amésite et Fe-amésite (tels que décrits par Vidal et al., 2001). Dans la nécessité de décrire de nouvelles compositions et structures de chlorite, des noms de pôles purs fictifs seront également introduits au cours des parties suivantes.

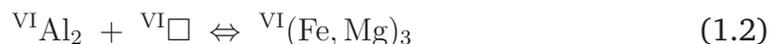
1.1.2.2 Substitutions cationiques et pôles purs

Les substitutions communément admises pour décrire le domaine de composition des chlorites sont (Brown et Bailey, 1962; Foster, 1962; Vidal *et al.*, 2001) :

- Substitution Tschermak



- Substitution di/trioctaédrique



- Substitution ferromagnésienne



- Substitution avec perte de protons



	(T1) ₂	(T2) ₂	M1	(M2) ₂	(M3) ₂	M4
Clinochlore	(Si) ₂	Si Al	Mg	(Mg) ₂	(Mg) ₂	Al
Daphnite	(Si) ₂	Si Al	Fe ²⁺	(Fe ²⁺) ₂	(Fe ²⁺) ₂	Al
Mg-Amesite	(Si) ₂	(Al) ₂	Al	(Mg) ₂	(Mg) ₂	Al
Fe-Amesite	(Si) ₂	(Al) ₂	Al	(Fe ²⁺) ₂	(Fe ²⁺) ₂	Al
Mg-Sudoite	(Si) ₂	Si Al	□	(Al) ₂	(Mg) ₂	Al
Fe-Sudoite	(Si) ₂	Si Al	□	(Al) ₂	(Fe ²⁺) ₂	Al
Al-free chlorite	(Si) ₂	(Si) ₂	Fe ²⁺ , Mg	(Fe ²⁺ , Mg) ₂	(Fe ²⁺ , Mg) ₂	Fe ²⁺ , Mg
Pyrophyllite-Gibbsite	(Si) ₂	(Si) ₂	□	(Al) ₂	(Al) ₂	□

TABLE 1.1 – Composition et distribution cationique théorique des pôles purs usuels de chlorites, utilisés dans les modèles de solutions solides de la littérature récente. Les pôles respectent une charge cationique de $Q = 28$ avec une somme cationique $n = 10$. Chaque site cristallographique porte en indice sa multiplicité lorsque celle-ci n'est pas égale à 1 (ex : multiplicité double pour le site T1).

Le dernier échange cationique implique l'échange de protons H^+ avec des cations di- et trivalents (Walshe, 1986; De Caritat *et al.*, 1993; Dyar *et al.*, 1993), pouvant s'écrire $R^{2+} + H^+ = R^{3+}$. Ce type d'échange requiert un changement de base anionique.

Le groupe des chlorites comporte donc de nombreuses solutions solides. Pour les solutions solides les plus classiquement observées, des pôles purs ont été définis. Ces pôles purs correspondent à une composition et une structure de référence, avec un remplissage cationique défini, et qui marque généralement la gamme d'extension d'une solution solide donnée. Certains pôles purs n'existent pas ou n'ont pas encore été observés à l'état « pur » (entièrement substitués), ils sont alors définis par une solution solide partielle qui ne les atteint pas et sont qualifiés de pôles fictifs.

Le clinochlore et la daphnite représentent respectivement des pôles magnésien et ferreux avec un contenu tétraédrique de type (Si_3Al_1) (Blake, 1851; Zanazzi

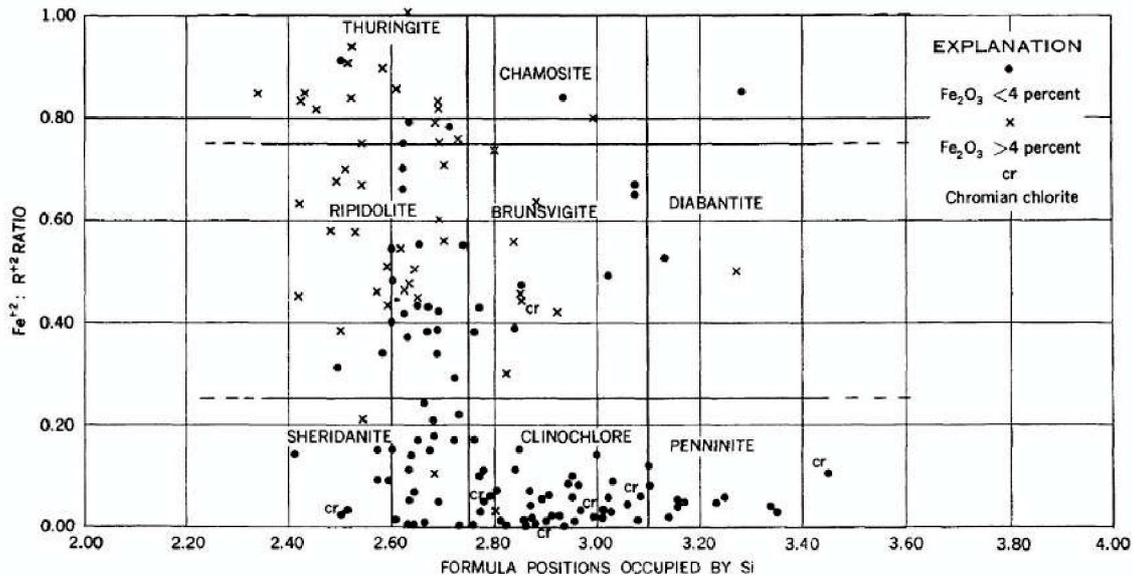


FIGURE 1.4 – Exemple de classification des chlorites d’après leur domaine de composition en $\text{Fe}^{2+}/\text{R}^{2+}$ en fonction de Si, d’après Foster (1962). La penninite et la shéridanite sont des variétés de clinocllore (chlorite magnésienne) dont le rapport $^{IV}\text{Si}/\text{Al}$ est supérieur à celui du clinocllore dans le cas de la penninite, et intermédiaire entre celui du clinocllore et de l’amésite dans le cas de la shéridanite. La thuringite est l’équivalent ferreux de la shéridanite et la chamosite est plus communément appelée daphnite (chlorite ferreuse). La ripidolite, la brunsvigite et la diabantite sont des chlorites de composition intermédiaire en $\text{Fe}^{2+}/\text{R}^{2+}$ entre la daphnite et le clinocllore, et en $^{IV}\text{Si}/\text{Al}$ entre la daphnite/clinocllore et l’amésite.

et al., 2009), et dont les compositions sont celles le plus représentées dans la nature (ref). L’amésite élargit le champ des compositions ferro-magnésiennes vers un contenu tétraédrique de type (Si_2Al_2) . L’appartenance au groupe des chlorites des amésites observées est cependant sujet à caution de part leur structure variable à 14 ou à 7 Å, qui les rattache au groupe des serpentines (Tableau 1.5). Les pôles de type amésite sont donc des pôles fictifs pour les chlorites. Elle est également utilisé dans certaines études sous le nom de corundophilite, pour la différencier de l’amésite affiliée aux serpentines (Shannon, 1920; Inoue *et al.*, 2009; Trincal et Lanari, 2016). La sudoite représente le pôle ferro-magnésien lacunaire avec $\square = 1\text{pfu}$ (Von Engelhardt *et al.*, 1962; Kameda *et al.*, 2007) Parmi les pôles fictifs l’Al-free chlorite et la pyrophyllite-gibbsite ont été proposés et permettent d’agrandir le domaine de composition aux chlorites très pauvres en aluminium (e.g Phillips *et al.* (1980); Malmström *et al.* (1996)), et celles dont le taux de lacunes dépasse

1apfu (e.g. Aleksandrova (1972); Sudo et Shimoda (1978); Kawano et Tomita (1991)).

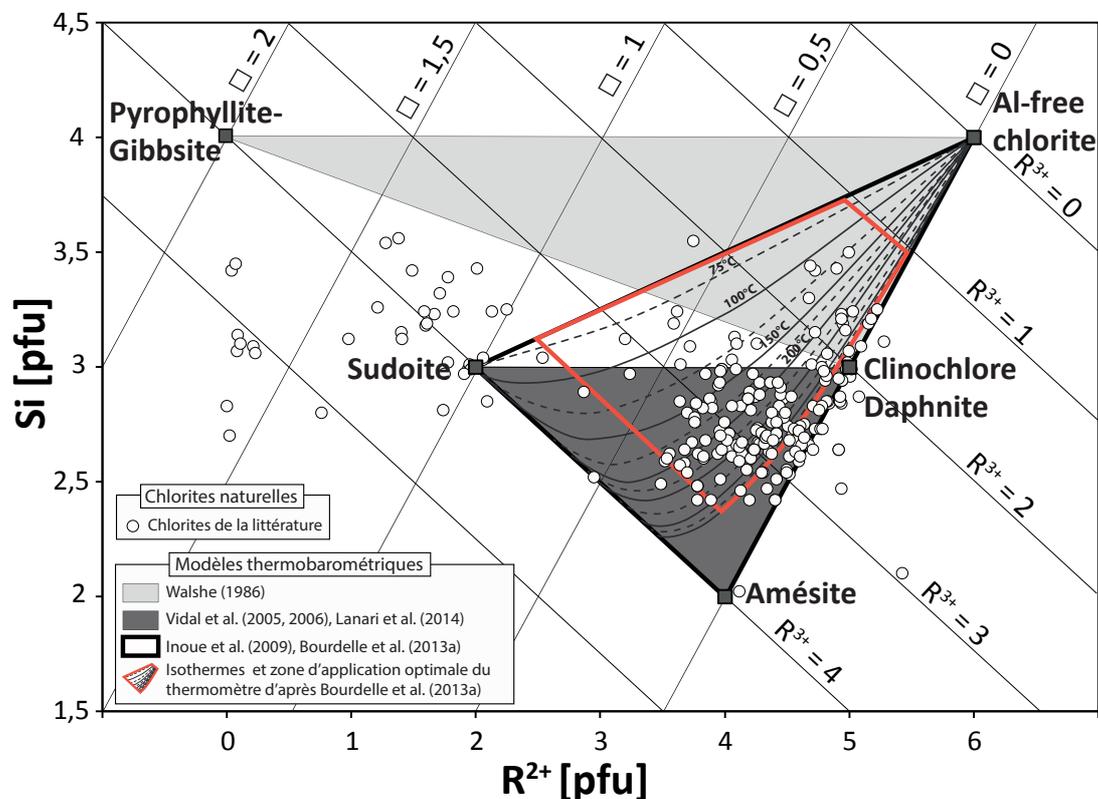


FIGURE 1.5 – Champ de composition des chlorites dans le système de projection Si-R²⁺ normalisé à O₁₄ d'après Wiewiora et Weiss (1990) et Bourdelle *et al.* (2013b). Chaque modèle de température disponible dans la littérature actuelle possède un champ d'application restreint à un domaine de composition limité au regard des compositions de chlorite disponibles. Celles-ci sont issues de la review modifiée de Trincal et Lanari (2016) disponible en Annexes.

L'ensemble des substitutions et pôles purs présentés ci-dessus ne prennent pas en compte la présence du Fe³⁺ dans les chlorites. Ce point sera abordé dans la partie 1.3 ci-dessous.

1.1.2.3 Distribution cationique dans les sites cristallographiques

Grâce aux techniques de diffraction permettant des affinements de structure, plusieurs études ont étudié la distribution des cations dans les différents sites cristallographiques des chlorites. Parmi les structures recensées (Tableau 1.2), l'in-

tégralité concerne des compositions de chlorites ayant cristallisé à moyenne et haute température ($> 350^{\circ}\text{C}$), dans des contextes de type métamorphique ou hydrothermal. En effet les chlorites cristallisant en milieu diagénétique à plus basse température sont le plus souvent décrites comme semi-ordonnées (Brown et Bailey, 1962), c'est-à dire que les cations sont répartis de façon aléatoire entre les différents sites. Ce type de désordre également décrit dans les argiles (Essene et Peacor, 1995), est dit métastable et a tendance à diminuer avec l'augmentation de la température (Inoue *et al.*, 2009).

Les chlorites tritrioctaédriques d'origine métamorphique sont les plus représentées dans ce type d'étude, c'est-à dire des chlorites de type clinochlore, et celles de composition intermédiaire entre les pôles clinochlore et daphnite le long du joint Mg-Fe²⁺. La plupart des études s'accordent à remplir préférentiellement le site M4 avec ^VAl (Phillips *et al.*, 1980; Rule et Bailey, 1987; Walker et Bish, 1992; Nelson et Guggenheim, 1993; Aja *et al.*, 2015) ou d'autres cations trivalents tels que le Fe³⁺ (Smyth *et al.*, 1997) et le Cr³⁺ (Brown et Bailey, 1963; Phillips *et al.*, 1980; Bailey, 1986). Cette répartition s'explique notamment car ces cations à forte valence et faible rayon ionique (en particulier l'aluminium) vont privilégier le remplissage des sites plus petits tels que M4 et M1 par rapport aux sites M2 et M3 (Bailey, 1988; Welch *et al.*, 1995) (voir également Nelson et Guggenheim (1993) pour plus de détails concernant la stabilité des cations trivalents en M4). Les cations divalents Mg²⁺ et Fe²⁺ sont répartis quant à eux dans les sites M3 et M4, généralement de façon à peu près équivalente sur les deux sites (e.g. Walker et Bish (1992); Smyth *et al.* (1997); Zanazzi *et al.* (2006, 2007)), et ils complètent parfois les sites M1 en priorité et M4 lorsque ceux-ci ne sont pas remplis entièrement par des cations trivalents (e.g. Phillips *et al.* (1980); Zheng et Bailey (1989); Zanazzi *et al.* (2007)). Le rapport tétraédrique Si/Al est généralement attribué en quantité identique ou proche dans les sites T1 et T2 (Smyth *et al.*, 1997).

Référence	Nom d'origine	Lieu d'origine	T1		T2		M1				M2				M3					M4								
			Si ⁴⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	□	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	□	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Ni ²⁺	□			
2015 Aja et al.	Clinochlore	N	0,72	0,29	0,72	0,29	0,81	0,19										0,62	0,13	0,03	0,16	0,07				1,00		
	Chamosite	N Windsor, Quebec	0,66	0,35	0,66	0,35	0,28	0,72					0,28	0,72				0,16	0,44	0,17	0,24					1,00		
2009 Zanazzi et al.	Clinochlore	N Val Malenco, Italie	0,64	0,36	0,64	0,36	0,91	0,09					0,91	0,09				0,94	0,06				0,95	0,05				
2007 Zanazzi et al.	Clinochlore	N Alpes, Italie	0,79	0,21	0,79	0,21	0,76	0,09		0,15			0,76	0,09	0,15			0,76	0,09		0,15		0,76	0,09		0,15		
2006 Zanazzi et al.	Clinochlore	N Val Malenco, Italie	0,65	0,35	0,65	0,35	0,91	0,10					0,91	0,09				0,94	0,06				0,94	0,06				
2001 Welch & Marshall	Clinochlore	S	0,75	0,25	0,75	0,25	1,00						1,00					1,00								1,00		
1997 Smyth et al.	Clinochlore	N West Chester, Pennsylvanie, E-U	0,75	0,25	0,75	0,25	0,97	0,03					0,96	0,04				1,00	0,00						0,10	0,83	0,07	
1993 Nelson & Guggenheim	Clinochlore	N Day Book Body, Californie, E-U	0,76	0,25	0,76	0,25	0,99			0,01			0,99		0,01			0,99		0,01			0,33			0,67		
1992 Walker & Bish	Mg-Chamosite	N Lebanon, New Hampshire, E-U	0,95	0,05	0,95	0,05	0,54	0,46					0,50	0,50				0,49	0,51							1,00		
1989 Zheng & Bailey	Clinochlore	N Kenya	0,76	0,24	0,76	0,24	0,91	0,05			0,04		0,91		0,05	0,04		0,90			0,10		0,20	0,11	0,11	0,49	0,01	0,07
1987 Rule & Bailey	Clinochlore	N Washington, E-U	0,66	0,34	0,66	0,34	0,50	0,39		0,07		0,04	0,59	0,26	0,07	0,08		0,64	0,32		0,04					0,97	0,04	
1986 Bailey	Cr-Chlorite	N Erzincan, Turquie	0,75	0,13	0,75	0,38	1,00						1,00					1,00					0,10		0,20	0,70		
1980 Joswig et al.	Penninite	N Zillertal, Tirol, Austria	0,79	0,21	0,79	0,21	0,80	0,10		0,10			0,80	0,10	0,10			0,88			0,13		0,75			0,25		
1980 Phillips et al.	Cr-Clinochlore	N Siskiyou Co., Californie, E-U	0,75	0,25	0,75	0,25	0,98			0,02			0,98		0,02			0,98		0,02			0,06	0,06	0,62	0,25	0,01	
	Cr-Clinochlore	N Day Book Body, Californie, E-U	0,76	0,24	0,76	0,24	0,99			0,01			0,99		0,01			0,99		0,01			0,04	0,04	0,67	0,23	0,02	
1973 Aleksandrova et al.	Sudoite	N	0,44	0,56	1,00					1,00				0,50		0,50		0,84			0,16		0,27			0,73		
1967 Eggleton & Bailey	Sudoite	N Tracy mine, Michigan, E-U	0,83	0,17	0,83	0,17						1,00			1,00			0,77			0,23		0,77			0,23		
1965 Shirozu & Bailey	Ripidolite	N Tazawa Mine, Japon	0,67	0,33	0,67	0,33	0,17	0,67		0,17			0,17	0,67	0,17			0,27	0,47		0,27		0,27	0,47		0,27		
1963 Brown & Bailey	Kammererite	N Turquie	0,60	0,40	0,90	0,10	1,00						1,00					1,00					0,10		0,20	0,70		
1958 Steinfink	Prochlorite	N National Museum, Washington D.C., E-U	0,63	0,38	0,63	0,38	0,83		0,07	0,10			0,83		0,07	0,10		0,83		0,07	0,10		0,83		0,07	0,10		
1942 Von Engelhardt	Chlorite	N	0,78	0,23	0,78	0,23	0,13	0,66		0,22			0,33	0,33	0,33			0,13	0,66		0,22		0,13	0,66		0,22		
1934 McMurphy	Clinochlore	N Miles City, Montana, E-U	0,75	0,25	0,75	0,25	1,00						1,00					0,67		0,33		0,67				0,33		

Notes: N = chlorite naturelle, S = chlorite synthétisée

TABLE 1.2 – Récapitulatif des affinements de structure sur chlorites disponibles dans la littérature dans le champ de composition SiO₂-Al₂O₃-FeO-Fe₂O₃-MgO-H₂O. Considérant le faible nombre de structures affinées de chlorites disponibles dans la littérature, certaines chlorites décrites avec du nickel en proportions mineures (< 0.05 p.f.u.), ont également été ajoutées à ce comparatif.

Parmi ces structures majoritairement trioctaédriques certaines chlorites possèdent une faible teneur en lacunes. Celle-ci est contenue en intégralité sur un seul site octaédrique, qui peut être M1 (Zanazzi *et al.*, 2007), M3 (Aja *et al.*, 2015), ou M4 (Zheng et Bailey, 1989; Rule et Bailey, 1987) selon les études. Peu d'affinements de structures ont été réalisés sur des sudoites, soit des chlorites à $\square = 1$ p.f.u.. La première étude disponible place la lacune intégralement en M1 (Eggleson et Bailey, 1967), alors que la deuxième place la lacune dans le site M3 (de multiplicité 2) avec de l'aluminium (Aleksandrova *et al.*, 1973). La plupart des autres études sur des chlorites avec une faible teneur en lacunes répartissent celle-ci de façon assez homogène sur l'ensemble des sites, avec une prédominance pour les sites M1 et M2 en feuillet TOT (Bailey, 1988; Schmidt et Livi, 1999).

Le peu de caractérisations cristallographiques disponibles sur les amésites décrivent ces minéraux avec une composition de chlorite mais possédant une maille à 7Å et une structure de type serpentine TO double (Anderson et Bailey, 1981; Wiewiora *et al.*, 1991). Ces études identifient ainsi 4 sites tétraédriques et trois sites octaédriques nommés T1, T2, M1, M2 et M3 au sein du premier feuillet TO, et T11, T22, M11, M22 et M33 au sein du second feuillet TO (Hall et Bailey, 1979). Ainsi les auteurs discutent encore le choix d'affilier l'amésite plutôt au groupe des chlorites ou à celui des serpentines (Zheng et Bailey, 1997).

Sur la base de considérations similaires à celles exposées ci-dessus, Vidal *et al.* (2001) ont proposé le modèle de distribution cationique ci-dessous, qui utilise des formules structurales aux bases anioniques $O_{10}(OH)_8$:

Ce modèle utilise les paramètres thermodynamiques des pôles de clinocllore, daphnite, Mg-sudoite, Mg-amésite, et Fe-amésite (Vidal *et al.*, 2001, 2005). La distribution des cations utilisée répartit la lacune en M1 dans le cas de la sudoite et l'aluminium dans le site M4 de la couche interfoliaire pour l'ensemble des pôles. Le reste des cations est distribué dans les sites restants sans distinction des sites M2 et M3.

Chlorite	H				
	(T1) ₂	(T2) ₂	M1	(M2 + M3) ₄	M4
Clin	(Si) ₂	Si Al	Mg	(Mg) ₄	Al
Daph	(Si) ₂	Si Al	Fe	(Fe) ₄	Al
Mg-Am	(Si) ₂	(Al) ₂	Al	(Mg) ₄	Al
Fe-Am <small>Vidal et al. (2005)</small>	(Si) ₂	(Al) ₂	Al	(Fe) ₄	Al
Mg-Sud	(Si) ₂	Si Al	□	(Al) ₂ (Mg) ₂	Al

TABLE 1.3 – Distribution cationique des pôles purs du modèle thermodynamique proposé par Vidal *et al.* (2001) et Vidal *et al.* (2005).

1.2 Les chlorites : dimension pétrologique

1.2.1 Contextes et conditions de cristallisation des chlorites

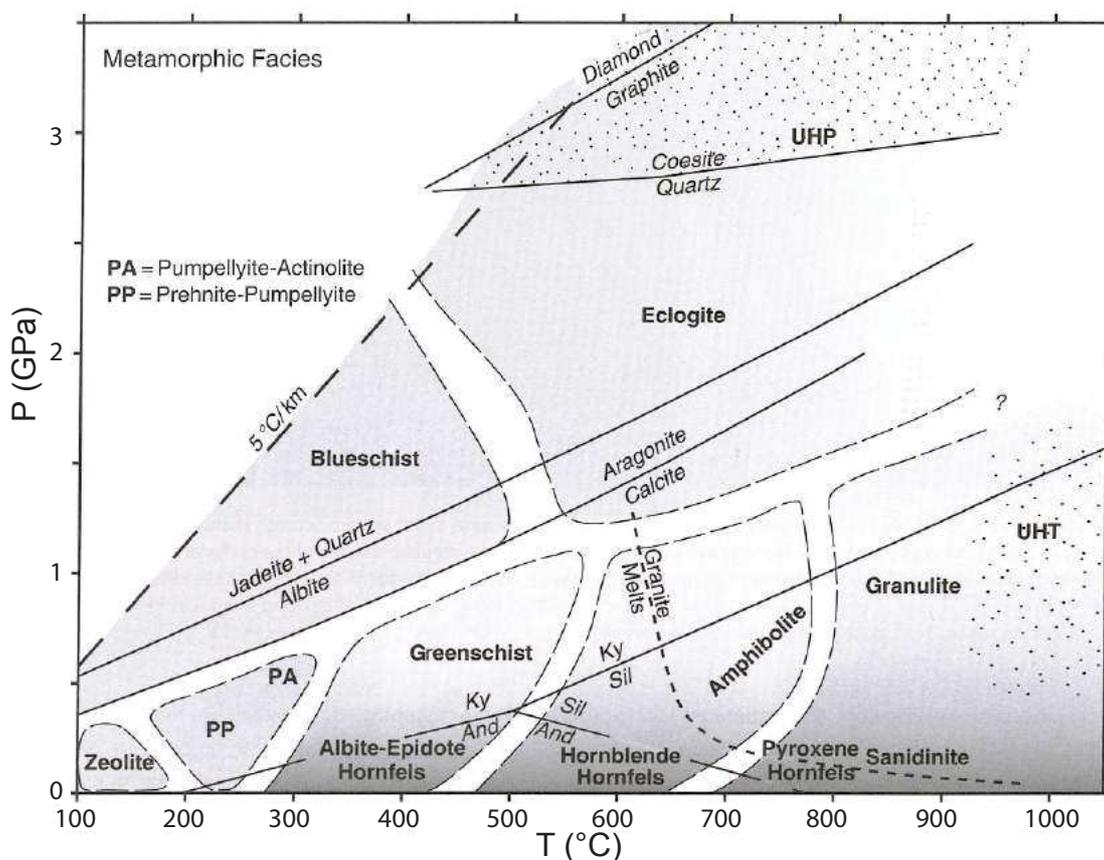


FIGURE 1.6 – Diagramme P-T présentant les principaux faciès métamorphiques d'après Philpotts et Ague (2009).

Les chlorites sont présentes dans de nombreux environnements géologiques (cf. exemples de roches porteuses de chlorites 1.8). En effet ces minéraux étant stables au sein d'une large gamme de conditions de pression, température, et de composition globale de la roche (Figure 1.7), ils peuvent ainsi cristalliser parmi une grande variété d'assemblages minéralogiques et de contextes géologiques.

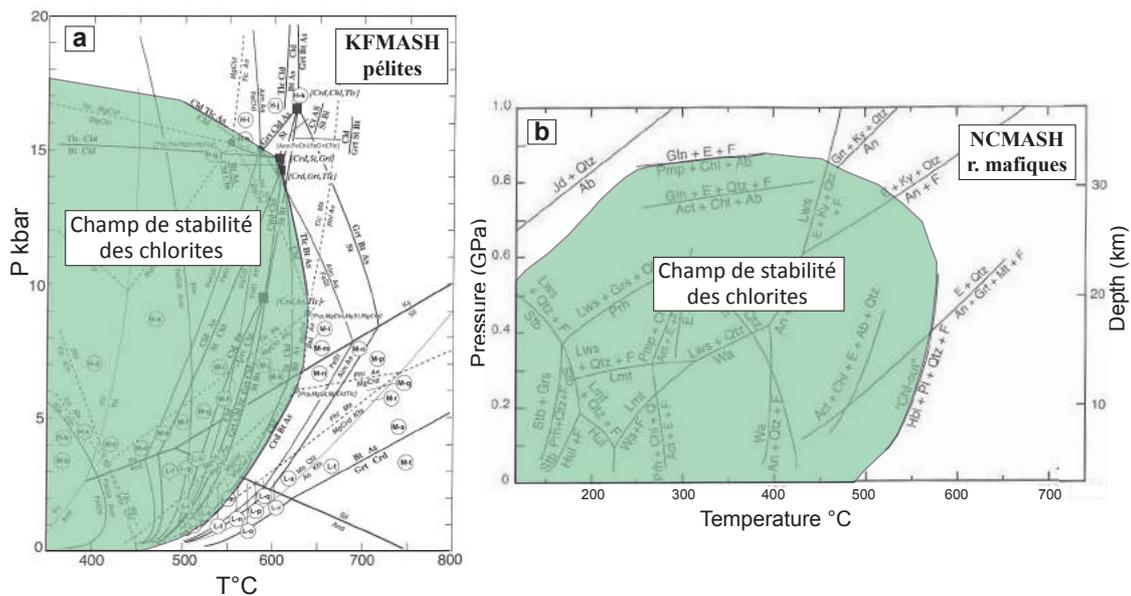


FIGURE 1.7 – Grilles pétrogénétiques (a) des pérites dans le système KFMASH (K_2O - FeO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O) d'après Spear et Cheney (1989), (b) des roches mafiques dans le système CNMASH (CaO - Na_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O) d'après Winter (2001).

Ils sont fréquemment rencontrés dans les roches métamorphiques en particulier celles de bas à moyen grade de type schiste vert en association des minéraux tels que l'épidote, l'actinolite, l'albite, et la biotite, dans des metabasites, ou avec de la carpholite ou chloritoïde et parfois de la biotite dans les métapélites, aux alentours de 400°C et 0.3 GPa Deer *et al.* (2013) (Figure 1.6). A plus haut grade la chlorite contribue avec l'épidote et l'actinolite à la formation d'amphibole riche en aluminium (Deer *et al.*, 2013). En plus de diminuer en proportions avec le grade métamorphique (Laird, 1988) les chlorites de plus haut grade sont généralement les plus magnésiennes (Albee, 1962), ce qui est aussi soutenu par l'expérimental (Nelson et Roy, 1958). Des expériences dans les conditions d'un manteau péridotitique hydraté ont également montré une stabilité des chlorites les plus magné-

siennes jusqu'à environ 850°C et 3.0 GPa (Pawley, 2003). Au sein des roches de haut grade de type amphibolitique à éclogitique, la chlorite est présente en faibles proportions comme phase rétrogrades de minéraux ferro-magnésiens et alumineux tels que le grenat, la biotite, ou encore le staurotide (Deer *et al.*, 2013).

La chlorite est aussi un produit fréquent de l'altération hydrothermale des phases ferro-magnésiennes telles que le pyroxène, l'amphibole et les micas dans les roches ignées et de contexte magmatique (Deer *et al.*, 2013). Dans les roches granitiques on la retrouve communément en remplacement de la biotite (Eggleton et Banfield, 1985; Abdel-rahman, 1995). Certaines chlorites enrichies en éléments moins fréquents tels que Cr, Mn, Ni ou Zn se retrouvent comme produits d'altération dans des gisements de minerais (Shikazono et Kawahata, 1987), sous forme de veines ou en dépôts plus massifs (Inoue *et al.*, 2010). Les compositions de chlorites alumineuses de type sudoite se retrouvent aussi en contexte d'altération hydrothermale (Fransolet et Bourguignon, 1978) mais à des températures < 370 - 390°C (Deer *et al.*, 2013), ainsi qu'en contexte diagénétique en association avec des argiles (Fransolet et W., 1984). Les chlorites associées à d'autres phyllosilicates argileux tels que la smectite, la vermiculite, la saponite, et/ou l'illite forment souvent des interstratifiés (De Caritat *et al.*, 1993). Les chlorites de ce type de contexte ont tendance à être plus riches en fer et en silice (Curtis *et al.*, 1985; Hillier et Velde, 1991; De Caritat *et al.*, 1993).

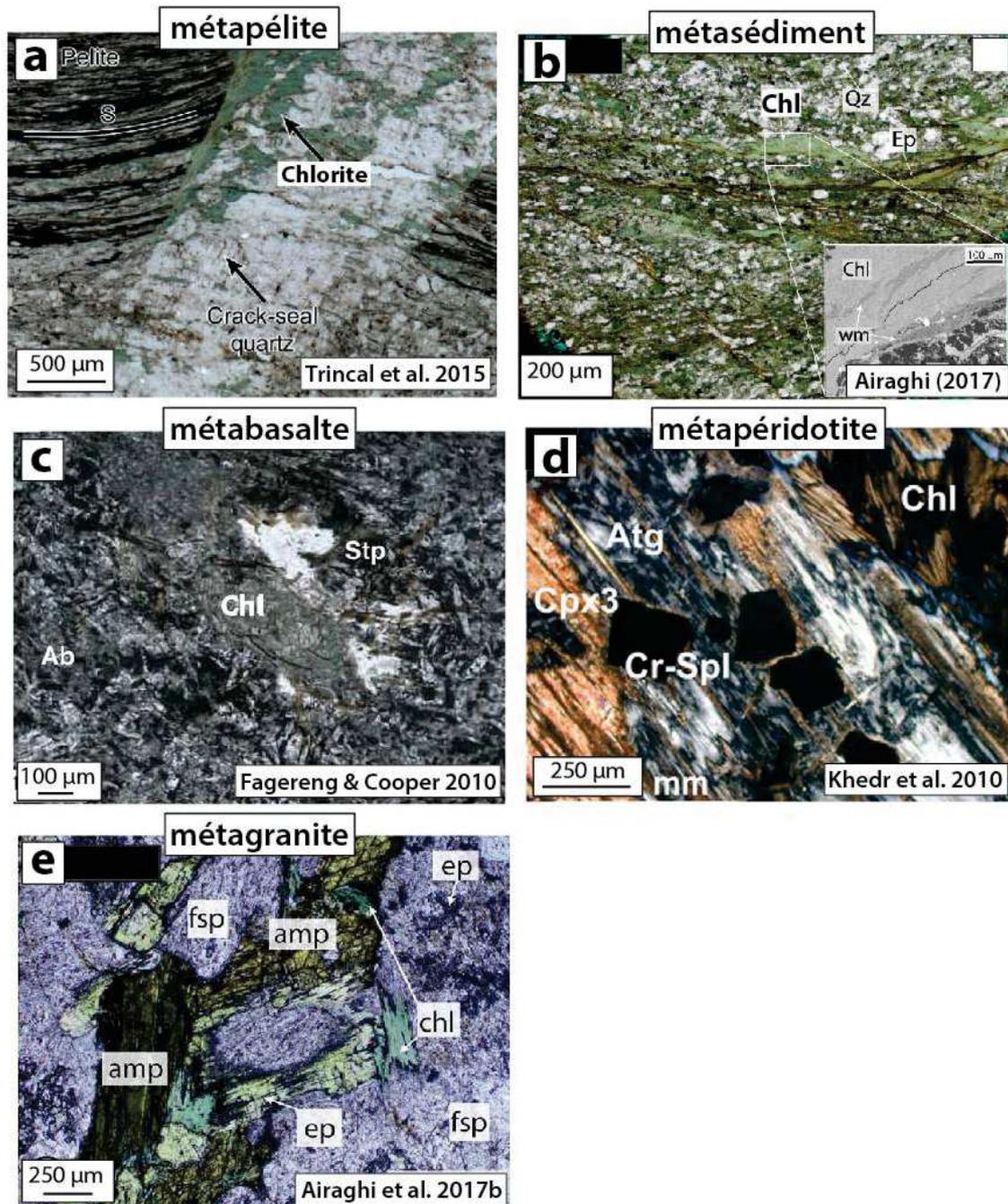


FIGURE 1.8 – Photographies au microscope optique (LPNA) de diverses paragenèses et protolithes associés à la présence de chlorites. Abréviations de minéraux utilisées : Ab = albite, Amp = amphibole, Atg = antigorite, Chl = chlorite, Cpx = clinopyroxène, Ep = épidote, Fsp = feldspath, Qz = quartz, Spl = spinelle, WM = mica blanc

Leur domaine de composition étant fortement dépendant de la température de cristallisation du milieu, les chlorites sont ainsi souvent utilisés au sein de modèles pour l'estimation de température de cristallisation des roches qui les portent.

1.2.2 Modèles thermobarométriques appliqués aux chlorites

Les modèles thermobarométriques utilisent les relations existantes entre la chimie des minéraux et leurs conditions de pression et température pour estimer ces conditions de cristallisation. Il existe trois grands types de modèles utilisés dans le calcul de températures de cristallisation appliqués aux chlorites : les modèles empiriques, semi-empiriques et les modèles thermodynamiques. Chaque modèle est calibré sur un domaine P-T-chimie connu, dans lequel l'utilisateur peut ensuite appliquer son étude en connaissant la chimie de ses minéraux.

1.2.2.1 Modèles empiriques et semi-empiriques

Les modèles **empiriques** reposent sur le lien entre la température et les éléments de composition des chlorites. Les thermomètres de Hillier et Velde (1991) et Cathelineau (1988) notamment relient la température respectivement au taux de lacunes, et au contenu tétraédrique en aluminium des chlorites. Cependant plusieurs études ont démontré l'efficacité très réduite de ces modèles, d'une part car ils ne prennent pas en compte la sensibilité de la composition des chlorites à la composition de la roche (De Caritat *et al.*, 1993; Zane *et al.*, 1998), d'autre part car ils ne peuvent s'appliquer que sur un domaine de paramètres très restreint sur lesquels ils ont été calibrés (Vidal *et al.*, 2001), c'est-à-dire sur une gamme de température, ou un champ de composition donné.

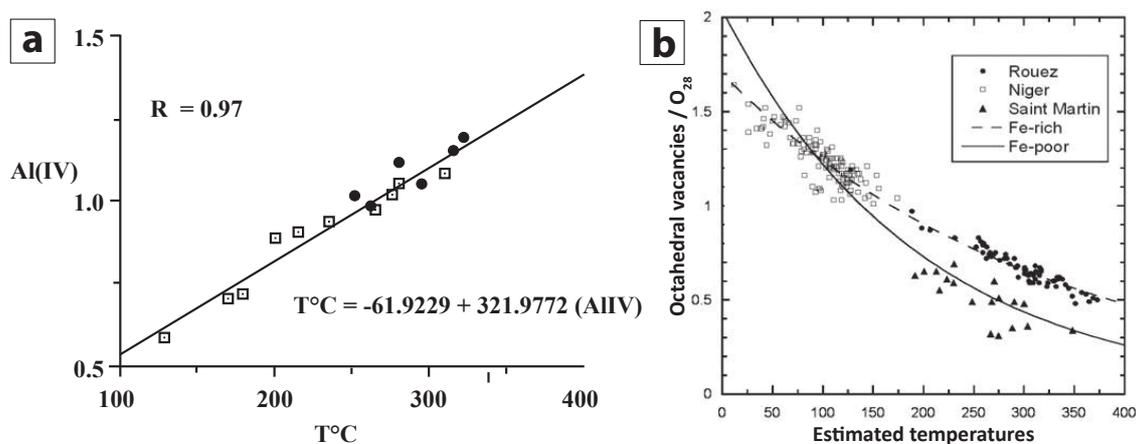


FIGURE 1.9 – Modèles thermométriques empirique et semi-empirique appliqués aux chlorites d'après (a) Cathelineau (1988) et (b) Inoue *et al.* (2009).

Les modèles **semi-empiriques** utilisent la relation entre la température et la constante d'équilibre K , définie pour une réaction impliquant la chlorite et des minéraux associés. Ce type de modèle demande de définir des pôles purs recouvrant le champ de composition étudié, et fait l'hypothèse que la solution solide est un mélange cristallin entre tous ces pôles purs. Cela suppose que la répartition des cations dans les sites cristallographiques s'effectue de façon aléatoire (Walshe, 1986; Bourdelle *et al.*, 2013b; Lanari *et al.*, 2014).

D'autres thermomètres ont également été définis grâce à la dépendance de la température de cristallisation avec le changement de structure des chlorites en particulier le polytypisme. Ce type de thermomètres, délaissé actuellement au profit des modèles thermodynamiques plus faciles d'application est de type empirique dans le sens où ils relient le changement d'un polytype à un autre lorsque celui-ci a lieu, avec la température du milieu (Hayes, 1970; Walker, 1993; De Caritat *et al.*, 1993). En effet le polytypisme est suggéré comme bien plus sensible aux changements de température que de composition de l'environnement qui n'a pas d'impact (Hayes, 1970). Ce type de méthode est ainsi utilisée en particulier à basse température (vers 150°C à 200°C d'après Walker (1993)) pour étudier les changements de polytypes avec le changement de contexte diagénétique vers du métamorphisme (Hayes, 1970; Curtis *et al.*, 1985). Cependant ce type de thermomètre reste très peu utilisée à cause de la nécessité contraignante d'investiguer le polytype de chaque chlorite (voir chapitre 2 sur contraintes de la diffraction des rayons X liée aux chlorites) utilisée pour l'estimation de température.

1.2.2.2 Modèles thermodynamiques

Modèles thermodynamiques de calcul de température

En connaissant les paramètres thermodynamiques des pôles purs, il est possible d'établir un modèle d'activité, où les solutions solides sont des combinaisons de ces pôles et où l'on peut écrire plusieurs réactions chimiques indépendantes entre ces pôles à l'équilibre. Les températures à l'équilibre aux quelles se déroulent ces réactions dépendent de l'activité et donc des proportions de chaque pôle dans la

chlorite étudiée (Vidal *et al.*, 2006).

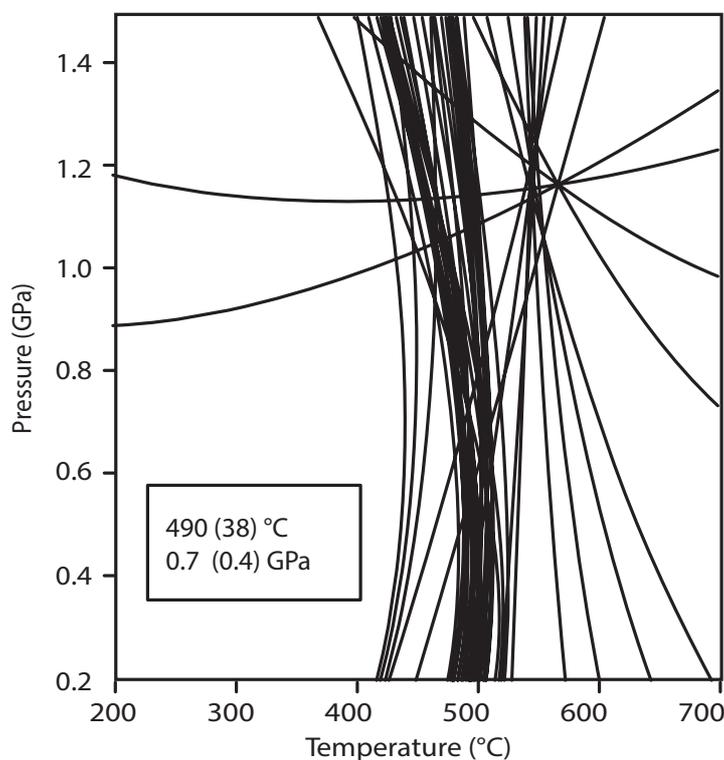


FIGURE 1.10 – Modèle thermobarométrique et thermodynamique multi-équilibres appliqué aux chlorites en équilibre dans l'assemblage Gt-Qtz-H₂O d'après Vidal *et al.* (2006).

L'avantage de cette approche est qu'elle permet notamment de prendre en compte dans le modèle l'impact de la composition de la roche, et d'autres paramètres physico-chimiques tels que la fugacité en oxygène du milieu par exemple (Walshe, 1986; Vidal *et al.*, 2001). Les modèles thermodynamiques proposés sont également discutés car ils dépendent fortement des connaissances des paramètres des pôles purs définis, du choix de ces pôles et des substitutions associées, et ils sont donc aussi restreints à un domaine de composition (exemple : chlorites à l'équilibre avec quartz dans Vidal *et al.* 2005 et Lanari *et al.* 2014) et/ou de conditions P/T données (Bourdelle *et al.*, 2013b).

1.2.3 Apport de l'expérimental

1.2.3.1 Synthèses et expériences d'équilibre

Les modèles **thermodynamiques** nécessitent de connaître les paramètres thermodynamiques des pôles purs et des modèles de solution solide utilisés. La connaissance de ces paramètres nécessite la réalisation de deux types d'expériences :

1. Des expériences de synthèse permettant de réaliser des chlorites aux compositions des pôles purs ou le long d'une substitution entre deux pôles dans les conditions de pression et température de cristallisation de ces compositions. Les propriétés thermodynamiques des produits synthétisés sont ensuite obtenues par analyses calorimétriques (C_p , H_f° , S°) et de diffraction des rayons X (volume).
2. Des expériences d'équilibre des chlorites synthétisées en présence d'autres minéraux dont les paramètres thermodynamiques sont connus, afin de contraindre la variation de composition le long d'une substitution en faisant varier les conditions de pression et température. L'évolution de la composition de la chlorite associée à d'autres phases en fonction des conditions P-T, permet d'écrire des réactions d'équilibre et de contraindre les modèles thermodynamiques de solutions solides.

Le tableau 1.4 résume les différentes expériences réalisées dans la littérature dans le système magnésien et ferro-magnésien, détaillant les réactions d'équilibre en présence de chlorite, les conditions expérimentales et les paramètres thermodynamiques contraints (Vidal *et al.*, 2001). Les premières expériences réalisées sur les chlorites sont celles dans le système magnésien $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (MASH) au sein duquel les chlorites sont plus stables en particulier à plus haute température (Jenkins et Chernosky, 1986; Staudigel et Schreyer, 1977; Chopin et Schreyer, 1983; Bryndzia et Scott, 1987; Massonne, 1989; Saccocia et Seyfried, 1994; Baker et Holland, 1996). Celles-ci ont permises de d'abord contraindre la substitution Tschermak (${}^{IV}Si^{4+} + {}^{IV}Al^{3+} = 2{}^{VI}Mg^{2+}$) entre les pôles Mg-amésite et clinocllore observés et décrits dans la littérature (Jenkins et Chernosky, 1986; Staudigel et Schreyer, 1977; Massonne, 1989; Holland et Powell, 1998), puis entre

ces deux pôles et la Mg-sudoite (Chopin et Schreyer, 1983; Vidal *et al.*, 1992).

Experimental data	Bracketed equilibria or equilibrium assemblage	Assumed uncertainties	End-members chlorite equilibria	constrained parameters
MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O				
Baker and Holland (1996)	Chl + Opx + Fo + H ₂ O	± (1% + 3°C); ± 500 bars Xchl ± 0.05	2Clin = 2Fo + 2Opx + Am + H ₂ O	(1) H [°] f & S [°] Am, <i>W</i> _{AlMg} (P,T)
Massonne (1989)	Chl + Sp + Co + H ₂ O	± (1% + 3°C); ± 500 bars Xchl ± 0.05	3Am = 2Sp + Co + 2Clin + 4H ₂ O	(2) <i>W</i> _{AlMg} (P,T)
	Chl + Qtz = Tc + Ky + H ₂ O			<i>W</i> _{AlMg} (P,T)
Chopin and Schreyer (1983)	Car + Qtz = Chl + Ky + H ₂ O	± (1% + 3°C); ± 500 bars	10Car + 3Am = 6Sud + 2Clin + 2Ky	(3) H [°] fAm, <i>W</i> _{AlMg} (P,T)
			3Sud + 2Clin = 7Qtz + 4Am + 4H ₂ O	(4)
			14Ky + 4Clin + 20H ₂ O = 8Sud + Am	(5)
	Car + Dsp = Chl + Ky + H ₂ O	± (1% + 3°C); ± 500 bars	8Clin + 28Dsp = 9Am + 2Sud + 2H ₂ O	(6) H [°] fAm, <i>W</i> _{AlMg} (P,T)
			7Car + 2Am + 2H ₂ O = 5Sud + Clin	(7)
			14Ky + 4Clin + 20H ₂ O = 8Sud + Am	(5)
Cld = Chl + Ky + Co + H ₂ O	± (1% + 3°C); ± 500 bars	8Clin + 14Co + 12H ₂ O = 9Am + 2Sud	(8) H [°] f, & S [°] Mg-ctd,	
Cld = Prp + Co + H ₂ O		14Ky + 4Clin + 20H ₂ O = 8Sud + Am	(5) <i>W</i> _{AlMg} (P,T)	
		Clin + 7Cld + 5H ₂ O = 2Sud + 2Am	(9)	
Vidal and others. (1992)	Car = Sud + Qtz	± (1% + 3°C); ± 500 bars	2 Car = Sud + Qtz	(10) H [°] f & S [°] Sud
Staudigel and Schreyer (1977)	Chl = Opx + Fo + Sp + H ₂ O	± (1% + 3°C); ± 500 bars	2Clin = 2Fo + 2Opx + Am + H ₂ O	(1) <i>W</i> _{AlMg} (P,T)
Jenkins and Chernosky (1986)			Am + Fo = Sp + Clin	(11)
FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O				
Bryndzia and Scott (1987)	Chl+Mt + Qtz + H ₂ O + O ₂ +Sill or Ky ± Tc	± 10 °C ; ± 200 bars buffered fO ₂ ± 0.5	4Clin + 6Dph + 5O ₂ = 5Am + 10 Mt + 20Qtz + 20 H ₂ O	(12) H [°] f Daph, <i>W</i> _{AlFe} (P,T)
Saccocia and Seyfried (1994)	Chl + Ab+Pg +Qtz + 3.2wt% NaCl aqueous fluid	± 10 °C; Log(aFe ²⁺ /aMg ²⁺) ± 0.2	20Fe ²⁺ + 6Ab + 2Qtz + 5Am + 2H ₂ O =	(13) H [°] f Daph, <i>W</i> _{AlFe} (P,T)
			4Daph + 6Pg + 20 Mg ²⁺	(13)
			5Fe ²⁺ + Clin = 5Mg ²⁺ + Daph	(14)

TABLE 1.4 – Review des différentes expériences de synthèse et d'équilibre de chlorites dans le système magnésien et ferro-magnésien de la littérature par Vidal *et al.* (2001). Abréviations : Am = amésite, Car = carpholite, Cld = chloritoïde, Clin = clinocllore, Dsp = diaspore, Fo = forstérite, Ky = kyanite, Opx = orthopyroxène, Qz = quartz, Prp = pyrophyllite, Sp = spinelle, Sud = sudoite, Tc = talc, H_f[°] = Enthalpie standard de formation, S[°] = Entropie standard, W = paramètre de Margules.

D'autres expériences ont été réalisées dans le système ferreux $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (FASH), et contraignent la stabilité de chlorites proches d'une composition de daphnite en faisant varier la substitution de type Tschermak (${}^{IV}\text{Si}^{4+} + {}^{IV}\text{Al}^{3+} = 2{}^{VI}\text{Fe}^{2+}$) entre les pôles de daphnite et de Mg-amésite et clinochlore (Turnock, 1960; James *et al.*, 1976; Vidal *et al.*, 2001).

Plus récemment les expériences réalisées par Parra *et al.* (2005) ont investigué la substitution Tschermak entre les compositions de daphnite et de Fe-amésite en contrôlant la fugacité en oxygène du milieu, permettant ainsi l'estimation des propriétés thermodynamiques de ces pôles (Vidal *et al.*, 2005).

Les synthèses dans le système ferreux sont moins nombreuses et plus difficiles à réaliser car les chlorites ferreuses sont stables à plus basse pression et température que les chlorites magnésiennes. Or les conditions de basse température, bien que correspondantes au champ de stabilité des chlorites, ne sont pas favorables à la cinétique des réactions. Cela a pour conséquence d'entraîner une cristallisation fréquente de phases métastables à 7Å, et une difficulté à maintenir la fugacité en oxygène via le tampon tout au long de l'expérience (Parra *et al.*, 2005).

1.2.3.2 Contrôle de la fugacité en oxygène ($f\text{O}_2$)

Sur la synthèse de chlorites

Cette difficulté de mise en place et d'efficacité du tampon sur le contrôle de la fugacité en oxygène explique aussi en partie l'inexistence dans la littérature de synthèses de chlorites dans le système ferrique. Outre la difficulté du contrôle de la fugacité pour la synthèses de pôles ferriques, cela est d'autant plus difficile lors de synthèses le long d'une substitution nécessitant de pouvoir faire varier la fugacité en fonction du rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ souhaité. A cela s'ajoutent le besoin de connaître la substitution et les pôles ferriques associés à synthétiser (voir partie 1.3 suivante), en plus de la relation entre $f\text{O}_2$ et le contenu en Fe^{3+} encore peu renseignée.

Cependant des synthèses avec contrôle de la fugacité ont été réalisées dans le système ferreux, d'une part afin de contrôler l'état d'oxydation du fer des chlorites synthétisées. Cela a notamment été réalisé dans les synthèses faites par Parra *et al.* (2005) qui ont utilisé un système de tampon solide Fe - FeO afin d'induire une fugacité en oxygène faible et ainsi conserver le fer sous sa forme ferreuse. D'autre part le contrôle de la fugacité en oxygène peut permettre d'étudier le lien entre celle-ci et les autres éléments du système (nature des phases cristallisées, composition de la chlorite, etc). L'étude de Bryndzia et Scott (1987) montre ainsi un lien entre le XMg des chlorites synthétisées avec la fugacité en oxygène et en sulfure du système, indépendamment de la composition de roche totale.

D'autres expériences ont permis de synthétiser des minéraux à Fe^{3+}/Fe_{TOT} variable dans d'autres systèmes chimiques que les chlorites, telles que l'étude de Fuchs *et al.* (1998) pour la synthèse de tourmaline ferrique. Grâce à plusieurs systèmes de tampons induisant différentes conditions de fugacité en oxygène, ils montrent une corrélation positive entre la fugacité et la température (pour $T < 550^{\circ}C$) avec le rapport Fe^{3+}/Fe_{TOT} dans l'un des sites cristallographiques de la tourmaline.

Toujours via l'expérimental d'autres études ont souligné que la fugacité en oxygène a un contrôle fort sur la cristallisation des phases porteuses de fer en contexte de système magmatique hydrothermal par exemple (Toplis et Carroll, 1995), ou encore sur la stabilité de grenats ferreux (almandin) à faible fugacité en oxygène (Hsu, 1968).

Aspects techniques de tamponnement du système

Plusieurs systèmes de tampon permettent de contrôler la fugacité en oxygène. On retrouve notamment les tampons solides utilisés avec de l'eau, qui sont utiles pour leur importante capacité de pouvoir tampon par unité de volume (Eugster et Wones, 1962), mais aussi les tampons sous forme de gaz mais qui ne peuvent pas être utilisés à haute pression (Eugster, 1957; Huebner, 1971). Il est aussi possible de tamponner à partir d'eau, utilisée comme tampon oxydant, tel que réalisé lors

de synthèses sous autoclaves à joint froid, où l'eau sert aussi de vecteur de pression du système (Bryndzia et Scott, 1987).

Le système de tampon solide nécessite généralement l'utilisation d'un système de doubles capsules, avec le mélange d'oxydes avec la composition souhaitée dans la capsule interne, elle-même contenue dans une capsule externe avec le tampon solide et l'eau (Eugster, 1957; Chou, 1978; Chou et Cygan, 1990). Dans cette configuration l'efficacité du fonctionnement du tampon dépend en partie de la perméabilité des capsules utilisées. En effet la diffusion des ions H^+ à travers la membrane des capsules permet idéalement d'équilibrer la fugacité en oxygène entre le milieu tamponnant et le milieu de synthèse (Eugster et Wones, 1962; Jakobsson *et al.*, 2014). Elle dépend ainsi du matériau de la capsule traversée dont les propriétés dépendent des conditions pression - température, et des composants chimiques au contact.

Les capsules en platine ou en argent-palladium ($Ag_{60}Pd_{40}$ à $Ag_{80}Pd_{20}$) sont fréquemment utilisées comme capsule interne car elles sont perméables à l'hydrogène à l'inverse des capsules en or ou en argent pur peu perméables et utilisées en capsule externe pour éviter des échanges avec le milieu extérieur (Huebner, 1971; Chou, 1986). Les données disponibles sur les taux de diffusivité de l'hydrogène en fonction des capsules montrent que celles en argent-palladium sont préférables en dessous de $1000^{\circ}C$ à l'inverse de celles en platine aux hautes températures (Barber, 1951; Shaw, 1967; Chou et Eugster, 1978).

Un autre critère important concerne la compatibilité de la capsule avec les éléments à son contact, le type de tampon notamment; ainsi les capsules en argent-palladium ont tendance à créer des alliages avec le nickel, limitant l'utilisation d'un tampon solide Ni - NiO avec ce type de capsule par exemple (Huebner, 1971).

Enfin la durabilité des expériences est également un paramètre important car une fois le tampon entièrement consommée la fugacité n'est plus contrôlée. C'est notamment le cas sur les longues expériences à faible pression (plutôt sous auto-

claves à joint froid) pendant lesquelles il est difficile de maintenir le tampon Fe - FeO pendant toute la durée de l'expérience (Chou et Cygan, 1990; Jenkins *et al.*, 2003).

1.3 Incorporation du Fe³⁺ dans les chlorites

1.3.1 Limites des modèles thermodynamiques actuels

Comme vu précédemment le champ de composition et/ou de conditions physico-chimiques restreint au sein duquel il est possible d'appliquer chaque thermobaromètre individuellement reste l'une des contraintes principales des modèles actuels (Figure 1.5). La présence de Fe³⁺ dans les chlorites a été longtemps sous-estimée ou négligée dans les modèles, et pourtant soulignée comme pouvant avoir un impact important dans l'estimation des températures (Inoue *et al.*, 2009; Vidal *et al.*, 2016). En effet les chlorites étant des minéraux hydroxylés et lacunaires, il n'est pas possible de calculer la quantité de Fe³⁺ à partir d'analyses classiques (de type microsonde notamment), comme cela peut être fait dans d'autres minéraux tels que le grenat ou le chloritoïde (Droop, 1987).

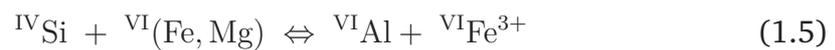
Parmi les modèles thermobarométriques discutant l'impact du Fe³⁺ sur leurs calculs, Vidal *et al.* (2005) ont proposé d'estimer la quantité de Fe³⁺ dans les chlorites étudiées, à partir d'un calcul de minimisation d'énergie dans des chlorites de metabauxites en équilibre avec du quartz. Cette méthode a ensuite été comparée à des chlorites de métapélites, dont la teneur en Fe³⁺ a pu être mesurée par des analyses de spectroscopie XANES (X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy), et ayant des valeurs concordantes avec celles du modèle (Vidal *et al.*, 2005). Toutefois ce type d'estimation n'est cependant reproductible que pour des chlorites étant à l'équilibre dans des paragenèses similaires, et donc dans un champ de composition donné. L'un des arguments concernant la non considération du Fe³⁺ dans les modèles est que la plupart des études ayant analysé les teneurs en Fe³⁺ des chlorites mesurent très rarement des teneurs supérieures à 1pfu (voir liste de

références citées par Trincal et Lanari (2016) et étude de Vidal *et al.* (2005)).

1.3.2 Solutions solides ferriques

Cependant de récentes études ont investigué le champ de composition ferrique des chlorites (Trincal et Lanari, 2016), et proposé un nouveau pôle pur ferrique de type "ferri-sudoite" (Vidal *et al.*, 2016), en mettant en évidence les substitutions permettant d'incorporer le Fe^{3+} dans la structure. Selon le même schéma que les substitutions classiquement utilisées pour décrire les solutions solides ferreuses, il est possible de ré-écrire ces échanges en impliquant du Fe^{3+} comme cation trivalent :

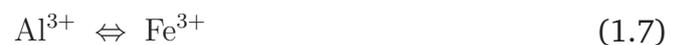
- Substitution type-Tschermak :



- Substitution di/trioctaédrique (Trincal et Lanari, 2016; Vidal *et al.*, 2016) :



- Substitution Al - Fe^{3+} (Vidal *et al.*, 2005; Inoue *et al.*, 2009; Lanari *et al.*, 2014) :



Plusieurs substitutions impliquant une perte de protons ont été proposés et permettent d'échanger deux cations de valence différente, la différence de charge étant compensée par la perte de proton(s). Ces échanges ont été observés dans des chlorites (Dyar *et al.*, 1993) et également d'autres minéraux hydroxylés, tels que les amphiboles (Dyar *et al.*, 1992) ou les biotites (Dyar *et al.*, 1991). Cependant ils ne sont pas utilisés dans les modèles thermobarométriques actuels appliqués aux chlorites.

1.3.3 Distribution du Fe^{3+} dans les sites cristallographiques

Finalement de même que l'investigation du champ de composition ferrique qui reste à étoffer sur les chlorites, il en est de même sur l'étude de la distribution

du Fe^{3+} dans la structure, paramètre également nécessaire à l'élaboration des modèles thermodynamiques. Parmi les études utilisant les méthodes d'affinement de structure, Smyth *et al.* (1997) ont illustré la présence du Fe^{3+} dans le site M4, en substitution de l'Al dont le rayon ionique est proche, dans le même site. D'autres études récentes ont également mis en évidence la présence du Fe^{3+} en M4 via des techniques de microscopie à haute résolution, permettant une acquisition à échelle nanométrique (Inoue et Kogure, 2016).

1.4 Problématiques de la thèse et méthodologie

Ce travail de thèse a pour objectif d'étudier la cristallographie du Fe^{3+} dans les chlorites, d'une part afin d'apporter de nouvelles données cristallographiques dans le champ de composition ferrique encore sous-étudié, et d'autre part dans l'objectif d'apporter les données manquantes à l'élaboration d'un modèle thermo-barométrique recouvrant l'intégralité du domaine de composition des chlorites ferriques. Afin de répondre à ces objectifs, il est nécessaire de répondre à plusieurs questions :

- Quelle(s) sont le(s) substitution(s) cationique(s) permettant l'incorporation du Fe^{3+} dans la structure ? Quels sont donc les pôles purs de composition associés à ces échanges dans le champ de composition ferrique ?
- Au sein de quels sites cristallographiques ont lieu ces échanges de cations, et où se distribue le Fe^{3+} ?
- Quels sont les paramètres thermodynamiques ayant un contrôle sur le Fe^{3+} dans les chlorites ? Plus spécifiquement quels sont les liens entre la présence de Fe^{3+} dans les chlorites avec les conditions de température, pression, composition de la roche, et fugacité en oxygène du milieu de cristallisation ?

Afin de répondre à ces questions ce travail de thèse se porte sur l'étude de chlorites naturelles et expérimentales, et utilise la méthodologie suivante :

- L'élaboration d'une collection d'échantillons naturels porteurs de chlorites d'environnements géologiques variés afin de recouvrir le plus large champ

de composition possible.

- Un premier volet analytique utilisant la spectroscopie d'absorption du fer (XANES) et la spectroscopie par perte d'énergie des électrons (EELS) pour obtenir le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ dans les chlorites, couplé à des analyses de microsonde électronique pour calculer leurs formules structurales avec Fe^{3+} . La connaissance de la composition des cations permet ensuite de mettre en évidence les substitutions cationiques impliquées dans l'incorporation du Fe^{3+} et les pôles purs ferriques associés.
- Un second volet analytique utilisant la diffraction des rayons X afin d'identifier la distribution du Fe^{3+} et des cations dans les sites cristallographiques des chlorites.
- Un volet expérimental permettant de synthétiser des compositions de chlorites ferriques afin de tester par l'expérimental les substitutions et les pôles mis en évidence d'après les observations naturelles. Ces synthèses sont réalisées en contrôlant la fugacité en oxygène, et permettent également de tester la composition ferrique en fonction des paramètres thermodynamiques du milieu que sont la pression, température et la fugacité.
- Plus largement l'ensemble de ces volets permettent également d'étudier la distribution du Fe^{3+} à échelle de la roche et de ses minéraux, dans le but de comprendre le lien entre le Fe^{3+} et les conditions de cristallisation du milieu, c'est-à-dire la pression et la température, mais aussi la composition chimique de la roche et la fugacité en oxygène du milieu.

Méthodes analytiques et expérimentales

Contents

2.1	Constitution d'une "chlorithèque" et démarche analytique . . .	42
2.2	Analyses de compositions en éléments majeurs par micro-sonde électronique	45
2.3	Spectroscopie XANES au seuil K du fer (X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy)	49
2.4	Microscopie électronique à transmission et spectroscopie de perte d'énergie des électrons	63
2.5	Diffraction des rayons X sur poudres et mono-cristaux	71
2.6	Synthèses à fugacité d'oxygène contrôlée en piston-cylindre	81

La première partie de ce chapitre présentera les différentes techniques analytiques utilisées lors de ce travail de thèse. Celles-ci sont les suivantes :

- des analyses de microsonde électronique (Electron Probe Micro-Analyzer - EPMA), et de microscopie électronique à balayage (MEB) permettant d'obtenir la composition en éléments majeurs
- des analyses de spectroscopie d'absorption du fer réalisées sous rayonnement synchrotron (X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy - XANES) donnant l'état

d'oxydation du fer

- des analyses de spectroscopie du fer par perte d'énergie des électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy - EELS), couplée à l'utilisation de la microscopie électronique à transmission (MET), permettant aussi d'étudier l'état d'oxydation du fer en particulier
- des analyses de diffraction des rayons X (DRX) permettant d'obtenir des informations sur la structure cristallographique des chlorites.

La seconde partie de ce chapitre présentera les synthèses de chlorites réalisées sous piston-cylindre à pression, température et fugacité en oxygène contrôlées.

Les acronymes définis ci-dessus pour chaque technique seront utilisés dans les parties suivantes.

2.1 Constitution d'une "chlorithèque" et démarche analytique

La première partie de ce travail a permis de constituer une collection de roches naturelles porteuses de chlorites, dans le domaine de composition $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO-H}_2\text{O}$. Plusieurs dizaines d'échantillons de roches ont été sélectionnées avec l'objectif de rassembler une gamme de chlorites avec un champ de composition le plus large possible, et représentant une variété de contextes de cristallisation associés (Tableau 2.1). Cette collection a été complétée par des échantillons de chlorites synthétisées à fugacité en oxygène, pression et température fixées. Les échantillons naturels sont détaillés dans le tableau 2.1 (phases présentes, hétérogénéité chimique, taille des grains, etc).

Nom échantillon	Type de roche	Minéraux													Chl			Matériel disponible			Analyses							
		Chl	Ck	WM	Qz	Ctd	Gt	Amp	Ep	Px	Hem	Lws	etc	Zonations (Fe)	Lame mince (30 µm)	Lame FIB (100 nm)	Macro.	Poudre (chl séparable)	Monocris taux	MEB	EPMA point	EPMA map	DRX (monocx)	DRX (poudres)	XANES point	XANES map	MET	Raman
Mine d'Amulet (Quebec, Canada)																												
AMC-18	Dépôts sulfurés							Ath			Ilm	Crd		x	x		x	x			x			x				
Mine de Safau (Ariège, France)																												
CD76	Dépôts sulfurés (veine)											Calc			x		x	x	chl		x			x				x
Zermatt-Saas (Alpes, Suisse)																												
ZS24	Métapélite													x (Al)	x		x	x	chl		x			x				x
Sistan (Sistan, Iran)																												
So15-27	Rodingite													x	x	x	x	x		x	x	x		x			x	x
Si15b-04	Métabasalte											Sph			x						x							
Si15b-24	Roche métasomatique											Sph			x				x									
Si15b-02	Métabasalte										Tr				x						x					x		x
Si15b-03	Albitite														x						x					x		x
Si15-07c	Métabasalte														x													
Si15-02	Métapélite														x													
Si15-14b	Métabasalte														x													
Si15-14e	Métabasalte														x													
Si15-17c	Chert														x													
Oman																												
SE14-42A															x			x	x	Phg		x	x	x				
SE14-44B	Métapélite														x			x	x	Phg, Chl		x	x	x	x		x	x
SE14-43A															x			x	x									
SE14-45A															x			x										
Grand Paradis (Alpes, Italie)																												
15GP04															x			x										
76GP273															x													
01MR19a	Métapélite														x													
01MR19b															x													
77GP172e															x													
77GP172f															x													
77GP14															x													
GtAndagne/76GP179															x			x										x
Briançonnais (Alpes, France)																												
SL1619-b2	Métapélite														x			x										
SL1619-a2															x													
SL1620-d3															x													
SL1611-e1															x													
UV1601-v															x													
Mont Albert (Quebec, Canada)																												
MA15-31	Chromitite														x			x	x									
MA15-23	Peridotite														x													
MA15-26B															x			x										
MA15-05A	Métasédiment														x													
MA14-35															x													
MA14-40															x													
MA14-49															x													
MA14-2B	Roche métasomatique														x													
MA14-2B															x													
MA14-19															x													
MA14-25															x													
MA15-04	Peridotite														x													
MA15-16B															x													
Zone de Vardar (République de Macédoine)																												
Ard-K1130B	Métaconglomérat oxydé																											

TABLE 2.2 – Récapitulatif des échantillons constituant la "chlorithèque - Page 2. En vert sont représentées les phases majeures (> 10 %), en bleu les phases mineures (1 - 10 %), et en jaune les phases accidentelles (< 1 %). Les croix rouges et bleues représentent respectivement les analyses XANES acquises à l'ESRF et APS.

2.1.1 Démarche et intérêt de la méthode

L'intégralité des échantillons a été analysé à la microsonde électronique dite aussi microsonde de Castaing. La microsonde a été utilisée afin : (i) d'obtenir les compositions en éléments majeurs utilisées pour le calcul des formules structurales des chlorites (avec la spéciation du fer $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ grâce au XANES et au MET-EELS, voir partie suivante de ce chapitre), (ii) et d'étudier les variations de compositions des chlorites en assemblage avec d'autres minéraux associés via des cartographies élémentaires.

Afin d'obtenir des formules structurales, et surtout d'avoir la meilleur correspondance possible entre analyse EPMA et XANES, chaque minéral étudié a été préalablement repéré au microscope optique, analysé à la microsonde électronique, avant d'être analysé par spectroscopie XANES.

Des analyses complémentaires sur microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur les produits synthétisés comme étape préliminaire aux analyses quantitatives de microsonde. En complément de mesures par diffraction des rayons X, ces analyses ont permis d'identifier les produits grâce à des mesures semi-quantitatives élémentaires, et grâce à l'imagerie (électrons secondaires et rétrodiffusés) permettant une meilleure résolution spatiale que sur microsonde.

2.2 Analyses de compositions en éléments majeurs par microsonde électronique

2.2.1 Principe de fonctionnement

La microsonde électronique repose sur l'analyse des émissions X produites par l'interaction entre les électrons incidents du faisceau électronique qui bombarde l'échantillon et les éléments qui le constituent. Deux modes d'analyses peuvent être utilisés : (i) une analyse élémentaire quantitative par dispersion de longueur

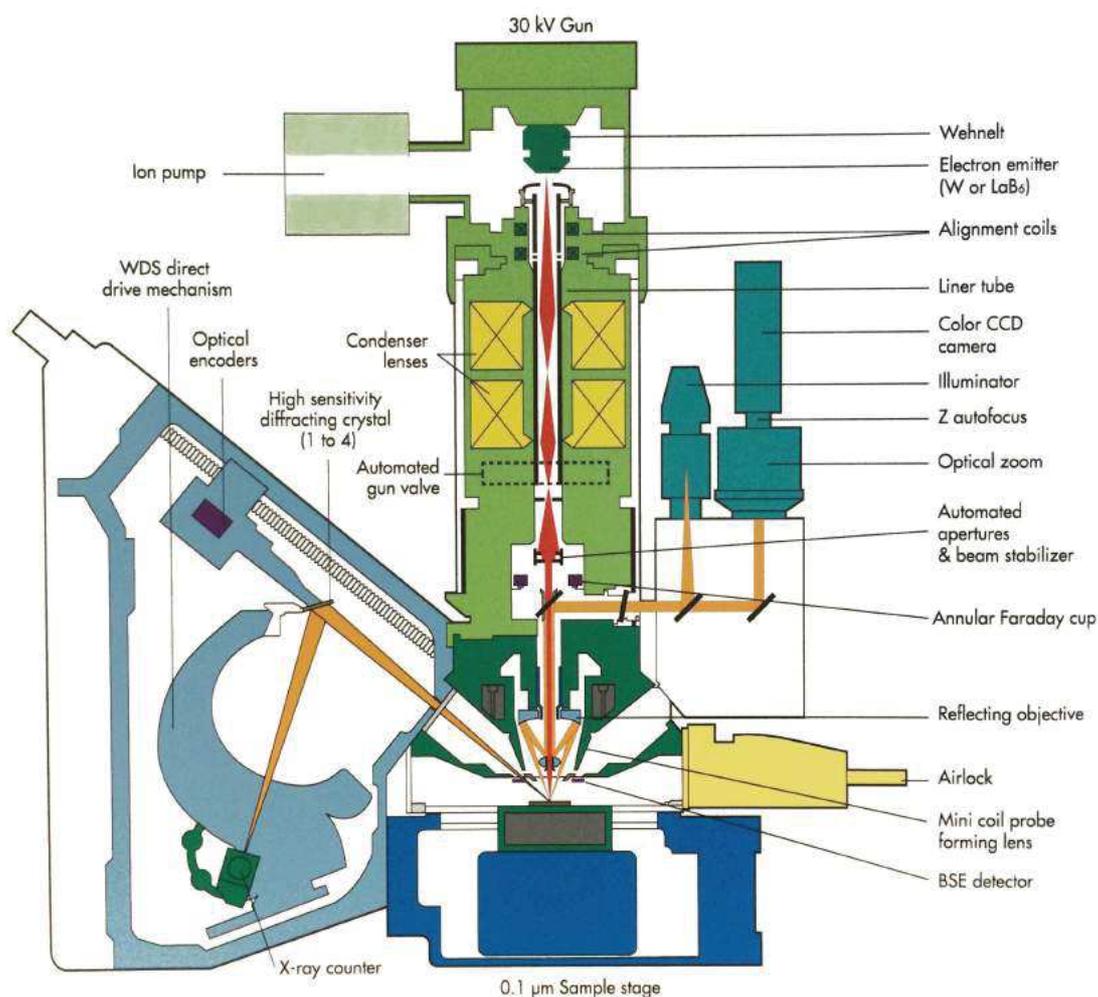


FIGURE 2.1 – Schéma détaillant les composants de la microsonde électronique de type CAMECA SX-FIVE utilisée pour ce travail de thèse (<http://camparis.ecceterra.fr/>)

d'onde (Wavelength Dispersive Spectroscopy) qui requiert l'utilisation d'un spectromètre par élément (4 spectromètres sont disponibles sur la SX-100, 5 sur la SX-five). Le spectromètre sélectionne les photons X en fonction de leur longueur d'onde, (ii) une analyse élémentaire semi-quantitative par dispersion en énergie (Energy Dispersive Spectroscopy), permettant la mesure de l'intensité des photons X en fonction de leur énergie. Le second mode est généralement utilisé lors de la phase d'exploration de l'échantillon, en complément du premier mode permettant l'analyse élémentaire quantitative de la phase minérale repérée. Tous les éléments du carbone à l'uranium sont mesurables, avec des limites de détection de l'ordre de 100 ppm, mais l'on ne dispose pas de standards pour chaque élément. Les in-

certitudes liées aux mesures sont généralement de l'ordre du pourcentage relatif pour les cations.

2.2.2 Préparation des échantillons

Les échantillons de roches collés sur lames minces en verre de $30\mu\text{m}$ d'épaisseur, ont été métallisés au carbone avant chaque session d'analyses (15nm d'épaisseur). Les échantillons synthétiques étant sous forme de poudre, ils ont été collés sur une lame mince avec du scotch carbone comme support, puis aplatis manuellement de façon à éviter les effets de surface lors de l'analyse, avant d'être métallisés.

2.2.3 Protocole analytique

L'intégralité des sessions d'analyses de microsonde électronique a été réalisée à CAMPARIS (Sorbonne Université, Paris) sur deux microsondes CAMECA SX-FIVE et SX-100. Les analyses ponctuelles ont été acquises aux conditions analytiques classiques soit 15kV de voltage et 10nA d'ampérage, avec une taille de faisceau d'environ $2\mu\text{m}$ en analyse dispersive de longueur d'onde (WDS). Les standards utilisés pour la calibration des éléments sont le diopside pour Ca, Mg et Si, MnTiO_3 pour Mn et Ti, l'orthoclase pour K et Al, Fe_2O_3 pour Fe, l'albite pour Na, et Cr_2O_3 pour Cr. Des cartes ont également été acquises avec des paramètres similaires mais à temps de comptage plus faible entre 50 et 300ms. Pour la mesure en oxygène les coefficients d'absorption ont été sélectionnés depuis Bastin et Heijligers (1991), et l'alumine (Al_2O_3) a été utilisé comme standard pour l'oxygène. Les analyses ont ensuite été vérifiées grâce aux compositions des standards de périclase (MgO), quartz (SiO_2), et hématite (Fe_2O_3), permettant de calculer une incertitude d'environ 1.1% sur la mesure en oxygène.

2.2.4 Limites de la méthode

Plusieurs paramètres inhérents au type de matériel analysé entraînent des problèmes dans la qualité de la mesure. L'état de surface de l'échantillon fait partie de ces critères et doit être le plus lisse et horizontal possible afin d'éviter des effets

de contraste topographique affectant le signal de photons émis. Ce problème a été rencontré en particulier lors de l'analyse des échantillons synthétiques. Le peu de matière disponible (20mg de poudre par synthèse) ne permettait pas de réaliser des plots en époxy qui impliquent un risque de perdre l'intégralité de la poudre lors du polissage (des tests de polissage effectués sur une poudre caduque étaient négatifs). L'alternative choisie lors de ce travail d'écraser la poudre afin d'aplanir la surface est encore limitée, car elle permet seulement de mesurer correctement un faible nombre de grains.

Cette difficulté s'ajoute à la petite taille de grain de ces produits synthétiques (~ 1 à $3 \mu\text{m}$ pour une chlorite), ainsi qu'à l'importante hétérogénéité spatiale des phases présentes dans la plupart des échantillons (nombreux oxydes). Sur la plupart des analyses dont le bouclage théorique est correct (variable selon la composition, mais globalement compris entre 80% et 90% poids d'oxydes pour la chlorite) il est ainsi dans certains cas difficile de savoir si l'analyse est correcte ou bien si elle n'est pas un mélange de plusieurs grains de chlorite de composition variable, ou bien de chlorite et d'oxydes présents à proximité. Il est donc nécessaire de réaliser le plus grand nombre possible d'analyses pour un même échantillon afin d'identifier ou non une homogénéité dans la composition des chlorites de celui-ci. En plus de leur taille, ces poudres sont très volatiles sous le faisceau d'électrons de par leur faible densité, contraignant également la qualité de l'imagerie MEB et l'analyse EPMA.

Ces limitations sont négligeables dans le cas des échantillons naturels. Cependant le problème de taille de grain est également présent dans le cas de chlorites interstratifiées à très petite échelle (centaine de nanomètres) dont l'analyse EPMA obtenue est ainsi un mélange chlorite-micas ou chlorite-argile (type smectite dans le cas le plus courant).

2.3 Spectroscopie XANES au seuil K du fer (X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy)

2.3.1 Justification de la méthode

L'objectif de l'utilisation de cette méthode est d'obtenir l'état d'oxydation du fer dans l'ensemble de nos chlorites ainsi que leurs minéraux associés pour : (i) d'une part avoir une base de formules structurales avec Fe^{3+} et de nouvelles données cristallographiques sur ces minéraux, (ii) d'autre part pour étudier spatialement la distribution du Fe^{3+} dans ces assemblages via des analyses complémentaires de cartographie, et ainsi espérer mieux comprendre les processus impliqués à échelle de la roche et du minéral. Plusieurs raisons techniques et scientifiques justifient le choix de l'utilisation du XANES comme méthode d'analyse du Fe^{3+} dans ce travail en comparaison avec les autres méthodes disponibles. Ce type d'analyse étant non destructif il est possible de coupler cette technique avec des analyses de microsonde électronique ultérieures au besoin, et également d'effectuer des mesures *in situ*, donc une analyse spatiale de l'état d'oxydation du fer sur la zone étudiée. En mode fluorescence la spectroscopie XANES permet des analyses de l'ordre du micromètre, complémentaires des analyses EPMA de même échelle.

2.3.2 Présentation des missions synchrotron

Ce projet de thèse a fait l'objet de plusieurs missions dans des synchrotrons dont les résultats sont présentés au sein de ce manuscrit. Une première mission préliminaire au commencement de la thèse a été réalisée à l'Advanced Photon Source (APS) à Chicago (Etats-Unis) sur la ligne 30IDE en 2014 par B. Dubacq et en collaboration avec V. De Andrade. Cette session d'analyses XANES a permis d'acquérir un premier set de données sur 7 échantillons de la chlorithèque d'origine, étoffée lors de la thèse.

Une seconde mission a été menée en février 2017 à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble, sur la ligne de lumière ID24 en collabo-

ration avec Sakura Pascarelli et Olivier Mathon. Cette session d'analyses a permis une collecte de données sur l'intégralité des échantillons naturels de chlorites. Une troisième mission a été effectuée à APS sur la ligne ID32 en avril 2018 en collaboration avec V. De Andrade et L. Airaghi (ISTeP, Paris). Cette mission a permis en particulier l'analyse des échantillons synthétiques en plus de quelques échantillons naturels. Finalement sur l'ensemble de ces missions, plusieurs échantillons de chlorite naturelle ont également été analysés systématiquement sur chaque ligne, afin de comparer les résultats obtenus et pouvoir discuter l'efficacité de la spectroscopie XANES sur nos échantillons.

Des analyses XANES ont également été réalisées par F. Bourdelle (LGCgE, Univ. de Lille, Villeneuve d'Asq) sur un échantillon de chlorites synthétiques sur la ligne de XANES HERMES au synchrotron SOLEIL (Orsay). Les mesures ont été faites au seuil d'énergie L du fer.

2.3.3 Principe de fonctionnement

2.3.3.1 Rayonnement synchrotron

Un accélérateur linéaire appelé le linac émet sous forme de paquets des électrons progressivement accélérés par des champs électriques, jusqu'à atteindre une vitesse proche de celle de la lumière. Ces électrons sont ensuite transférés dans un accélérateur circulaire appelé le booster où ils sont de nouveau accélérés pour atteindre leur énergie finale (6 GeV pour l'ESRF), avant d'être injectés dans un anneau de stockage de plusieurs centaines de mètres de circonférence (Figure 2.2). A l'intérieur de cet anneau les électrons circulent à vitesse de la lumière dans un tube où règne l'ultra-vide. Ils passent à travers différents types d'aimants : des aimants de courbure (ou dipôles) courbant la trajectoire des électrons, des aimants de focalisation (ou quadripôles et sextupôles) focalisant le faisceau jusqu'à lui faire atteindre quelques centièmes de millimètres d'épaisseur et contrôlant sa trajectoire, et des onduleurs favorisant certaines longueurs d'onde du faisceau et générant plus de brillance. Lorsque la trajectoire des électrons est courbée sous l'action des champs magnétiques forts générés par les aimants de courbure, les

électrons perdent une partie de leur énergie sous forme de photons. Ce sont ces émissions dites rayonnement synchrotron qui sont ensuite envoyées dans les différentes lignes de lumière. Celles-ci sont associées à une grande variété de techniques analytiques utilisant la gamme de rayonnement depuis l'infra-rouge jusqu'aux rayons X.

2.3.3.2 Spectroscopie d'absorption du fer

La spectroscopie d'absorption est l'étude du coefficient d'absorption μ d'un élément en fonction de l'énergie du faisceau incident. Un spectre d'absorption peut être divisé en deux parties : la spectroscopie dite "X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy" dite aussi spectroscopie XANES, et la spectroscopie dite "Extended X-Ray Absorption Fine Structure" aussi appelée spectroscopie EXAFS (Figure 2.3). La spectroscopie XANES permet d'obtenir des informations sur l'état d'oxydation et la coordinence de l'élément absorbeur, quand la spectroscopie EXAFS permet d'étudier l'environnement atomique local (distance, nature des atomes proches voisins, et coordinence) de cet élément.

La spectroscopie XANES du fer permet d'identifier si le fer est sous forme Fe^{2+} ou Fe^{3+} , et si celui-ci est plutôt de coordinence tétraédrique ou octaédrique (Wilke *et al.*, 2001). Le flux de rayons X est calibré par un monochromateur afin de sélectionner la gamme d'énergie correspondante au seuil électronique du fer souhaité (seuils K, L ou M). Pour l'étude XANES du fer le seuil K est utilisé, celui-ci se trouvant à une énergie proche de 7110 - 7130 eV.

Au seuil d'énergie souhaité un photon est absorbé par un électron de la couche correspondante, entraînant l'éjection de cet électron du nuage atomique sous forme de photon-électron, c'est ce qu'on appelle l'effet photo-électrique (Figure 2.4 a). Cet atome se retrouve alors sous un état dit excité non stable car un avec un électron en moins.

Suite à ce phénomène d'absorption plusieurs mécanismes sont possibles pour permettre à l'atome de fer de ré-atteindre un état énergiquement stable. L'un d'entre eux est la fluorescence du fer, c'est-à-dire la migration d'un électron d'une couche électronique superficielle de haute énergie, vers la couche plus interne

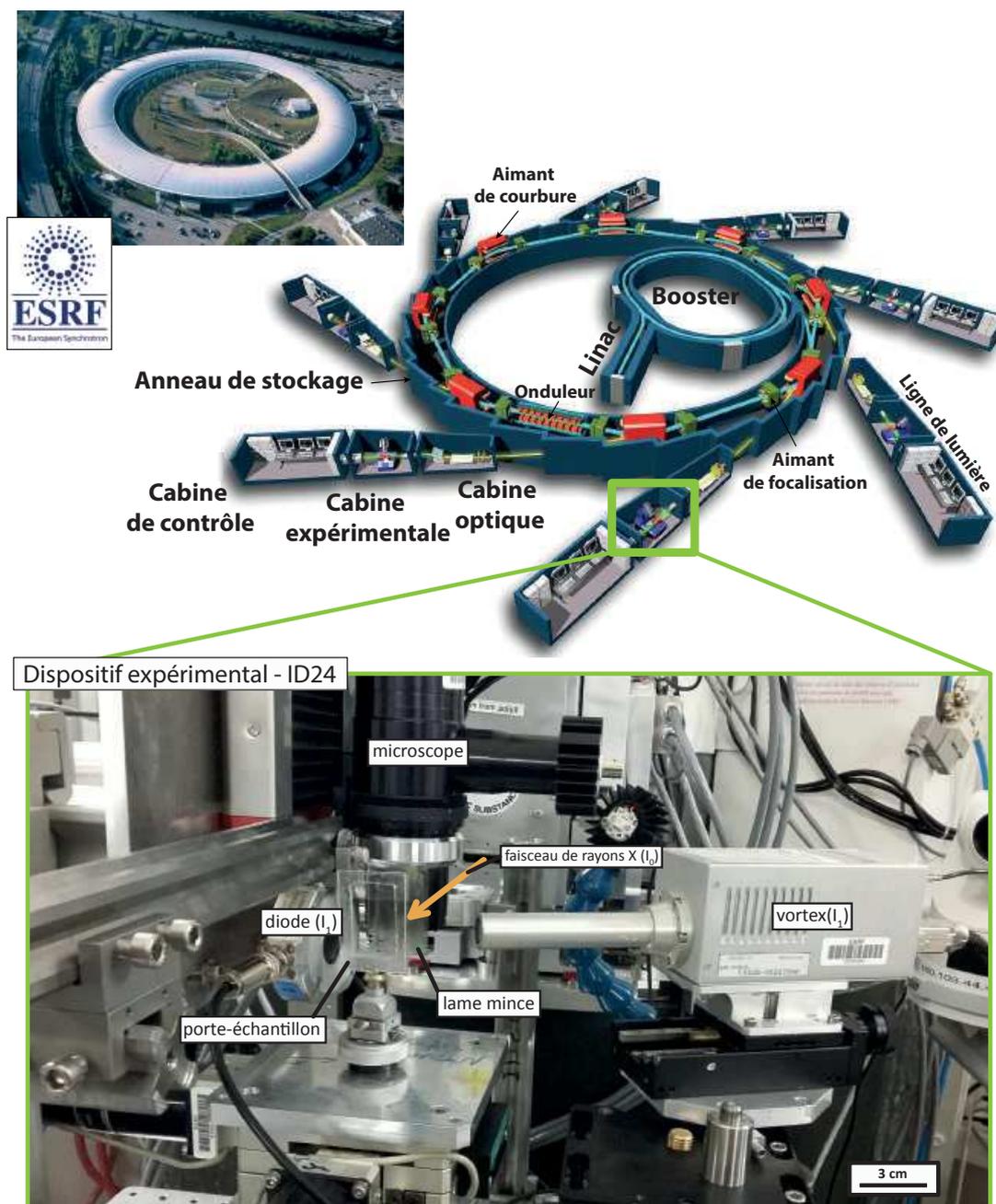


FIGURE 2.2 – Schéma explicatif du fonctionnement du synchrotron et dispositif expérimental de la ligne ID24. Chaque ligne de lumière se compose d'une cabine optique dans laquelle se trouvent nombreux instruments d'optiques (monochromateur, fentes, miroirs, etc) permettant les réglages du faisceau nécessaires à l'expérience en cours, une cabine expérimentale permettant aux utilisateurs de positionner leurs échantillons et d'accéder à certains réglages (détecteurs, microscope, etc), et enfin une cabine de contrôle depuis laquelle sont lancées les acquisitions. Pour plus d'informations voir sur le site : <http://www.esrf.eu/fr/home/about/synchrotron-science/synchrotron.html>

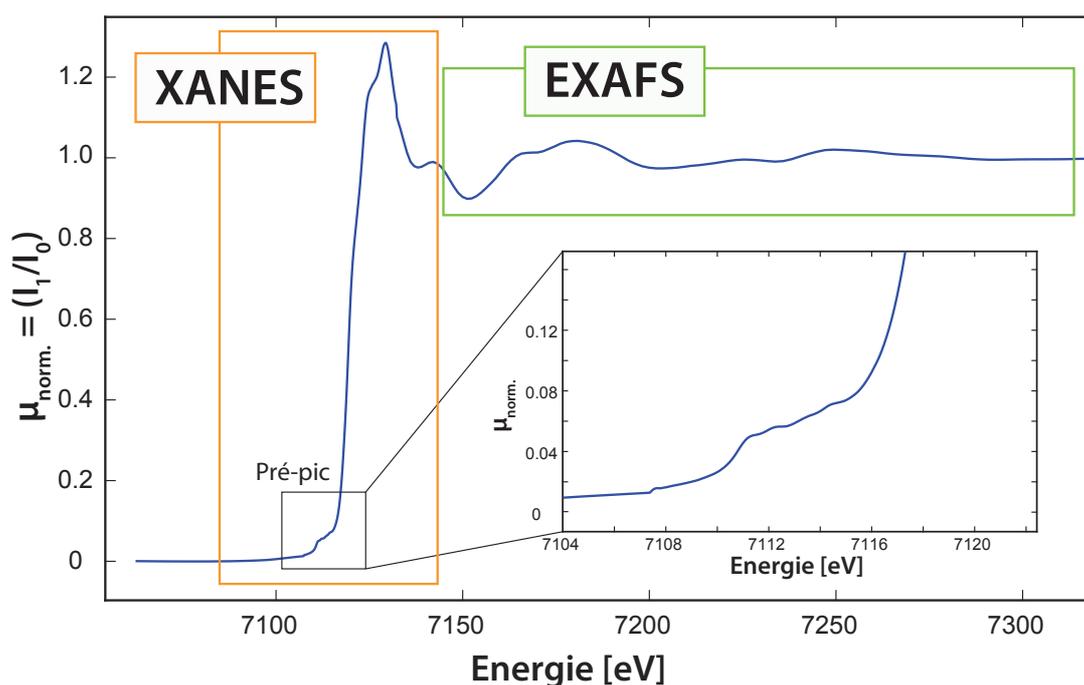


FIGURE 2.3 – Spectre d’absorption au seuil K du fer d’une chlorite, illustrant les domaines en énergie du XANES (X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy) prenant en compte le pré-pic et le pic principal d’absorption et de l’EXAFS (Extended X-ray absorption Fine Structure), qui s’intéresse aux oscillations du spectre d’absorption aux hautes énergies.

plus faible en énergie et dépourvue d’un électron. Ce phénomène est accompagné d’une libération d’énergie sous forme d’émission d’un photon fluorescent dite K_{α} ou K_{β} par exemple dans le cas du seuil K (Figure 2.4 b).

Ainsi le signal enregistré lors de l’analyse peut se constituer des photons issus de la fluorescence ou ceux transmis à travers l’échantillon (photo-électrons éjectés lors de l’absorption). La fluorescence offre l’avantage de pouvoir analyser une large gamme de concentration du Fe_{TOT} . En comparaison l’analyse en transmission est limitée dans le cas d’échantillon dont la concentration en Fe_{TOT} est trop faible (peu d’atomes de fer réagissent et peu de photons sont transmis et donc peu sont transmis) ou trop forte (trop de photons sont absorbés par l’échantillon) pour le détecteur, ce qui génère dans les deux cas un signal faible.

Le coefficient d’absorption μ (noté μV sur les spectres acquis par le détecteur de type vortex sur ID24) enregistré en fluorescence est fonction de l’énergie du

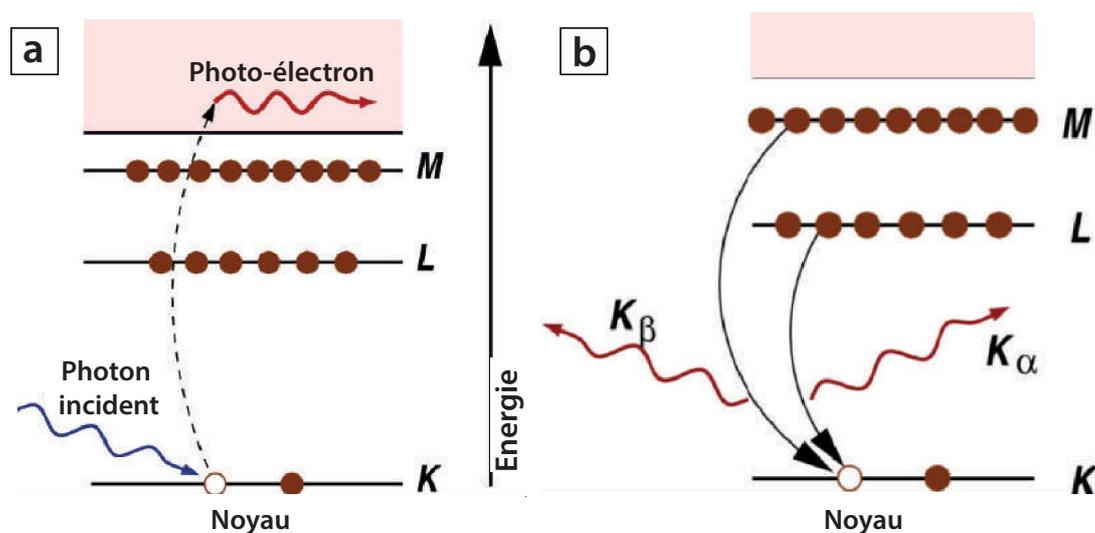


FIGURE 2.4 – Schéma explicatif du phénomène (a) d'absorption (b) et de fluorescence au seuil K modifié d'après Newville (2014).

faisceau incident et peut s'écrire :

$$\mu = (I_1/I_0) \quad (2.1)$$

avec I_1 le signal de fluorescence émis, et I_0 le signal incident. Le rapport I_1/I_0 est noté μ lorsque le signal est enregistré par le détecteur de type diode, et μ_V pour le détecteur de type vortex (voir partie suivante).

2.3.4 Protocole analytique sur ID24 (ESRF, Grenoble) et ID32 (APS, Chicago)

Les analyses XANES réalisées lors de la première mission à APS et à l'ESRF ont été obtenues en mode de détection de la fluorescence et celles faite lors de la seconde mission à APS en transmission. La figure 2.2 illustre le dispositif expérimental et le montage utilisés pour l'acquisition à l'ESRF sur ID24. Deux types de détecteurs sont utilisés pour mesurer I_1 , un détecteur de type diode et un de type vortex dont il est nécessaire d'ajuster la sensibilité et la distance à l'échantillon selon sa teneur en fer (1 % à ~ 40 % max.) pour optimiser le signal reçu en terme de rapport signal/bruit (Figure 2.5). Les échantillons sur support de lames minces sont fixés sur un porte-échantillon fait-maison en plexiglass, lui-même fixé sur une pièce non métallique reliée à une table motorisée permettant d'ajuster la position

de l'échantillon selon les trois directions de l'espace. Un microscope optique ajustable selon z permet de visualiser l'échantillon avant l'acquisition et ainsi repérer la zone à étudier désirée. Les échantillons sont positionnés perpendiculairement au faisceau incident afin de minimiser les effets d'absorption liés aux émissions de fluorescence (Tröger *et al.*, 1992; Pfalzer *et al.*, 1999).

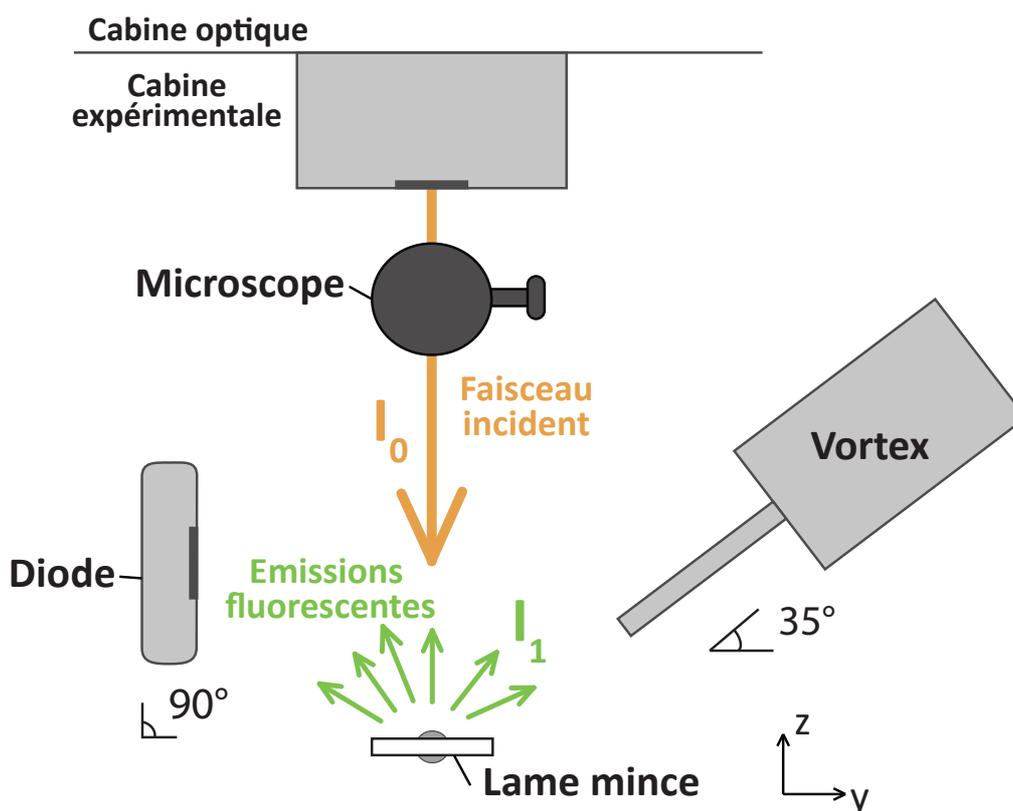


FIGURE 2.5 – Schéma explicatif du dispositif expérimental vue de dessus illustrant la géométrie de l'échantillon par rapport au faisceau incident et aux deux détecteurs. Les directions x , y , et z représentent les directions selon lesquelles il est possible de contrôler à distance la table motorisée, sur laquelle est fixé le porte-échantillon. La direction x est ici confondue avec la direction de profondeur de l'image.

Une lame quart d'onde a été utilisée pour sessions d'analyse sur ID24 et ID32 afin de transformer le faisceau originellement linéaire en un faisceau polarisé circulairement (Giles *et al.*, 1994). Ce type de polarisation permet d'éviter des effets liés à l'anisotropie des phyllosilicates, et couramment rencontrés sur ce type de minéraux. En effet il a été montré que la position en énergie du pic et du pré-pic

enregistrés avec un faisceau linéaire dépend également de l'orientation du réseau cristallin du phyllosilicate étudié à cause de son dichroïsme (Dyar *et al.*, 2001; Muñoz *et al.*, 2013). Ce phénomène est problématique en particulier lors de l'acquisition de cartographies de l'état d'oxydation du fer, car alors l'échelle d'intensité de la carte dépend à la fois de l'état d'oxydation, et de l'orientation des chlorites dans la zone. L'utilisation d'une lame quart d'onde (cristal) permet ainsi de s'affranchir de cet effet.

Lors de l'acquisition sur ID24 les spectres sont acquis sur une gamme de canaux appelés *etels*, ensuite convertis en gamme d'énergie grâce à des analyses sur hématite comme standard. L'équation obtenue grâce à la calibration et permettant de convertir ces canaux en énergie est :

$$Energie = 7091.7 + 17.4 * etel \quad (2.2)$$

La gamme d'échantillonnage en énergie s'étend de 7080 eV à 7200 eV avec une résolution d'échantillonnage de 0.1 eV. De par l'insertion d'une lame quart d'onde sur le passage du faisceau, les spectres obtenus montrent tous la présence d'un "glitch" (sur le signal de I0, I1 et μV), constitué d'un épaulement et d'une dépression aux alentours de 7100 eV dû à la diffraction du faisceau à cette énergie par le cristal. Ce « glitch » a été systématique à la session à ID-24 et a été traité comme un bruit de fond. Il ne représente pas de contrainte à l'extraction de l'information du spectre de par sa localisation avant le pré-pic, qui constitue la zone d'intérêt du spectre dans notre étude.

2.3.5 Traitement des données : vers l'estimation des teneurs en Fe^{3+}

2.3.5.1 Démarche utilisée

La spectroscopie XANES repose sur l'étude des informations données par le pré-pic et le pic principal d'absorption. Plusieurs méthodes de traitement peuvent être utilisées pour extraire les informations de redox et de coordinence du fer. La méthode utilisée ici est celle proposée par Wilke *et al.* (2001), qui utilise les

caractéristiques du pré-pic du spectre d'absorption. La figure 2.6 représente un pré-pic de chlorite après normalisation (voir partie suivante 2.3.5.2). La position en énergie du centroïde du pic, c'est-à-dire la position à laquelle l'aire sous le pic est identique de part et d'autre de cette position, dépend de l'état d'oxydation du fer. Ainsi plus le centroïde sera décalé vers les hautes énergies et plus la chlorite mesurée aura une composition avec un rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ élevé, et inversement en direction des basses énergies. L'aire intégrée sous le pré-pic est quant à elle fonction de la coordinence du fer. Une valeur élevée indique que le fer est plutôt tétraédrique alors qu'une valeur faible indique du fer octaédrique dans l'analyse.

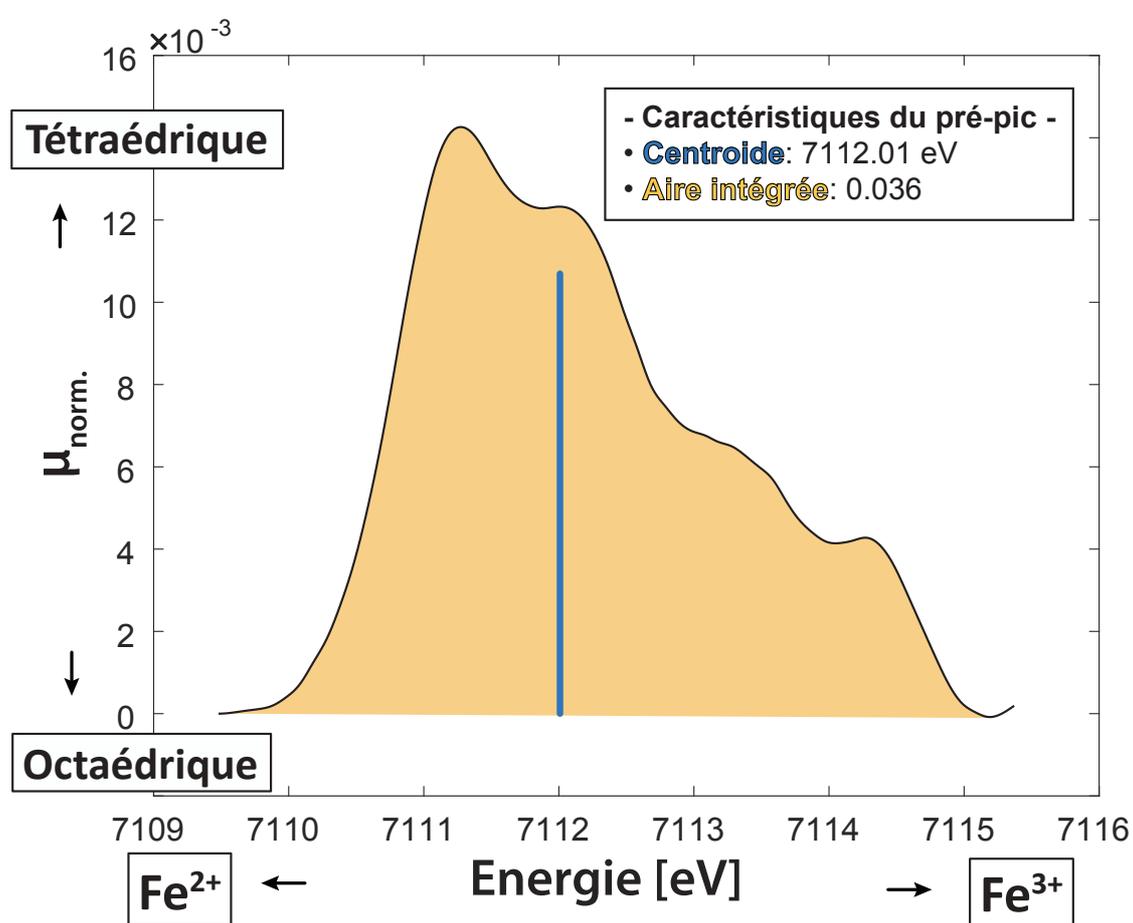


FIGURE 2.6 – Pré-pic isolé de chlorite illustrant la dépendance de la position du centroïde en énergie avec l'état d'oxydation du fer, et celle de l'aire intégrée sous le pic avec la coordinence du fer.

2.3.5.2 Traitement des données

Spectres sur analyses ponctuelles

Chaque spectre est d'abord visualisé et enregistré individuellement depuis le logiciel PyMCA (utilisé à l'ESRF pour la visualisation des données). Les étapes de traitement suivantes ont été intégralement réalisées sous Matlab afin de pouvoir personnaliser le traitement selon la méthode de Wilke *et al.* (2001).

Etapes de traitement sur Matlab :

- La première étape de traitement d'un spectre est la normalisation du coefficient d'absorption μ . En effet l'intensité du signal étant d'abord fortement dépendante de la concentration en fer total de l'échantillon, il est nécessaire de normaliser afin de pouvoir comparer les valeurs d'aire intégrée des pré-pics entre chaque spectre. La normalisation est réalisée de manière à ramener à 0 le signal avant le pré-pic (bruit de fond), et de ramener à 1 le pic suivant en énergie le pic principal du fer (voir exemple de spectre normalisé sur Figure 2.3).
- La deuxième étape est optionnelle selon le spectre étudié et consiste à lisser le spectre à l'aide d'une fonction smooth (utilise un algorithme de Savitzky-Golay) permettant d'améliorer légèrement le signal spécifiquement au niveau du pré-pic lorsque le spectre est trop bruité, notamment dans le cas des échantillons pauvres en fer total.
- L'étape suivante repose sur l'isolation du pré-pic en ajustant une fonction mathématique sous le pré-pic, nommée « ligne de base ». L'objectif est de faire passer cette fonction de façon à minimiser l'aire sous le pré-pic, afin de ne pas sur-estimer les aires intégrées calculées suite au traitement. Il est nécessaire de délimiter sur chaque spectre les bornes en énergie délimitant la zone du pré-pic, afin de faire passer la fonction de ligne de base par ces points. Chaque borne est ainsi ajustée progressivement jusqu'à converger vers une minimisation de l'aire sous le pré-pic jugée optimale pour la suite du traitement. Une fonction interpolante spline cubique (cubic spline interpolation) a d'abord été testée comme ligne de base. Cependant celle-ci ayant tendance à créer un effet "cuvette" sous

certaines pré-pics, elle a finalement été délaissée au profit d'une fonction gaussienne : il a été montré que le pic est une combinaison de fonctions gaussienne et lorentzienne, la partie proche du pré-pic étant entièrement contrôlée par la gaussienne plus efficace, (voir discussion dans Muñoz *et al.*, 2013) (Figure 2.7).

- L'étape finale est de soustraire la ligne de base et d'isoler le pré-pic. Il est ensuite possible de calculer l'aire intégrée sous le pré-pic, ainsi que la position en énergie de son centroïde c'est-à dire la position où l'aire sous le pré-pic est identique de part et d'autre de celle-ci. Ces deux valeurs constituent les caractéristiques du pré-pic.

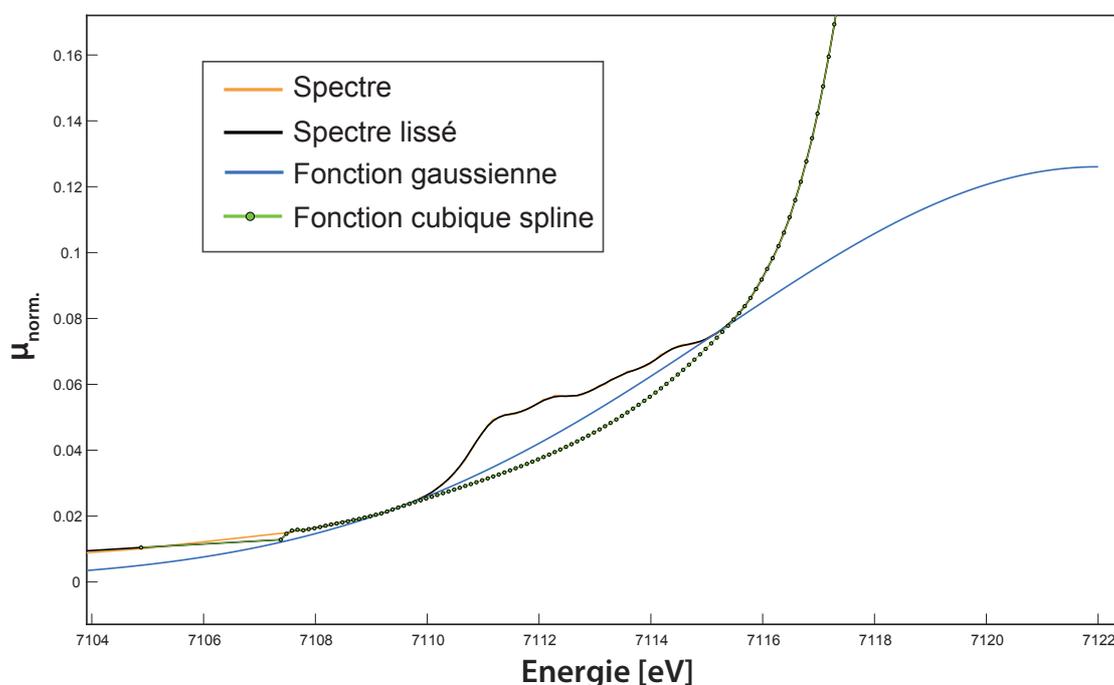


FIGURE 2.7 – Pré-pic du spectre absorption du fer d'une chlorite illustrant les fonctions interpolantes spline cubique et gaussienne utilisées comme ligne de base sous le pré-pic. La fonction cubique spline a tendance à créer un effet de "cuvette" sous le pré-pic contrairement à la fonction gaussienne qui minimise plus efficacement l'aire sous le pré-pic.

Cartographies XANES

Chaque carte obtenue possède une taille de pixels définie lors de l'acquisition, avec chaque pixel de la carte correspondant à un spectre d'absorption du fer sur ce pixel, soit une zone d'environ $5 \times 5 \mu$ correspondant à la taille du faisceau. Ainsi une carte de 20×40 px par exemple possède un total de 800 spectres à traiter.

Afin d'optimiser le temps de traitement sur les cartes, un script a été créé pour automatiser le déroulement du traitement de l'intégralité des spectres de chaque carte. Le script réalisé pour une carte est le suivant :

- La première étape de normalisation est réalisée à partir de celle du spectre médian de tous les spectres de la carte.
- Une fois la normalisation réalisée, le spectre le plus ferreux et le plus ferrique sont sélectionnés puis traités comme des spectres individuels.
- Les caractéristiques des pôles ferreux et ferrique sont ensuite utilisées dans une boucle de calcul sur l'ensemble des spectres, comme bornes des pré-pics. Cette boucle permet ainsi de réaliser le calcul du centroïde et de l'aire décrits ci-dessus sur chaque pixel/pré-pic de la carte. La carte finale obtenue représente la variation de teneur en $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ lorsque les centroïdes de chaque pixel/spectre sont utilisés, ou la variation en Fe_{TOT} lorsque les hauteurs des pics principaux de chaque pixel/spectre sont utilisés.
- Certains pixels correspondent à une zone abimée de l'échantillon (fracture, trou, etc) et affichent donc des valeurs aberrantes sur certaines cartes. Les valeurs concernées ont été retirées sur la base de leur contenu en fer.
- La dernière étape met en œuvre un algorithme de lissage (fonction `filtremedian` sur Matlab) sur les résultats de la carte. Pour chaque pixel cette fonction utilise la médiane des valeurs des pixels voisins, pour pondérer celle du pixel concerné. Cela permet d'augmenter le rapport signal/bruit (par une meilleure statistique de comptage) au détriment de la résolution spatiale, et a généralement pour effet de mieux mettre en évidence les variations du rapport en $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ sur les échantillons zonés chimiquement.

Les cartes dont les rapports en $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ sont homogènes ont eu leurs valeurs moyennées pour tous les pixels de la carte, puis ajoutées à celles des spectres ponctuels dans la présentation des résultats.

2.3.5.3 Méthode d'estimation du Fe^{3+} d'après Wilke *et al.* (2001)

L'estimation des teneurs en Fe^{3+} depuis les caractéristiques des pré-pics a été réalisée à partir de la méthode proposée par Wilke *et al.* (2001) qui ont réalisé des analyses de spectroscopie XANES au seuil K du fer sur une large gamme de silicates et d'oxydes. Les auteurs représentent dans un diagramme les aires intégrées des pré-pics en fonction des positions des centroides en énergie. Quatre pôles sont définis à partir des caractéristiques de certains minéraux utilisés comme standards : deux pôles ferreux à 7112 eV l'un tétraédrique et l'autre octaédrique, et deux pôles ferriques à 7113.5 eV l'un tétraédrique et l'autre octaédrique (Figure 2.8 a). La distribution en énergie entre les pôles ferreux et ferrique de même coordinence est considérée comme linéaire. Cela signifie que les points intermédiaires en énergie entre ces pôles peuvent avoir leur rapport en $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ calculée comme une combinaison linéaire des teneurs de chacun des pôles (Figure 2.8 b).

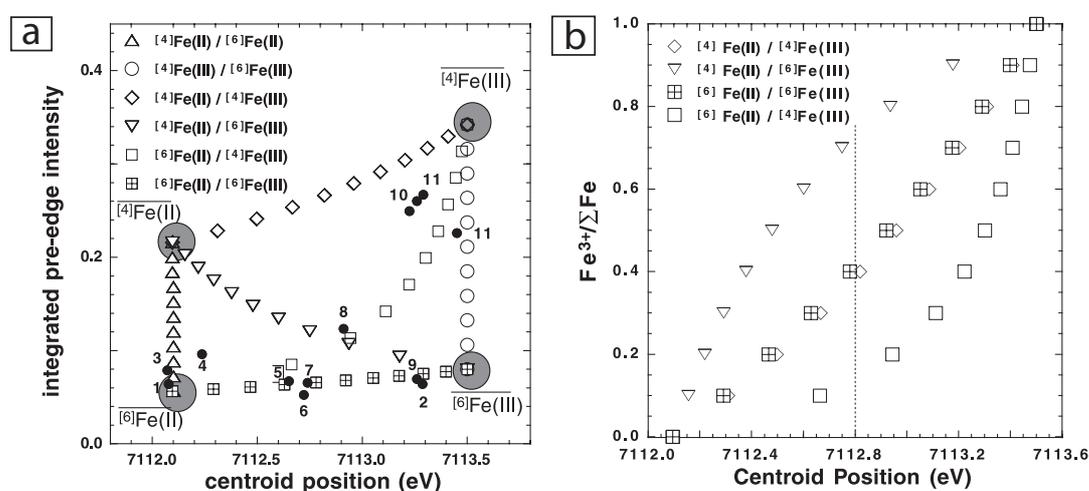


FIGURE 2.8 – Représentation des caractéristiques de pré-pic de plusieurs silicates et oxydes d'après Wilke *et al.* (2001). (a) Les quatre pôles sont déterminés via les analyses sur staurotite (ferreux tétraédrique), sidérite (ferreux octaédrique), FePO_4 (ferrique tétraédrique) et hématite (ferrique octaédrique). Les points représentent les différentes phases de valence et coordinence mixtes analysées, telles que : 1 humite ; 2 et 3 rhodonite ; 4 dumortierite ; 5 kaersutite potassique ; 6 kaersutite ; 7 et 8 vesuvianite ; 9 franklinite, 10 magnétite ; 11 labradorite ; 12 maghémite. Les coordinences octaédrique et tétraédriques sont respectivement notées 6 et 4. (b) Variation des positions en énergie des centroides en fonction des valeurs d'état d'oxydation correspondantes. La variation est linéaire uniquement pour les points ne changeant pas de coordinence d'un pôle ferreux à un pôle ferrique.

Pour notre étude, les pôles ferreux et ferrique proposés par Wilke *et al.* (2001) ont été ré-estimés à partir de silicates et oxydes connus pour être entièrement ferreux ou ferriques. Les pôles choisis sont : (i) pour le pôle ferrique octaédrique la valeur moyenne en énergie correspondant à deux hématites utilisées lors de la calibration en énergie avant acquisition, (ii) pour le pôle ferreux octaédrique la valeur moyenne en énergie de plusieurs individus de chromites (échantillon MA15-31) et d'olivines (échantillon MA15-26B).

2.3.5.4 Limites et incertitudes de la méthode

L'incertitude analytique minimale est de 0.1 eV, correspondant également au pas d'échantillonnage des spectres. La reproductibilité des mesures sur plusieurs analyses réalisées au sein d'un même échantillon homogène est de ~ 0.2 eV. La méthode d'estimation du Fe^{3+} d'après Wilke *et al.* (2001) possède une incertitude de ~ 10 % sur le calcul de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$, et dépend en grande partie du choix des pôles ferreux et ferrique. En effet nos pôles ré-estimés diffèrent de ~ 2.3 eV, ce qui est supérieur aux études précédentes (~ 1.4 eV pour Wilke *et al.* (2001); Galois *et al.* (2001)). Cela peut potentiellement s'expliquer par des effets de matrice, car les minéraux mesurés possèdent des structures cristallographiques variées et dont certains éléments peuvent aussi agir sur le signal de fluorescence enregistré. Cet effet est notamment visible dans le cas de notre pôle ferreux dont la distribution en énergie est plus grande (0.48 eV) avec les olivines et chromites dispersées autour du pôle, par rapport à celle du pôle ferrique (0.14 eV). Une autre explication pour la différence entre les pôles obtenus par ces études et la notre peut se trouver dans des petites différences dans le traitement des spectres lors de l'estimation de la ligne de base, étape sensible. Il apparaît donc justifié de re-extraire des valeurs de pôles à chaque changement de méthode. D'après le choix de nos pôles l'incertitude sur la mesure $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ est donc de ~ 15 à 20 % pour notre étude.

2.4 Microscopie électronique à transmission et spectroscopie de perte d'énergie des électrons

2.4.1 Démarche et intérêt de la méthode

La spectroscopie de la perte d'énergie des électrons couplée à la microscopie électronique à transmission (TEM-EELS) permet d'obtenir une large variété d'informations à l'échelle nanométrique, dont notamment la valence des éléments. Plusieurs facteurs motivent l'utilisation de cette méthode dans ce travail en plus de celle de la spectroscopie XANES au seuil K. Ce type de technique offre un accès à une échelle d'analyse plus petite que le Fe-K XANES, permettant des analyses et de l'imagerie à haute résolution sur des chlorites naturelles zonées à très petite échelle, ainsi que sur les produits de synthèse porteurs de chlorite et d'autres phases de la taille du micromètre. Enfin la mesure du Fe^{3+} étant la partie la plus essentielle de ce travail, des chlorites naturelles ont été analysées via plusieurs techniques afin de pouvoir discuter de l'efficacité et des limites de chacune. La spectroscopie EELS a ici été utilisée au seuil L du fer.

Une première session d'analyses a été réalisée à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC, Sorbonne Université, Paris) sur un microscope JEOL 2100F à 200 keV, en collaboration avec N. Menguy (IMPMC, Sorbonne Université) et F. Bourdelle (LGCgE, Univ. de Lille, Villeneuve d'Ascq). Cette session a permis d'effectuer des essais de mesure sur des échantillons naturels et synthétiques afin de tester la validité ou non de ce type de technique sur nos échantillons. La forte tension électrique ayant entraîné une amorphisation de la plupart de nos chlorites sous le faisceau, il a été décidé de réaliser des analyses au Laboratoire de Physique des Solides (LPS, Univ. Paris Sud, Orsay) sur un STEM VG HB 501 à 60-100 keV, en collaboration avec A. Gloter et F. Bourdelle.

2.4.2 Principe de fonctionnement

De nombreux modes d'observation sont disponibles sur le MET, et peuvent être utilisés en fonction des interactions énergétiques étudiées entre les électrons du faisceau et ceux de l'échantillon (Figure 2.9). La spectroscopie EEL repose sur l'étude de la distribution en énergie des électrons transmis à travers cet échantillon. Lorsqu'un électron traverse l'échantillon, celui-ci peut soit garder son énergie (électrons non diffusés), soit en perdre et dévier de sa trajectoire à cause de collisions avec d'autres électrons de l'échantillon (diffusion inélastique).

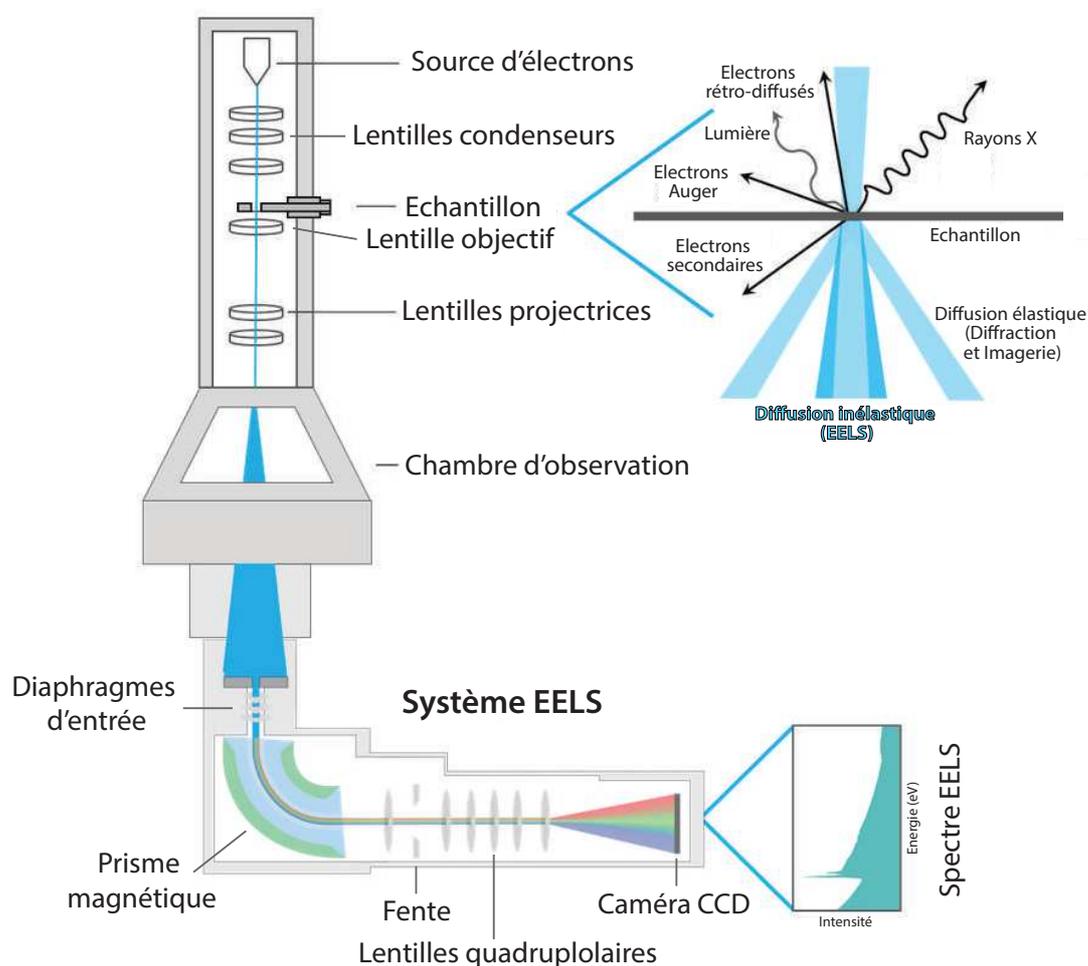


FIGURE 2.9 – Fonctionnement simplifiée du STEM couplé à un détecteur de spectroscopie EEL (modifié d'après Williams et Carter (2009)). Plusieurs modes d'observation à l'échelle nanométrique sont possibles en fonction du type d'interaction étudié entre les électrons du faisceau incident et de l'échantillon.

Le microscope se compose d'un canon à électrons générant un flux d'électrons, qui sont envoyés à travers un set de lentilles électro-magnétiques, permettant de focaliser le faisceau sur l'échantillon. Le système EELS composé de plusieurs éléments optiques est disposé sous la chambre d'observation afin de réceptionner les électrons transmis à travers l'échantillon (Figure 2.9). Il se compose en entrée d'un set de plusieurs diaphragmes jouant le rôle de filtres et permettant d'optimiser les réglages d'imagerie. Le prisme magnétique possède des propriétés de focalisation et dévie le faisceau à 90° de sa trajectoire grâce à la génération d'un champ magnétique. Le set de lentilles quadrupolaires sert ensuite à de nouveaux réglages optiques de la focalisation du faisceau, notamment la correction de l'astigmatisme et de l'aberration inhérents à la création d'un champ magnétique. Enfin le faisceau est projeté sur un détecteur de type caméra CCD transformant l'information reçue en spectre illustrant le nombre de coups reçus en fonction de l'énergie perdue (Figure 2.10). Le seuil L du Fer se compose en réalité de 2 seuils, L3 (708-710 eV) et L2 (720-723 eV), composés chacun de deux principaux pics, notés L_{3a} à 708.7 eV, L_{3b} à 710.25 eV, L_{2a} à 721.6 eV, et L_{2b} à 723.54 eV.

La microscopie analytique basée sur les signaux issus des interactions inélastiques du faisceau avec la matière est bien souvent couplée à l'utilisation de l'imagerie exploitant essentiellement les interactions élastiques. Ainsi plusieurs types de détecteurs faisant partie du microscope permettent d'imager différentes caractéristiques physiques de l'échantillon (rangées atomiques, épaisseur de l'échantillon, images de diffraction, etc). Parmi les modes d'observations disponibles les deux modes d'imagerie ont été utilisées en complémentarité des spectres EELS : l'imagerie en champ clair (Bright Field) permettant de constituer une image à partir du faisceau direct, et l'imagerie en champ sombre (Dark Field) utilisant le faisceau diffracté. Ces deux modes d'imagerie classiques permettent de construire une image en contraste de diffraction, dépendant des propriétés de l'échantillon, tels que la présence de défauts cristallins, ou encore la composition chimique. A ces modes s'ajoute l'imagerie à haute résolution (HRTEM) qui constitue une image en contraste de phase, grâce à l'interférence de plusieurs faisceaux entre

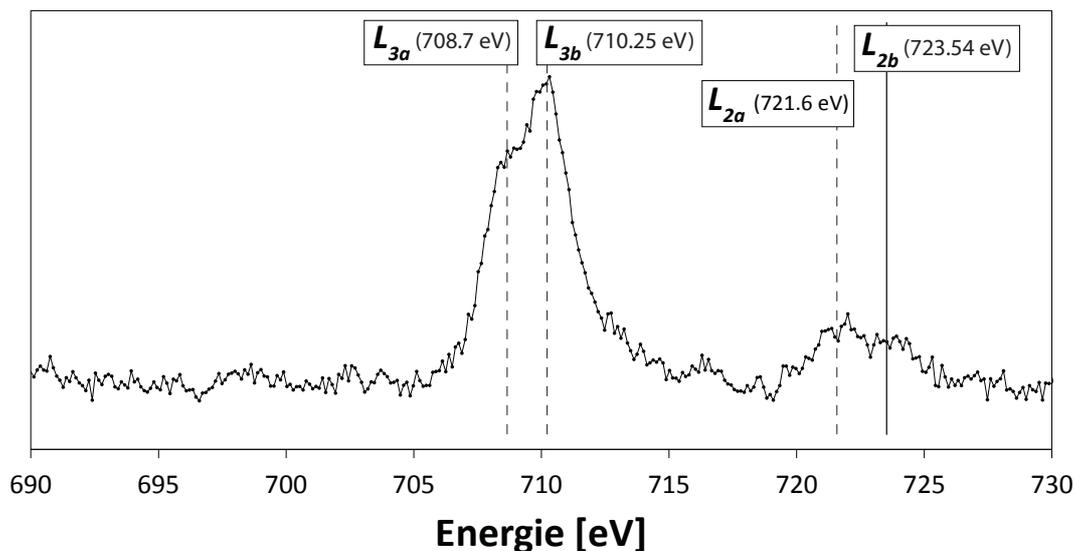


FIGURE 2.10 – Spectre EELS normalisé au seuil L du fer d'une chlorite. Le seuil L_3 se compose de deux pics L_{3a} à 708.7 eV et L_{3b} à 710.25 eV dont le rapport d'intensité est utilisé pour le calcul de Fe^{3+}/Fe_{TOT} . Le seuil L_2 compose de deux pics L_{2a} à 721.6 eV, et L_{2b} à 723.54 eV permettant de calibrer le reste des pics en énergie, sa position restant toujours constante.

eux, permettant notamment d'accéder à la position des atomes dans les rangées atomiques.

2.4.3 Préparation des échantillons

L'utilisation du MET nécessite des échantillons ultra-fins (dizaine à centaine de nanomètres) afin que les électrons puissent le traverser. Les échantillons sous forme de poudres (de synthèse et naturelles) ont donc été broyés et mis en suspension dans de l'éthanol, avant d'être déposés par dépôt goutte sur des grilles en cuivre à membrane carbone. Les échantillons naturels dont on souhaite étudier la composition spatiale sont préparés sous forme de lames FIB, des lames ultra-minces. Ce type de lame est réalisé avec un laser ionique émettant des ions Ga sur l'échantillon qui va progressivement s'affiner. Ce laser FIB ("Focused Ion Beam") est couplé à un dispositif MEB permettant l'imagerie simultanée de l'échantillon via un faisceau d'électrons (Figure 2.11 a). L'ensemble de nos lames a été conçu via le réseau RENATECH par D. Troadec à l'IEMN (IEMN, Lille, France) grâce à un

MEB-FIB de type Fei Strata DB 235. Chaque lame de dimension $7 \times 3 \times 0.1 \mu\text{m}$ (longueur \times largeur \times épaisseur) a été fixée sur une grille de cuivre en forme de peigne (Figure 2.11 c).

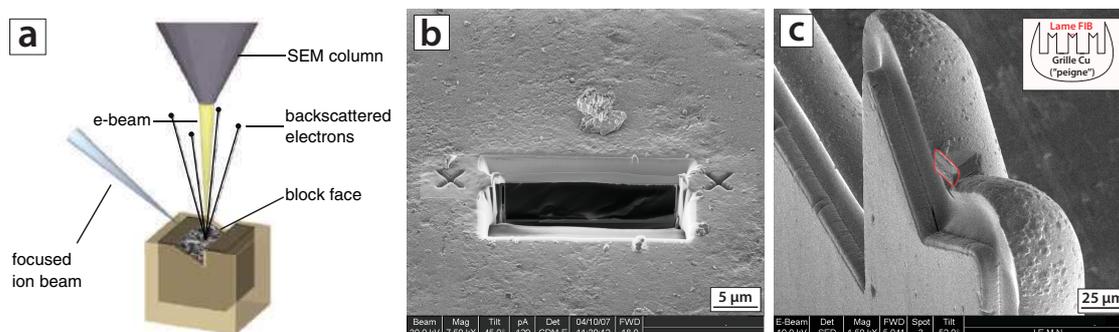


FIGURE 2.11 – Illustration d'étapes de réalisation des lames FIB depuis l'affinement ionique jusqu'à fixation de la lame sur une grille de cuivre. (a) Le laser ionique permettant l'affinement de la lame par bombardement d'ions Ga est couplé à un dispositif MEB (modifié d'après Briggman et Bock (2012)). (b) Illustration en électrons secondaires d'un échantillon naturel dont la portion entre les croix est en train d'être creusée afin d'isoler la future surface affinée (communication personnelle de F. Bourdelle). (c) Illustration d'une lame FIB fixée sur une grille en cuivre en forme de peigne. Afin d'éviter un décollement de la lame lors des manipulations de la grille, celle-ci est fixée au sommet d'un brin du peigne, dont le sommet dessine un "M".

2.4.4 Protocole analytique

Les résultats obtenus ont été acquis sur un STEM VG HB 501 à un voltage de 60-100 keV de façon à garder nos échantillons de chlorite en poudres stables sous le faisceau. Les analyses EELS ont été systématiquement couplées à de l'imagerie HRTEM et BF/DF de façon à visualiser la répartition spatiale des phases (interstratifications, chlorites plus ou moins riches en fer) ainsi que la forme et taille des grains en particulier des poudres de synthèse. Les spectres ont été acquis sur la gamme d'énergie 610 - 813 eV.

2.4.5 Traitement des données : estimations des teneurs en Fe^{3+}

2.4.5.1 Démarche utilisée

La méthode utilisée pour l'estimation des teneurs en $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ est celle proposée par Bourdelle *et al.* (2013a) proposée initialement pour les données Fe-L XANES, utilisant le rapport d'intensité des raies L_{3b} sur L_{3a} de chaque spectre, celui-ci étant principalement contrôlé par la valence du fer (van Aken et Liebscher, 2002). La corrélation entre valence du fer et rapport d'intensité des sous-pics L_3 est décrite par l'équation suivante :

$$\frac{Fe^{3+}}{Fe_{\text{TOT}}} = \frac{R_{L_3} - 0.1867}{0.01991} \quad \text{avec} \quad R_{L_3} = \frac{I_{L_{3b}}}{I_{L_{3a}}} \quad (2.3)$$

2.4.5.2 Traitement des données

L'ensemble des spectres et des images HRTEM, DF et BF a été acquis avec le logiciel DigitalMicrograph issu de la suite Gatan Microscopy Suite (GMS).

La première étape de traitement du spectre consiste à corriger du bruit de fond en ramenant à zéro la zone du pré-pic aux basses énergies, en soustrayant au spectre une ligne de base linéaire (Figure 2.12 a). L'étape suivante opère le même type de correction du bruit de fond au niveau des pics correspondant aux raies L_3 et L_2 , en utilisant une fonction double arctangente passant par leurs bases (Figure 2.12 b). En plus de la normalisation de l'intensité il est nécessaire de recalibrer la position en énergie des spectres à partir des raies L_3 et L_2 . En effet la calibration en énergie n'étant pas toujours idéale les pics doivent être recalés de façon à les positionner aux énergies correspondantes. Cependant les raies L_{3a} , L_{3b} , et L_{2a} se déplaçant en énergie avec le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$, il faut utiliser la raie L_{2b} (723.54 eV), lorsque celle-ci est visible (Figure 2.10). Une fois la calibration en intensité et énergies réalisées, le calcul du rapport des intensités des raies L_{3a} et L_{3b} grâce à l'équation (2.3) permet d'estimer le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$.

Les rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ des échantillons homogènes ont été moyennés pour le calcul des formules structurales.

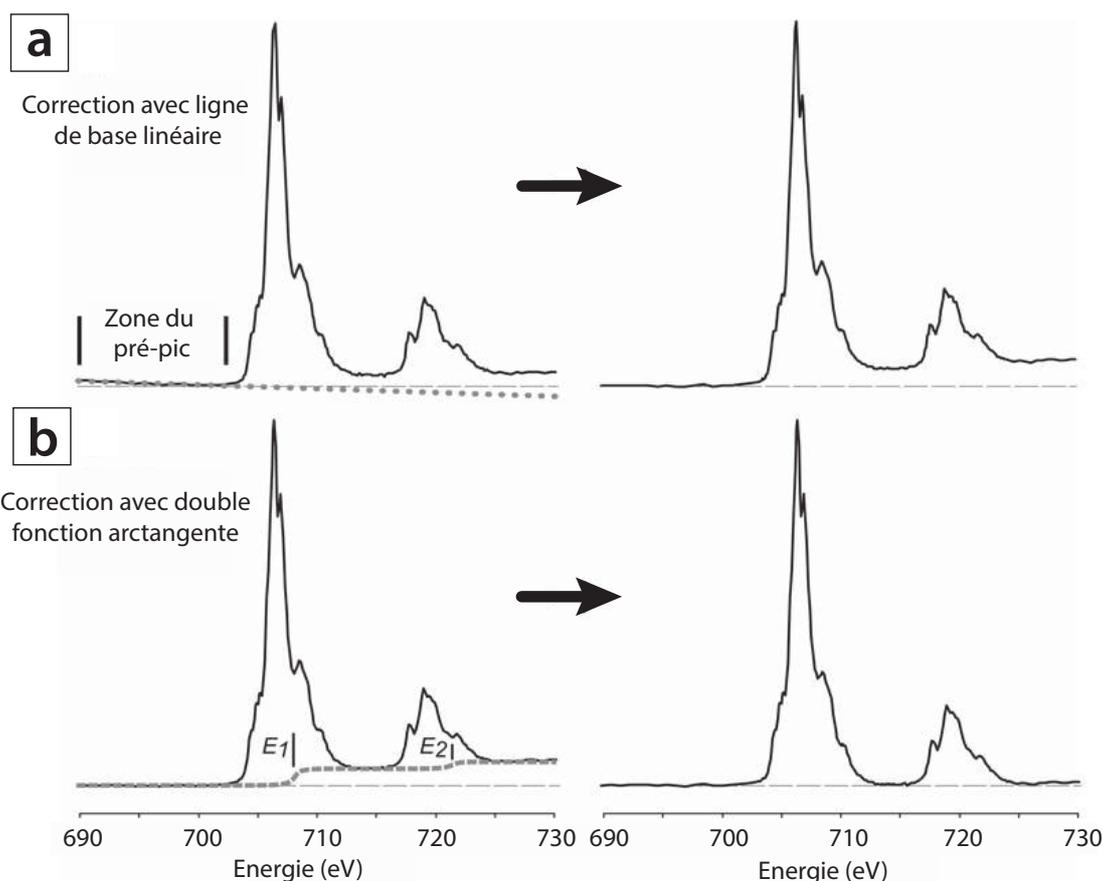


FIGURE 2.12 – Etapes de traitement d'un spectre EELS de chlorite au seuil L du fer utilisant (a) une fonction linéaire, (b) puis une fonction double arctangente (modifié d'après Bourdelle *et al.* (2013a)).

2.4.6 Limites de la méthode

L'intérêt principal du MET est d'accéder à une échelle d'analyse infra-micrométrique, ce qui est bien inférieur à l'échelle classiquement utilisée en pétrologie de l'ordre du micromètre au millimètre. Ainsi lors d'une analyse spatiale d'un échantillon (lame FIB) il est important de bien repérer au préalable la zone et les phases étudiées via d'autres méthodes (MEB, EPMA) afin de pouvoir basculer d'une échelle à l'autre et comparer les valeurs mesurées entre les différentes échelles. La méthode de réalisation des lames FIB est de plus destructive, d'où l'importance de réaliser toutes les autres analyses de la zone avant celles du MET.

L'exposition prolongée sous le faisceau d'électrons peut entraîner des effets

d'irradiation dépendant des paramètres du faisceau et de la phase analysée (épaisseur, résistance, etc) tels que l'amorphisation complète des grains sous le faisceau, ou le changement de coordinence (Van Aken *et al.*, 1998), ou encore de l'état d'oxydation de l'élément analysé (Garvie et Craven, 1994; Garvie *et al.*, 2004; Pan *et al.*, 2010).

L'incertitude analytique sur l'acquisition des spectres est d'environ 0.1 eV, ce qui a un effet négligeable sur l'estimation du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$. L'incertitude sur la méthode d'estimation du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ est quant à elle d'environ 7 à 10 % maximum sur les lames FIB (comm. F. Bourdelle).

2.5 Diffraction des rayons X sur poudres et monocristaux

2.5.1 Démarche et intérêt de la méthode

Des analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées sur poudres et monocristaux afin d'obtenir des informations sur la structure des chlorites naturelles à l'échelle de la maille et des sites cristallographiques. Des analyses supplémentaires sur les produits synthétiques ont été réalisées afin de caractériser la nature minéralogique de ces produits.

Une majeure partie des analyses sur poudres et mono-cristaux s'est déroulée au laboratoire de l'IMPMC en collaboration avec B. Baptiste. Quelques analyses complémentaires ont été acquises sur les mêmes échantillons sur la ligne de lumière CRISTAL au synchrotron SOLEIL (Gif-sur-Yvette), afin d'accéder à une meilleure résolution et donc une information structurale la plus fine possible.

2.5.2 Principe de fonctionnement

Les rayons X sont produits lors de l'impact d'électrons, émis par une cathode chauffée et accélérés sous l'effet d'un champ électrique intense, sur une anode métallique appelée anticathode faite de matériaux variant selon les applications visées (cuivre ou molybdène pour les plus courants). Pour un phénomène de diffraction optimal il est nécessaire d'utiliser un matériau produisant un rayonnement X dont la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur de celle du réseau cristallin étudié.

La diffraction des rayons X repose sur l'interaction élastique entre les photons incidents et les atomes du réseau cristallin. Ceux-ci diffusent le rayonnement de façon cohérente c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons au contact de la matière cristallisée. Ce type de diffusion (dite aussi diffusion Thomson) permet de produire des interférences constructives à des angles spécifiques. Le phénomène

de diffraction est décrit par la loi de Bragg pour une famille de plans cristallins (hkl), telle que :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.4)$$

avec d_{hkl} la distance interréticulaire séparant deux plans parallèles d'une même famille, θ l'angle d'incidence d'un faisceau de rayons X sur ces plans réticulaires, λ la longueur d'onde du faisceau, et n l'ordre de diffraction, un nombre entier. Il y a diffraction lorsque la relation de Bragg est satisfaite (2.13). Les familles de plans atomiques composant chaque phase cristalline sont orientées aux rayons X selon un large balayage angulaire 2θ . La longueur d'onde étant connue et n étant entier il est possible de déterminer la distance interréticulaire entre deux plans à partir de la distance angulaire. Selon la loi de Bragg il est donc possible d'associer à chaque pic de diffraction un plan atomique (hkl), c'est-à-dire indexer les pics à partir d'une base de données de type Powder Diffraction Files (PDF) menant à l'identification des phases présentes.

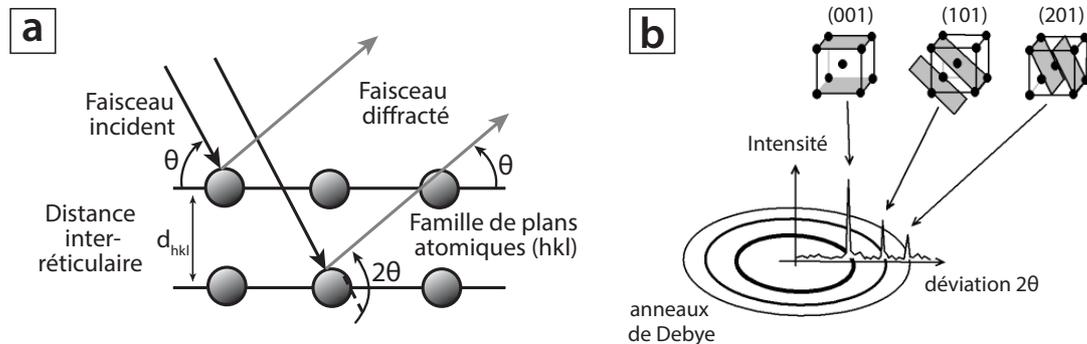


FIGURE 2.13 – Principe de diffraction des rayons X par un cristal. (a) Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) illustrant la loi de Bragg, avec d_{hkl} la distance séparant deux plans atomiques d'une même famille, et θ l'angle de Bragg. (b) Indexation des pics d'un diffractogramme : chaque pic de diffraction correspond à un plan (hkl)

Différents dispositifs de diffractogrammes existent selon le type d'analyse effectuée. Pour l'analyse de poudres l'une des méthodes les plus utilisées est l'utilisation d'un diffractomètre à géométrie Bragg-Bentano, car elle permet l'analyse directe de l'intensité des réflexions en fonction de l'angle et donc une analyse rapide

(2.14). L'échantillon est placée de façon équi-distante entre la source de rayons X et le détecteur, sur un porte-échantillon plan ou dans un capillaire tournant sur lui-même. Le faisceau divergent en sortie du tube à rayons X est parallélisé et dirigé en direction de l'échantillon par un miroir. Des fentes sont positionnées sur le chemin des rayons X permettant de calibrer les différents paramètres optiques du faisceau. Les fentes de Sollers permettent de contrôler le parallélisme du faisceau et ainsi diminuer la divergence axiale. Cela permet de diminuer l'asymétrie des pics de réflexion aux bas angles mais diminue beaucoup le nombre de photons et donc l'intensité des pics. Les fentes de divergence et d'anti-diffusion sont situées de part et d'autre de l'échantillon, et déterminent l'intensité de photons enregistrée par le détecteur et le bruit de fond généré.

2.5.3 Protocole analytique

Une poudre idéale pour l'analyse des diffraction des rayons X se constitue d'un très grand nombre de cristallites (monocristaux) à orientations aléatoires pour un désordre maximal et donc une analyse statistique. Pour une famille de plans (hkl) il existe donc toujours parmi ces cristallites un certain nombre qui présentent au faisceau monochromatique une incidence θ compatible avec la relation de Bragg. Plusieurs paramètres liés à la cristallinité de la poudre contrôlent le profil général du diffractogramme généré. D'autres paramètres inhérents au dispositif expérimental dont il est difficile de s'affranchir complètement ont également un impact plus ou moins important, notamment sur le bruit de fond du diffractogramme (diffusion, fluorescence X, matière du capillaire, etc). Ces paramètres peuvent être répertoriés en trois types selon s'ils contrôlent : (1) la position des pics, (2) l'intensité des pics, (3) et la forme des pics.

Une description succincte des paramètres uniquement inhérents au matériau analysé est proposée ci-dessous. Tel qu'énoncé par la loi de Bragg, la position des pics du diffractogramme (position en 2θ) est en plus de la longueur d'onde utilisée, dépendante de la distance interréticulaire $d(hkl)$. Il est donc possible de déterminer les paramètres de maille de la phase concernée, que sont a, b, et c,

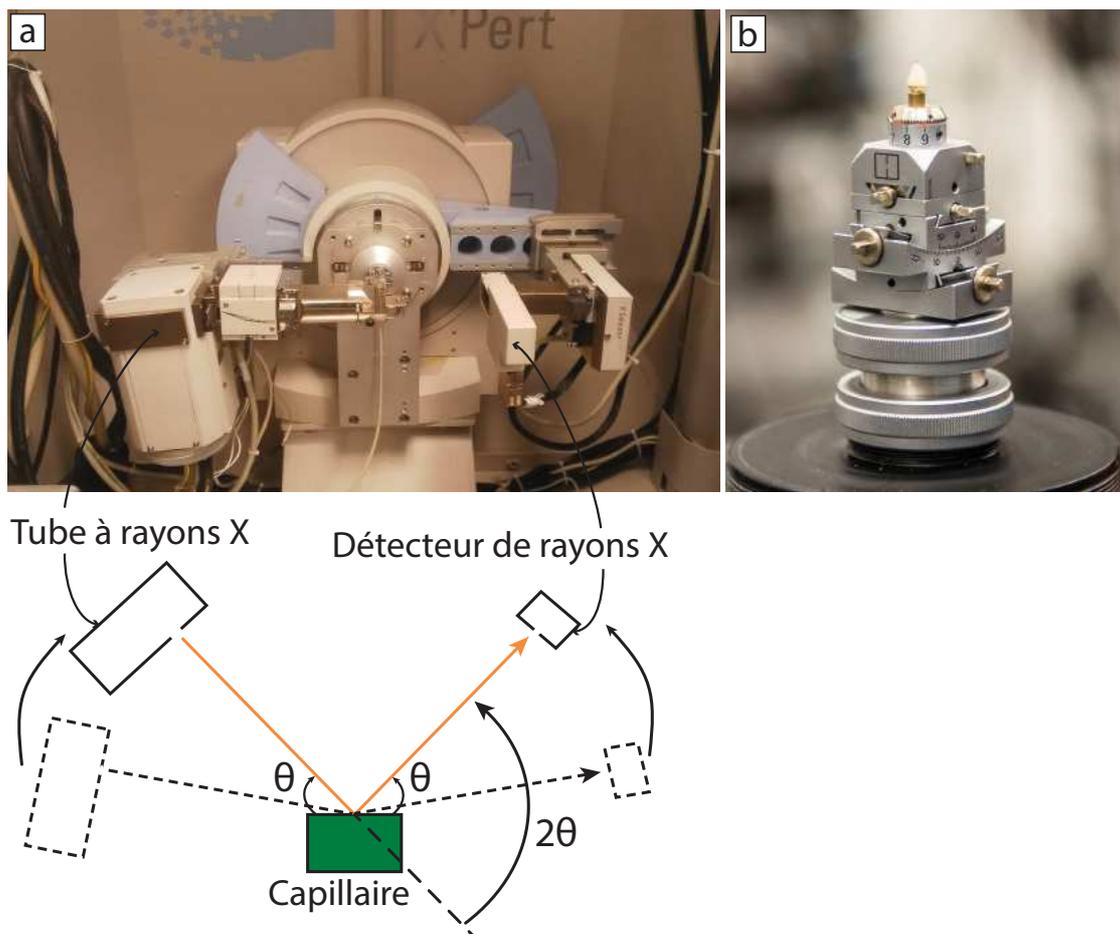


FIGURE 2.14 – Image du diffracto, à gauche l’anticathode en cobalt avec ses tuyaux de refroidissement et le câble de tension, à droite le détecteur linéaire électronique. Lors du balayage en θ on fait tourner d’un même angle les supports de l’anticathode et du détecteur pour que celui-ci puisse détecter les rayons diffractés quand la condition de Bragg est respectée. (b) Porte-capillaire fixé au diffractomètre sur l’axe goniométrique, et permettant en plus du support de régler l’axe rotatif du capillaire.

soit les distances interréticulaires séparant les plans de chaque famille de plans (100), (010) et (001) ainsi que les angles α , β , et γ associés et le groupe d’espace. Les paramètres de maille peuvent varier lorsque les conditions extérieures (contraintes, pression, température) du matériau changent. Celles-ci peuvent ainsi être retracées par un affinement des paramètres de maille via la position des pics.

L’intensité des pics dépend de plusieurs facteurs dont la densité électronique des atomes de la maille, elle permet ainsi de déterminer la proportion, la position et la nature des atomes dans le réseau cristallin de la phase. Les rapports d’intensités des pics peuvent aussi varier avec l’orientation préférentielle des cristallites.

Certaines familles peuvent être favorisées par leur orientation au faisceau, et vont diffracter de façon plus intense que d'autres.

La forme des pics peut être influencée par l'anisotropie de taille des cristallites, soit une distribution hétérogène de cristaux de tailles différentes dans la poudre. La déformation et la cristallinité des cristallites ont également un impact sur la forme, ainsi un matériel bien cristallisé fera des pics plus fins contrairement à un matériel plus amorphe.

2.5.4 Préparation des échantillons

2.5.4.1 Poudres en capillaires

Les échantillons de roches les plus riches en chlorite avec une composition homogène ont été utilisés (Tableau 2.1). Pour les échantillons purs en chlorites (chlorite) quelques milligrammes de matière ont été prélevés puis broyés avant d'être introduits délicatement dans des capillaires en borosilicate de 0.3 mm d'épaisseur. Des étapes intermédiaires de pré-broyage et de sélection des grains par picking ont été réalisées pour les échantillons à chlorite multi-phasés. Selon la quantité de chlorite par rapport aux autres phases, et selon la nature de celles-ci, soit plusieurs amas de chlorites ont été isolés (présence d'autres phyllosilicates), soit ce sont les autres phases qui ont été prélevées une à une (présence d'oxydes, quartz, facilement identifiables). Le nouveau matériel trié a ensuite été finement broyé puis inséré en capillaire. Les capillaires ont été passés aux ultrasons afin d'insérer la poudre plus facilement lorsque celle-ci était composée de cristallites trop grands malgré le broyage. Une fois le capillaire rempli celui-ci est fermé au chalumeau sur son extrémité ouverte, puis il est fixé sur une pièce en laiton grâce à de la cire préalablement amollie. Le capillaire et son support en laiton sont ensuite insérés dans un porte-échantillon via un système de serrage, qui est ensuite positionné dans l'axe goniométrique du diffractomètre (2.14 b).

2.5.4.2 Mono-cristaux

Les mono-cristaux ont été sélectionnés à partir des échantillons les plus abondants en chlorite et avec les cristaux les plus grands et moins déformés possibles (Tableau 2.1). Quelques milligrammes ont d'abord été prélevés par échantillon, puis broyés délicatement au mortier en fraction fine. Les poudres obtenues ont ensuite été passées plusieurs fois aux ultrasons afin de supprimer les particules fines de quelques micromètres de la fraction. Elles ont ensuite été tamisées et séparées en plusieurs fractions de tailles différentes ($< 60 \mu\text{m}$, entre $60 \mu\text{m}$ et $250 \mu\text{m}$, et $> 250 \mu\text{m}$) afin de faciliter la sélection et choisir la taille de grain désirée pour l'analyse. Les grains ont ensuite été sélectionnés uns à uns sous la loupe binoculaire à grossissement $\times 100$ au maximum, à l'aide d'une pince métallique ou en plastique adhérant mieux aux phyllosilicates. Chaque grain a finalement été monté individuellement sur un capillaire spécifique au montage mono-cristallin, lui-même fixé à un dispositif monté dans le diffractomètre.

2.5.5 Protocole analytique

Les analyses sur poudres acquises en laboratoire ont été réalisées en transmission avec un diffractomètre de poudres de type PANalytical X'Pert PRO MPD, équipé d'une anticathode cobalt, de voltage 40 kV, ampérage 40 mA, et de longueur d'onde $\text{K}\alpha_1 = 1.78901 \text{ \AA}$ et $\text{K}\alpha_2 = 1.79290 \text{ \AA}$. Le dispositif utilise un goniomètre 2 cercles θ - θ de façon à ce que l'échantillon reste fixe, et que la source et le détecteur tournent de façon symétrique lors de l'acquisition. Des fentes de Sollers de 0.04 rad et des fentes de divergence et anti-diffusion de $1/2^\circ$ ont été utilisées. Un porte-échantillon relié à un moteur rotatif a permis au capillaire de tourner sur lui-même pendant l'analyse, afin de minimiser l'orientation préférentielle. Chaque capillaire a été préalablement orienté avant chaque analyse grâce au porte-échantillon pouvant régler l'orientation du capillaire dans l'espace selon l'axe goniométrique (2.14). Une collecte de 4 à 110° (2θ) a été effectuée avec un détecteur linéaire.

L'acquisition d'un diffractogramme avec une bonne résolution (rapport signal/-bruit optimal) repose sur la compétition entre un temps d'acquisition long versus un grand nombre de diffractogrammes qui sont ensuite sommés. Les premiers tests ont été faits avec 12 diffractogrammes de chacun 10 minutes pour un échantillon, principalement pour des raisons de sécurité en cas d'arrêt de l'analyse. Certains échantillons importants ont finalement été analysés sur une dizaine d'heures pour une meilleure résolution que les diffractogrammes précédents.

Des analyses complémentaires sur monocristaux et capillaires ont été réalisées par B. Baptiste sur la ligne de lumière CRISTAL à SOLEIL sur un nouveau détecteur MYTHEN permettant des analyses à haute-résolution et plus rapides. La calibration en énergie et des paramètres instrumentaux a été réalisée grâce au standard LaB6 dont les paramètres de maille sont connus.

2.5.6 Traitement des données

Le traitement des diffractogrammes repose sur la réalisation d'un affinement de structure, c'est-à-dire la génération d'un diffractogramme calculé au plus proche possible du spectre mesuré. Les affinements ont été obtenus via l'utilisation du logiciel Fullprof et sa suite, qui permet via un système de calcul itératif à plusieurs cycles, d'affiner progressivement les paramètres analytiques et de l'échantillon contrôlant la forme du diffractogramme. Deux types d'affinements ont été réalisés pour ce travail, (i) un affinement de type LeBail qui consiste à obtenir les paramètres de maille du cristal étudié, (ii) puis lorsque la résolution le permettait un affinement de type Rietveld permettant d'obtenir la distribution cationique des atomes du cristal.

Le logiciel HighScore Plus qui permet notamment l'identification de phases à partir d'une base de données PDF, a été utilisé en complément de l'affinement sur Fullprof qui demande d'insérer les phases présentes manuellement et donc de les connaître au préalable. La première étape consiste donc à ouvrir les fichiers sur HighScore Plus, d'une part afin de sommer les différents diffractogramme en un

seul plus résolu, et d'autre part afin d'identifier la nature des phases présentes dans l'échantillon. Cette seconde étape repose sur la comparaison des diffractogrammes de la littérature (base de données PDF) avec celui mesuré. Cependant les raies des phases proposées avec le logiciel (à chimie comparable) ne sont pas toujours parfaitement corrélées à celles des phases réelles, ce qui complique le processus d'identification car le logiciel aura tendance à faire appel à de nouvelles phases non pertinentes pour combler le manque de corrélation. Un exemple récurrent concerne le décalage des raies sur quelques pics d'une phase entre le PDF proposé et celle mesurée. Les phases suivantes proposées par le logiciel auront tendance à avoir des raies qui vont combler le décalage sur ces mêmes pics. La présence de plusieurs raies de deux phases au sein d'un même pic est possible mais cela reste localisé, et il est difficile d'identifier cet effet au regard de la superposition naturelle des raies de certaines phases mesurées. Ainsi la méthode utilisée a été de réaliser une première identification avec HighScore Plus, puis de tester les phases proposées via un affinement LeBail sur Fullprof, afin d'identifier les phases réellement présentes.

L'affinement réalisé sur Fullprof utilise un fichier .pcr d'entrée contenant l'ensemble des paramètres analytiques et de phase affinales (éditable sur Notepad ++), puis affinés au cours de l'itération (2.15). La première étape sur Fullprof avant de commencer l'affinement est de sélectionner manuellement la ligne de base du diffractogramme depuis le sous-logiciel Winplotr, puis d'enregistrer ses coordonnées dans le fichier d'entrée. Plusieurs autres éléments sont à définir, tels que le format du fichier portant le diffractogramme, le nombre de phases affinales, ou encore le type de fonction utilisée pour simuler des pics au plus proche de ceux mesurés. La fonction utilisée pour l'ensemble des échantillons est une pseudo-voigt fonction la plus adaptée en terme de profil de pics et rapidité de calcul d'un profil de Bragg (Neuville *et al.*, 2013), et qui est le produit de convolution entre une fonction gaussienne et une fonction lorentzienne. Les phases de la littérature utilisées pour l'affinement ont été sélectionnées depuis la base de données minéralogiques American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD, disponible

```

rouge italique : Fond continu (polynôme)
rouge droit   : Positions des raies
bleu italique : Forme des raies
bleu         : Intensités des raies

COMM Corindon Al2O3
! Files ==> DAT-file: corindon, PCR-file: corindonx
! Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uui Cor Opt Aut
  2 5 1 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
!
! Ppr Ppl Ioc Mat Per Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0 0 1 0 1 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 1
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bqpos Wdr Cthn muR AsyLim Rpolarz -> Patt# 1
  1.540600 1.544300 0.50 65.00 20.00 0.7998 0.00 40.00 0.0000
!
! NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  1 0.01 0.65 0.65 0.35 0.65 20.0000 0.020000 150.0000 0.000 0.000
!
  0 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE -> Patt# 1
  -0.090 21.00 0.0000 0.00 0.0000 0.00 0.0000 0.0000 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
  21.00 -5.66 -9.36 8.30 37.04 -24.55
  51.00 61.00 71.00 81.00 31.00 41.00

!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
  0.28556E-02 0.5000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
  11.00000 161.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y Gauss; Lortz; Size-Model
  0.005865 0.025089 0.018587 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0
  143.000 151.000 131.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
  4.75758 4.75758 12.9876 90.000 90.000 120.000
  111.000 111.000 121.000 0.000 0.000 111.000
! Pre1 Pre2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
  0.00000 0.00000 0.023 0.061 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 91.00 101.00 0.00 0.00

```

FIGURE 2.15 – Exemple de fichier .pcr sur Fullprof illustrant l’affinement d’une structure de corindon Al_2O_3 , d’après Gravereau (2011). Le code couleur illustre l’impact de certains paramètres analytiques sur le fond continu, la position, l’intensité ou la forme des pics simulés. Chaque paramètre est désigné par un symbole ou acronyme en dessous duquel figure la valeur actuelle utilisée pour le calcul. La valeur directement en dessous de celle-ci est celle à indiquer si l’on souhaite que le paramètre soit affiné pour le calcul ($\neq 0$) ou non ($= 0$).

sur <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>). Une fois les paramètres de chaque phases rentrés dans le fichier d’entrée, l’affinement peut être lancé sur un nombre de cycles préalablement déterminé. Pour chaque affinement est calculé une valeur de χ^2 et une valeur de R_{Bragg} pour chaque phase, représentant des critères de "qualité" sur l’affinement réalisé. Cependant un bon χ^2 (proche de 1) n’indiquant pas forcément une solution correcte, ce critère est utilisé en complément d’un oeil expérimenté. En présence d’un échantillon multi-phasé c’est la phase la plus abondante, la chlorite dans la plupart des échantillons, qui est affinée en premier puis les autres phases sont affinées les unes après les autres. Sur le premier affinement (à plusieurs cycles) on affine d’abord les paramètres analytiques tels que le zéro du détecteur, puis les paramètres de maille a , b , c , α , β , et γ . Sont ensuite affinés les uns après les autres :

- les paramètres de profil W, V, U, affinant la largeur des pics ainsi que l'intensité des pics en mode LeBail (qui est virtuelle et n'a pas de signification physique, elle améliore simplement le fit contrairement à un affinement Rietveld)
- les paramètres X les effets de taille de cristallite (contribution plutôt lorentzienne) et Y pour les effets de déformations dans les cristallites (contribution plutôt gaussienne)
- les paramètres Asy simulant l'asymétrie des pics principalement due à la géométrie du dispositif expérimental. Les paramètres Asy (Asy1, Asy2, etc) ayant tendance à créer virtuellement de petits pics en base de pics on peut affiner en remplacement les paramètres S-L et D-L représentant les distances source-détecteur et détecteur-échantillon.
- les paramètres Pref1 et Pref2 simulant de l'orientation préférentielle des cristallites lorsque celle-ci est présente.

Une fois le fit LeBail réalisé et si la résolution du diffractogramme est assez élevée il est possible de réaliser un affinement de type Rietveld. La démarche optimale est d'utiliser une structure de la littérature dont la composition cationique est au plus proche de celle de la phase affinée. Dans les chlorites chaque site cristallographique peut être occupé par plusieurs cations de densité électronique différente. Ainsi l'objectif est de trouver pour chaque site la nature des cations qui l'occupent en plus de leurs proportions, sachant que l'affinement de chacun de ces paramètres a un impact sur l'intensité relative d'un ensemble de pics définis. Il faut donc les affiner successivement jusqu'à obtenir un diffractogramme calculé dont les intensités des pics sont au plus proche possible des intensités des pics mesurés. Cet objectif est réalisé en connaissant la composition cationique, le rapport Fe^{3+}/Fe_{TOT} , le nombre de lacunes, et certaines contraintes cristallographiques sur le remplissage des sites données par la littérature ou d'autres données analytiques complémentaires.

2.5.7 Limites de la méthode

La structure cristalline complexe des phyllosilicates en plus de la présence commune de marqueurs de déformation (macles, turbostratisme des feuillets, etc) ou de zonation de composition, rend l'affinement de structure de ce type de minéraux encore difficile malgré la résolution analytique disponible. En plus de la pureté cristalline des chlorites, la principale contrainte lors de la sélection des poudres concerne l'isolation des grains de chlorite des autres phases, lorsque l'échantillon en possède des faibles proportions. La présence de phases multiples n'est pas contraignante lorsque celles-ci n'ont pas de pics superposés à ceux des chlorites, ce qui est rarement complètement le cas, en particulier en présence d'autres phyllosilicates.

2.6 Synthèses à fugacité d'oxygène contrôlée en piston-cylindre

2.6.1 Démarche et intérêt de la méthode

Une partie de ce travail de thèse est portée sur la réalisation de synthèses de chlorites contenant du Fe^{3+} , en complément de l'étude sur les chlorites naturelles. Ce volet expérimental comprend la réalisation de synthèses de chlorites contenant des proportions variables en Fe^{3+} le long des substitutions solides à priori décrites dans les chlorites naturelles de la chlorithèque, et dans la littérature récente. L'objectif à terme est d'incorporer le plus possible de Fe^{3+} le long de ces substitutions et idéalement synthétiser des pôles purs ferriques de la littérature et déduits des substitutions observées dans les chlorites naturelles. Les résultats de ces synthèses permettent de discuter de la stabilité des compositions de chlorite cristallisées et des substitutions, en fonction des conditions du milieu induites (P, T, $f(\text{O}_2)$).

Les synthèses de chlorite sont réalisées grâce à un dispositif de presse hydraulique uni-axiale de type "piston-cylindre". La pression et la température du milieu

sont fixées dans le champ de stabilité des chlorites connu d'après la littérature. Un couple d'oxydoréduction est utilisé comme tampon pour contrôler la fugacité en oxygène du milieu, et ainsi induire un état d'oxydation du fer théorique pour chaque synthèse. Le choix des différents composants et des conditions expérimentales a été orienté d'après les synthèses de chlorites réalisées par Parra *et al.* (2005).

2.6.2 Choix du dispositif expérimental

2.6.2.1 Synthèses en piston-cylindre

Les synthèses ont été réalisées à l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP) en collaboration avec J. Siebert et N. Wehr. Il existe plusieurs dispositifs expérimentaux couramment utilisés pour la synthèse de minéraux à pression et température fixés, tels que les autoclaves à joint froid classiquement utilisées pour les expériences à basse pression impliquant des phyllosilicates (Nelson et Roy, 1958; Massonne, 1989). Plusieurs arguments motivent l'utilisation du piston-cylindre : (i) la possibilité de monter à haute pression ($> 2 - 3$ kbar en autoclave), permettant d'éviter la formation et persistance de phases métastables à 7Å dans la synthèse de chlorites (Turnock, 1960; Parra *et al.*, 2005), (ii) la haute pression permet aussi des expériences courtes d'une dizaine de jours (contrairement à plusieurs semaines/mois nécessaires à plus faible pression, (voir Nelson et Roy (1958)), (iii) un meilleur contrôle de la fugacité en oxygène du milieu par l'utilisation du couple oxydo-réducteur comme tampon. En autoclaves le milieu est aussi tamponné par l'eau dans laquelle se trouve la capsule (faisant aussi office de vecteur de pression) sur des temps de synthèses plus longs, ce qui peut amener à la question de l'efficacité du contrôle de la fugacité sur le temps de l'expérience.

2.6.2.2 Fonctionnement du tampon

Un système à double capsules a été choisi pour l'ensemble des synthèses pour sa capacité à contrôler la fugacité en oxygène via l'utilisation d'un tampon solide. Celui-ci est placé dans une capsule en or peu perméable en présence d'eau qui agit

comme vecteur de transport et réactant/produit selon le type de tampon utilisé, pendant les réactions d'oxydo-réduction. Plusieurs tampons formés d'oxydes de fer induisant différentes conditions de fugacité en oxygène ont été utilisés pour ces expériences, du plus oxydant au plus réducteur : tampon de type Hématite - Magnétite (HM), Wüstite - Magnétite (WM), et Fer métal - Wüstite (IW) (Figure 2.16 b). La figure 2.16 a présente le fonctionnement théorique d'un tampon oxydant de type HM, utilisé dans le cas de chlorites purement ferriques donc dont le fer est introduit initialement sous forme d'hématite. A l'état initial la fugacité en oxygène est donc plus importante dans la capsule interne que dans la capsule externe. Le système souhaitant équilibrer la fugacité entre les deux, c'est l'eau interne insérée en quantité supérieure aux besoins structuraux de la chlorite, qui en se dissociant forme du O_2 et du H_2 nécessaire à l'équilibre entre les deux capsules. Les ions H^+ formés traversent ainsi la capsule interne en argent - palladium pour aller dans la capsule externe et réagissent avec l'hématite (Fe_2O_3) pour former de la magnétite (Fe_3O_4) et une production d'eau. Tant que le tampon fonctionne les fugacités en oxygène interne et externe sont identiques.

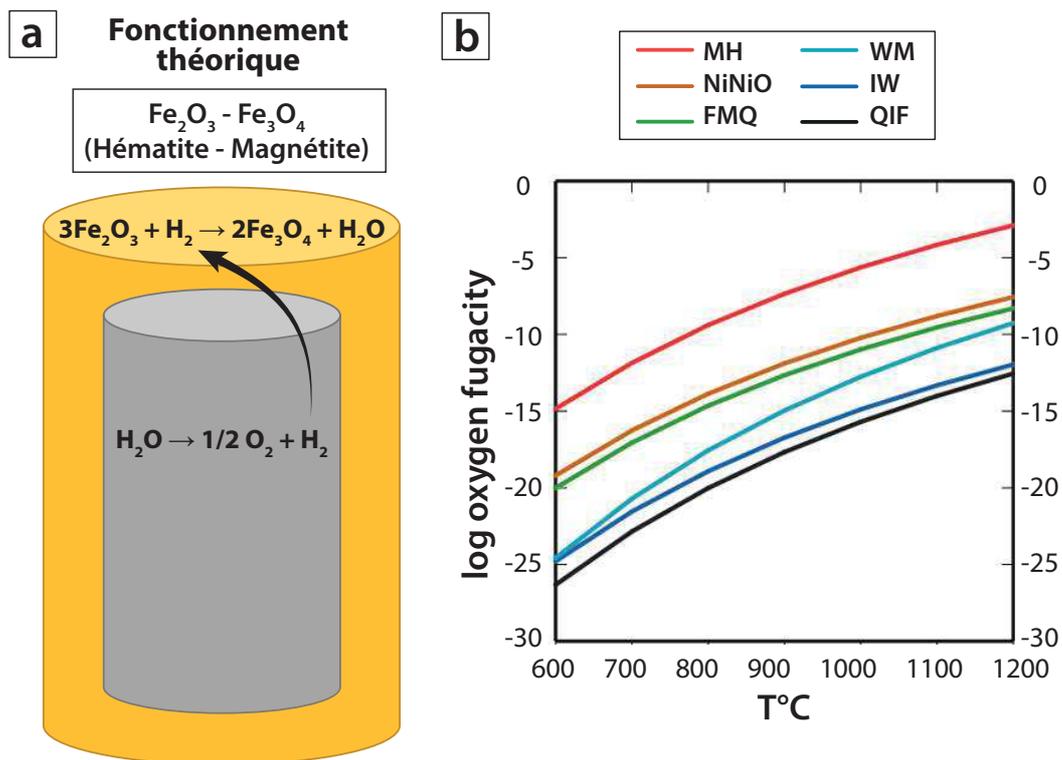


FIGURE 2.16 – (a) Fonctionnement théorique d'un tampon de type Hématite - Magnétite et (b) évolution de la fugacité en oxygène en fonction de la température par différents couples oxydo-réducteurs solides. MH : Magnétite - Hématite ; FMQ : Fayalite - Magnétite - Quartz ; WM : Wüstite - Magnétite ; IW : Fer métal - Wüstite ; QIF : Quartz - Fer métal - Fayalite.

On considère que le tampon a fonctionné et que la fugacité en oxygène a été contrôlée lorsque en fin de synthèse : (i) il reste de l'eau dans les deux capsules, (ii) les deux phases du tampon n'ont pas été entièrement consommées, et (iii) l'état d'oxydation des phases internes formées est cohérent avec la fugacité induite. Étudier ensuite les proportions d'eau et du tampon permet ensuite de déterminer son sens de fonctionnement tel que donné en exemple ci-dessus.

2.6.2.3 Produits de départ

Les produits de départ sont introduits dans une capsule interne composée d'un mélange $\text{Ag}_{70}\text{Pd}_{30}$ (idem que Parra *et al.* (2005)), pour sa perméabilité importante à la diffusion d'ions H^+ (> à celle du platine). Ces produits se composent eux-mêmes de poudres d'oxydes plutôt que de gels souvent utilisés en synthèses

(Parra *et al.*, 2005). Cela permet de pouvoir réaliser des synthèses avec un rapport initial en $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ intermédiaire (en plus d'avoir un contrôle supplémentaire par le tampon), ce qui n'est pas possible avec les gels dont la composition d'origine est complètement oxydée. De plus les gels ont une réactivité importante, ce qui pourrait être contraignant si le gel réagit plus vite que le tampon qui n'aurait pas le temps de contrôler le système avant cristallisation du gel. Le choix d'utiliser des mélanges d'oxydes en interne et externe permet d'être sûr d'avoir la même vitesse de réaction du tampon et du mélange interne. Une autre possibilité est la synthèse à partir de nucléi de chlorite, cependant cette approche a été écartée car il existe un risque important d'apporter de l'hétérogénéité dans la composition des produits formés.

2.6.3 Principe de fonctionnement et protocole expérimental

2.6.3.1 Préparation des échantillons

Un tube en or de ~ 15 mm de longueur, 4 mm de diamètre dont 0.3 mm d'épaisseur des parois, ainsi qu'un tube en argent/palladium de ~ 9 mm de longueur, 3 mm de diamètre dont 0.4 mm d'épaisseur des parois sont d'abord coupés en longueur avec un cutter. La capsule en or vide est passée à la flamme afin d'augmenter sa ductilité, et également d'enlever de potentielles impuretés organiques. Cette étape n'est pas réalisée avec l'argent-palladium car cela pourrait rendre la capsule plus réactive et provoquer la formation d'oxydes entre le tampon et la capsule durant la synthèse. Les bords des capsules interne et externe sont ensuite fermés à une de leurs extrémités à l'aide d'un mandrin à 3 mors. Cette technique permet de créer trois ailettes et donc minimiser le risque d'ouverture des capsules lors de l'expérience par rapport à une fermeture simple, et également faciliter la fermeture puis soudure des bords lorsque les capsules sont bien remplies. Les bords sont ensuite soudés à l'arc avec les paramètres de soudure correspondant au matériau de la capsule. Les soudures des capsules sont classiquement écrasées avant insertion dans l'assemblage pour réduire la taille des tubes, et surtout pour éviter le perçage de la capsule (interne perçant l'externe notamment) lors

de l'expérience. Le test a donc été réalisé pour la première capsule interne, mais l'argent-palladium étant trop dur, la capsule s'est ouverte lors de l'écrasement (vérification à l'étuvage), donc la procédure n'a pas été utilisée lors des préparations suivantes.

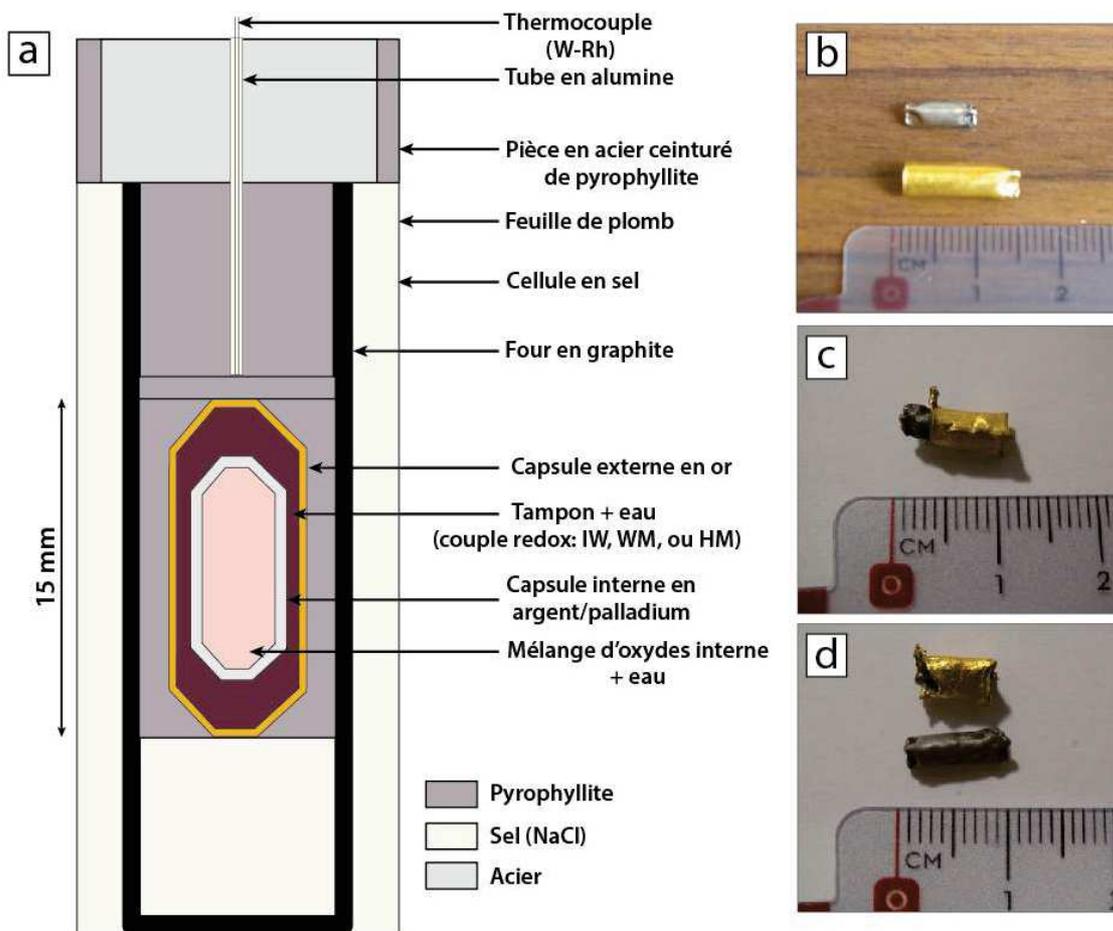


FIGURE 2.17 – Schéma de l'assemblage 1/2' en sel utilisé lors des synthèses, et illustration du système de double capsules à différentes étapes de création et ouverture des capsules.

Les oxydes en poudre utilisés sont : du fer métal Fe (Alfa Aesar 99,998 %), fer wüstite FeO (Alfa Aesar 99,5 %), fer magnétite Fe₃O₄, hématite Fe₂O₃ (Alfa Aesar 99 %), magnésium MgO (Alfa Aesar 99.995 %), aluminium Al₂O₃ (Alfa Aesar 99 %), et de la silice SiO₂ (Alfa Aesar 99,99 %) tous étuvés avant remplissage des capsules. Un mélange d'oxydes dans les proportions stochiométriques correspondantes à la composition de chlorite que l'on souhaite obtenir est réalisé pour chaque synthèse, en convertissant les proportions molaires en propor-

tions massiques (incluant l'eau structurale nécessaire). Les proportions massiques oxyde-oxyde de chaque type de tampon utilisé sont calculées selon les proportions relatives souhaitées (1 :1, 1 :2, etc) afin de plus ou moins favoriser les réactions d'oxydo-réduction. Afin d'éviter que l'un des composants soit limitant dans la synthèse (eau intégralement consommée par exemple), les volumes internes des deux types de capsule ont été estimés pour pouvoir calculer les proportions eau-poudre insérés dans chacune.

Le remplissage des capsules commence par celui de la capsule interne. A chaque étape de manipulation des capsules celles-ci sont pesées afin de quantifier la perte ou gain de matière. De l'eau distillée est déposée au fond de la capsule interne avec une micro-seringue, puis le mélange de poudre interne est inséré jusqu'à quelques millimètres du bord de la capsule afin d'incorporer le maximum de poudre. La capsule est régulièrement tapotée en sa base pour favoriser le tassement de la poudre à l'intérieur. Une fois remplie les bords de la capsule sont nettoyés avec un tissu pour enlever la poudre résiduelle qui pourrait empêcher une soudure étanche. Une fois remplie la capsule est fermée puis soudée, après avoir été préalablement gelée à l'azote liquide afin d'éviter une perte d'eau par augmentation de la température lors de la soudure. La capsule est ensuite mise à l'étuvage pendant au minimum plusieurs heures afin d'être sûr qu'elle est étanche. Si celle-ci ne l'est pas il faut recommencer tout le processus, sinon la capsule externe peut être préparée. De même que précédemment l'eau puis une partie du tampon sont déposés en base de capsule avant d'insérer délicatement la capsule interne à l'intérieur. L'espace restant disponible est rempli de poudre puis la capsule est nettoyée, fermée, soudée, et étuvée de la même façon que la capsule interne.

Une première synthèse a été réalisée avec un assemblage en talc-pyrex de 3/4' (39 mm de longueur, et 8 mm de diamètre interne). Ce type d'assemblage a été remplacé par un assemblage NaCl de 1/2' (32 mm de longueur, et 6 mm de diamètre interne) pour les synthèses suivantes (Figure 2.17 a), car le sel est plus adapté que le mélange talc-pyrex aux basses températures. Il flue mieux et ré-

duit ainsi les frictions à l'intérieur de la cellule, approchant un régime de pression hydrostatique.

L'assemblage de 1/2' pouce se constitue d'une cellule en sel (NaCl), et à l'intérieur de celle-ci d'un four en graphite transmettant la chaleur à l'échantillon. Celui-ci est maintenu dans une pièce en pyrophyllite usinée au diamètre et à la longueur de la capsule. Une pièce en sel est insérée en base du four et permet avec la pyrophyllite de transmettre la pression à l'échantillon de façon homogène. La pyrophyllite permet également de minimiser la perte d'eau avec l'environnement extérieur (Freda *et al.*, 2001). Une pièce circulaire en pyrophyllite de 1 mm d'épaisseur sépare l'échantillon de la base du thermocouple. Celui est un assemblage Rhénium-Tungstène et permet d'enregistrer la température au cours de l'expérience, et il est maintenu dans un tube en alumine protégeant les fils lors de la déformation. La chaleur est générée par et transmise à travers le four en graphite conducteur, auquel est appliqué une tension électrique contrôlée. Une pièce circulaire en acier et ceinturée de pyrophyllite permet de minimiser la déformation dans la partie supérieure de l'assemblage. La feuille de plomb ceinturant le dispositif permet aussi d'éviter qu'il n'y ait trop de frottements lors de la montée en pression dans l'assemblage, et de faciliter l'extraction après expérience.

2.6.3.2 Fonctionnement du piston-cylindre et lancement de l'expérience

Le piston-cylindre se compose de deux pistons : "End Load" permettant de maintenir la pression sur le cylindre principal la "bombe", et "Sample Pressure" permettant de monter la pression dans l'assemblage (Figure 2.18 b), ainsi que d'un système résistif permettant de monter la température. Le montage des composants de bas en haut se compose d'abord d'une barquette en cuivre sur laquelle est positionné un piston en acier d'environ 5 - 10 cm, faisant le contact avec la base de l'assemblage. Celui-ci préalablement cerclé d'une feuille de plomb pour faciliter le désassemblage, est inséré délicatement dans le noyau en carbure de tungstène de la bombe, dont l'intérieur a été graissé au PTFE. Un disque en plastique isolant est placé entre la bombe et un disque de refroidissement relié par des tuyaux à une entrée et une sortie d'eau. Une dernière pièce en acier vient faire le contact entre

ces composants et le piston End Load en s'emboitant dans celui-ci.

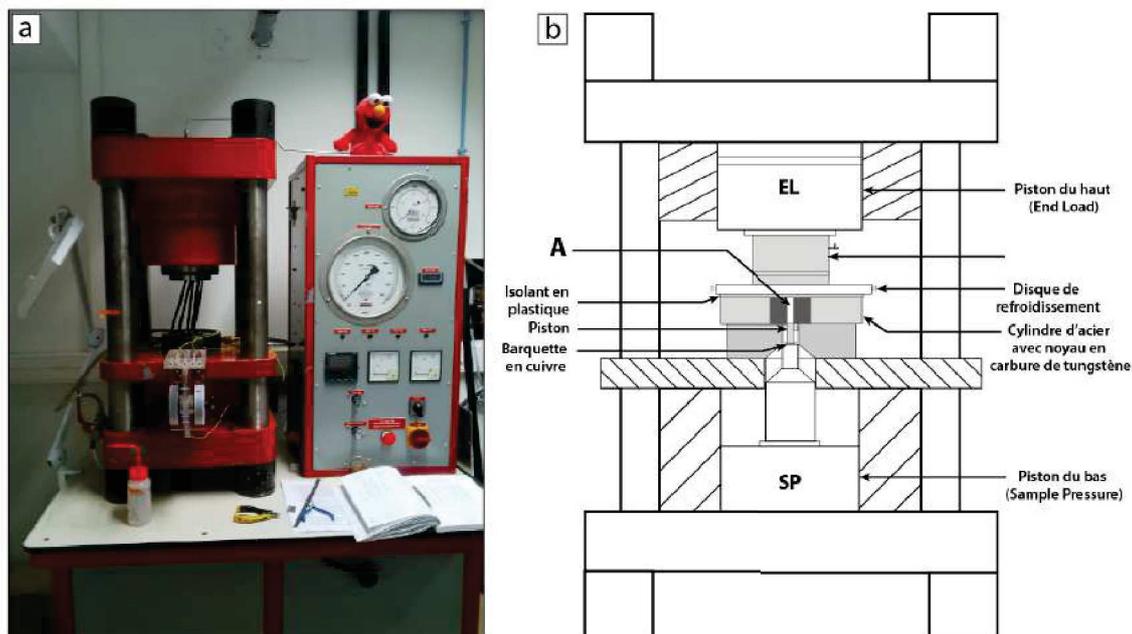


FIGURE 2.18 – (a) Photographie du piston-cylindre de l'IPGP, (b) et schéma détaillant les composants de la presse (non à l'échelle). Le piston du haut EL ("End Load") permet de maintenir le système alors que le piston du bas SP ("Sample Pressure") permet de monter spécifiquement la pression dans l'assemblage (noté A) contenant l'échantillon.

L'ensemble des synthèses a été réalisé à **500°C** et **17 kbar** dans le champ de stabilité des chlorites et d'après le protocole réalisé par Parra *et al.* (2005) pour la synthèse de chlorites. L'éventualité d'ajuster la température à la hausse dans le cas des synthèses à composition fortement magnésienne a été considérée, mais finalement écartée afin de ne pas ajouter un paramètre variable d'une synthèse à une autre (dans un but comparatif). De plus cela ne pose pas de problème en terme de champ de stabilité les compositions magnésiennes étant quand même stables à 500° d'après les estimations thermodynamiques.

Le commencement de l'expérience débute avec la montée progressive de la pression dans "End Load" jusqu'à ~ 40000 PSI de façon à maintenir le dispositif (pas de pression dans l'échantillon), puis dans "Sample Pressure" jusqu'à atteindre ~ 21000 PSI soit 17 kbar de pression dans l'échantillon. Une fois la pression montée, on peut ouvrir les vannes contrôlant l'entrée et la sortie d'eau dans le système

de refroidissement. Enfin on augmente la température par paliers progressifs jusqu'à 500°C. L'expérience est maintenue pendant une dizaine à une quinzaine de jours au cours desquels il est important de noter régulièrement les pressions de chaque piston, température, voltage et ampérage du dispositif afin de contrôler le bon déroulement du fonctionnement du piston-cylindre.

2.6.4 Extraction des produits et analyses complémentaires

L'arrêt de l'expérience se fait par l'arrêt net du courant permettant le chauffage afin de réaliser une trempe, ce qui permet d'éviter de former des nouvelles phases sur le chemin rétrograde lors de la diminution de température. Cependant cela peut aussi former gel amorphe à cause de la précipitation des éléments contenus dans le fluide restant. Une fois la température baissée à température ambiante, l'entrée d'eau est coupée et une vanne reliant de l'air comprimé au système est ouverte pour évacuer toute l'eau restante dans les tuyaux et le piston. Enfin la pression est diminuée très progressivement dans l'échantillon puis dans le piston End Load. L'ensemble des éléments sont désassemblés et nettoyés, puis l'assemblage est extrait du cylindre en acier avec un piston simple.

La capsule est extraite et nettoyée des débris en sel et pyrophyllite souvent recristallisés sur la capsule en or. La capsule est ensuite ouverte à une extrémité puis étuvée, la différence de masse ainsi mesurée avant et après étuvage permet de quantifier l'eau restante dans la capsule externe après expérience. Il est ainsi possible de discuter de l'efficacité du tampon par rapport à son fonctionnement théorique faisant intervenir de l'eau dans les réactions d'oxydo-réduction. Le tampon est ensuite extrait intégralement de la capsule en or, puis le même procédé est réalisé avec la capsule interne afin de quantifier l'eau qui a été consommée.

Les poudres extraites sont caractérisées par plusieurs techniques : (i) des analyses de diffraction des rayons X afin d'avoir une première information sur les phases présentes dans la poudre de synthèse, et d'avoir la variation des proportions de phase dans le tampon, (ii) des analyses et de l'imagerie MEB permettant de ca-

ractériser la texture des chlorites cristallisées, identifier certaines phases potentiellement non repérées en diffraction, et obtenir des analyses semi-quantitatives permettant une première estimation de la composition des chlorites synthétisées, (iii) et des analyses EPMA afin d'obtenir des analyses quantitatives plus précises sur ces chlorites. Certains produits seulement ont pu être analysés lors d'une séance MET-EELS afin de connaître le taux de Fe^{3+} incorporé, et comparer la teneur mesurée à celle induite initialement pour la synthèse.

2.6.5 Limites de la méthode

L'une des principales contraintes rencontrée lors des synthèses a été la cristallisation de phases métastables à 7\AA . Cela peut s'expliquer par différents facteurs tels que l'instabilité de la composition initiale et/ou des conditions du milieu (aspects discutés dans la partie 4.3, ou bien alors du manque de temps pour cristalliser. Le piston-cylindre étant plutôt optimisé et utilisé pour des expériences à haute pression et température sur quelques heures seulement.

Un autre point important est le faible volume d'échantillon qu'il est possible de remplir et donc de synthétiser (ordre du mm^3). Une plus grande quantité de matière pourrait permettre la réalisation de plots en époxy permettant de meilleures mesures EPMA de composition.

La plupart des synthèses ont montré la présence d'oxyde(s) de fer, magnésium, silice, et aluminium dans leurs produits. Ainsi afin de confirmer que ces oxydes ont bien recristallisé et ne seraient pas issus d'un mélange d'oxyde initialement hétérogène et avec une taille de grain trop importante du à un broyage grossier, un broyage beaucoup plus fin a été réalisé pour les dernières synthèses (Figure 2.19).

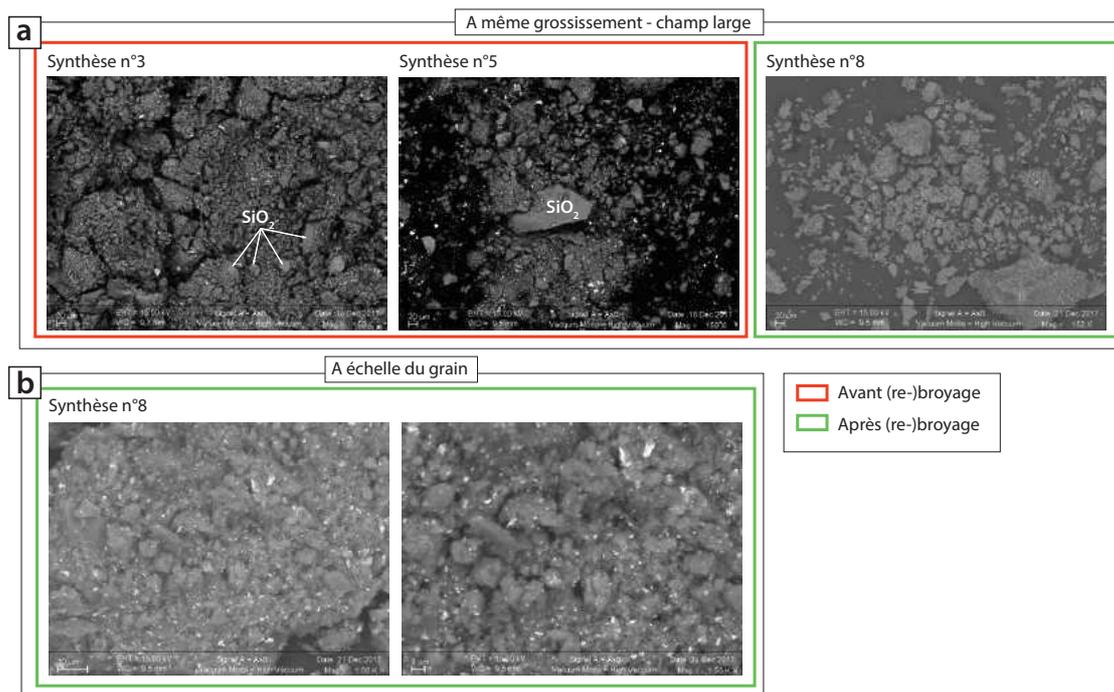


FIGURE 2.19 – Illustration de l'effet d'un broyage fin sur l'homogénéité du mélange d'oxydes avant synthèse.

CHAPITRE 3

Composition des chlorites naturelles

Contents

3.1	Présentation des échantillons	94
3.2	Fe³⁺/Fe_{TOT} XANES dans les chlorites naturelles - article . . .	94
3.3	Cartographies XANES et EPMA	132
3.4	Fe³⁺/Fe_{TOT} et imagerie haute-résolution par MET-EELS	142
3.5	Discussion	153

Ce chapitre présente les résultats de composition en éléments majeurs et en Fe³⁺/Fe_{TOT} des chlorites naturelles. Une première partie présente d'abord les différents échantillons constituant la "chlorithèque", puis une deuxième partie présente sous forme d'article (en cours de publication dans *American Mineralogist*), une grande partie des données XANES et EPMA sur chlorites naturelles. Une troisième partie vient présenter l'ensemble des cartographies XANES de l'état d'oxydation du fer non présentées dans l'article, et enfin une dernière partie présente les résultats du Fe³⁺/Fe_{TOT} obtenus sur des chlorites zonées grâce au MET-EELS.

3.1 Présentation des échantillons

L'intégralité des échantillons naturels utilisés pour ce travail est référencée dans les tableaux 2.1 et 2.2. Seule une trentaine d'échantillons ciblés pour leur diversité en composition de chlorites zonées et homogènes spatialement, ont été analysées lors des sessions XANES. Les tableaux avec les compositions et formules structurales avec Fe^{3+} ainsi que les spectres XANES bruts (ponctuels et des cartes) sont présentés dans la partie Annexes 7.1 de ce manuscrit.

3.2 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ XANES dans les chlorites naturelles - article

A XANES and EPMA study of Fe^{3+} in chlorite : substitutions, importance of oxychlorite and implications for cation site distribution and thermobarometry

3.2.1 Abstract

Chlorite is a ubiquitous product of metamorphism, alteration of magmatic rocks and hydrothermal processes, owing to its large stability field and wide compositional range. Its composition is governed by several substitutions and has been used as a geothermometer, on the basis of empirical, semi-empirical and thermodynamic models. As in some other phyllosilicates of petrological interest, the oxidation state of iron in chlorite may differ from the usually assumed divalent state. However, the crystal chemistry of trivalent iron in chlorite remains poorly known, and the thermodynamic properties of ferric chlorite are missing from databases used for petrological modeling. As part of an attempt to fill this gap, we present results from in situ, micrometer-scale measurements of the oxidation state of iron in a variety of chlorite-bearing samples. X-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES) was combined with electron probe microanalysis (EPMA) on the same crystals. Results show iron oxidation states varying from ferrous to ferric; iron is

in octahedral coordination in all ferromagnesian chlorites but to 25% tetrahedral in the lithian chlorite cookeite (1.0 wt% Fe₂O₃(total)). Absolute amounts of ferric iron cover an unprecedented range (0 to 30 wt% Fe₂O₃). For highly magnesian, ferric chlorite, Fe concentrations are low and can be accounted for by Al = Fe³⁺ substitution. In Fe-rich samples, Fe may exceed 2 atoms per formula unit (pfu, 18 oxygen basis). When structural formulae are normalized to 28 charges corresponding to the standard O₁₀(OH)₈ anionic basis, these measurements define the exchange vector of a di-trioctahedral-type substitution : $3^{VI}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) = {}^{VI}\square + 2^{VI}\text{Fe}^{3+}$, as described in earlier studies. However, structural formulae calculated on the basis of the oxygen contents actually measured by EPMA show that this trend is an artefact, due to neglect of variations in the number of protons in the structure. Our measurements indicate increasing hydrogen deficiency with increasing Fe³⁺ content, up to $\sim 2 \text{ H}^+$ pfu in the Fe³⁺-rich chlorite samples, corresponding to a net exchange vector of the type $\text{R}^{2+} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+}$. These results do not support substitutions towards di-trioctahedral ferric end-members, and highlight the need for considering substitution towards an ‘oxychlorite’ (i.e. H-deficient) ferric component, close to tri-trioctahedral, with an O₁₂(OH)₆ anionic basis, even in green, pristine-looking chlorite. The effects of iron oxidation and H deficiency on chlorite geothermometers were explored. They are deterring if H deficiency is ignored but, given the sensitivity of most thermometers to octahedral vacancy, the assumption $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$ is still safer than using high measured Fe³⁺ contents *and* the standard 28 charge basis, which artificially increase vacancies. In such ferric chlorites, EPMA measurement of oxygen allows a fair estimate of H content if Fe³⁺/Fe²⁺ is known ; it should be more systematically implemented. For the same reasons, literature data reporting Fe³⁺-rich chlorite with vacancy content along the possibly artificial di-trioctahedral-type substitution should be verified. With the help of constraints from thermodynamic models, charge balance, crystal symmetry and proton loss, a new cation site distribution is proposed for di-tri- to tri-trioctahedral chlorites in the Fe²⁺-Fe³⁺-Mg-Al-Si-O-H system, allowing a more realistic thermodynamic handling of their solid solutions.

3.2.2 Introduction

Found in a wide range of geological environments and crystallizing from diagenesis conditions up to blueschist- and amphibolite-facies metamorphic conditions, chlorite is a ubiquitous phyllosilicate characterized by a 14 \AA c cell-parameter. This value reflects the combination of a TOT mica-like layer (a partially hydroxylated octahedral sheet between two opposing tetrahedral sheets) with an interlayer hydroxide sheet (“brucitic” octahedral sheet) in which each oxygen atom is part of a hydroxyl group involved in hydrogen bonding to the facing 2 :1 layer (Fig. 1). Both octahedral sheets may be fully or partly occupied, leading to tri-tri-, di-tri- and di-di-octahedral chlorite end-members. Zazzi et al. (2006) and Beaufort et al. (2015) offered extensive reviews of the structure and crystal chemistry of chlorite. The usual site assignment of cations in the chlorite structure is recalled in Table 1, together with a list of the potential end-members referred to in this and previous studies.

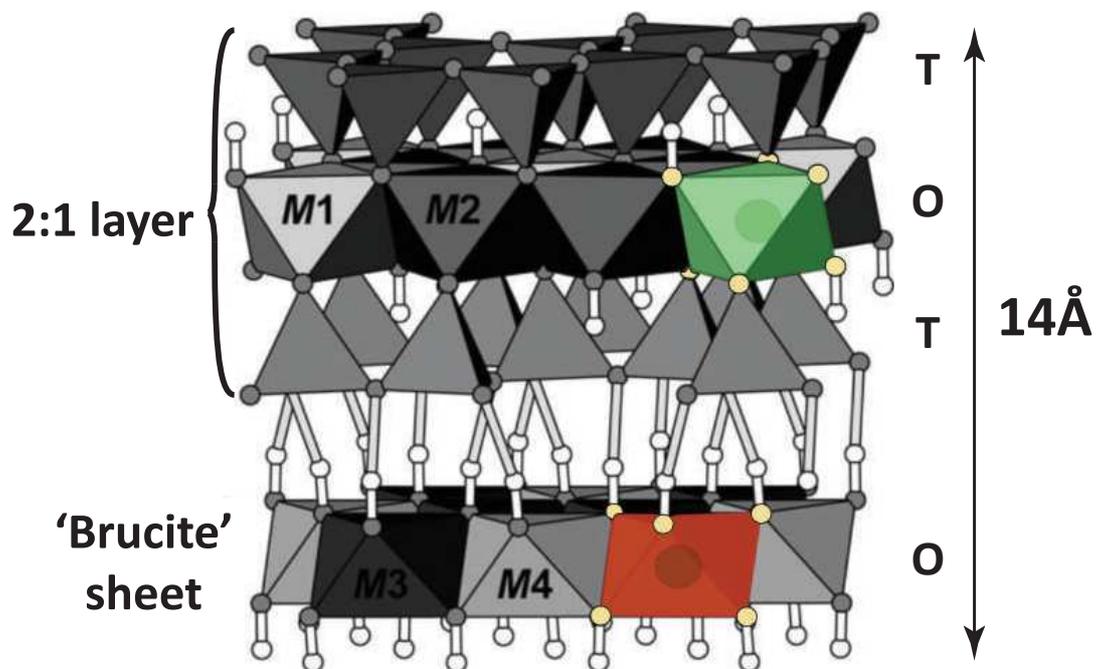


FIGURE 3.1 – Structure of chlorite, after Zazzi et al. (2006). Gray (or yellow) spheres are oxygen atoms; white spheres are H atoms. An M1 site (in the TOT layer) and an M3 site (in the hydroxide interlayer, “brucite sheet”) are highlighted in color.

Chlorite is used as a geothermometer because its composition varies with its crystallization temperature via several solid solutions. Empirical and semi-empirical equations establish a link between temperature and the amount of, e.g., tetrahedral Al (Cathelineau 1988), octahedral vacancies (Hillier and Velde 1991) or, in addition, Mg contents (Inoue et al. 2009; Bourdelle et al. 2013a). Thermodynamic models are also available (e.g., Walshe 1986; Holland et al. 1998; Vidal et al. 2001; Lanari et al. 2014); they use end-members (of which some are fictive) with fixed thermodynamic properties and activity models for solid solutions, some considering ordering and reciprocal solid solutions. These models are based on the structure and composition of chamosite (a tri-trioctahedral chlorite solid solution among the clinochlore, Mg-amesite and ‘daphnite’ end-members, e.g. Holland and Powell 1998) extended to the end-members ‘Al-free chlorite’ (e.g. Holland et al. 1998), sudoite (the di-trioctahedral chlorite $\square\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, Vidal et al. 2001) and Fe-amesite (Vidal et al. 2005). These models account for three main substitutions observed in chlorite : (1) homovalent Fe-Mg substitution $\text{Fe} = \text{Mg}$; (2) the di-trioctahedral substitution ${}^{\text{VI}}\square + 2 {}^{\text{VI}}\text{Al} = 3 {}^{\text{VI}}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})$ where ${}^{\text{VI}}\square$ is an octahedral vacancy, and (3) the Tschermak substitution ${}^{\text{IV}}\text{Si} + {}^{\text{VI}}(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}) = {}^{\text{IV}}\text{Al} + {}^{\text{VI}}\text{Al}$ (e.g. Zane et al. 1998). The Al-free chlorite end-member is used to account for compositions with Si/Al ratio greater than that of clinochlore (3/1). The need for a di-dioctahedral “pyrophyllite-gibbsite” end-member has been mentioned (Inoue et al. 2009), yet its thermodynamic properties remain unknown.

The speciation of iron is a common issue when calculating structural formulae from electron-microprobe analyses of chlorite, and ferric iron has been emphasized as potentially important for thermobarometric estimates (e.g. Vidal et al. 2005; Inoue et al. 2009; Lanari et al. 2014) but also discarded by some other authors (e.g. Bourdelle and Cathelineau, 2015). To model the incorporation of Fe^{3+} into the chlorite structure, several substitutions and end-members have been proposed. Homovalent exchange of Al by Fe^{3+} ($\text{Al} = \text{Fe}^{3+}$) has been suggested as a possible mechanism both in octahedral (Vidal et al. 2005; Inoue et al. 2009, Lanari et al. 2014) and tetrahedral position to a smaller extent (Muñoz et al. 2013; Lanson et al. 2012). Trincal and Lanari (2016) highlighted a di-trioctahedral sub-

stitution ${}^{\text{VI}}\square + 2 {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} = 3 {}^{\text{VI}}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})$ which they modelled with a ‘di-ferri-sudoite’ end-member, in which Fe^{3+} replaces Mg and Fe^{2+} in M2 and M3 sites (see Table 1). Vidal et al. (2016) suggested another ‘ferri-sudoite’ end-member, with one Fe^{3+} ion in the M4 site per formula unit (Table 1), following the cation distribution of their previous model (Vidal et al. 2006). Unfortunately, methods allowing detailed investigations of the cation distribution (such as single-crystal X-ray diffraction) are difficult to set up for ferric chlorite due to frequent zoning, twinning and crystal deformation; consequently models ground on a limited set of reliable structure refinements. Most studies concur in allocating Mg and Fe^{2+} to M1, M2 and M3 sites (Smyth et al. 1997; Lougear et al. 2000; Aja et al. 2015), and filling the smaller M4 site with Al (Rule and Bailey 1987; Walker and Bish 1992; Nelson and Guggenheim 1993; Welch and Marshall 2001; Zazzi et al. 2006; Aja et al. 2015). Smyth et al. (1997) and Inoue and Kogure (2016) suggest filling the M4 site with Fe^{3+} when measured, consistent with an $\text{Al}^{3+} = \text{Fe}^{3+}$ exchange.

The presence of octahedral vacancies in chlorite further complicates the estimation of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ ratio, unlike other structural groups in which full site occupancy allows Fe^{3+} estimation from electron-microprobe data by site-filling methods, as in garnet or chloritoid (e.g., Droop 1987). Estimation of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ in chlorite has also been carried out via thermodynamic modelling (e.g. Walshe 1986; Vidal et al. 2006; Lanari et al. 2014; Inoue et al. 2018), however these models are based on a restricted number of analyses with measured iron speciation and little information on cation site distribution. There is a lingering need for measuring and modeling variations in the oxidation state of iron in chlorite, which must be obtained together with major-element composition. Mössbauer spectroscopy (De Grave et al. 1987; Aja and Dyar 2002), electron energy loss spectroscopy on transmission electron microscope (van Aken and Liebscher 2002; Bourdelle et al. 2013b), photoelectron spectroscopy (Raeburn et al. 1997; Yamashita and Hayes, 2008), and electron microprobe at iron $L_{\alpha,\beta}$ edges (Höfer et al. 1994; Fialin et al. 2001) allow measuring $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$, but all show disadvantages as compared to X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy (XANES) for rapid measurement on samples and over scales consistent with scanning electron microscopy

and electron microprobe analysis, with limited alteration effects due to the beam – for example electron beams may induce reduction or oxidation with proton loss in hydrous silicates (e.g. Garvie and Craven, 1994; Garvie et al. 2004). XANES has been shown to be strongly sensitive to both the formal oxidation state and coordination of iron (e.g. Wilke et al. 2001; Newville 2014).

This publication reports on a series of XANES measurements carried out on samples where crystal composition was also measured with scanning electron microscopy and electron microprobe analysis. Iron speciation was measured in oxides and silicates, with emphasis on chlorite, to identify trends in chemical exchanges involving Fe^{3+} . Iron speciation was also mapped in zoned crystals. This effort considerably extends the database for chlorite compositions where iron speciation is known, and allows better identification of end-members relevant to ferric chlorite. It is found that the ‘oxychlorite’ component is important even in pristine, apparently unaltered green chlorite. The structure and thermodynamic properties of the ferric end-members remain unknown, however thermodynamic modelling provides first-order constraints on these. Crystal-chemical considerations allow refining the cation site assignment from chlorite electron-microprobe analyses. We propose an alternative algorithm to that of Vidal et al. (2006) for the calculation of end-member activities, which has implications for all compositions and major importance for Fe^{3+} -rich chlorite.

3.2.3 Materials and methods

Twenty-nine samples of chlorite-bearing rocks from various localities have been measured for their texture, composition and iron speciation. It was aimed to analyse a wide range of compositions in order to provide a complete view of solid solutions involving ferric iron. Mineral compositions and sample origin are detailed in Tables 2, 3 and 4. As thin sections were cut perpendicular to the foliation (if any), most chlorite crystals were oriented with c-axis in the section plane. A compilation of analyses from the literature was used for comparison, taken from Trincal and Lanari (2016) but screened with more stringent criteria :

- sum of ‘alkalis’ ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$) below 0.5 wt% to remove analyses possibly

- contaminated by illite-like material (see e.g. Bourdelle et al. 2013a),
- sum of oxides between 80 and 91 wt% (not counting H₂O),
 - discarding incorrectly referenced/used analyses (misidentified chlorite, missing analysis in original paper, missing reference, duplicates).

3.2.3.1 Scanning electron microscopy and electron microprobe analysis

Scanning electron microscopy (SEM) was used to complement optical microscopy at IStEP (Sorbonne Université, Paris) using a Zeiss Supra 55VP apparatus associated to a SSD detector PTG Sahara for imaging and elemental mapping in energy-dispersive spectroscopy mode. Electron probe micro-analyses were then carried out at CAMPARIS (Sorbonne Université, Paris, France) with both Cameca SX-Five and SX-100 instruments. Point measurements were made under classical analytical conditions (15 kV acceleration voltage and 10 nA beam current allowing 2 μm beam size, in wavelength-dispersive spectroscopy mode) using diopside (Ca, Mg, Si), MnTiO₃ (Mn, Ti), orthoclase (K, Al), Fe₂O₃ (Fe), albite (Na) and Cr₂O₃ (Cr) as standards to measure elements indicated in brackets. Element maps were obtained with similar conditions but counting time lowered to between 50 and 300 ms. For sessions with analysis of oxygen, alumina (Al₂O₃) was used as standard, and absorption coefficients were selected from Bastin and Heijligers (1989). Oxygen measurements were subsequently verified with analyses of periclase (MgO), quartz (SiO₂) and hematite (Fe₂O₃), yielding an average relative uncertainty of 1.1 % (here interpreted as trueness) on the measured value for oxygen. This value is lower than the average standard deviation obtained from the electron microprobe on chlorite analyses, generally around 3 % of the measured value (using the manufacturer's software with ZAF correction and this standardization method).

Electron microprobe measurements were combined to iron speciation XANES measurements on the exact same crystals to calculate structural formulae for all minerals. Unless stated otherwise, structural formulae are assumed to be calculated on the basis of O₁₀(OH)₈ (i.e. 28 charges) for chlorite, O₅(OH)₄ for serpentine and O₁₀(OH)₂ for micas.

3.2.3.2 X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy

X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy measurements were carried out for spatially resolved $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ analysis on both homogeneous and zoned crystals, directly on thin section (without losing textural information). The oxidation state and coordination number of iron are obtained after spectra processing as detailed below (adapting protocols from White and McKinstry 1966, and Wilke et al. 2001).

Experimental setup. Absorption spectra around the K edge of iron were collected on the ID24 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility in Grenoble and on the 13-IDE beamline at APS Chicago. Each beamline was dedicated to XANES in fluorescence detection mode. Set-ups at Grenoble and Chicago were broadly similar, with the difference that the incident beam was linearly polarized at 13-IDE and circularly polarized at ID24. Beam spot size was approximately $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$. Thin sections were mounted on an iron-free plexiglass holder, fixed on a remotely controlled shelf and positioned perpendicular to the X-ray beam direction to minimize self-absorption effects (Tröger et al. 1992; Pfalzer et al. 1999). Detector sensitivity and distance to the sample were manually adjusted as a function of iron content. For maps, a compromise for coexisting iron-rich and iron-poor minerals was searched with the aim of obtaining best signal-to-noise ratio for chlorite at the expense of other minerals. Dwell times for spot analyses and maps were adapted as a function of iron concentration and size of mapped areas. Energy calibration was carried out on hematite crystals and Fe foils.

The absorption coefficient μ is defined as $\mu(E) = \log(I_1/I_0)$, where I_0 is the incident beam intensity and I_1 is the intensity of fluorescence. The absorption coefficient μ has been measured from 7109 eV to 7180 eV at ID24 (Fig. 2) and 7062 eV to 7756 eV at 13-IDE. Spectra were obtained with 0.1 eV resolution around the pre-edge and lower resolutions at lower and higher energies. Two types of detector were used at ID24 and we retained the best spectra in terms of signal-to-noise ratio. Previous studies have shown that linear polarization of incoming photons impacts XANES spectra of anisotropic crystals, and particularly phyllosilicates (e.g., Dyar et al. 2001; Muñoz et al. 2013; Evans et al. 2014), plaguing earlier mapping attempts. Because of linear polarization of the beam at 13-IDE,

each crystal has been measured four times, rotating the sample holder by 30°. Samples being cut perpendicularly to the foliation, along which the long axis of chlorite crystals is generally oriented, this rotation mainly altered the angle between the c-axis of chlorite and the beam, with the aim of capturing most of the effect of dichroism on the pre-edge of iron without separating crystals and losing textural information. Spectra were subsequently averaged (see Supplemental Fig. S1 for two examples). Following the analysis of Munoz et al. (2013), this should average shifting of the pre-edge and limit uncertainties due to linear polarization to about 5 % of the calculated $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ ratio. Mounting of a quarter-wave plate along the incident beam at ID24 allowed transforming the linearly polarized incident X-ray beam into a transmitted (non-deviated) beam with circular polarization (Giles et al. 1994) around the Fe *K* edge, making corrections for polarization unnecessary and reliable mapping possible. Because of diffraction effects between the X-ray beam and the quarter-wave crystal, all spectra obtained at ID24 showed a systematic shoulder and trough (“glitch”) between 7090 eV and 7105 eV, which has subsequently been considered as part of the background. Possible effect of beam exposure on iron oxidation state has been tested and dismissed for iron-rich samples via repeated point measurement of the same crystals identified as entirely ferrous or ferric. This is consistent with the study of Fiege et al. (2017) and with results obtained on maps where exposure times were below 30 s per point.

Spectra processing. Figure 2 shows an example of XANES spectrum after normalization and smoothing (using the Savitzky-Golay algorithm). Absorption μ was normalized using intensities measured in the range 7160-7180 eV to correct for variations of iron content. Several functions were tested to remove the baseline below the pre-edge. This is an important step as the form of the baseline function has been shown to have critical effect on the area of the pre-edge and on the position of its centroid to a lesser extent (Farges et al. 2004). The pre-edge ranges broadly from 7109 eV to 7116 eV, and these values are affected by iron speciation. It has been found that interpolating the shape of the K-edge with piecewise cubic spline interpolation (as used by Wilke et al. 2001 ; De Andrade et al. 2013) induced bowl shapes under small-intensity pre-edges (i.e. mostly when iron is di-

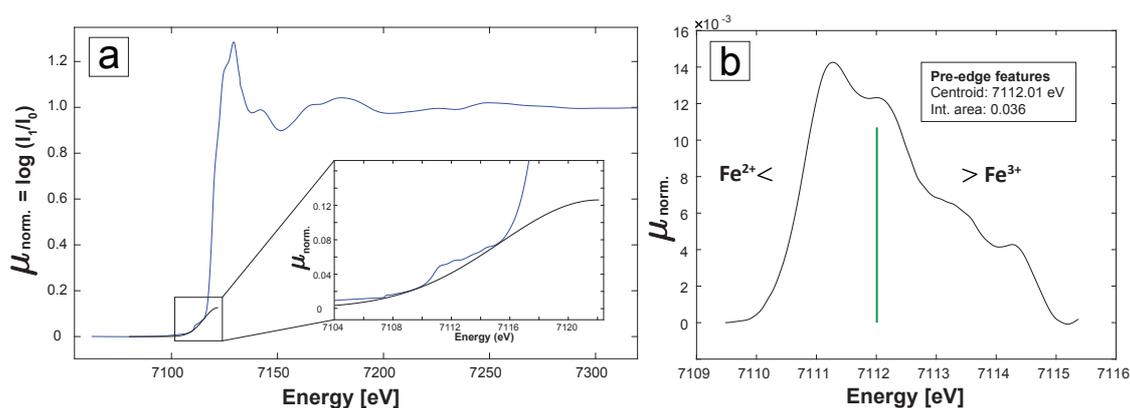


FIGURE 3.2 – Typical XANES spectral features at the Fe K edge for chlorite. (a) Normalized spectrum. The inset shows the pre-edge and the baseline used for extraction of the pre-edge (details in text). (b) Corresponding pre-edge. The vertical line indicates the energy position of the centroid, which increases with increasing $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ ratio. The area of the pre-edge is sensitive to coordination of Fe, $^{\text{IV}}\text{Fe}$ leading to larger pre-edge area than $^{\text{VI}}\text{Fe}$.

valent), over-estimating pre-edge areas and at times significantly altering centroid positions. Considering that the first and second energy derivative of the baseline should be positive, and that the K-edge of iron should be a pseudo-Voigt function combining a Lorentzian-shaped edge with a Gaussian tail containing the pre-edge stands (see Wilke et al. 2001 ; Muñoz et al. 2013), we modelled the baseline as purely Gaussian-shaped. A Gaussian function was fitted below each pre-edge using values on each side of the pre-edge as constraints, and defining the pre-edge limits such as 1) the pre-edge is always contained in the range 7109–7116 eV, 2) the pre-edge area is minimum, 3) the baseline has lower intensity than the pre-edge, 4) the baseline has positive first and second derivatives. Due to the large number of analyses carried out here, especially for maps, baseline removal has been automated within an optimization algorithm where points 2 and 3 were equally weighted. Results for all spectra acquired in point mode were manually verified. Some spectra were discarded, in particular spectra containing low signal-to-noise ratio when iron content was too low (detector too far away) and for analyses showing interferences (mostly due to the presence of Mn and Cr).

3.2.3.3 Propagation of uncertainties

Structural formulae cumulate uncertainties arising from EPMA and XANES analyses. Analytical propagation of these uncertainties is made difficult first by the normalization procedure (either to a fixed number of charges or to the measured oxygen content) which has the effect of correlating all measurements and their uncertainties, second by the distribution of cations on crystal sites using algorithmic techniques (such as $IV^{Al} = 4 - Si$ and $VI^{\square} = 6 - \sum_{octa}$ for chlorite and mica) further correlating uncertainties. Uncertainties have therefore been propagated using Monte-Carlo simulations where a large number of structural formulae (typically 300) were calculated for each EPMA+XANES measurement pair, from as many randomly-drawn compositions allowed to vary around each measured value within its uncertainty. For EPMA measurements, uncertainties on measured element weight percentage were taken from the standard deviation obtained from the electron microprobe using the manufacturer's software, which are of the order of 2-3 % of the measured value for major cations (>5 wt. %) and for oxygen where trueness appears better, to ensure that uncertainties were not under-estimated. For Fe^{3+}/Fe_{total} , we used an absolute 15 % uncertainty, as derived below from the XANES measurements. In this configuration, after normalization to a fixed number of charges (assuming a fixed anionic basis), uncertainties on structural formulae are in the range 1-3 % of the obtained value for major metals – smaller than point size in Fig. 5 and 6 – excluding Fe. Uncertainties on structural formulae are greater with decreasing concentration (e.g. for Mn), and for Fe^{2+} and Fe^{3+} in Fe-rich minerals where the effect of uncertainties on Fe^{3+}/Fe_{total} is larger. For vacancies, this results in uncertainties typically of the order of 0.02 to 0.1 pfu, depending on vacancy content and on Fe content. For structural formulae normalized to oxygen, uncertainties are larger due to the propagation of the large error on oxygen : 2-4 % of the obtained value for major metals excluding Fe. Again uncertainties on Fe^{2+} and Fe^{3+} are often larger than for other metals and increase with Fe content. Uncertainties on estimated vacancies are much larger than previously, typically in the range 0.2-0.3 pfu. For the estimated number of charges (used to deduce proton content), uncertainties are even larger around 0.5 pfu. Analyses using this

method of normalization have only been carried out on homogeneous minerals, uncertainties have been propagated on median values of several measurements and are reported in corresponding figures and tables. Comparing both methods of normalization, it is emphasized that neither increases accuracy over *measured* relative proportions of metals (e.g. the Si/Al ratio and its uncertainty are similar with both methods). However values *estimated after normalization* such as vacancy content are dramatically affected, and we conclude below that normalizing to oxygen results in much more robust trueness for the estimation of vacancies than using a fixed anionic basis, in addition to allow for verifying deprotonation via charge balance.

3.2.4 Results

3.2.4.1 Estimation of iron speciation from XANES spectra

The energy location of the centroid of each pre-edge and its area for each mineral measured in point mode are provided in Tables 2 to 4.

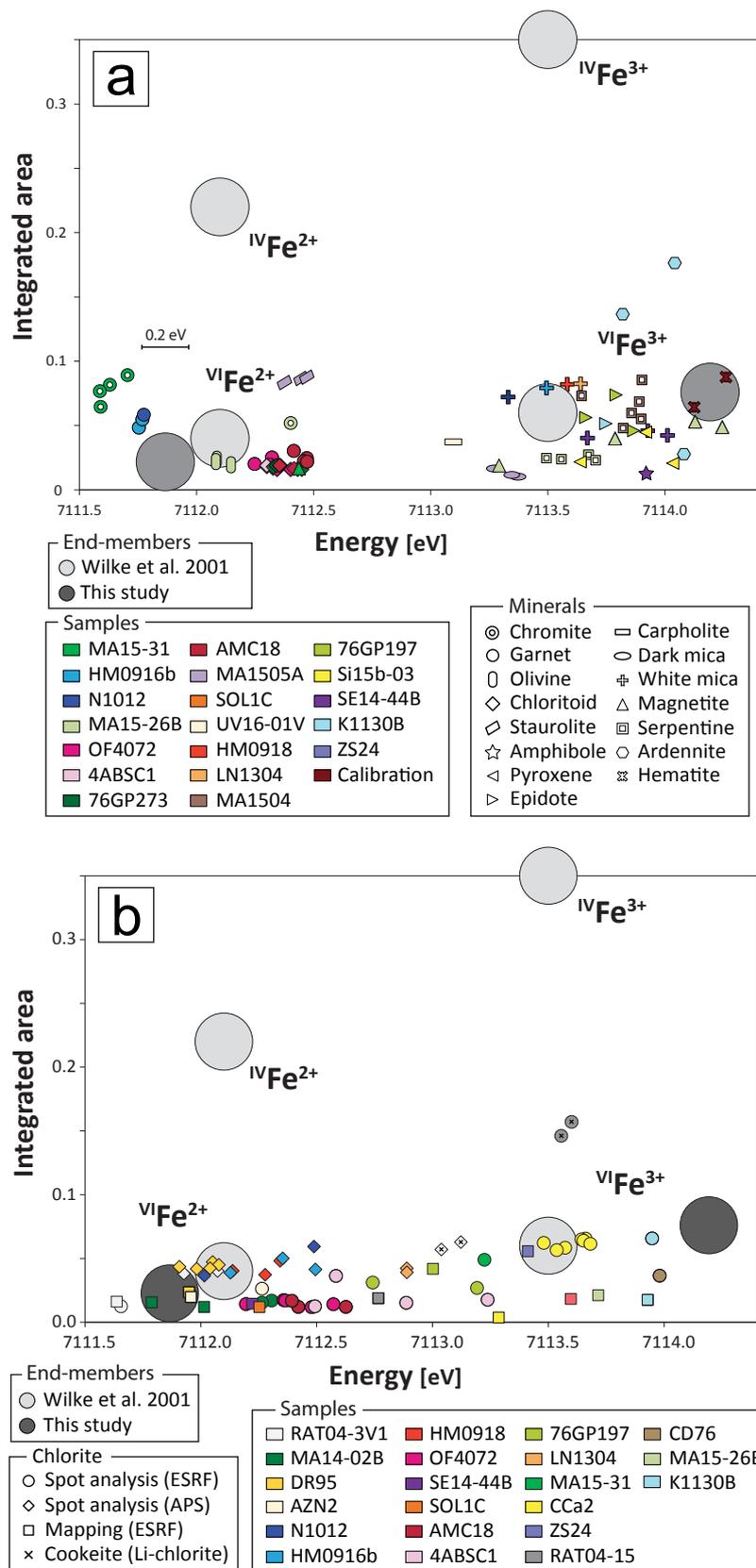


FIGURE 3.3 – XANES results : Integrated area versus centroid position in energy for (a) chlorite; (b) other minerals (standards and minerals associated to chlorite in thin sections). Circles show estimated end-member positions for tetrahedral, octahedral, ferrous and ferric iron, from the study of Wilke et al. (2001, pale circles) and this study (darker circles).

As shown in Figure 3, these values plotted in the diagram suggested by Wilke et al. (2001) illustrate variations in terms of iron oxidation state and coordination number between ferrous (low energy) and ferric (high energy) minerals and between tetrahedral (large area) and octahedral (low area) coordination of iron. Noting that our data show a spread substantially larger than the end-members defined by Wilke et al. (2001), and this consistently for measurements from both ID-24 (ESRF) and 13-IDE (APS) beamlines, we re-estimated centroid positions for Fe^{2+} and Fe^{3+} end-members using hematite for the ferric end-member at an energy of 7114.2 (± 0.1) eV and the average value between olivine (from our sample MA15-26B) and chromite (from our sample MA15-31) for the ferrous end-member at an energy of 7111.9 (± 0.2) eV (Fig. 3a). This is equivalent to using crystals with well-constrained iron speciation as internal standards, to account for differences observed with the study of Wilke et al. (2001). These discrepancies may originate from i) differences in baseline removal or in standardization of spectra, ii) effects of fluorescence (our study) versus transmission (Wilke et al., 2001), iii) evolution of detectors; regardless of the cause, re-estimating end-member values ensures internal consistency to our study. Iron speciation calculations for all minerals were subsequently made on the assumption that pre-edge centroid positions are proportional to the relative amount of ferrous and ferric end-members in the crystal (as described and discussed by Bajt et al. 1994 and Wilke et al. 2001). It has been verified from our measurements that an increase in absorption components of the pre-edge that are characteristic of Fe^{3+} leads to a drift of the centroid energy that can be safely assumed as linear, with regard to the precision on the estimation of the centroid.

End-members for octahedral Fe^{2+} and Fe^{3+} differ by ~ 2.3 eV, compared to ~ 1.4 eV for previous studies (Wilke et al. 2001; Galois et al. 2001), as illustrated in Figure 3. Previous studies suggest 10 % uncertainty on $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ with this technique for minerals (Wilke et al. 2005) and 2.4 % for glasses (Fiege et al. 2017), corresponding to uncertainties ranging within 0.1 to 0.3 eV. Analyses carried out on different types of minerals show high reproducibility but considerable scatter, suggesting uncertainties of the order of 0.2 eV on the ferrous end-member.

It follows that an absolute uncertainty of 15 to 20 % on each $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ estimate seems reasonable for our dataset.

3.2.4.2 Speciation and coordination of iron, ranges

Chlorite crystals from this study cover almost the entire range of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ ratio, from 0 % to 95 % (Table 2, Fig. 2). The garnet and chloritoid crystals analyzed in point mode are homogeneous and bear almost exclusively ferrous iron. In all serpentine crystals iron is essentially ferric. No crystal in our collection contains purely tetrahedral iron. Staurolite shows large pre-edge area values, consistent with the presence of both tetrahedral and octahedral iron in its structure (e.g., Smith, 1968; Dyer et al. 1991; Hawthorne et al. 1993). The Mn-Al-arsenatosilicate ardeninite also contains a significant proportion of tetrahedral Fe^{3+} (25 % of the 0.5 wt% $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$ reported by Altherr et al. 2017), which is a new feature. Tetrahedral iron was found making as much as 25 % of total iron in cookeite (Li-rich chlorite with <1 wt% $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$, ideally $\text{LiAl}_4\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_8$), but was below detection limit for all other chlorite crystals.

3.2.4.3 Areal variations : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ mapping in chlorite-bearing assemblages

One of the goals of this study was to test the feasibility of XANES mapping of sheet-silicates and its suitability to petrological purposes. Out of seven maps acquired, Figure 4 shows results obtained on a rodingite sample bearing andraditic hydrogarnet, pyrite and two generations of chlorite (10–14 wt% $\text{FeO}_{\text{total}}$ in the early one, 4–8 wt% $\text{FeO}_{\text{total}}$ in the late, matrix-forming one). XANES measurements appear clustered (Fig. 4b-c-d) and faithfully render the two chlorite generations (cf. EPMA data in Fig. 4a), regardless of the (variable) crystals orientation. The early, Fe-rich generation is less oxidized ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ in the range 0.2–0.4) than the late one ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ in the range 0.35–0.7; Fig. 4c-d). Yet, in spite of the significant increase in $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ ratio between the two generations, their Fe^{3+} content remains similar, in the range 0.25–0.35 pfu, as seen in structural formulae given in Table 5 for the areas labelled 1 to 4 on Figure 4. In this case, Fe^{2+} –Mg

exchange explains most of the chemical variability, $XMg = Mg/(Mg + Fe^{2+})$ passing from 0.81 to 0.97.

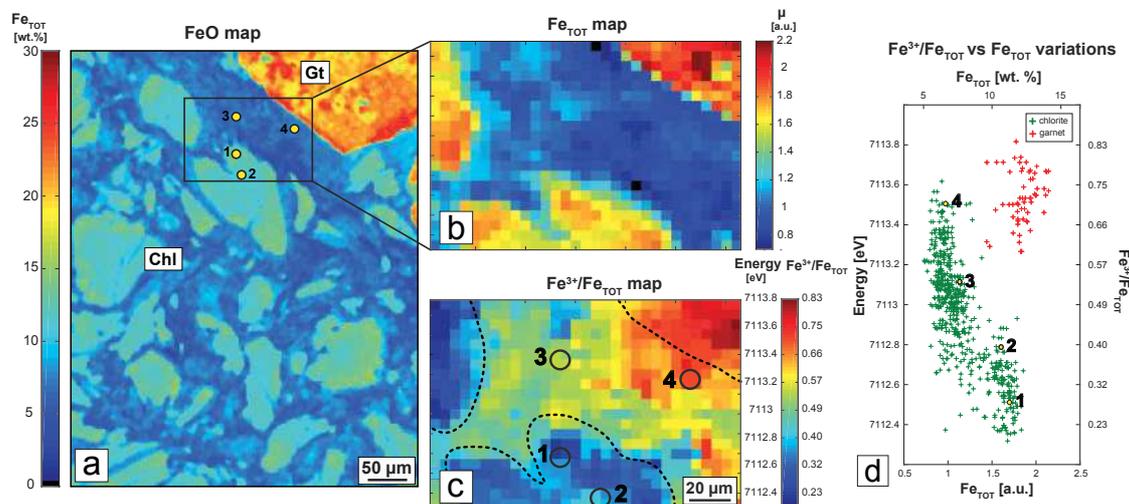


FIGURE 3.4 – XANES and EPMA mapping of a rodingite sample (So15-27, with chlorite Chl, Fe³⁺-rich hydrogarnet Gt, and pyrite not appearing here) illustrating two generations of chlorite with different XMg. (a) FeO map as obtained from EPMA (400 x 600 μm). The inset shows the area measured with XANES. (b and c) XANES maps of total Fe (Fe_{TOT}, arbitrary units showing height of spectra after K edge before normalization) and Fe³⁺/Fe_{TOT}. (d) Correlation between Fe_{TOT} in the XANES map (lower x axis) indexed over EPMA measurements (upper x axis) and iron oxidation state expressed in terms of centroid position (y axis, left) and Fe³⁺/Fe_{TOT} (y axis, right). Garnet analyses are shown in red, chlorite in green. Four points selected for calculation of structural formulae are shown in (a), (c) and (d).

Garnet in this sample is Fe³⁺-rich and its boundary is hardly identified in the Fe³⁺/Fe_{total} map (Fig. 4c), suggesting possible contamination of nearby chlorite analyses by fluorescence. However, this effect can be ruled out as both the Fe_{total} map measured by XANES (Fig. 4b) and the Fe_{total} versus Fe³⁺/Fe_{total} plot (Fig. 4d) show distinct clusters for garnet and chlorite. The Fe_{total} map measured by XANES compares very favorably with the EPMA FeO map (Fig. 4a vs. 4b), with similarly sharper boundaries for garnet-chlorite grain boundaries than between chlorite generations. Analyses showing contamination appear restricted to the few pixels directly over grain boundaries. This reliability opens good prospects for further petrological applications.

3.2.4.4 Fe³⁺ incorporation in phyllosilicates

The compositional variations of chlorites, serpentines (lizardite, chrysotile) and white micas (phengite, muscovite) are illustrated in an R²⁺-R³⁺-R⁴⁺ plot (Fig. 5a). Most chlorite analyses fall in the classical field between the clinochlore and amesite end-members (see Table 1) with some dioctahedral component toward the sudoite end-member. A few analyses show chlorite compositions more siliceous than clinochlore, i.e. tending towards the hypothetical Al-free end-member (Holland et al. 1998; Inoue et al. 2009; Bourdelle et al. 2013a), which has a serpentine composition but a chlorite structure (14 Å). A more remarkable feature of Figure 5a is that a number of chlorite analyses plot outside but on the opposite side of the classical clinochlore-amesite range, i.e. on the R³⁺-rich side. These analyses are mostly those of crystals containing more than 0.1 Fe³⁺ pfu (Fig. 5b-c). In two samples (4ABSC1 and CD76), chlorite incorporates as much as 1.0 to 2.8 Fe³⁺ pfu (Table 2 and Fig. 5b-c).

The analyzed micas contain from 0.06 to 0.28 Fe³⁺ pfu and have Fe³⁺/Fe_{total} values between 0.62 and 0.92. Serpentine analyses show Fe³⁺ contents ranging from 0.07 to 0.14 pfu and Fe³⁺/Fe_{total} ratios between 0.75 and 0.87.

In this dataset, chlorite therefore shows by far the highest Fe³⁺ contents and the largest variations in Fe³⁺/Fe_{total} ratio, which begs the question of the involved substitutions.

3.2.4.5 Substitutions and possible ferric end-members for chlorite

Chlorite compositions are shown in Figures 5 and 6 together with literature values.

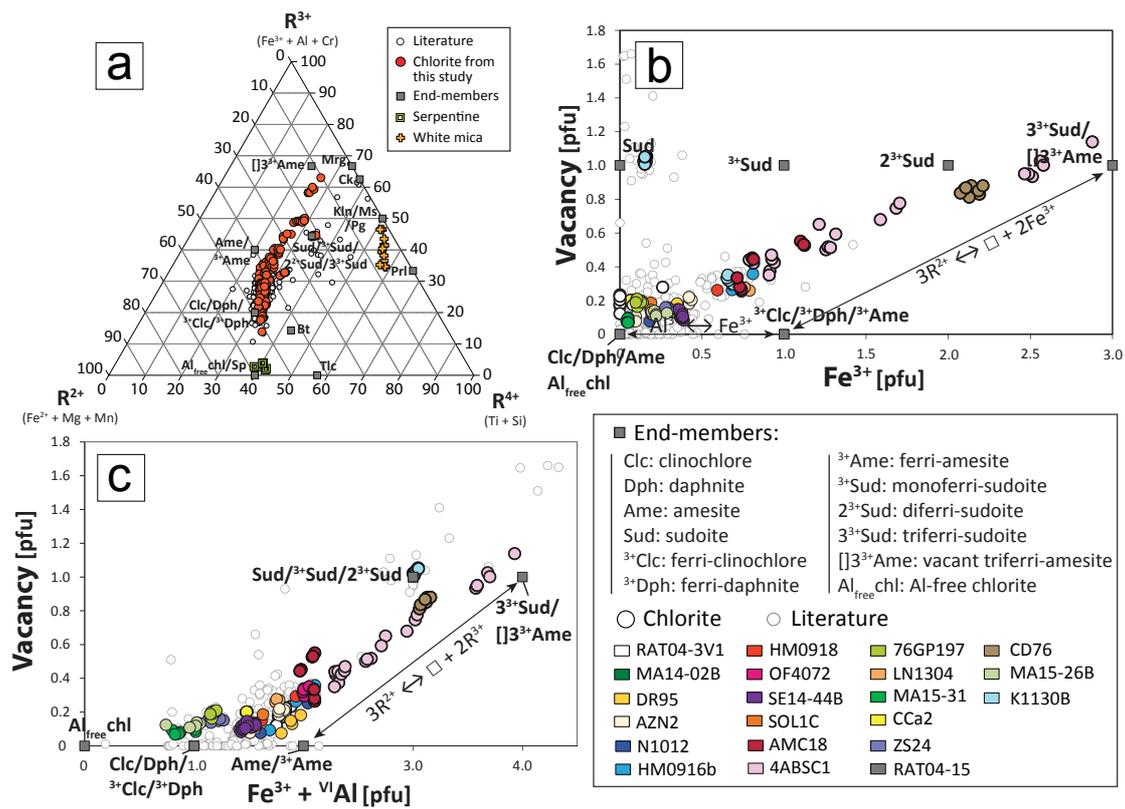


FIGURE 3.5 – Chlorite compositions from this study (color symbols) and from the literature (open symbols) together with possible chlorite end-members as defined in Table 1 (continued in Figure 6). (a) Composition of chlorite, serpentine and micas in a $R^{2+}-R^{3+}-R^{4+}$ diagram, together with various phyllosilicate end-members. Bt = biotite; Ck = cookeite; Kln = kaolinite; Mrg = margarite; Ms = muscovite; Pg = paragonite; Prl = pyrophyllite; Sp = serpentine; Tlc = talc. (b and c) Chlorite vacancy content as a function of Fe^{3+} content (b), and of the sum of $VIAl$ and Fe^{3+} (c). The trend defined by the di-trioctahedral substitution $VI\Box + 2 VI R^{3+} = 3 VI(Mg, Fe^{2+})$ is shown in (b) and (c). Bold symbols in (b) show crystals selected for normalization to measured oxygen content (see Fig. 7).

Low-Fe chlorite : Al- Fe^{3+} exchange. A first group of chlorite analyses is best identified through high Fe^{3+}/Fe_{total} , low iron content (high XMg, low Fe_{total}) and low vacancy number (Figs. 5b-c and 6a-b). Such compositions highlight the need for at least one tri-trioctahedral, magnesian, Al-exchanged ferric end-member (Fig. 6a) such as ‘ferri-clinochlore’ and/or ‘Mg-ferri-amesite’ (the latter being more likely according to Fig. 6b). These end-members remain fictive as none of them is dominant in these samples but they are needed to encompass the compositional field of ferric chlorites (Fig. 5b).

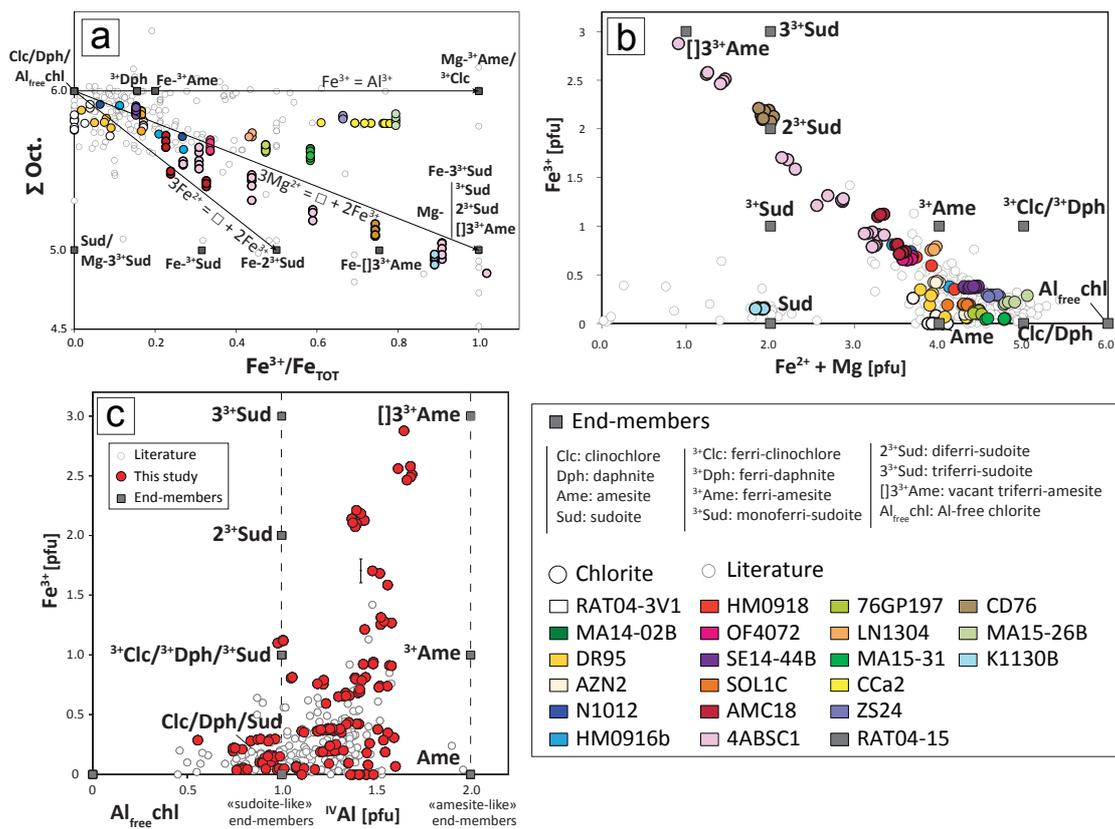


FIGURE 3.6 – Composition of chlorite from this study (color symbols) and from the literature (open symbols) together with possible chlorite end-members (continued from Figure 5). (a) Octahedral sum as a function of oxidation state of iron, with trends defined by Al–Fe³⁺ exchange and di-trioctahedral exchanges shown for Mg and Fe²⁺. (b) Correlation between Fe³⁺ and the sum of Fe²⁺ and Mg. (c) Fe³⁺ content versus tetrahedral Al.

High-Fe chlorite : vacancy creation or ‘oxychlorite’? A second group of compositions stands out by their high Fe³⁺ contents, hence high Fe_{total}. A striking feature of Fe³⁺ incorporation is the increasing octahedral vacancy with increasing Fe³⁺ content (as shown in Fig. 5b). This trend has already been identified by Trincale and Lanari (2016; also Billault et al. 2002, in Fe-rich sudoite) and explained by coupled substitution of three divalent cations by two Fe³⁺ cations, similarly to the di-trioctahedral substitution : ${}^{\text{VI}}\square + 2 {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} = 3 {}^{\text{VI}}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})$. This exchange reaction must be completed by some Al = Fe³⁺ substitution, first to account for analyses with Fe³⁺ > 2 pfu (Fig. 5b, 6b), then to explain deviation from a straight line in Figure 5b, and finally to explain Fe³⁺ incorporation in trioctahedral crystals (i.e. without vacancy, Fig. 6a) forming the first group addressed above. Both

substitutions may act concomitantly (Fig. 5c), along the vacancy-creating substitution ${}^{\text{VI}}\square + 2 {}^{\text{VI}}\text{R}^{3+} = 3 {}^{\text{VI}}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})$ where R^{3+} may be Al or Fe^{3+} . In other words, incorporation of trivalent cations above 2 apfu appears controlled by the di-trioctahedral substitution (Fig. 5c) with Al and Fe^{3+} exchanging for one another (Fig. 6a).

Vacancy creation during Fe^{3+} incorporation through the above equation may be modelled with several di-trioctahedral end-members, either trisilicic (i.e. $\text{Si}/{}^{\text{IV}}\text{Al} = 3$, of the sudoite type) or disilicic (i.e. $\text{Si}/{}^{\text{IV}}\text{Al} = 1$, of the ‘vacant-amesite’ type). Both types allow for several end-members with various Fe^{3+} content, such as “ferrisudoite”-type end-members with formulae $\square(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Al}_{3-x}\text{Fe}_x^{3+}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ where x may vary between 1 and 3 (Table 1). As seen in Figure 6a, analyses tend towards a Mg-rich end-member (of sudoite or amesite type) with some Fe entirely in trivalent state, rather than a Fe_{total} -rich end-member with mixed valence (in which Fe would be found in both ferrous and ferric state). Figure 6c shows that Fe^{3+} -rich analyses fall in the range 1.4-1.6 ${}^{\text{IV}}\text{Al}$ pfu, requiring both disilicic and trisilicic end-members for their formulation.

However, the plausibility of such ferric end-members with dioctahedral character rests heavily on proper estimation of the amount of vacancy, which is fraught with three main sources of error : 1) incorrect definition of the chemical system and neglect of minor elements, 2) cumulating analytical uncertainties, 3) high sensitivity to the formula normalization basis. The first source of error (overlooked elements) may be ignored when careful EDS measurements lead to estimated vacancy content above 0.5 pfu, unless lithium is present. The second source of error (cumulating analytical uncertainties) cannot explain either such large vacancy contents if EPMA measurements were carefully carried out. The third source of error is the important one, as shown below, due to possible deprotonation in hydrous silicates, as advocated by Dyar et al. (1993). For chlorite, the standard assumption of a fixed $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ anionic basis in the structural formula may lead to a severe bias in vacancy estimation through normalization to 28 negative charges Q_{norm} ($= 18 \text{ O}^{2-}$ and 8 H^+ make $Q_{\text{norm}} = 18 * (-2) + 8 = -28$,

corresponding to 14 oxygen anhydrous basis). Indeed, in the case one proton is lost by clinocllore $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ along an exchange vector like $\text{Mg}^{2+} + \text{H}^+ = \text{Al}^{3+}$ (Dyar et al. 1993), the structural formula becomes $\text{Mg}_4\text{Al}_3\text{Si}_3$ with anionic composition $\text{O}_{11}(\text{OH})_7$ and 29 negative charges (18 O^{2-} and 7 H^+ make $Q_{norm} = 18 * (-2) + 7 = -29$); if proton loss is ignored, the EPMA analysis of this $\text{Mg}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}(\text{OH})_7$ tri-trioctahedral deprotonated chlorite will be expressed as $\square_{0.35}\text{Mg}_{3.85}\text{Al}_{2.90}\text{Si}_{2.90}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. In other words, the loss of one proton will lead to artificial estimation of 0.35 vacancy – and the trend identified between vacancy and Fe^{3+} content (in Fig. 5b and earlier studies) may simply be an artefact resulting from normalization to a fixed number of charges.

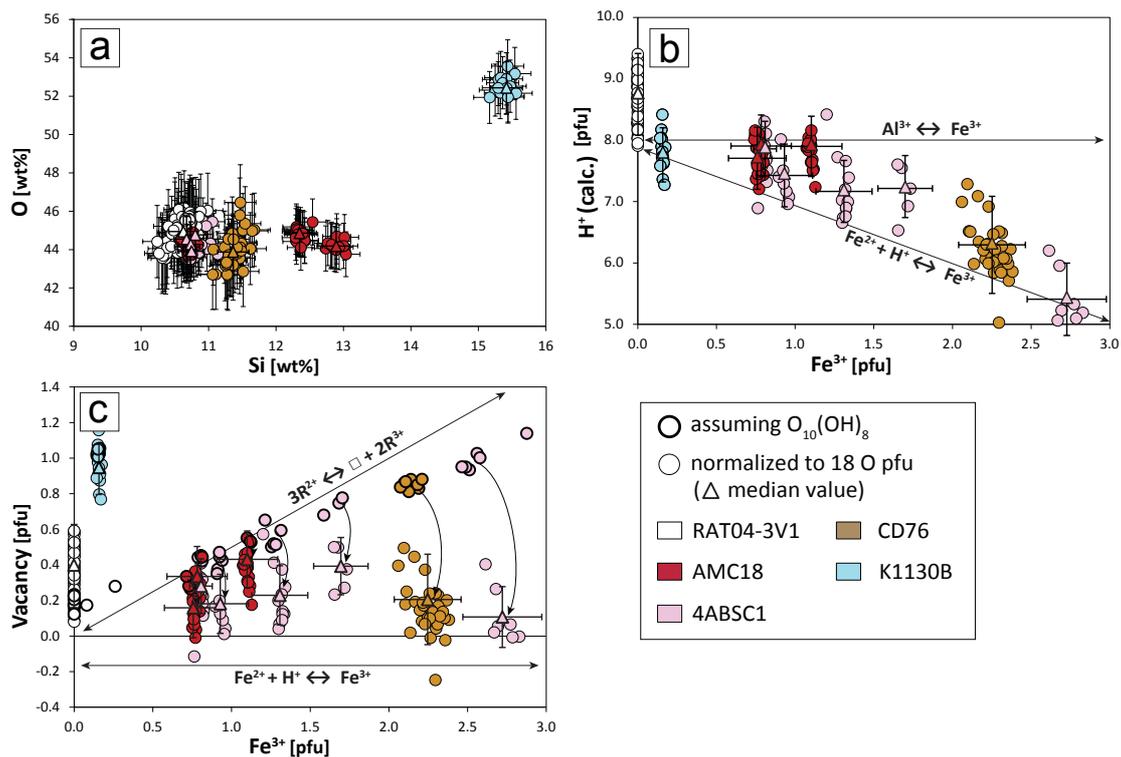


FIGURE 3.7 – Composition of chlorite in five samples measured with EPMA, including oxygen which is used for normalization to 18 oxygen atoms. Iron oxidation is set with XANES measurements. (a) Oxygen content as a function of Si as measured with EPMA. (b) Number of protons obtained by charge balance (as explained in text). The exchange vector $\text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ = \text{Al}^{3+}$ is shown together with the $\text{Fe}^{3+} = \text{Al}$ exchange. (c) Vacancy amount obtained after normalization to oxygen, compared to that obtained by normalization to 28 charges (i.e. $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ anionic basis; bold symbols, as in Fig. 5b). Arrows highlight the decrease in estimated vacancy content. Note that 1) the sudoite sample (K1130B) is unaffected; 2) for each sample, scatter increases with normalisation to oxygen, due to sensitivity to small variations in oxygen measurement.

Therefore, the key datum to identify the effective substitution(s) responsible for Fe^{3+} incorporation is the actual number of OH groups pfu – which is at hand if one combines XANES data and EPMA *including oxygen*. Since the total number of oxygen atoms pfu remains unaffected, the actual oxygen content (measured by EPMA) can be used to calculate the formula on the basis of 18 oxygen atoms and, with the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ ratio from XANES data as input, the number of H^{3+} pfu is then obtained by charge balance. This calculation admittedly cumulates analytical uncertainties and is sensitive to small deviations in the measured oxygen content (due to, e.g., surface roughness, matrix effects or contamination by minerals with

lower OH content). In order to test the validity of this new approach, oxygen was measured by EPMA (see Materials and methods) on five chlorite-bearing samples covering the compositional range and trends identified in Figures 5 and 6 ($0 \leq \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}} \leq 0.9$; $0 \leq \text{Fe}^{3+} \leq 2.2$ pfu; $0 < \text{Fe}^{2+} \leq 3.2$ pfu; $0.2 \leq \square \leq 1.1$ pfu) and including sudoite, known to be di-trioctahedral. The results are reported in Figure 7 and, except for the zoned, very heterogeneous sample 4ABSC1, median values given in Table 6. The spread in H^+ and vacancy values for each homogeneous sample or subsample in Figure 7b-c is a direct reflection of the dependency of the estimation on oxygen analysis, which is less precise than for metals (Fig. 7a). Mean vacancy numbers are in the range 0.2 to 0.4 pfu, except for the sudoite sample (K1130B), gratifyingly close to 1 pfu, thereby lending credence to the oxygen analysis procedure. Mean values of H^+ are in the plausible range 6.2–8.7 pfu for homogeneous samples or subsamples (Table 6), hinting at possible overestimation of H^+ by about 0.5 proton (especially for the RAT04-3v1 sample). Yet, the whole procedure is sufficiently precise to establish the following solid results in our dataset : - the iron-rich chlorites are close to trioctahedral ($\square < 0.4$ pfu), regardless of iron oxidation state (cf. CD76 and RAT04-3v1; Fig. 7c, Table 6); - deprotonation is an effective process, definitely linked to increasing Fe^{3+} content (Fig. 7b). It reaches and might exceed a loss of 2 H^+ pfu. These results have important consequences for incorporation mechanisms of Fe^{3+} . The relation found between number of protons and Fe^{3+} content shows that $\text{R}^{2+} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+}$ is an effective net exchange in chlorite, as suggested by Dyar et al. (1993) and observed in other hydrous silicates. Most importantly, the trend defined by the $3 \text{R}^{2+} = \square + 2 \text{Fe}^{3+}$ exchange vector (i.e. the vacancy-creating trend) in Figures 5b-c and 6a essentially disappears from our dataset after normalization to oxygen (cf. bold and non-bold symbols in Fig. 7c). This casts doubt on conclusions made in the literature from data showing an identical trend of increasing vacancy with Fe^{3+} content, because vacancy may just be the result of normalization to a fixed number of charges, the most common practice with EPMA data.

In any case, our results do not support the existence of di-trioctahedral fer-

ric end-members as recently proposed for common chlorites (Vidal et al. 2016; Trincal and Lanari 2016) – even if at least one is needed to account for Fe³⁺-rich sudoite (Billault et al. 2002). Rather, the high contents of Fe³⁺ found in our samples are mostly linked to proton loss, with a potential contribution of Al³⁺-Fe³⁺ exchange. There is no indication of other substitution linked to proton loss such as R²⁺ + H⁺ = Al³⁺.

3.2.5 Discussion

3.2.5.1 Incorporation of Fe³⁺

Replacement of Al by Fe³⁺. Ferric iron exchanging with Al, either as homo-valent substitution or through di-trioctahedral (${}^{\text{VI}}\square + 2 {}^{\text{VI}}\text{R}^{3+} = 3 {}^{\text{VI}}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})$) or Tschermak-like ($\text{Si}^{4+} + {}^{\text{VI}}\text{R}^{2+} = {}^{\text{IV}}\text{Al}^{3+} + {}^{\text{VI}}\text{R}^{3+}$) substitutions, leads to the possible existence of many ferric end-members. In the absence of structure refinements for these ferric end-members, empirically derived methods of estimation of the enthalpy of formation can be used to test for possible cation distributions after exchange reactions described above, which involve several crystal sites. The polyhedral oxide summation methods of Chermak and Rimstidt (1989) and van Hinsberg et al. (2005) were used and extended to protonated Fe³⁺-centered octahedra (Fig. 8) to estimate the formation enthalpy of such compounds. A fundamental observation in Figure 8 is that for all components, the formation enthalpy steadily decreases from anhydrous octahedral sites (not found in chlorite) to mica-like OH-bearing octahedra (M1 and M2 sites of chlorite) to octahedra where all oxygen atoms are protonated (M3 and M4 sites of chlorite), which have the most negative enthalpy of formation. This implies that vacancy-rich compounds with chlorite structure are thermodynamically favored when the M3 and M4 sites (hydroxide interlayer) are fully occupied and vacancies are located in the M1 or M2 sites (TOT layer). Depending on composition, the gain in energy is between 5 and 20 times the uncertainties given by the two methods, which therefore is regarded as robust proof. The same method applied for the enthalpy of formation of sudoite, $\square\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, yields -8647 ± 80 kJ/mol or -8526 ± 73 kJ/-

mol with van Hinsberg et al. (2005) values, depending on whether the vacancy is located in the TOT octahedral sheet or in the interlayer hydroxide sheet, respectively. These bulk values are not significantly different but their difference (121 ± 7 kJ/mol) is obtained with a much smaller uncertainty and confirms the preferred occurrence of vacancies in the octahedral sheet of the TOT layer. This analysis is consistent with the abundance of natural examples of di-trioctahedral chlorite (with vacancies in the 2 :1 layer such as cookeite and sudoite) and the scarcity of tri-dioctahedral phyllosilicates (amongst which the zincosilicate franklinfurnaceite is a rare example, Peacor et al. 1988).

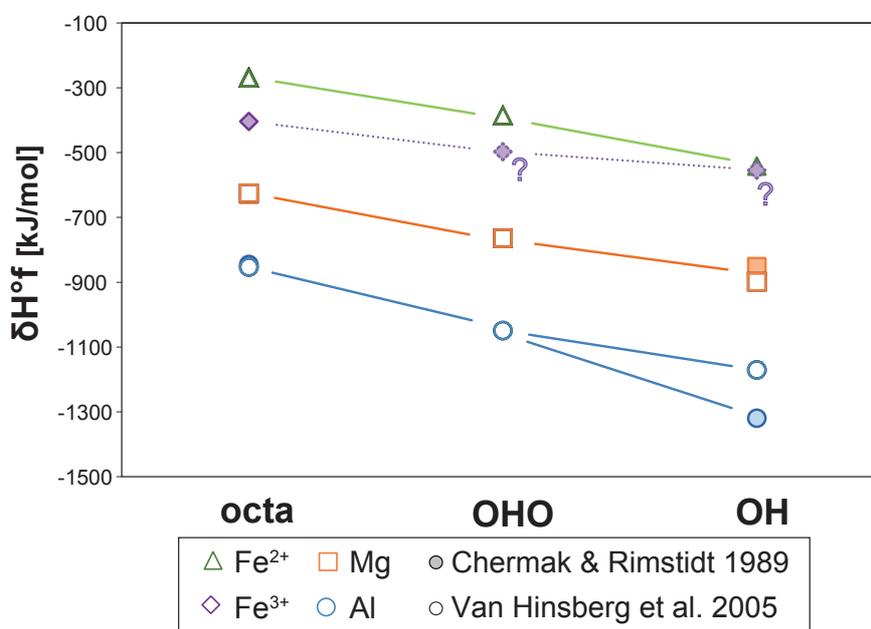


FIGURE 3.8 – Estimated contribution to the enthalpy of formation for oxide polyhedral components as a function of their protonation. “octa” stands for anhydrous octahedra (e.g. Mg in olivine), “OHO” for partly hydroxylated octahedra as in the TOT layer of chlorite, and “OH” for fully hydroxylated octahedra as in the interlayer hydroxide sheet of chlorite. Values are from Chermak and Rimstidt (1989), Van Hinsberg et al. (2005), and estimated for Fe³⁺ in hydroxylated sites (question marks) using the average slope for Al³⁺ from Van Hinsberg et al. (2005).

In the octahedral sheet of the 2 :1 layer, with a multiplicity of 1 pfu and by analogy with the structure of dioctahedral micas (e.g. muscovite), the M1 site is a more likely target for vacancies than M2, as already proposed by Vidal et al. (2001) for their sudoite end-member. The same analysis indicates that for com-

positions containing proportions of the “pyrophyllite-gibbsite” end-member (proposed by Inoue et al. 2009, and by Trincal and Lanari 2016), with two vacancies, these should be assigned first to M1, then to M4.

A ferric end-member with octahedral vacancy? Further evidence based on charge distribution may be used to constrain the structure of tentative Fe^{3+} -rich end-members with some di-octahedral character. First, one may simply argue that the exchange due to vacancy creation by substitution of three divalent cations by two trivalent cations is energetically less costly if the trivalent cations compensating the charge deficit are located close to the vacancy (therefore the two trivalent cations should be in the M2 site which has a multiplicity of 2). This is shown in Table 7, which compares a “differri-sudoite”-type end-member to clinochlore which has similar $\text{Si}/\text{}^{\text{IV}}\text{Al}$ ratio and a well-established structure (e.g., Rule and Bailey 1987; Smyth et al. 1997; Zanazzi et al. 2006). A large charge mismatch (up to $2/3 e$) is observed between TOT layer and hydroxide interlayer if trivalent cations incorporated during vacancy creation are not located in the TOT layer, whereas there is no charge mismatch if they are in the TOT layer.

Remaining unknowns include Al versus Fe^{3+} occupancy in the M4 and M2 sites, which is debated (Zheng and Bailey 1989; Smyth et al. 1997; Aja et al. 2015; Inoue and Kogure 2016). The similarly small ionic radii of Al and Fe^{3+} (Shannon 1976) make them both candidates for preferential incorporation into the M4 site, as suggested by Vidal et al. (2006, 2016).

An ‘oxychlorite’ component. The $\text{R}^{2+} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+}$ exchange observed in the Fe^{3+} -rich chlorite samples requires at least one tri-trioctahedral end-member of ‘oxychlorite’ type, i.e. hydrogen deficient. The term oxychlorite (or oxidized chlorite) is unfrequently mentioned in the literature, mostly as a petrographic term for a brownish chlorite with higher birefringence than usual, reminiscent of stilpnomelane or Fe-rich vermiculite (e.g., Chatterjee 1966; Rona 1984; Plunder et al. 2015). ‘Oxychlorite’ remains poorly described, does not currently form a group within phyllosilicates or a subgroup within the chlorite group, and its existence

has been questioned (in the review of Foster 1962). Yet, the hydrogen-deficient and 14-Å character of such chlorite was established by Chatterjee (1966), but it remains unclear whether the oxidized character is a secondary, alteration feature or a pristine one. The chlorites with the largest Fe^{3+} contents of our study appear as optically clear, green, unaltered flakes in the hydrothermal vein sample CD76 (Supplemental Fig. S2) and, in metapelite sample 4ABSC1, as olive-green flakes with some brown edges (Supplemental Fig. S3), possibly linked to higher $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ (but evidence is still lacking as $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ mapping failed due to beam loss). The ‘oxy-’ concept used here for hydrogen-deficient chlorite is the same as that of micas (e.g. Wones 1963; Dyar et al. 1991, 1993; Virgo and Popp 2000) and other groups of silicates in which some ‘oxy-members’ have acquired species status (‘oxy-tourmalines’ in Henry et al. 2011; ‘oxo-amphiboles’ in Hawthorne et al. 2012). It is noteworthy that Walshe (1986) extracted a set of thermodynamic properties for a Fe^{3+} -rich hydrogen-deficient chlorite end-member along the $\text{R}^{2+} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+}$ exchange vector, with composition $\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{11}(\text{OH})_7$. Walshe (1986) estimates the activity of this end-member within a solid solution model as a sole function of the Fe^{3+} amount. However this analysis relies on a restricted set of measurements, including analyses originating from Emmons and Larsen (1923) showing contamination by mica, which required correction (see Walshe and Solomon, 1981).

Whether due to alteration or not, incorporation of Fe^{3+} along the $\text{R}^{2+} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+}$ exchange vector can be expected to take place in a protonated site, for local charge balance. In the most substituted samples measured in this study (CD76 and 4ASBSC1), about 2 Fe^{3+} are incorporated and 2 H^+ are lost with respect to standard chlorite. In regard of the chlorite structure (Fig. 1), we suggest that this substitution occurs in the TOT layer (as for hydrogen-deficient mica) rather than in the interlayer hydroxide sheet. In the TOT layer of chlorite, each M1 site shares two hydroxyl groups with M2 sites, whether M1 is filled, *cis*- or *trans*-vacant (see e.g. Sainz-Diaz et al. 2001). Loss of protons from the TOT layer should be energetically more favorable than from the interlayer hydroxide sheet where protons are

forming hydrogen bonds with oxygen atoms of the tetrahedral sheets : with proton loss from the hydroxide interlayer, greater loss of symmetry and charge repulsion between the then-unscreened oxygen atoms in tetrahedral sheet and interlayer position are expected, therefore greater crystal strain.

3.2.5.2 Cation site assignment for chlorite solid solutions

These new constraints suggest the following atom site distribution for chlorite, based on that of Vidal et al. (2001, 2006), and including a deprotonation mechanism :

- Al is distributed first in tetrahedral position (with $T^2Al = 4 - Si$) which allows for calculation of octahedral occupancy ($VIAl = Al_{total} - T^2Al$, $M^1\Box = 6 - \Sigma_{oct}$);
- proton loss is balanced by Fe^{3+} (or other trivalent if insufficient Fe^{3+}) in M1 and M2 with random distribution ($H_{loss}^+ = 8 - H^+$; $M^{1(H^+)}Fe^{3+} = 1/3 * H_{loss}^+$; $M^{2(H^+)}Fe^{3+} = 2/3 * H_{loss}^+$);
- trivalent cations compensating the vacancy-induced charge deficiency are distributed in M2 ($M^2R^{3+} = 2 M^1\Box + M^{2(H^+)}Fe^{3+}$);
- the M2 site is completed with divalents ($M^2R^{2+} = 2 - M^2R^{3+}$);
- the M4 site is filled with trivalent cations and completed with divalent cations if necessary ($M^4R^{2+} = 1 - M^4R^{3+}$, as for the Al-free chlorite end-member);
- remaining trivalent cations are distributed on M1, then M3 if necessary ($M^{1+M3}R^{3+} = VI R_{total}^{3+} - M^4R^{3+} - M^2R^{3+}$, $M^1R^{2+} = 1 - M^1R^{3+} - M^1\Box$);
- Fe^{2+} and Mg are distributed following random mixing on all divalent-bearing sites;
- Fe^{3+} is preferentially incorporated in M4 over Al, remaining Fe^{3+} and Al are randomly mixed in M1 and M3.

The last two steps follow the distribution recommendations of Vidal et al. (2001, 2006, 2016). The new site distribution assumes that the octahedral sum is comprised between 5 and 6 and has been derived in the system $Fe^{2+}-Fe^{3+}-Mg-Al-Si-O-H$, based on solid solutions with exchange vectors expressed from the 'daphnite' end-member. The effect of other cations is not accounted for, although it may be assumed that : 1) tetravalent cations such as Ti^{4+} behave as in biotite where they occur

in tetrahedral and octahedral position depending on concentration (e.g., Namur et al. 2009); 2) trivalent cations in the radius range of Fe^{3+} and Al^{3+} such as Cr^{3+} and Mn^{3+} are globally randomly mixed with the former two; 3) similarly, divalent cations comparable in size to Fe^{2+} and Mg such as Mn^{2+} are generally randomly mixed. Improvements compared to the work of Vidal et al. (2001, 2006) consist in i) differentiated M2 and M3 site distribution for better charge distribution during vacancy creation, ii) allowing for large amounts of Fe^{3+} in the structure (up to 3 pfu), iii) considering proton loss, and iv) explicit extension towards the Al-free chlorite end-member.

3.2.6 Implications

3.2.6.1 Anionic basis, oxidation state, why bother? Implications for structural formulae and thermobarometry

The effect of varying $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ in chlorite on the structural formula and on the estimated temperature of crystallization is quantified and illustrated in Figure 9 for representative samples of this study. The empirical thermometer of Cathelineau (1988, based on Si content pfu, Fig. 9a) and the semi-empirical one of Inoue et al. (2009, based on vacancy, Mg and Si contents, Fig. 9b) are used on structural formulae with varying $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ assuming $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ basis. Values obtained for measured $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ ratios are shown as larger squares. The dependency of the temperature estimates and of the structural formulae, taking Si as an example, is particularly strong for chlorites with high Fe contents (4ABSC1 and AMC18): these evolve from low XMg for $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}} = 0$ to $\text{XMg} = 1$ for $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}} = 1$. The Si content decreases by up to 0.3 pfu with increasing $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$, while estimated temperatures increase by 80 °C with the model of Cathelineau (1988) and decrease by more than 100 °C with the model of Inoue et al. (2009). For the measured values of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$, estimated temperatures differ significantly from those obtained assuming that Fe is entirely reduced or oxidized. In short, both thermometers are in general disagreement for crystallization temperature and the effect of Fe^{3+} on it. For Fe-poor chlorites, the effect of Fe speciation is negligible,

both on structural formulae and on estimated temperatures (CCa2 and K1130B in Fig. 9).

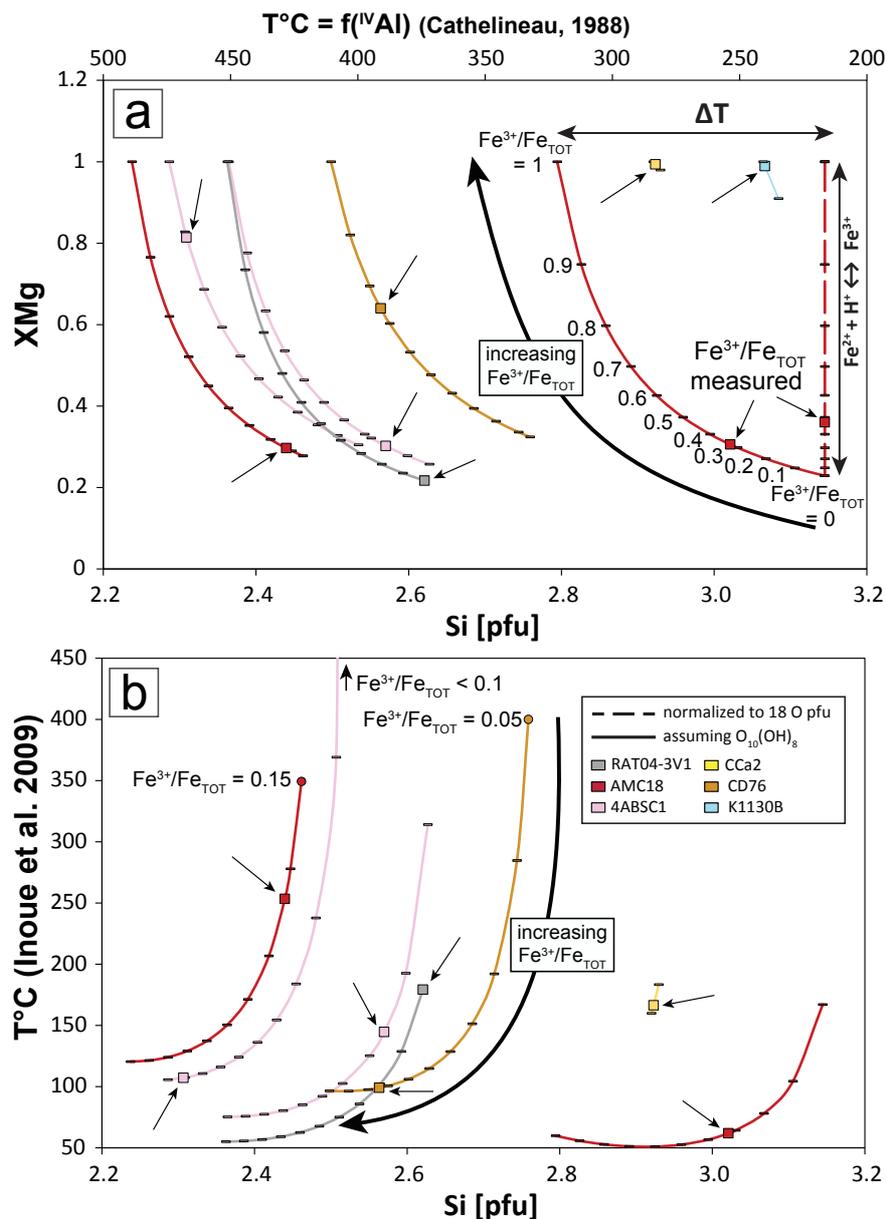


FIGURE 3.9 – Effect of varying $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ on structural formulae and estimated crystallization temperatures for a selection of Fe-poor (CCa2 and K1130B) and Fe-rich chlorite analyses (Fe_{TOT} = total Fe). Solid lines are calculated for the $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ anionic basis from $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}} = 0$ (low XMg, higher Si content) to $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}} = 1$ (XMg = 1, lower Si content). Measured $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ ratio is shown with a square for each chlorite crystal. Note that two analyses are plotted for each of the zoned samples 4ABSC1 and AMC18. (a) Evolution of XMg and Si content with the temperature estimated using the model of Cathelineau (1988). The vertical dashed line shows the effect of proton loss if the anionic basis is allowed to vary, only for sample AMC18 for readability. (b) Evolution of temperature calculated with the model of Inoue et al. (2009) versus Si content. Chlorite from K1130B (sudoite) is not shown in (b) because its vacancy content is out of the applicability range of Inoue et al. (2009) model. A similar issue appears with some T estimates for 4ABSC1, where low $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ values cause zero amesite activity and infinite constant of reaction.

Assuming now that proton loss is the sole exchange for Fe oxidation, and allowing the anionic basis to vary accordingly along $\text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+}$, cations other than Fe^{2+} and Fe^{3+} remain unaffected in the structural formula, as shown by a dashed line in Fig. 9a. Consequently, as $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ goes from 0 to 1, XMg tends to 1 *without altering estimated crystallization temperatures* (dashed vertical line on Fig. 9a). This result should hold for any thermometer in which Fe^{2+} content is not involved in the thermometric formulation (note that XMg includes Fe^{2+} content). Conversely, any chlorite thermometer using Fe^{2+} , whether (semi-)empirical or thermodynamic, shall be affected by such Fe oxidation.

3.2.6.2 Recommendations

A conclusion of this analysis is that, with increasing Fe content, measuring the oxidation state of iron and the H content in chlorite becomes increasingly important; chlorite thermometry appears very uncertain (by more than 50 °C) when XMg is lower than about 0.5 (with all Fe expressed as Fe^{2+}). Measurement of Fe^{3+} content should be systematic when XMg obtained by EPMA is below ~ 0.6 (with Fe expressed as Fe^{2+}), and proton loss be estimated if ferric iron is measured and above ca. 0.5 Fe^{3+} pfu. To this end, oxygen measurements with EPMA proved reliable and should be generalized. In their absence or in case of doubt, assuming that all iron is divalent and using the anionic basis $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ has less impact on the calculated structural formula – in terms of, e.g., $^{\text{IV}}\text{Al}$ content and vacancies – than using a (measured) high $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ ratio but neglecting proton loss, which produces artificial vacancies. However, many thermometers are too sensitive to octahedral vacancy to justify neglect of measurement of Fe oxidation state and H content for thermobarometry in Fe-rich chlorite. For thermodynamic modelling of Fe^{3+} incorporation, at least two ferric end-members are necessary : one with low Fe content (high XMg) where Fe^{3+} replaces Al, one of the oxychlorite type as suggested by Walshe (1986) but with greater proton loss (with anionic composition $\text{O}_{12}(\text{OH})_6$, corresponding to loss of two protons). The need for an additional, di-trioctahedral end-member with high Fe content is debatable, except for sudoites, and several end-members are possible. Basic thermodynamic modelling

and charge-balance considerations provide constraints on the crystal chemistry of Fe³⁺-rich chlorite, on the basis of which we recommend the improvements made above to the cation site distribution model of Vidal et al. (2001, 2006). Further targets for improvement relate to the competing distribution of Al and Fe³⁺, and to the tetrahedral population of Fe³⁺-rich end-members, either disilicic or trisilicic – with the thermodynamic properties of Fe³⁺-rich chlorite, oxychlorite and their end-members as ultimate goal. In other words, this is nothing else than the early recommendation by Dyar et al. (1993) “that attention be focused on characterizing and understanding the highly variable H⁺ and Fe³⁺ contents of rock-forming silicates, with a goal of establishing accurate stoichiometric bases for those minerals”. Twenty-five years later, the challenge is still there for chlorite.

3.2.7 Acknowledgments

We are grateful to Franck Bourdelle, Loïc Labrousse, Bruno Reynard and Olivier Vidal for constructive discussion and to Michel Fialin, Nicolas Rividi, Sakura Pascarelli, Olivier Mathon, Antonio Lanzirotti and Matt Newville for technical advice and support. Thanks are also extended to Rainer Altherr, Guillaume Bonnet, Collette Derré, Anne-Céline Ganzhorn, Michael Jentzer, Loïc Labrousse, Benjamin Lefevre, Alexis Plunder, Julien Reynes, Mathieu Soret and Alberto Vitale-Brovarone for providing some of the chlorite-bearing samples. Constructive reviews by Darby Dyar and Atsuyuki Inoue led to substantial improvements (yet with great pain) of the manuscript and are gratefully acknowledged. This work was financially supported by the CNRS INSU programs and by French state funds managed by the ANR within the Investissements d’Avenir programme under reference ANR-11-IDEX-0004-02, and more specifically within the framework of the Cluster of Excellence MATISSE led by Sorbonne Université.

3.2.8 Supplementary Material

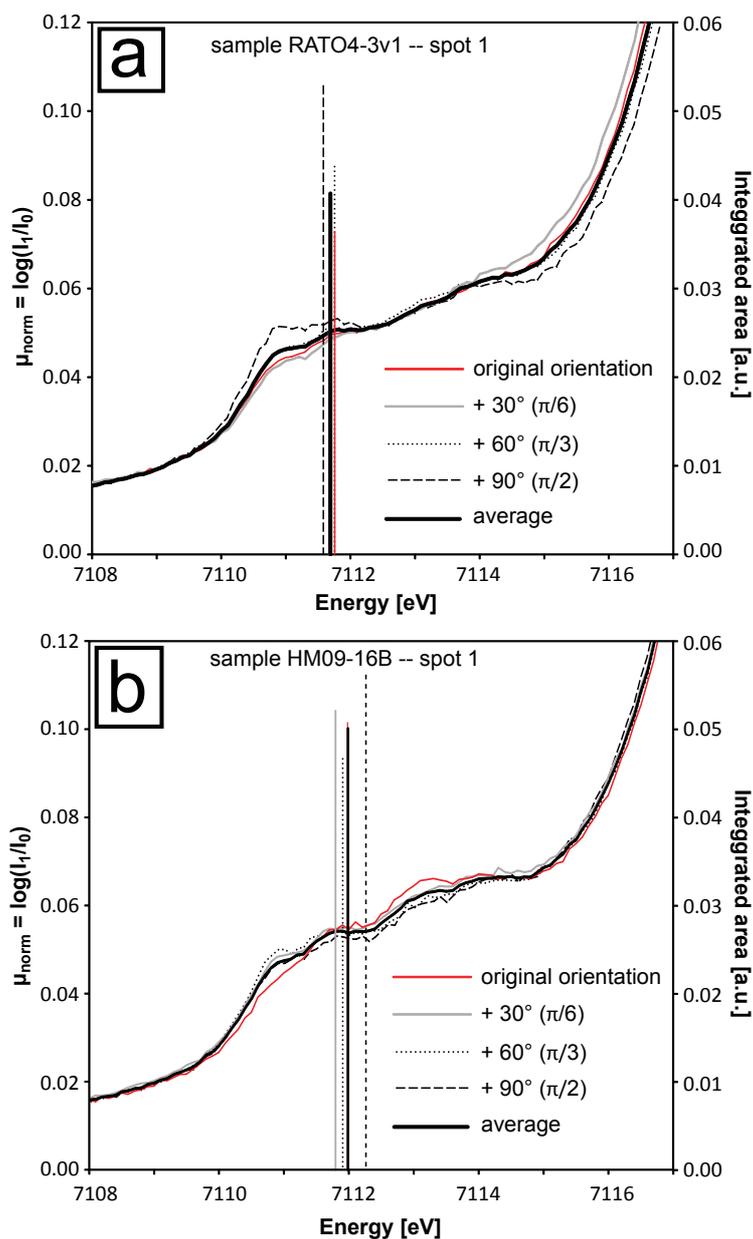


FIGURE 3.10 – Variations in XANES spectra with crystal orientation, as measured at ID-31-E (APS), for samples RATO4-3v1 (a) and HM09-16B (b). Normalized spectra on the exact same spot are shown at 4 orientations varying over 90° . Averages are shown as bold curves. Estimated centroids of pre-edges for all spectra are plotted as vertical lines with height proportional to pre-edge area (right-hand side axis).

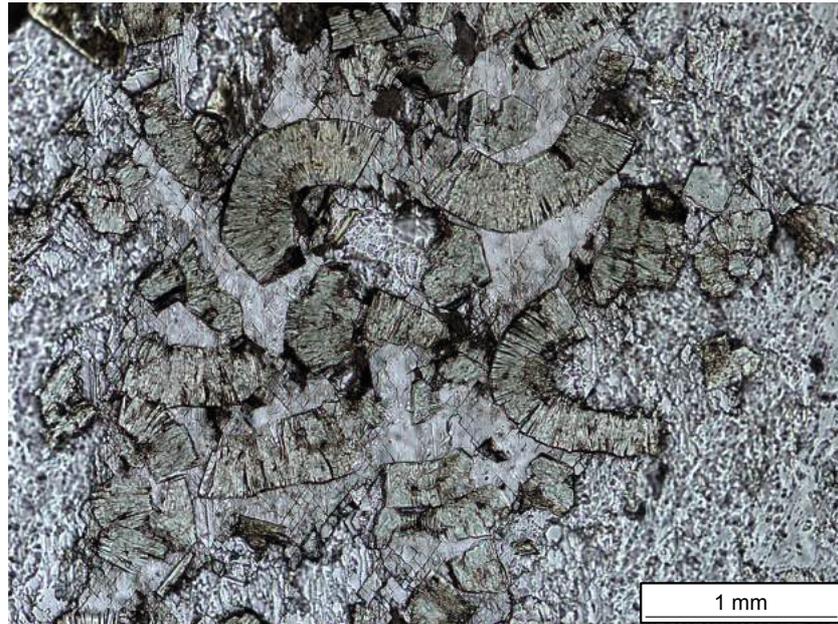


FIGURE 3.11 – Microphotograph of sample CD76, a rodingite showing chlorite randomly oriented in a carbonate matrix. Note that chlorite is pale green, crystalline and unaltered.

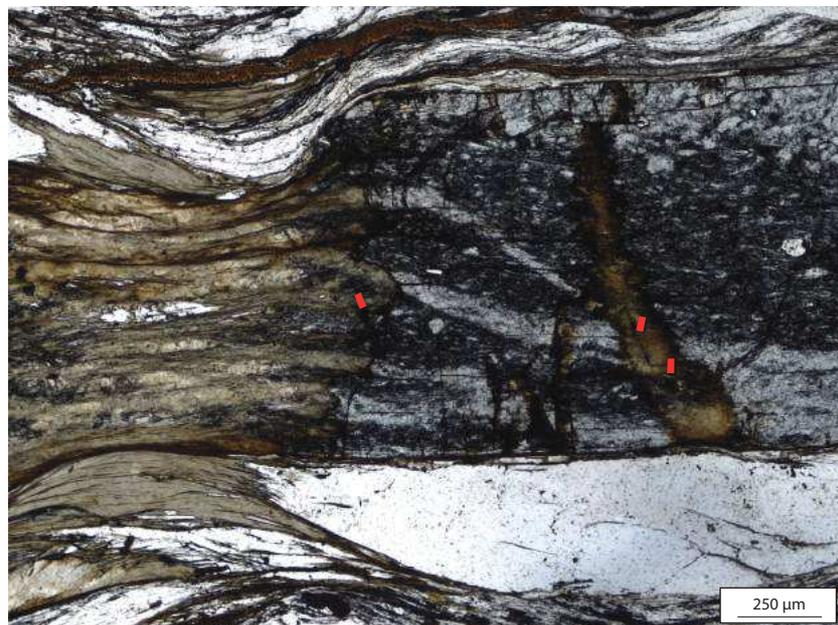


FIGURE 3.12 – Microphotograph of sample 4ABSC1, a micaschist showing a group of chlorite oriented along the schistosity with chloritoid, white mica and quartz, and a second group in veinlets growing at the expense of chloritoid. Note that much of the chlorites have brown edges, possibly due to late oxidation. Red rectangles show EPMA and XANES measuring spots. Brown veinlets at the top of the figure above the chloritoid crystal are cracks filled with epoxy resin, which changed color under the synchrotron beam from translucent to dark to brown.

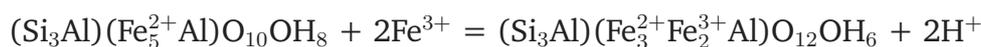
3.2.9 Discussion complémentaire

3.2.9.1 Vers un nouveau domaine de composition des oxychlorites ?

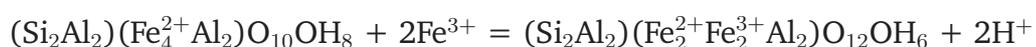
La mise en évidence d'une déprotonation dans nos chlorites naturelles apporte un questionnement sur la continuité du domaine de composition des chlorites classiques vers celui des oxychlorites. Bien que la déprotonation $R^{2+} + H^+ = Fe^{3+}$ (avec du Fe^{2+} comme divalent) soit la réaction observée dans nos chlorites naturelles, on peut se demander si celle-ci ne peut pas impliquer du Mg en échange avec le Fe^{3+} , impliquant un échange de cations dans un site cristallin. De même la perte de H^+ peut s'écrire en échangeant des cations trivalents, tels que Al, avec des cations tétravalents comme Si, tel que $Al^{3+} + H^+ = Si^{4+}$ comme observé dans certains micas (Dyar *et al.*, 1991; Ackermann *et al.*, 1993). Si ces substitutions sont valides dans les chlorites le domaine de composition des oxychlorites à base anionique $O_{10+x}OH_{8-x}$ avec x le nombre de H^+ perdus, nécessite un modèle d'activité spécifique à ce champ de composition avec des données thermodynamiques sur des pôles purs de type oxychlorite (Dyar *et al.*, 1993; Hollaway et Mukhopadhyay, 1993).

Ces divers échanges associés chacun à une perte de protons permettent d'écrire un grand nombre de pôles purs différents selon le type de déprotonation décrite. Cependant en considérant seulement une perte de $2H^+$ maximum avec un changement de valence du Fe^{2+} comme observé dans nos chlorites, on peut écrire les pôles purs suivants à base anionique $O_{12}OH_6$ à partir des pôles ferreux de la littérature :

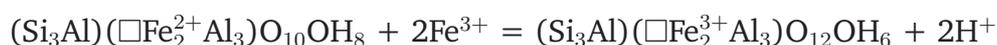
- **Diferri-oxydaphnite :**



- **Diferri-oxyFe-amésite :**



- **Diferri-oxyFe-sudoite :**



On peut noter que la déprotonation à partir d'une sudoite ferreuse implique de transformer l'intégralité de son Fe^{2+} en Fe^{3+} et donc se composer uniquement de cations octaédriques trivalents. La littérature témoigne par ailleurs de l'existence de chlorites didioctaédriques telles que la donbassite par exemple (Merceron *et al.*, 1988), cependant la figure 3.13 témoigne d'une composition des oxychlorites les plus ferriques proche des pôles oxychlorites non lacunaires.

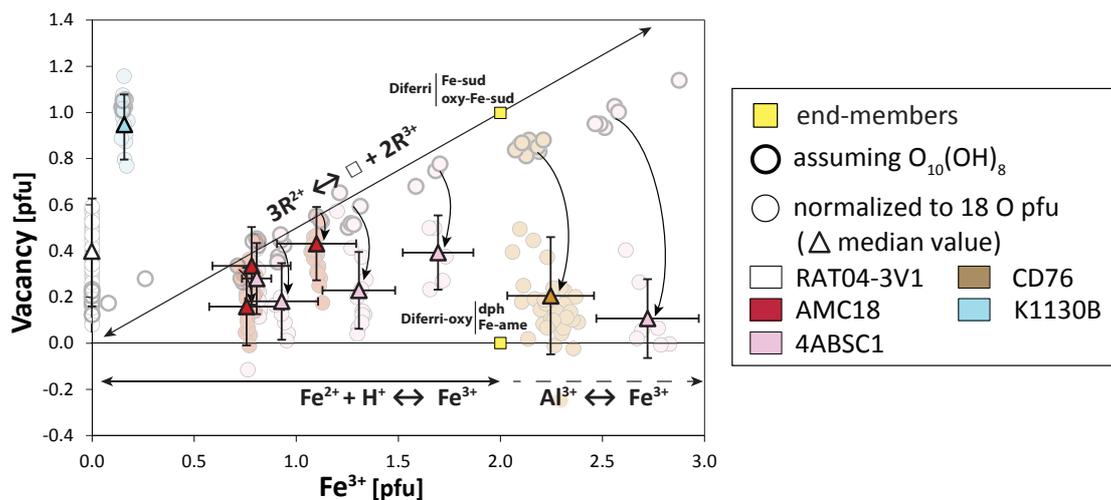


FIGURE 3.13 – Sur-estimation de la teneur en lacunes et mise en évidence des pôles de type oxychlorites écrits depuis la déprotonation du Fe^{2+} .

En terme de composition il est difficile de discriminer entre l'un de ces pôles à partir de nos mesures car aucune oxychlorite ne possède de composition proche d'un pôle spécifique. En revanche la figure 3.13 met en évidence le changement de besoin de pôle, d'une diferri-sudoite à un pôle oxychlorite, en surestimant la teneur en lacune à partir d'un calcul de formules structurales sur une mauvaise base anionique. Il serait possible d'écrire ces oxypôles à 3 p.f.u. de Fe^{3+} pour contraindre les oxychlorites les plus ferriques (CD76 et 4ABSC1) à partir d'un échange complémentaire avec Al^{3+} .

3.2.9.2 Impact du Fe^{3+} dans les modèles thermodynamiques

En attendant que soit déterminé si la déprotonation dans la formation d'oxychlorites ferriques est une oxydation tardive ou a lieu pendant la cristallisation, il

reste toutefois nécessaire de prendre en compte le Fe^{3+} dans le calcul de température des chlorites classiques même si celui-ci n'excède pas ~ 1.5 p.f.u..

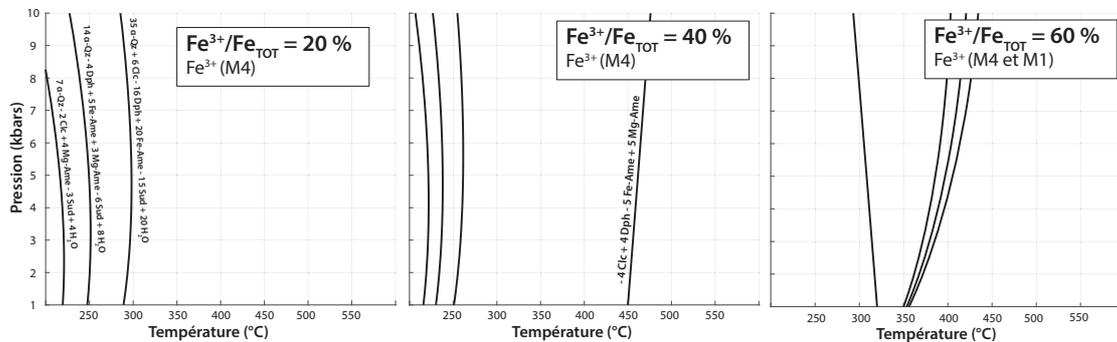
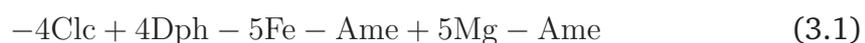


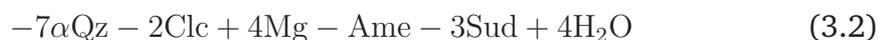
FIGURE 3.14 – Effet du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ sur le calcul de la température en utilisant le modèle thermodynamique d'après Vidal *et al.* (2006) sur une chlorite riche en Fe_{TOT} (21 % ox, échantillon LN1304). Le calcul de température pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}} = 0$ ne permet pas de calculer d'équilibre à cause de la trop faible teneur en lacunes. Au delà de ~ 57 %, $\text{Fe}^{3+} > 1$, le surplus de Fe^{3+} dans le site M4 est donc placé en M1.

La figure 3.14 présente les courbes d'équilibre dépendantes de la température de cristallisation calculées d'après le modèle thermodynamique de Vidal *et al.* (2006) sur les chlorites de LN1304 assez riches en Fe_{TOT} (21 % ox.), et avec un rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}} = 44$ %. Au total 4 réactions sont utilisées pour le calcul des conditions d'équilibre dont deux indépendantes :

- équation interne aux chlorites :



- équation Chl-quartz :



Différents rapports en $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ sont utilisés pour le calcul des formules structurales. La distribution cationique donnée par le modèle incorpore le Fe^{3+} dans le site M4 en plus de l'aluminium. Cependant dans le cas de LN1304, celui-ci dépassant 1 p.f.u. au delà de ~ 57 % de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$, le surplus est distribué dans le site M1. Le calcul de la formule structurale pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}} = 0$ % ne permet pas de calculer de courbes d'équilibre à cause de la teneur en lacunes nulle, constituant une limite de composition du modèle lorsque la proportion du pôle sudoite est

trop faible dans la chlorite étudiée. Les équilibre calculés (1 courbe interne aux chlorites et 3 courbes avec quartz et eau) se rapprochent du point d'intersection à l'équilibre lorsque le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ augmente.

Le modèle ne peut pas être utilisé avec les oxychlorites celles-ci possédant une base anionique O_{12}OH_6 au maximum, non compatible avec les pôles du modèles. Cependant outre le rôle du Fe^{3+} , la sur-estimation possible des lacunes en normalisant la composition à un nombre d'oxygènes lors du calcul des formules structurales, et généré ici artificiellement en augmentant le $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$, change fortement la contribution du pôle sudoite dans le calcul et donc la température.

3.3 Cartographies XANES et EPMA

Les cartes XANES et EPMA des chlorites zonées chimiquement et non présentes dans l'article précédent sont présentées dans cette partie. Celles-ci ont été réalisées sur des échantillons zonées chimiquement en Fe_{TOT} et en d'autres éléments majeurs afin d'investiguer la distribution textural du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$, son échelle de variation et identifier si celle-ci est liée à la distribution des autres éléments de composition des chlorites en particulier le Fe_{TOT} .

Il n'a pas été possible de réaliser une correspondance précise entre les cartes XANES et EPMA sur l'ensemble des échantillons cartographiés, à cause de la différence de taille des pixels, et la difficulté à se repérer précisément sur certaines cartes. Les cartes XANES ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ et Fe_{TOT}) ont été localisées au mieux sur les cartes EPMA (Fe_{TOT}) grâce aux coordonnées des cartes et en s'aidant des autres phases présentes sur les zones cartographiées. La partie suivante propose ainsi une comparaison des éléments dans les chlorites spatialement à partir des cartes et non à partir de formules structurales.

Les cartes XANES acquises sur des échantillons montrant des rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ homogènes sur la zone cartographiée sont répertoriées dans la partie Annexes.

3.3.1 OF3969

L'échantillon OF3969 est une chloritite du Val d'Aoste (Alpes italiennes) à chlorite, mica blanc de type margarite et rutile pour les phases les plus abondantes (Figure 3.15 a).

Une large plage de chlorites au Fe_{TOT} variable entre $FeO = 16\% \text{ ox.}$ à $32\% \text{ ox.}$ a été choisie comme zone de cartographie XANES (Figures 3.15 b, c, et d). La figure 3.15 c représente la carte de teneurs en Fe_{TOT} , dont les valeurs d'absorbance sont corrélées à celles du Fe_{TOT} sur la figure 3.15 e. Chaque spectre d'absorption du fer correspond à un pixel sur cette zone, et la hauteur maximale du pic principal est fonction de Fe_{TOT} . La figure 3.15 d correspondant à la même zone illustre les valeurs en énergie du centroïde de chaque pixel, dépendant des rapports Fe^{3+}/Fe_{TOT} (XFe3 sur la figure). Les chlorites de cet échantillon ont des valeurs en Fe^{3+}/Fe_{TOT} de 0 % à 31 %, avec une zone d'environ $100\mu\text{m}$ de large, et plusieurs centaines de μm de long concentrant les rapports les plus élevés aux alentours de 23 % à 31 % de Fe^{3+}/Fe_{TOT} . Cette zone possède également de fortes teneurs en Fe_{TOT} entre 27 % et 31 % supérieures au reste des concentrations des chlorites de la zone échantillonnée. Cependant cette corrélation ne semble pas représentative du reste de la zone où l'on observe par endroits sur quelques dizaines de μm des zones également riches en Fe^{3+}/Fe_{TOT} mais appauvries en Fe_{TOT} . La figure 3.15 e illustre les teneurs en Fe_{TOT} en fonction des valeurs de Fe^{3+}/Fe_{TOT} dans les chlorites de l'ensemble de la zone. Les teneurs en énergie du centroïde et l'absorbance maximum du pic correspondent à celles des cartes XANES des figures 3.15 c et d, et les valeurs de l'absorbance ont été converties approximativement en teneurs Fe_{TOT} à partir des teneurs mesurées sur la carte EPMA du FeO. L'éparpillement des points ne dessine pas de tendance nette entre les deux variables mais le nuage des points illustre globalement une augmentation des concentrations en Fe_{TOT} avec l'augmentation du rapport Fe^{3+}/Fe_{TOT} . Au vu de la distribution spatiale décrite ci-dessus cet enrichissement est probablement un effet de la zone enrichie en Fe_{TOT} et Fe^{3+}/Fe_{TOT} qui représente un nombre de pixels important, et n'est peut-être pas représentative de l'ensemble des chlorites de l'échantillon.

Les zonations en Fe_{TOT} de quelques % poids d'oxydes observées sur la carte EPMA

sont corrélées spatialement à des variations en SiO_2 , MgO , et Al_2O_3 (Figure 3.16). Les zones appauvries en Fe_{TOT} dans les chlorites au centre de la carte le sont également de quelques pourcents poids d'oxydes en Al_2O_3 ($< 22\%$), et elles sont enrichies en SiO_2 ($> 26\%$) et en MgO ($> 13\%$) par rapport aux autres chlorites de la carte.

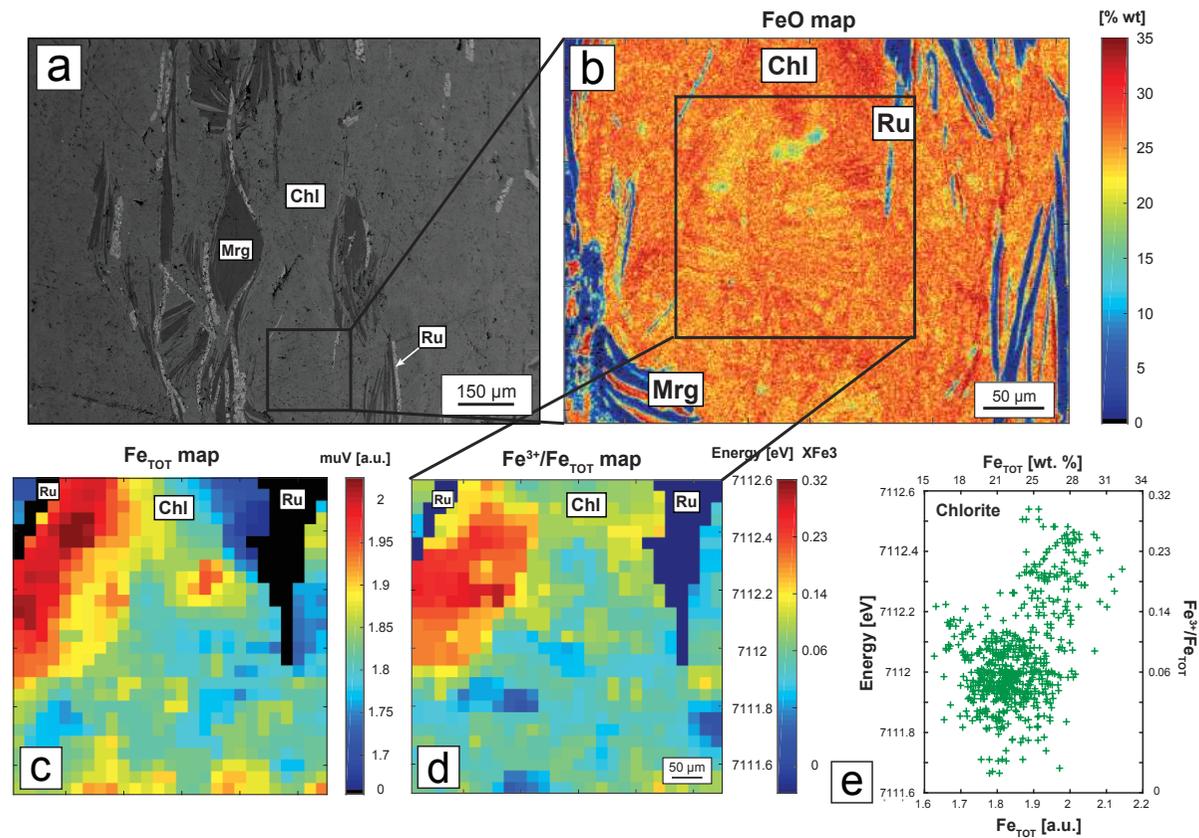


FIGURE 3.15 – Planche illustrant les cartes EPMA et XANES du fer réalisées sur les chlorites de l'échantillon OF3969. (a) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) de la zone étudiée de l'échantillon OF3969 porteur de chlorite, margarite (mrg) et rutile (ru). (b) Carte EPMA du FeO dans une zone à chlorites (taille du pixel : $\sim 2 \times 2 \mu\text{m}$), correspondant à (c) la carte XANES des valeurs de l'absorbance fonction du Fe_{TOT} , et à (d) la carte XANES des valeurs en énergie des centroides fonction de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ (taille du pixel : $5 \times 5 \mu\text{m}$). (e) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ versus Fe_{TOT} des chlorites des cartes XANES.

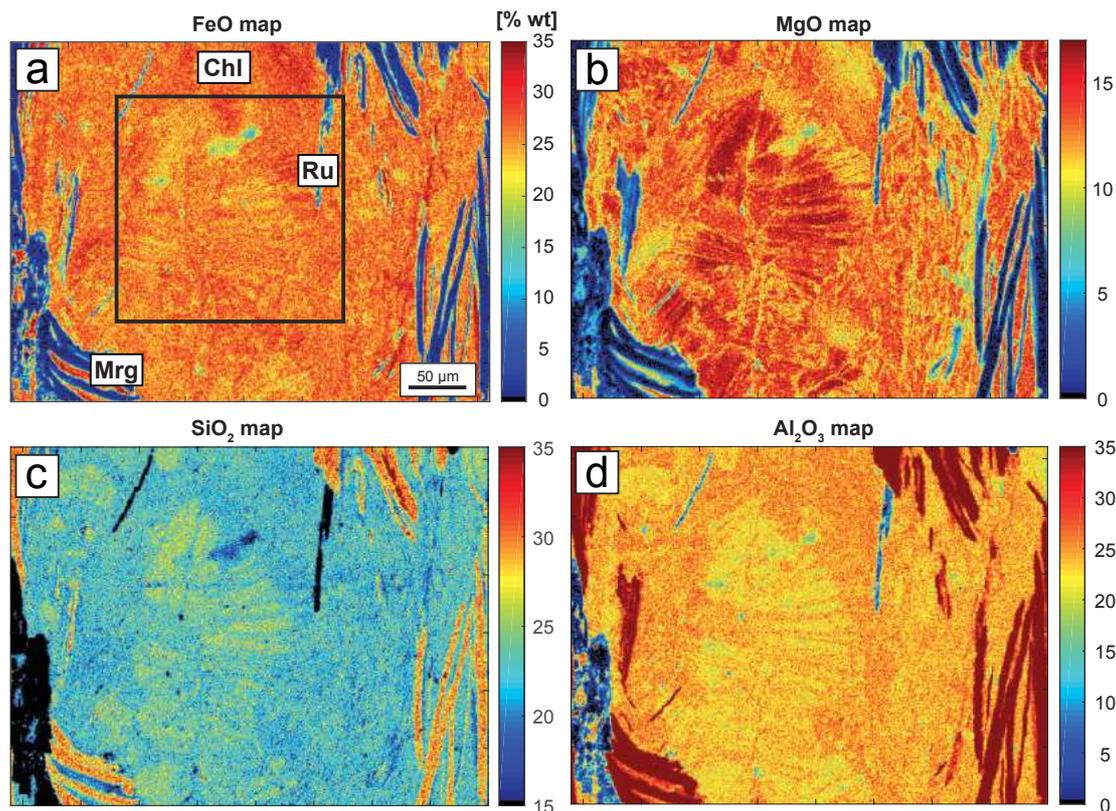


FIGURE 3.16 – Cartes EPMA des éléments majeurs FeO, MgO, SiO₂, et Al₂O₃ de l'échantillon OF3969. La zone étudiée est porteuse de chlorites (Chl), margarite (Mrg) et du rutile (Ru).

3.3.2 3AC1

L'échantillon 3AC1 est un micaschiste des cordillères Bétiques (Espagne), avec un assemblage de chlorites, micas blancs de type phengite, chloritoïde, grenat et quartz. La zone étudiée est une bande de chlorites montrant des traces d'altération brunâtre au microscope optique, située entre des phengites et du chloritoïde soulignant la schistosité (Figure 3.17 a).

Les chlorites contiennent des valeurs en FeO de 26 % à 40 % environ, avec une zone légèrement plus enrichie de 50 μm de large près de la bordure avec le chloritoïde (Figure 3.17 b). Cette zone est bien corrélée à la carte XANES du Fe_{TOT} montrant aussi une zone de chlorites riches en Fe_{TOT} (Figure 3.17 d). Le rapport Fe³⁺/Fe_{TOT} est plus élevé de 10 % à 20 % sur l'ensemble de la zone à forte teneur en Fe_{TOT} par rapport aux autres chlorites aux alentours de 5 % à 10 %. Cependant

les chlorites les plus riches en Fe_{TOT} au cœur de la bande enrichie ont au contraire un rapport plus faible $< 10 \%$, ce qui ne permet pas de conclure sur une tendance nette entre enrichissement entre Fe_{TOT} et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ dans ces chlorites (Figures 3.17 c et e). On peut également noter les chlorites directement au contact du chloritoïde qui montrent aussi une décorrélation du Fe_{TOT} et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ sur quelques micromètres de largeur avec un rapport en $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ de 10% à 20% (valeur maximale de la carte) sur cette bordure. De plus les chlorites les plus riches en Fe_{TOT} au cœur de la zone enrichie (> 2.5 a.u.) sont aussi celles avec des rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ les plus faibles ($< 5 \%$).

La bordure chlorite - chloritoïde est soulignée également par un appauvrissement en MgO ($< 7 \%$), SiO_2 ($< 22 \%$), et Al_2O_3 ($< 24 \%$) par rapport aux autres chlorites de la bande (Figure 3.18).

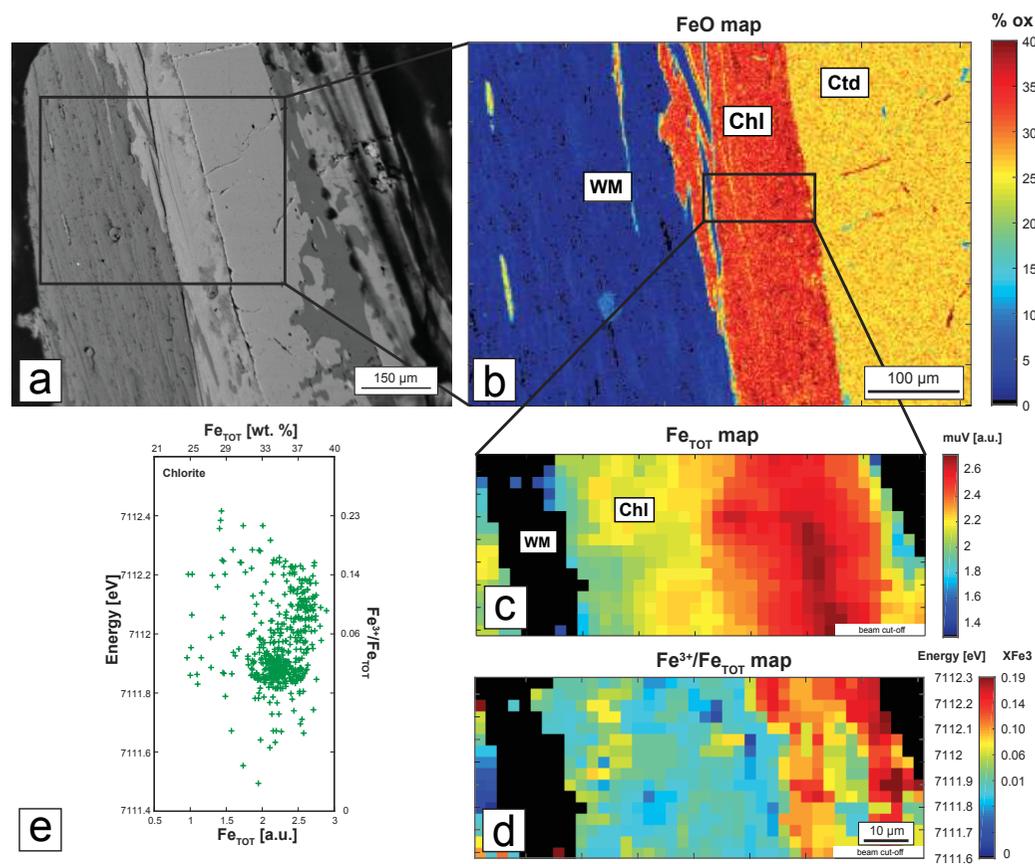


FIGURE 3.17 – Planche illustrant les cartes EPMA et XANES du fer réalisées sur les chlorites de l'échantillon 3AC1. (a) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) de la zone étudiée de l'échantillon 3AC1 porteur de chlorite, mica blanc (WM) et chloritoïde (Ctd). (b) Carte EPMA du FeO dans une zone à chlorites (taille du pixel : $\sim 2 \times 2 \mu\text{m}$), correspondant à (c) la carte XANES des valeurs de l'absorbance fonction du Fe_{TOT} , et à (d) la carte XANES des valeurs en énergie des centroides fonction de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ (taille du pixel : $5 \times 5 \mu\text{m}$). (e) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ versus Fe_{TOT} des chlorites des cartes XANES.

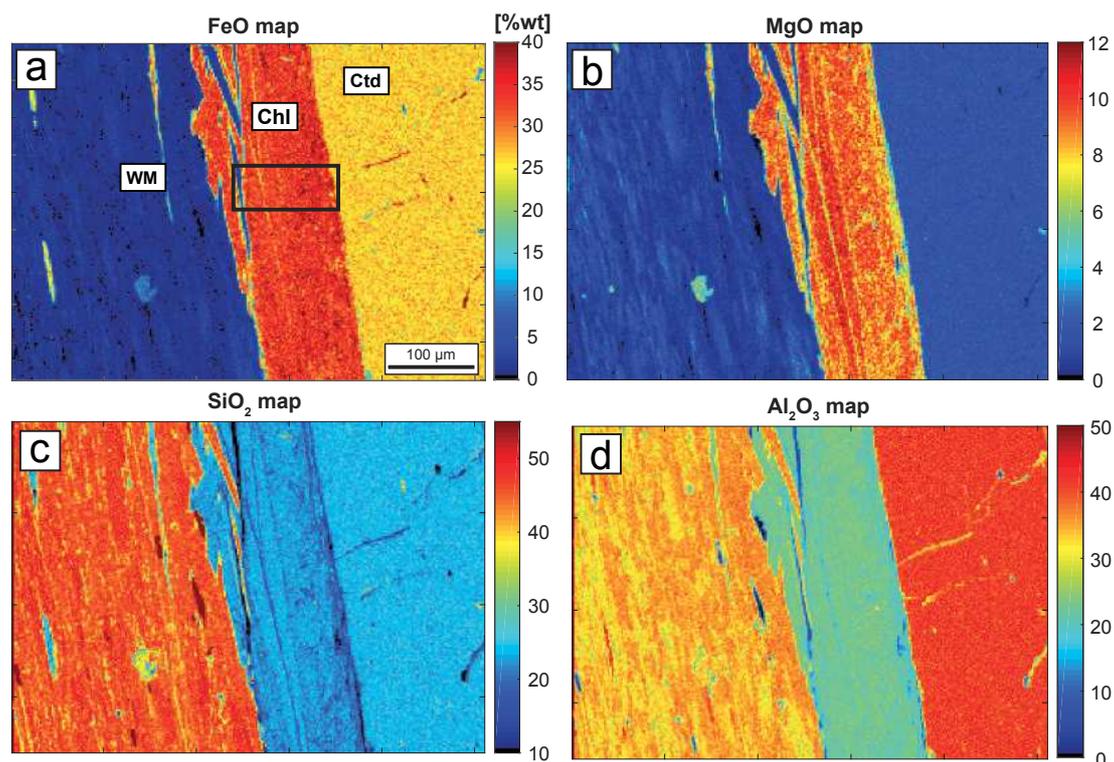


FIGURE 3.18 – Cartes EPMA des éléments majeurs FeO, MgO, SiO₂, et Al₂O₃ de l'échantillon 3AC1. La zone étudiée comporte de la chlorite (Chl), du mica blanc (WM) et du chloritoïde (Ctd).

3.3.3 SL1619b2

L'échantillon SL1619b2 est un calcschiste des Schistes Lustrés Alpains (France), avec de la chlorite, des micas blancs de type phengite et paragonite, du quartz, de la lawsonite et des oxydes.

La zone étudiée est une grande plage de chlorites avec quelques alternances de micas blancs (Figure 3.19 a). Leur teneur en Fe_{TOT} s'étend de 15 % à 33 % poids d'oxydes. La distribution spatiale de ces valeurs est difficile à corrélérer aux mesures XANES à cause du manque d'autres phases repères, et surtout de la petite échelle de l'ordre de la dizaine de micromètres des zonations en Fe_{TOT} mesurées à la microsonde EPMA (Figure 3.19 b et d avec des tailles de pixel différentes).

La comparaison entre les deux cartes XANES ne permet pas de repérer clairement des zones où le Fe³⁺/Fe_{TOT} et Fe_{TOT} soient nettement corrélés. En effet les quelques zones localisées où l'on observe les plus fortes teneurs en Fe_{TOT} ne corres-

pondent pas parfaitement au rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ sur les pixels des mêmes zones, ce qui ne permet pas d'identifier une tendance claire entre les deux (Figures 3.19 c et d).

Parmi les autres éléments majeurs cartographiés à la microsonde, quelques zones de 10 à 40 μm de large assez localisées et soulignant la schistosité sont enrichies en FeO (32 % à 40 % poids d'oxydes) et sont également appauvries en MgO (< 11 %) et en Al_2O_3 (< 23 %) par rapport au reste des chlorites de la carte (Figure 3.20).

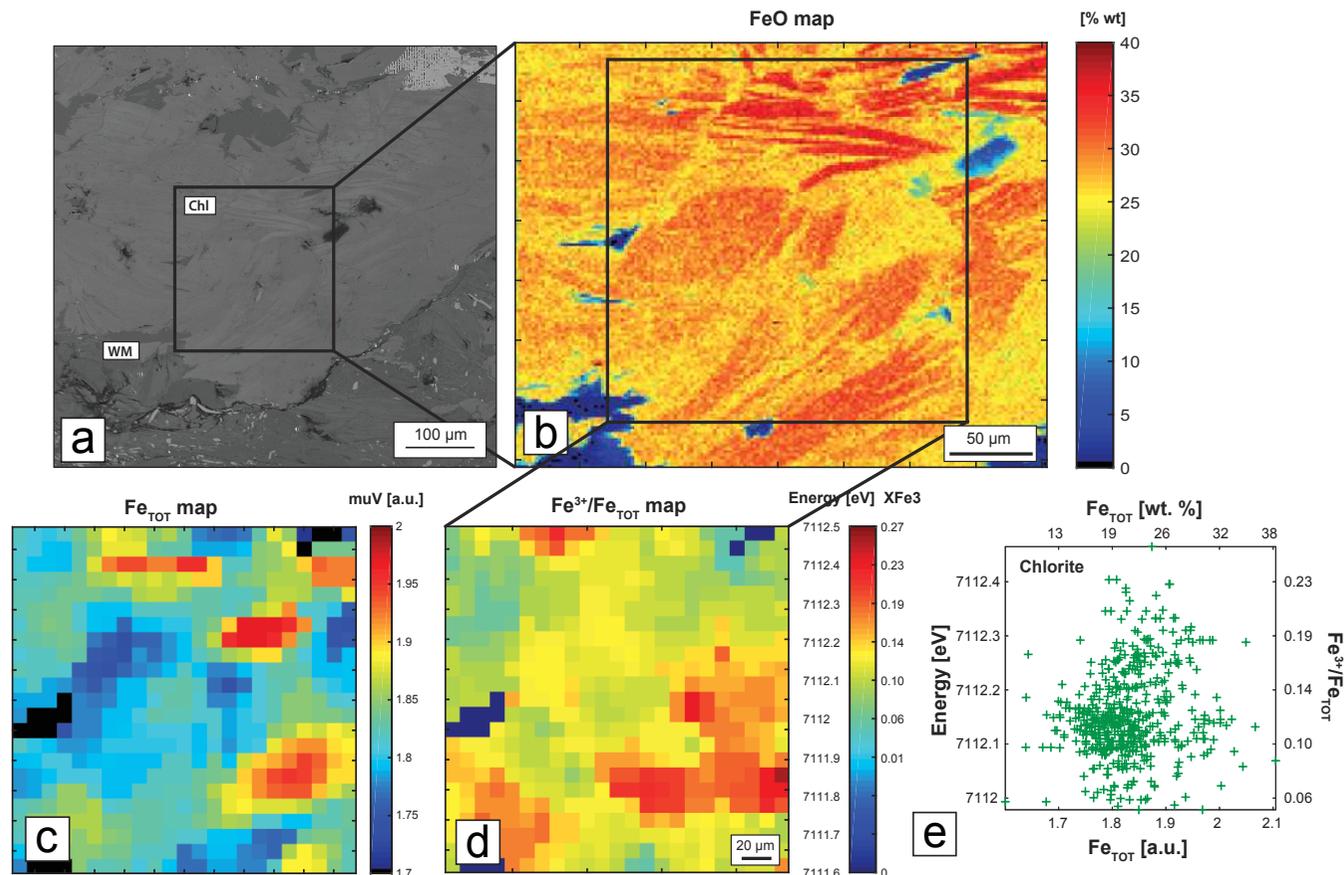


FIGURE 3.19 – Planche illustrant les cartes EPMA et XANES du fer réalisées sur les chlorites de l'échantillon SL1619b2. (a) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) de la zone étudiée de l'échantillon SL1619b2 porteur de grandes plages de chlorite accompagnées de mica blanc. (b) Carte EPMA du FeO dans une zone à chlorites (taille du pixel : $\sim 2 \times 2 \mu\text{m}$), correspondant à (c) la carte XANES des valeurs de l'absorbance fonction du Fe_{TOT} , et à (d) la carte XANES des valeurs en énergie des centroides fonction de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ (taille du pixel : $5 \times 5 \mu\text{m}$). (e) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ versus Fe_{TOT} des chlorites des cartes XANES.

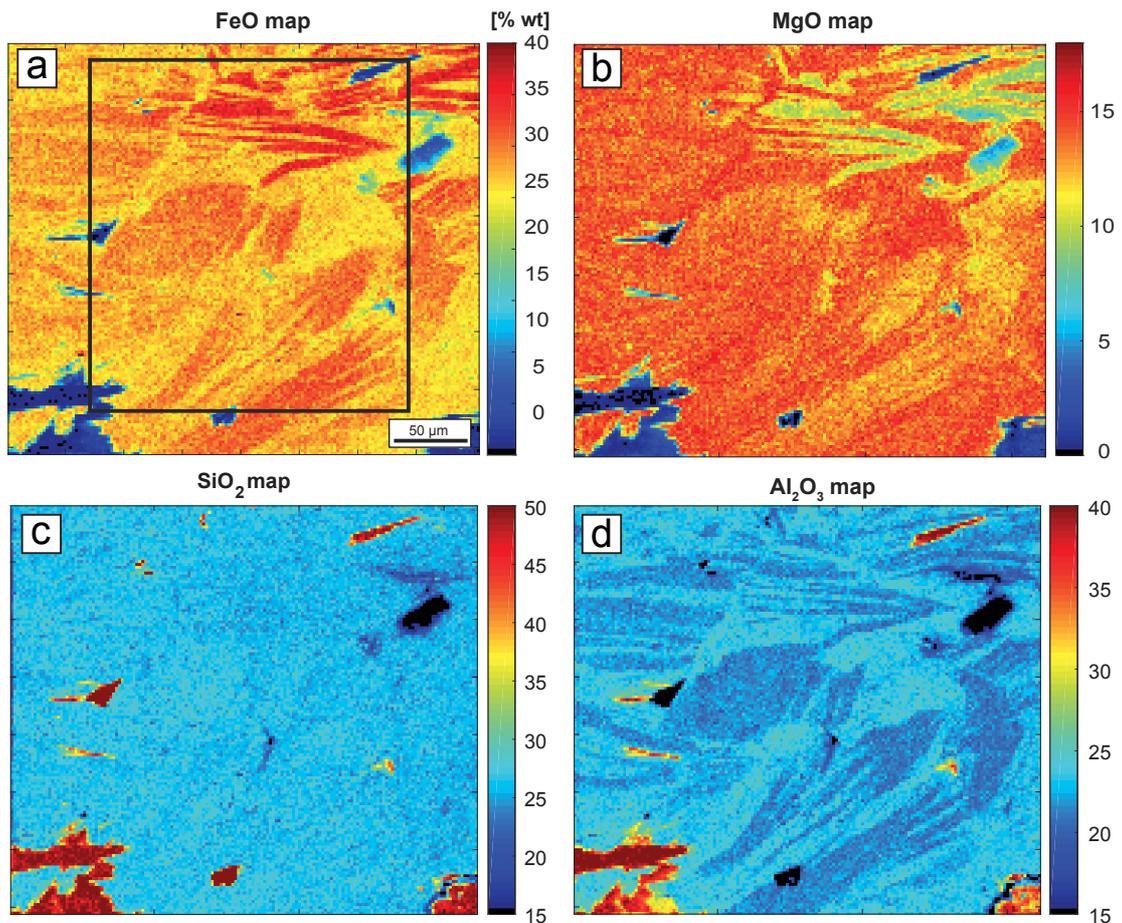


FIGURE 3.20 – Cartes EPMA des éléments majeurs FeO, MgO, SiO₂, et Al₂O₃ de l'échantillon SL1619b2. La zone étudiée contient de la chlorite (Chl) et du mica blanc (WM).

3.4 Fe³⁺/Fe_{TOT} et imagerie haute-résolution par MET-EELS

3.4.1 So15-27

L'échantillon So15-27 dont les cartes EPMA et XANES ont été présentées dans l'article ci-dessus (voir figure 3.4) a été choisi pour la réalisation de lames FIB analysées au MET-EELS. Celui-ci se compose de deux populations de chlorites, une première riche en Fe_{TOT} mais pauvre en Fe³⁺/Fe_{TOT} de forme subautomorphe, et une deuxième sous forme de matrice entourant les premières chlorites, et pauvre en Fe_{TOT} mais riche en Fe³⁺/Fe_{TOT}. De plus les deux populations semblent zonées

en $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ et Fe_{TOT} et présentent donc un intérêt à l'utilisation du MET-EELS pour étudier à échelle infra-micrométrique la distribution du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$. Deux lames FIB de 7 μm de long ont ainsi été réalisées à l'interface entre les deux populations de chlorites sur deux zones différentes.

La figure 3.21 récapitule sous forme de planche les données (images MEB avec localisation des spectres, spectres EELS, etc) obtenues pour la lame FIB G1. Les figures 3.21 a, b, et c représentent à différents grossissements la zone d'étude et la position du transect de la lame en surface. Sur les images BSE on observe des variations spatiales du contraste (contraste de phase du Z, corrélé à la teneur en Fe_{TOT} dans ces chlorites) de l'ordre 1 à 5 μm dans certaines parties des chlorites subautomorphes. En terme d'intensité on peut d'ailleurs noter des variations du contraste au sein même des chlorites subautomorphes "claires" et des chlorites de la matrice "sombres" (Figure 3.21 c).

La figure 3.21 d représente une image BSE du transect depuis l'intérieur d'une chlorite du premier groupe jusqu'à la matrice de la deuxième. La limite de grain entre les deux individus a été placée de façon théorique d'après la taille et la position de la lame FIB sur la figure 3.21 c, car l'image ne montre pas de contraste malgré la différence de concentration en Fe_{TOT} entre les deux populations. Dans certaines zones ces variations de contraste sont orientées selon les plans de clivage des chlorites ou le long de fractures, et dans d'autres celles-ci se localisent au sein d'un même grain perpendiculairement à la direction du clivage (Figure 3.21 c).

Un total de 6 spectres EELS a été acquis sur cette lame, donnant des rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ allant de 48 % à 66 % ($\Delta = 18\%$), avec une valeur unique dans les chlorites de la matrice de 58 %, et une valeur moyenne dans les chlorites subautomorphes à 57%. Ces chlorites-ci montrent la gamme de variation du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ maximale de l'échantillon, et sans logique de distribution spatiale en s'approchant du contact avec la second groupe. En terme d'échelle de variation l'image 3 illustre une alternance du contraste de phase parmi les feuillets de chlorites à échelle de 30 - 50 nm de largeur pour chaque bande (image 3 sur Figure 3.21 d). La variation du contraste est dépendante en partie de la teneur en Fe_{TOT}

et peut indiquer un changement de phase cependant on ne retrouve pas ces alter-
nances dans d'autres images de la lame, indiquant plutôt des limites de grains.

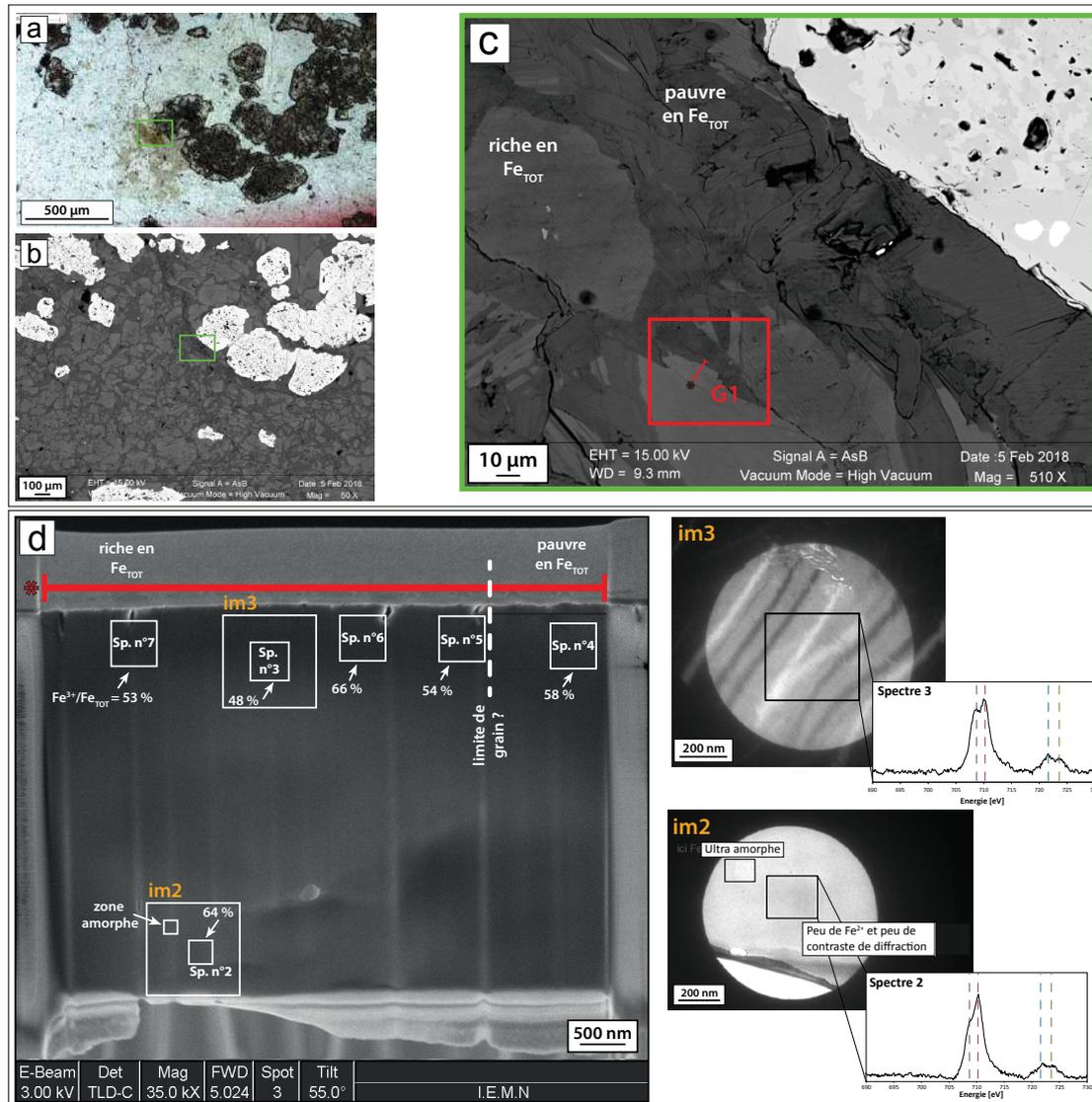


FIGURE 3.21 – Planche de résultats du MET-EELS sur la lame FIB G1 de l'échantillon So15-27 représentant les valeurs de Fe^{3+}/Fe_{TOT} à l'interface entre les deux populations de chlorites. (a) Image optique en champ large de la zone étudiée au contact entre une plage de chlorites contenant les deux populations et du grenat. (b), (c) Images BSE en champ large et zoomée de la zone d'étude sur laquelle a été réalisé la lame FIB G1. Le trait de coupe de la lame de 7 μm de longueur est représenté en rouge. L'étoile permet de repérer l'orientation de la lame sur l'image suivante. (d) Repérage à l'échelle des images et spectres EELS sur une image BSE de la lame FIB. Les carrés sur l'image BSE représentent les zones à l'échelle (Field of View : FOV) de chaque analyse avec la valeur du rapport Fe^{3+}/Fe_{TOT} à l'interface entre les deux populations de chlorites reportée à proximité. Certaines zones correspondent également à une image (Bright ou Dark field) de même taille que le FOV de l'analyse, ou plus grande.

Les résultats obtenus sur la deuxième lame FIB de l'échantillon So15-27 sont illustrés dans la Figure 3.22. Cette lame se localise également à l'interface entre les deux populations de chlorites. Leur limite est bien marquée sur la figure 3.22 d, ainsi que sur l'image 6 sur laquelle se distinguent nettement la différence de contraste de phase en plus du changement d'orientation des feuillets des chlorites au niveau du contact. Un total de 10 spectres EELS a été acquis au sein de la zone, avec des valeurs allant de 41% à 65% ($\Delta = 24\%$) avec une moyenne de 55% (2 spectres) dans les chlorites pauvres en Fe_{TOT} de la matrice, et une moyenne de 51% dans les chlorites riches en Fe_{TOT} des chlorites subautomorphes (8 spectres) (Figure 3.22 d). Comme dans la lame précédente les variations du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ sont aléatoires au sein de la première population sans montrer d'enrichissement ou appauvrissement vers le contact avec la matrice. La figure 3.23 montre des variations de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ à l'échelle de la centaine de nanomètres au sein des chlorites de la première population. Deux zones ont été analysées, l'une dans la partie claire riche en Fe_{TOT} possédant un rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ de 45%, et la seconde dans la partie sombre pauvre en Fe_{TOT} possédant un rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ de 65%. Le reste des zones étudiées sur la lame ne montrent pas de telles variations de contraste et de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ sur leurs images (Figure 3.22 d).

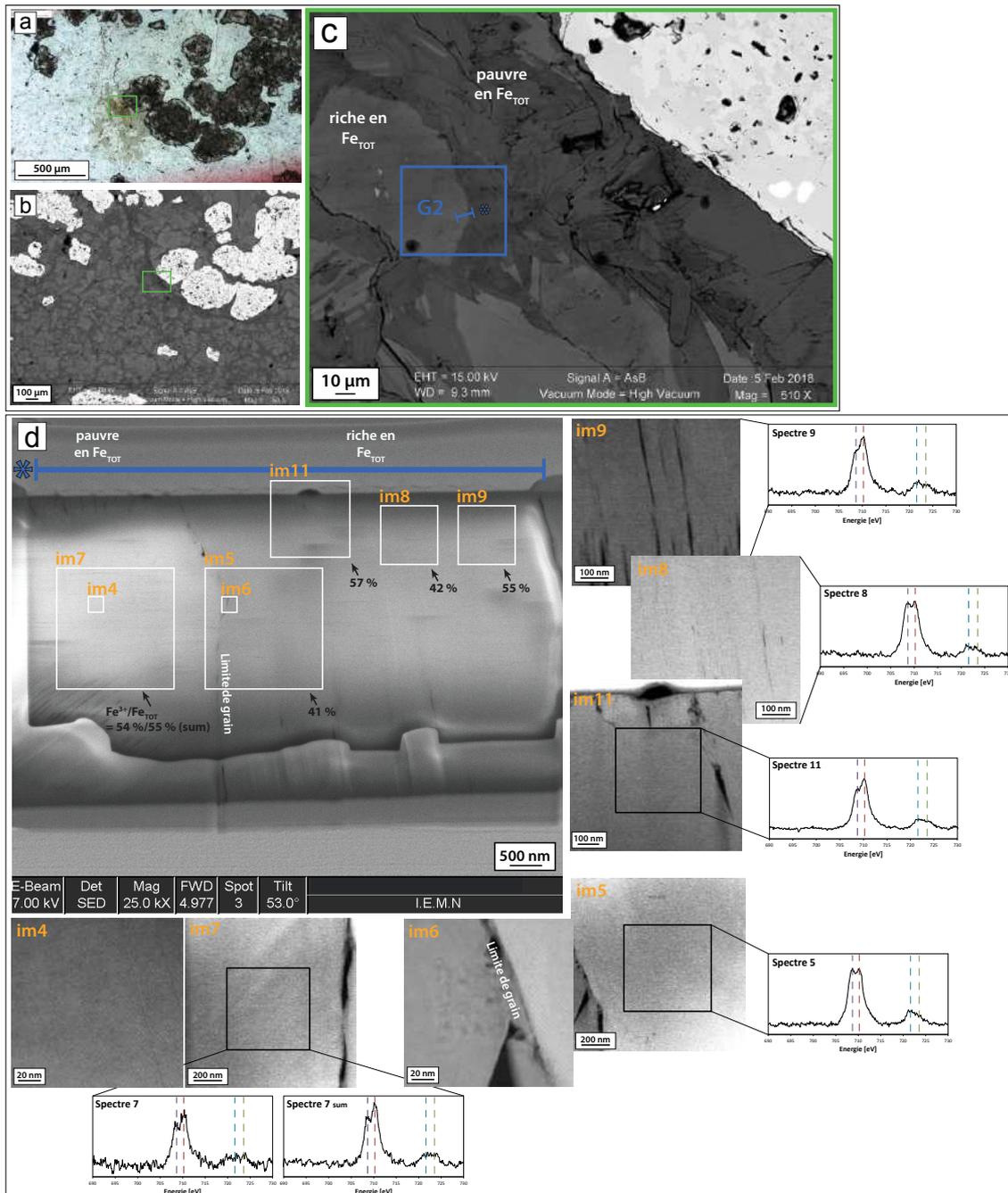


FIGURE 3.22 – Planche de résultats du MET-EELS sur la lame FIB G2 de l'échantillon So15-27 à l'interface entre les deux populations de chlorites. (a) Image optique en champ large de la zone étudiée au contact entre une plage de chlorites contenant les deux populations et du grenat. (b), (c) Images BSE en champ large et zoomée de la zone d'étude sur laquelle a été réalisé la lame FIB G1. Le trait de coupe de la lame de 7 μm de longueur est représenté en rouge. L'étoile permet de repérer l'orientation de la lame sur l'image suivante. (d) Repérage à l'échelle des images et spectres EELS sur une image BSE de la lame FIB. Les carrés sur l'image BSE représentent les zones à l'échelle (Field of View : FOV) de chaque analyse avec la valeur du représentant les valeurs de Fe^{3+}/Fe_{TOT} à l'interface entre les deux populations de chlorites reportée à proximité. Certaines zones correspondent également à une image (Bright ou Dark field) de même taille que le FOV de l'analyse, ou de taille différente. Plusieurs spectres peuvent correspondre au même FOV mais acquis avec un temps d'acquisition plus long (long) ou avec plusieurs spectres sommés (sum).

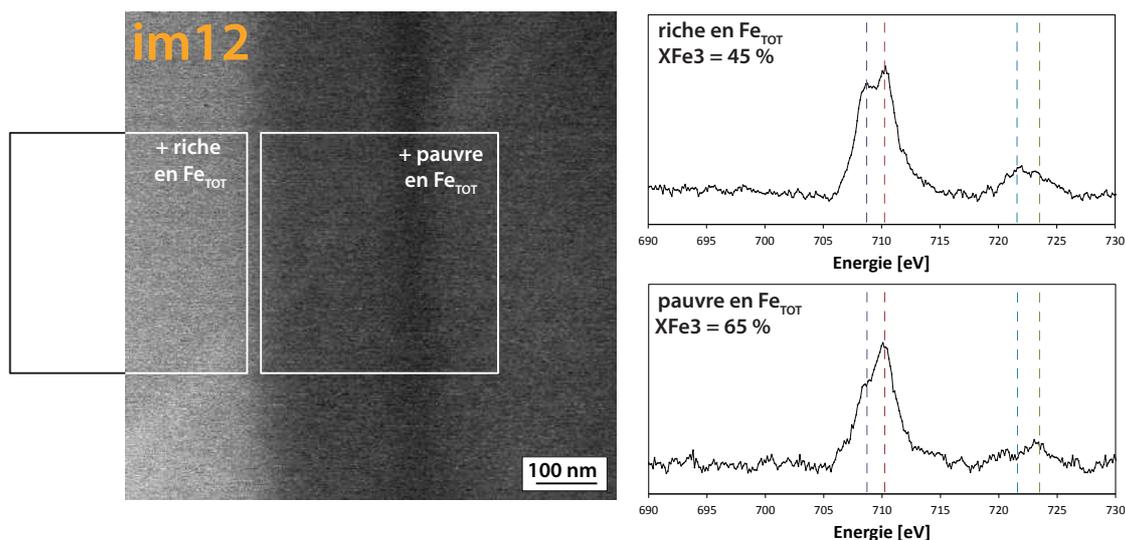


FIGURE 3.23 – Image et spectres EELS de l'image 12 de l'échantillon G2 So15-27, illustrant une variation locale du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ dans la lame. Cette zone d'échantillonnage n'est pas localisée précisément sur la lame FIB de la figure 3.22 mais elle se situe dans les chlorites subautomorphes riches en Fe_{TOT} .

3.4.2 4AB-SC1

Les deux zones choisies pour la réalisation des lames FIB correspondent aux zones sur lesquelles ont été faites des mesures EPMA et XANES. Cependant au regard de la résolution du faisceau XANES de $5 \mu\text{m}$ de diamètre, il n'a pas été possible de localiser précisément les lames FIB de $7 \mu\text{m}$ de longueur au niveau des spots de mesures XANES, avec la résolution donnée par les cartes de fluorescence. La première lame se situe dans la fracture en forme de "virgule" remplie par les chlorites, et qui recoupe le chloritoïde soulignant la schistosité de l'échantillon (carré vert sur Figure 3.24 a). La lame FIB G4 recoupe perpendiculairement les feuillets de chlorites parmi les amas désorganisés situés dans la "virgule". La figure 3.24 c montre la localisation des images et des spectres EELS à l'échelle, ainsi que les rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ sur chaque zone. Un total de 16 spectres ont été acquis, et s'étendent sur une gamme de variation de 18 % à 66 % avec une moyenne de 33 %. Cet échantillon montre de nombreuses alternances de contraste et de variation du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ orientés selon les plans de clivage des chlorites (Figure 3.24 c). En augmentant la résolution il est possible de distinguer l'alternance régulière

des feuillets de chlorites d'une distance de 14 Å. Or les feuillets constituant la phase plus sombre en contraste sur l'image 10 de la figure 3.24 c possède des feuillets aux alentours de 15 Å d'épaisseur. Ce type de feuillet suggère la présence d'interstratifiés probablement la smectite, plutôt que des alternances de chlorites à différents taux de Fe_{TOT} . Quelques spectres ont été acquis dans des chlorites à proximité d'une des bandes de smectite (Figure 3.25). Les trois spectres dans les chlorites donnent une valeur moyenne de 47 % et le spectre unique dans la smectite donne une valeur de 66 %. L'image 8 de la figure 3.24 c illustre également des analyses faites dans l'une des bandes sombres de smectite, avec une valeur de Fe^{3+}/Fe_{TOT} de 50 % pour le premier spectre et de 39 % pour le spectre à temps de comptage plus long (sum). Sur l'image 12 on retrouve l'alternance chlorite - smectite dans le changement de contraste en plus d'une troisième phase plus claire que les deux précédentes, localisée au niveau des joints de grains entre les chlorites, sur quelques dizaines de nanomètres de largeur. La distance entre les feuillets de cette phase n'a pas été mesurée, ne permettant donc pas d'avoir des indications sur la nature de ces grains. L'échelle de variation des interstratifiés avec les chlorites varie de quelques nanomètres de largeur (image 16) jusqu'à une centaine de nanomètres pour les bandes les plus larges (image 11).

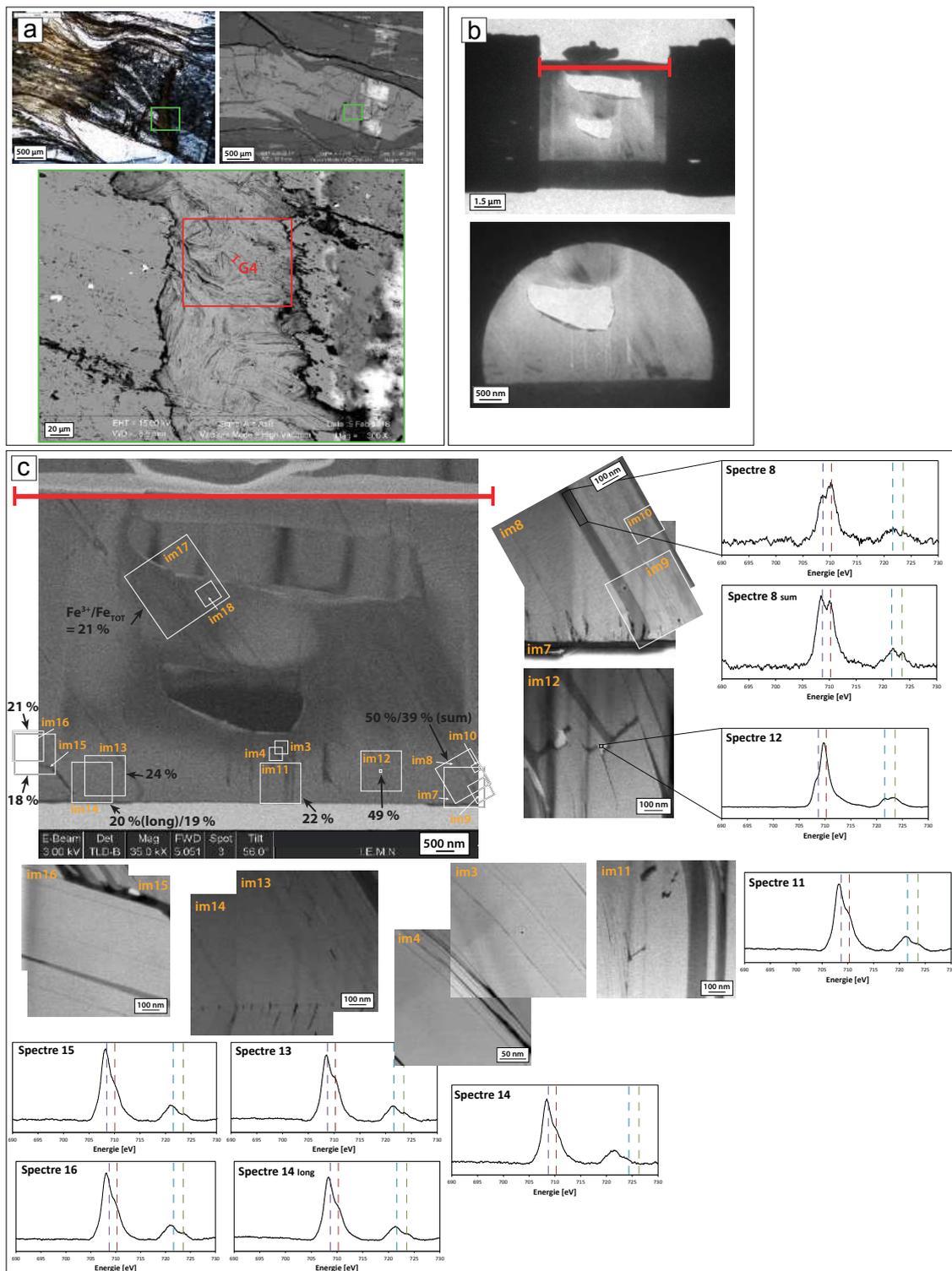


FIGURE 3.24 – Planche de résultats du MET-EELS sur la lame FIB G4 de l'échantillon 4ABSC1. (a) Images optique et BSE en champ large de la zone étudiée au coeur d'une veine de chlorites recoupant un chloritoïde soulignant la schistosité de l'échantillon. Le trait de coupe de la lame FIB de 7 μm de longueur est représenté en rouge sur l'image BSE. (b) Images de la lame FIB en champ large, les zones claires représentent des parties arrachées de la lame lors de son polissage. (c) Repérage à l'échelle sur une image BSE de la lame, des zones d'analyses et des spectres et images associés. Les carrés sur l'image BSE représentent les zones à l'échelle (Field of View : FOV) de chaque analyse avec la valeur du représentant les valeurs de Fe^{3+}/Fe_{TOT} à l'interface entre les deux groupes de chlorites reportée à proximité. Certaines zones correspondent également à une image (Bright ou Dark field) de même taille que le FOV de l'analyse, ou de taille différente. Plusieurs spectres peuvent correspondre au même FOV mais acquis avec un temps d'acquisition plus long (long) ou avec plusieurs spectres sommés (sum).

La seconde lame FIB de cet échantillon nommée G5 est localisée dans les chlorites qui soulignent la schistosité avec le chloritoïde, et à proximité d'une bande micas blancs. Seulement deux spectres ont été acquis sur cette lame et présentent des teneurs en $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ de 20 - 21 %. On retrouve la présence de bandes smectites sombres dans l'image BSE de la lame (Figure 3.26) et également la présence d'une phase plus claire en contraste de phase tel que observé dans la lame précédente. Cependant cette phase montre ici un rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ identique à celui de la chlorite.

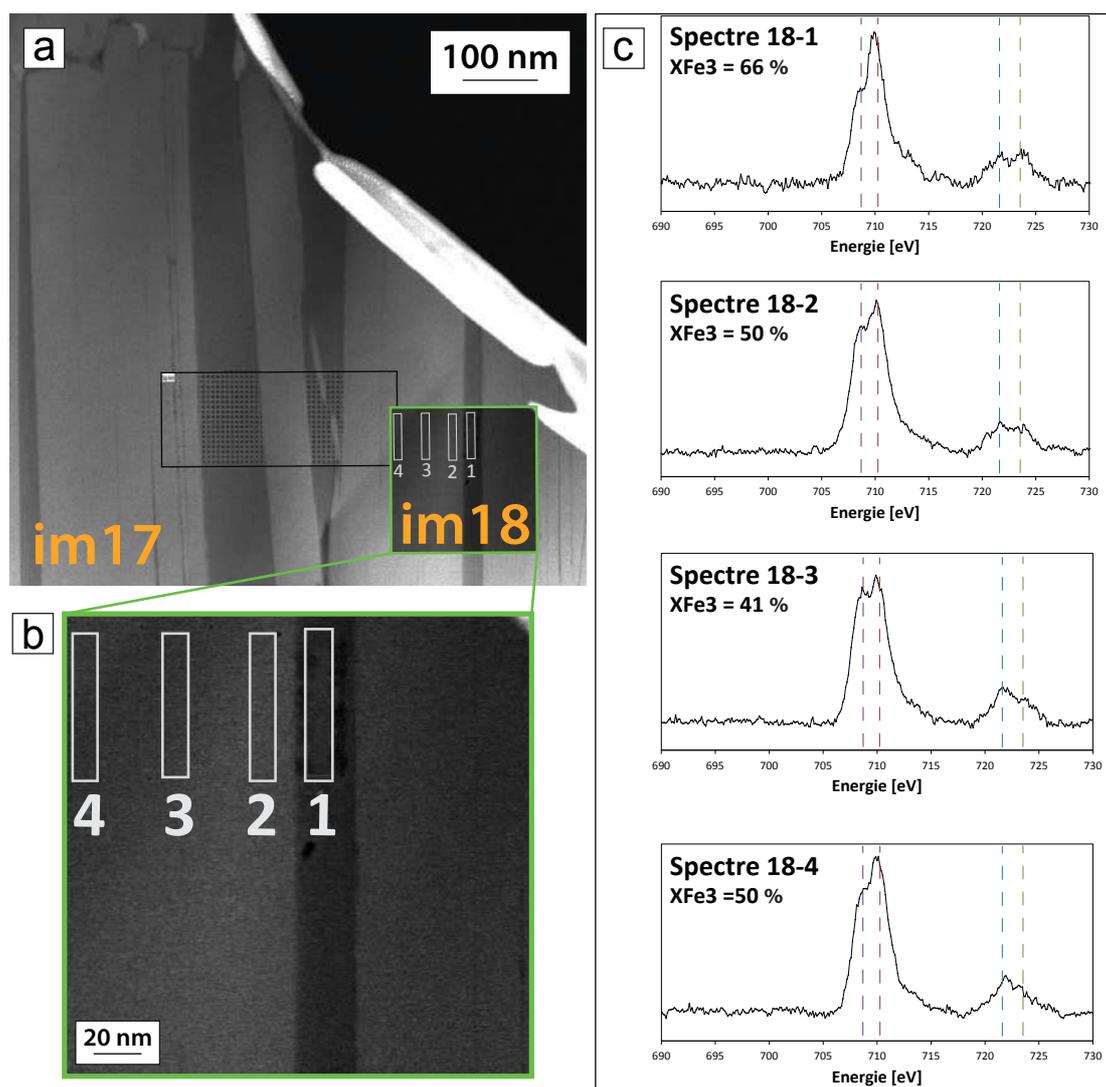


FIGURE 3.25 – Image et spectres EELS de l'image 17 de l'échantillon G4 4ABSC1, dont la localisation sur la lame FIB est référencée sur la figure 3.24. L'image 18 représente une zone sur laquelle quatre zones ont été analysées dont une analyse réalisée dans la phase sombre à 15Å. L'image 17 montre une altération de la phase sombre sous le passage du faisceau d'électrons (points noirs) à l'inverse des chlorites dans le rectangle noir.

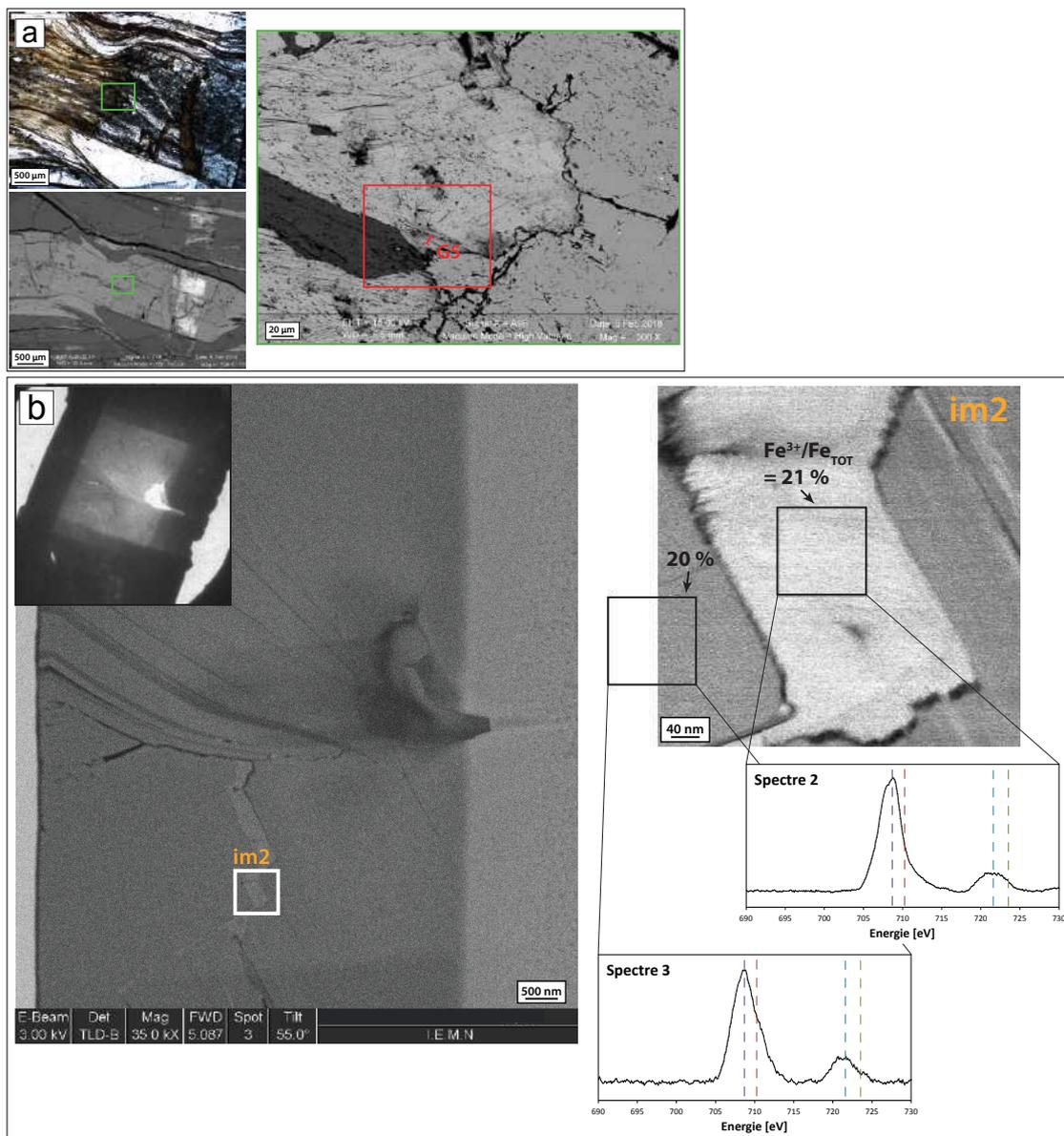


FIGURE 3.26 – Planche de résultats du MET-EELS sur la lame FIB G5 de l'échantillon 4ABSC1. (a) Images optique et BSE en champ large de la zone étudiée d'une plage de chlorites. Le trait de coupe de la lame FIB de 7 μm de longueur est représenté en rouge sur l'image BSE. (b) Repérage à l'échelle sur une image BSE de la lame FIB, des zones d'analyses et de leurs spectres EELS et images associés. Le rapport Fe^{3+}/Fe_{TOT} mesuré sur chaque zone est indiqué à proximité de celle-ci par une flèche.

3.4.3 Rat04-3V1

L'échantillon Rat04-3V1 n'étant pas zoné chimiquement en Fe_{TOT} d'après les analyses EPMA ni en Fe^{3+}/Fe_{TOT} d'après les analyses XANES, celui-ci a été analysé

Echantillon	XFe3		Effet du faisceau
	First	Sum	
Lame FIB G4	50 %	39 %	réduction
Lame FIB G2	54 %	55 %	-
Synthèse 9	25 - 28 %	41 - 42 %	oxydation
Synthèse 6	30 %	30 - 32 %	-

TABLE 3.1 – Tableau illustrant les valeurs de Fe^{3+}/Fe_{TOT} des mesures au MET-EELS acquises sur des temps d'acquisition différents ($> 5 - 10$ s) ou en sommant les spectres, illustrant les effets d'oxydation et réduction du faisceau d'électrons.

au MET-EELS sous forme de poudres. Un total de 12 spectres ont été acquis dont les rapports en Fe^{3+}/Fe_{TOT} s'étendent de 18 % à 25 %, avec une moyenne de 21 %. Des zones de différente taille d'analyse (FOV différent) en bordure et cœur de grain ont été mesurées et montrent une constance du rapport Fe^{3+}/Fe_{TOT} à petite échelle qui reste aux alentours de 20 %. Quelques spectres supplémentaires plus riches en Fe^{3+}/Fe_{TOT} à hauteur de 28 % environ ont été acquis à l'interface des grains de chlorite avec des grains de cookéite résiduelle ferrique.

3.5 Discussion

3.5.1 Effet d'oxydation/réduction du faisceau d'électrons ?

Le tableau 3.1 récapitule les mesures du rapport Fe^{3+}/Fe_{TOT} acquis à plusieurs reprises sur une même zone d'un échantillon (spectres sommés ou avec un temps d'acquisition plus long : $> 5 - 10$ s), afin de mettre en évidence les potentiels effets de réduction ou d'oxydation du faisceau d'électrons.

Parmi les quatre exemples sur lesquels la comparaison entre plusieurs spectres est possible, G2 et la synthèse n°6 ne montrent aucune différence du rapport Fe^{3+}/Fe_{TOT} entre les différentes acquisitions. L'échantillon naturel G4 présente

une diminution du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$, indiquant une réduction sous le faisceau à l'inverse de l'échantillon synthétique n°9 indiquant plutôt une oxydation. Bien que les exemples de réduction de l'état d'oxydation sous un faisceau d'électrons soient plus courant dans la littérature (Garvie et Craven, 1994), celui-ci dépend également d'autres paramètres inhérents à la phase analysée, ou à l'intensité du faisceau, pouvant par exemple provoquer une oxydation artificielle de l'élément analysé dans certains cas (Garvie *et al.*, 2004). Dans le cas de l'échantillon G4 la phase analysée correspond probablement à une smectite d'après l'image de la zone échantillonnée (Figure 3.24). Dans le cas de la synthèse n°9 la phase analysée est bien une chlorite, de plus l'échantillon a pu également être analysé indépendamment au XANES, et donne des valeurs similaires à celles du MET vers 26.5 - 28 %. Malgré le peu de résultats disponibles ceux-ci suggèrent que l'exposition prolongée sous le faisceau lors de nos analyses auraient plutôt eu un effet d'oxydation du fer dans les chlorites, et de réduction dans les smectites. Cet effet sera ainsi important à prendre en compte lors des futures analyses en particulier dans le cas des chlorites synthétiques dont le matériel sous forme de poudre est très fin (ordre du micromètre) et donc plus sensible aux problèmes d'irradiation et de changement d'oxydation sous le faisceau.

3.5.2 Comparaison MET versus XANES : quelles échelles de variation du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$?

Cette partie propose de comparer les mesures du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ XANES et EELS afin de discuter d'une part l'efficacité et le champ d'applicabilité de chaque technique, et d'autre part la distribution du Fe^{3+} dans des chlorites zonnées à l'échelle du micromètre et nanomètre.

L'échantillon Rat04, utilisé comme pôle ferreux de calibration pour la méthode d'estimation du Fe^{3+} au K-XANES, a un rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ de $0 \% \pm 15$ (ESRF) à $9 \% \pm 15$ (APS) en comparaison aux valeurs du MET donnant $21 \% \pm 7 - 10$ en moyenne sur tous les spectres. Les valeurs MET sont ainsi un peu supérieures

aux mesures XANES même si leurs incertitudes se recoupent. Ne connaissant pas la distribution spatiale du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ dans l'échantillon il est difficile de faire des hypothèses sur le manque de recouvrement des analyses pour cet échantillon.

La figure 3.27 résume les différences spatiales de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ entre les lames FIB de l'échantillon So15-27. Pour faciliter la comparaison les deux populations de chlorites ont été distinguées en zones 1 (chlorites subautomorphes) et 2 (chlorites de la matrice au contact des chlorites subautomorphes). Les intervalles de valeurs pour chaque zone sont résumés dans le tableau 3.27 d. Les valeurs MET correspondent à l'ensemble des spectres réalisés sur chaque lame, et les valeurs XANES correspondent aux pixels de la zone, identifiés sur la carte XANES. Ainsi les mesures EELS montrent une variation du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ de $41 \text{ à } 66 \% \pm 7 - 10$ sur la zone 1 soit une variation de plus de 20 %, et recouvrant de quelques % seulement les mesures XANES allant de $18 \text{ à } 45 \% \pm 15$. Sur la zone 2 la comparaison EELS et XANES est meilleure puisque les mesures EELS montrent des valeurs de $54 \text{ et } 58 \% \pm 7 - 10$ sur les deux lames FIB, et les mesures XANES vont de $45 \text{ à } 55 \% \pm 15$. Ces valeurs indiquent d'une part que l'analyse EELS semble reproductible puisque les valeurs entre les deux lames FIB sont similaires, et aussi que les chlorites des deux populations possèdent des valeurs de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ comparables à l'échelle de l'interface entre les deux populations. D'autre part la comparaison EELS et XANES semble cohérente sur la zone 2, mais pas sur la zone 1 dont les variations entre techniques sont plus importantes que leurs incertitudes respectives. Les valeurs les plus faibles du XANES sur cette zone (vers 18 - 30 %) pourraient s'expliquer par le fait que ces valeurs correspondent aux parties les plus internes des chlorites subautomorphes, qui ne sont pas recouvertes par les lames FIB, mais cela n'explique pas les valeurs hautes du MET.

Si on regarde à présent les valeurs de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ à l'échelle de l'analyse EELS soit la centaine de nanomètres, on constate premièrement que la variation du rapport n'est pas linéaire en s'approchant de la bordure comme semble l'indiquer la carte XANES. Deuxièmement les valeurs sont variables à très petite échelle ; de

45 à 65 % sur 200 - 300 nm dans le cas le plus flagrant (voir Figure 3.23 plus haut dans le texte).

Aucun interstratifié n'ayant été détecté via les différentes mesures sur cet échantillon, il est peu probable que ces variations soient dues à la présence d'une autre phase plus ferrique. L'hypothèse la plus plausible est donc que les variations du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ se localisent à échelle de la centaine de nanomètres, au minimum d'après nos mesures, et donc que la carte XANES à l'échelle du micromètre moyenne ces variations. Cependant cette distribution à petite échelle non linéaire pourrait être liée à un phénomène de rétro-morphose de la bordure de ces chlorites qui ne s'est pas équilibrée.

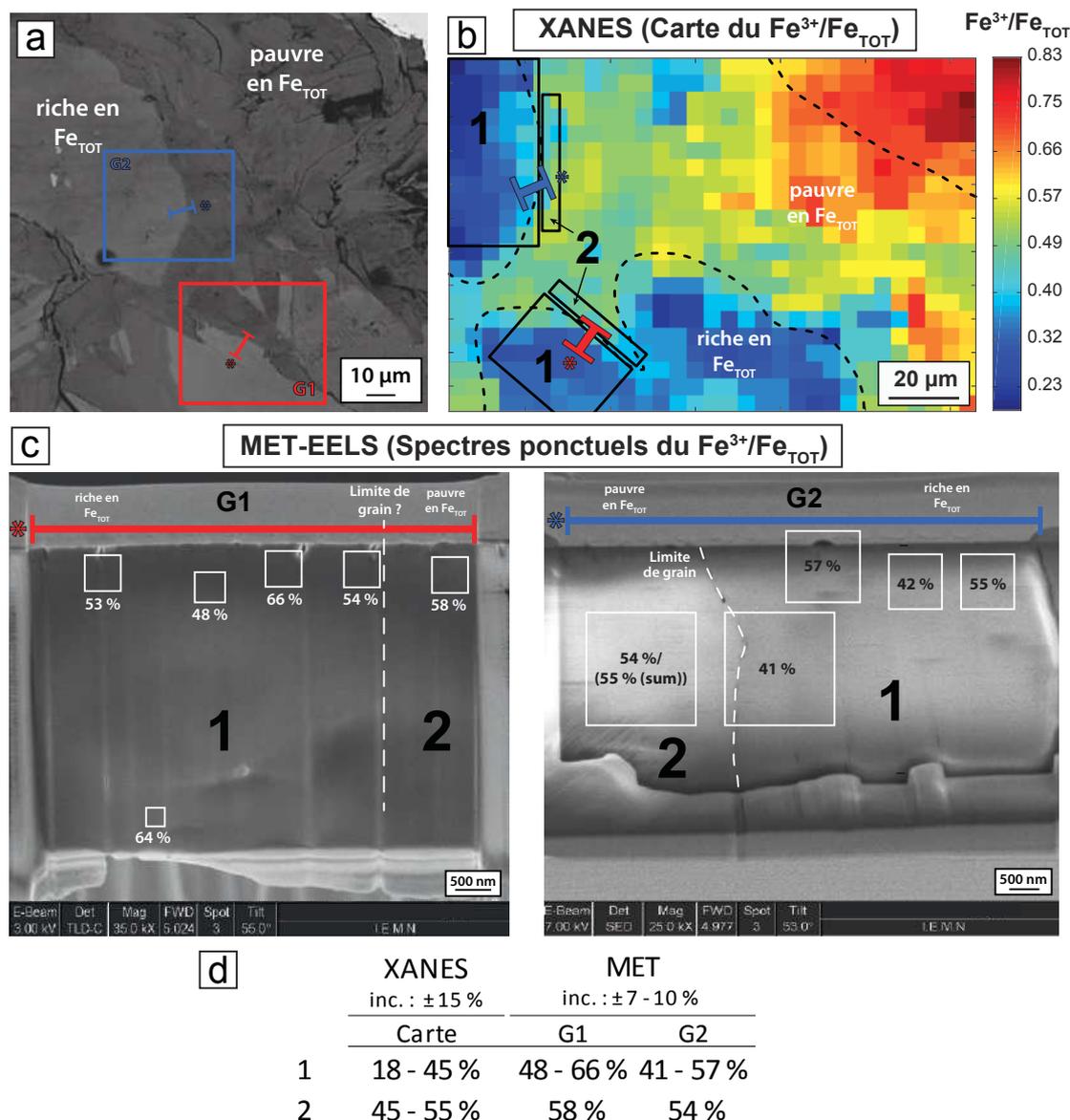


FIGURE 3.27 – Comparaison des rapports Fe^{3+}/Fe_{TOT} obtenus par mesures XANES et EELS sur l'échantillon So15-27. (a) Image BSE illustrant la localisation des deux lames FIB G1 et G2 à l'interface entre les deux populations de chlorites. (b) Carte XANES du rapport Fe^{3+}/Fe_{TOT} illustrant deux zones aux rapports différents : zones 1 (cœur et bordure des chlorites subautomorphes), et 2 (chlorites de la matrice). (c) Rapports Fe^{3+}/Fe_{TOT} mesurés au MET-EELS localisés à l'échelle sur les lames FIB G1 et G2. (d) Tableau récapitulatif et comparatif des rapports Fe^{3+}/Fe_{TOT} XANES et du EELS des deux lames FIB sur les zones 1 et 2.

Les données XANES sur l'échantillon 4ABSC1 sont sous forme d'analyses ponctuelles (points appelés 297, 299, 300, 301, et 302) et sont localisées avec les lames FIB sur une carte de fluorescence du Fe_{TOT} sur la figure 3.28. La lame G5 étant fa-

cilement repérable sur la carte de fluorescence grâce à la proximité du chloritoïde et mica blanc, on peut la comparer avec l'analyse XANES 301. La lame G4 cependant est repérée plus approximativement dans la veinule de chlorites de la carte de fluorescence, elle est donc comparée à l'intervalle de mesures donné par les analyses 299 et 300. Ainsi G5 possède un rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ de $20 - 21 \% \pm 7 - 10$, et la mesure XANES correspondante un rapport comparable de $27 \% \pm 15$. Même avec les incertitudes sur chaque technique les valeurs pour G4 sont plus faibles avec un rapport de $18 - 50 \% \pm 7 - 10$ par rapport aux valeurs des points XANES de $44 - 59 \% \pm 15$ même si les champs de valeurs se recoupent de quelques pourcents. A ce stade on peut dire que la comparaison entre les deux méthodes est correcte pour la zone de G5, et un peu moins pour G4 sachant que la lame n'est pas repérée précisément, et sans compter les différences d'échelles entre les analyses EELS et XANES.

Si on regarde la distribution du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ dans les lames FIB on observe dans le cas de G4 que la plupart des zones analysées à l'échelle du micromètre ont un rapport assez homogène de $\sim 20 \% \pm 7 - 10$ (images/spectres 15, 16, 13, 14, 17 et 11 sur figure 3.24). Les quelques valeurs de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ importantes correspondent à la présence d'autres phases, notamment la smectite en interstratifiés avec des valeurs de $50 - 66 \%$, et une potentielle troisième phase plus claire avec une valeur de 49% (im 12). Cependant on retrouve également ces grains avec un contraste plus clair sur G5 avec un rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ de 21% beaucoup plus faible et comparable à celui des chlorites de la zone (Figure 3.26). En regardant à plus petite échelle la lame G4 montre aussi des rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ des chlorites allant jusqu'à 50% , et variant de 10% à l'échelle d'une dizaine de nanomètres seulement (images 17 et 18 sur figure 3.25). La totalité de la zone ayant un rapport de 21% on peut supposer aussi la présence de chlorites plutôt ferreuses dans la zone.

Ainsi dans cet échantillon aussi les données acquises montrent une variation assez importante du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ ($\sim 30 \% \pm 7 - 10$ dans les chlorites) et surtout une

variation à l'échelle de la dizaine de nanomètres au minimum observé. Cependant à l'inverse de l'échantillon So15-27 les analyses à échelle de 500 nm à quelques μm montrent ici une homogénéité des rapports malgré la présence d'interstratifiés assez ferriques.

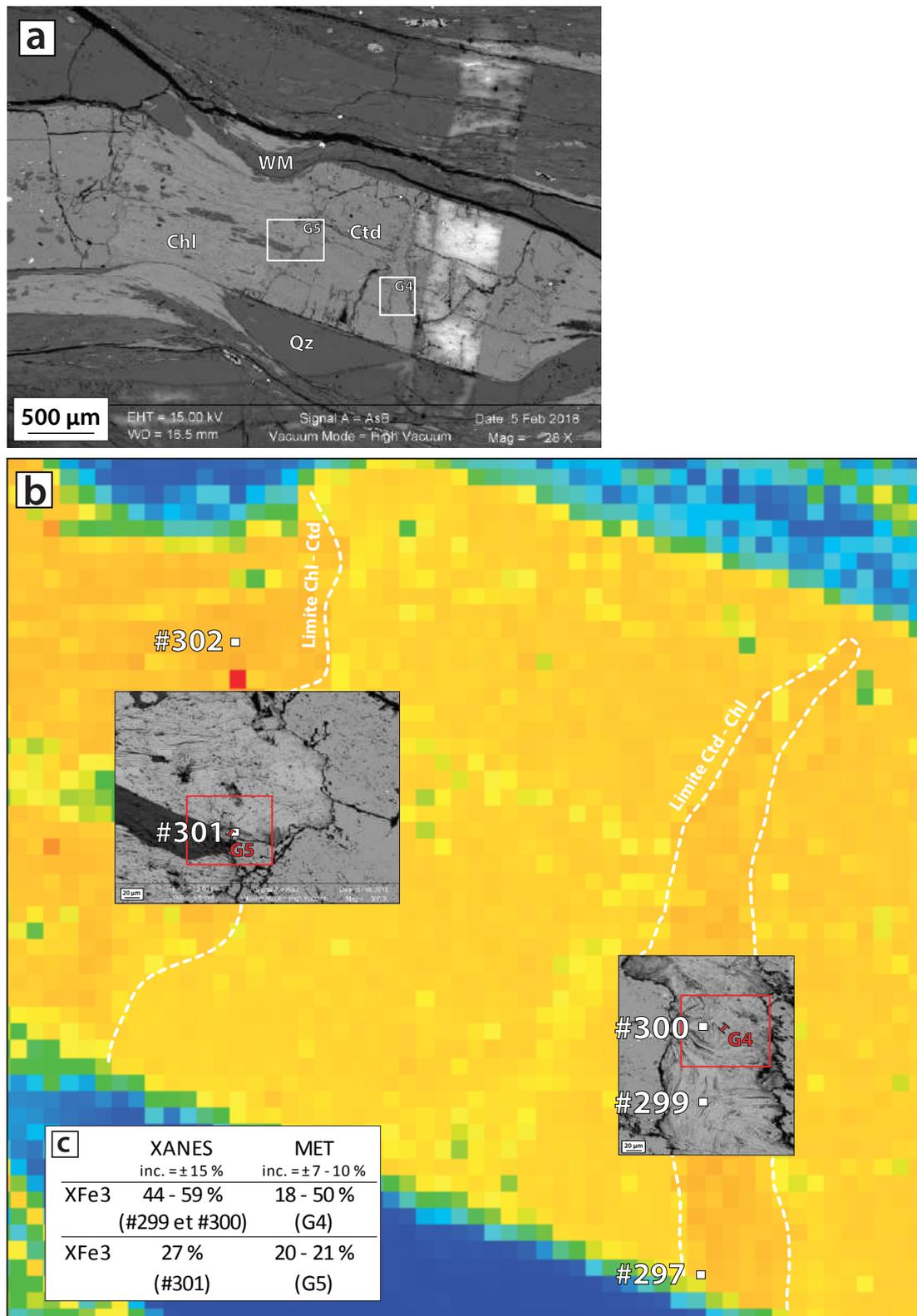


FIGURE 3.28 – Comparaison des rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ obtenus par mesures XANES et EELS sur l'échantillon 4ABSC1. (a) Image BSE illustrant la localisation des deux lames FIB G4 et G5 dans les chlorites (rectangles blancs). (b) Carte fluorescence du Fe_{TOT} de la zone précédente avec la localisation des analyses ponctuelles XANES. Les images BSE avec leurs traits de coupe des lames FIB ont été repositionnées approximativement à partir des échelles des images. Pour rappel le pixel de la carte de fluorescence est de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, et la longueur de la lame FIB de $7 \mu\text{m}$. (c) Tableau récapitulatif et comparatif des rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ XANES et du MET-EELS sur les deux lames FIB.

Pour conclure sur la comparaison entre les méthodes, celles-ci montrent des valeurs assez comparables compte tenu de leurs différences d'échelle et de leurs incertitudes respectives. Ces résultats ont montré que les variations spatiales du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ pouvaient atteindre des échelles nanométriques dans les chlorites. Cependant ces variations peuvent être moyennées à l'échelle de plusieurs micromètres comme c'est le cas pour G4 dans 4ABSC1. La configuration texturale est donc un facteur déterminant dans le choix de l'échelle d'analyse du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$. Pour une étude pétrologique autant l'analyse MET est comparable et redondante avec celle du XANES à échelle du micromètre dans le cas de 4ABSC1, autant elle est décisive dans le cas de So15-27 où les effets de bordure des chlorites ne peuvent pas être identifiés au XANES seul dont l'échelle est trop grande.

3.5.3 Distribution texturale du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ et du Fe_{TOT}

La distribution du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ et du Fe_{TOT} dans les cartes XANES des différents échantillons naturels permet de discuter un peu plus du lien entre cette distribution du fer et des autres éléments avec la texture des chlorites.

La corrélation entre $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ et Fe_{TOT} des chlorites de So15-27 à l'échelle du micromètre est loin d'être systématique dans d'autres échantillons. On distingue ainsi différentes zones :

- zones où $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ et Fe_{TOT} sont corrélés positivement (OF3969) ou négativement (So15-27)
- zones où $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ et Fe_{TOT} ne sont pas du tout corrélés spatialement (SL16-19b2)

A cela s'ajoute que ces zones enrichies ou appauvries ne montrent pas toujours de lien logique avec la texture des chlorites c'est-à-dire l'agencement relatif des grains entre eux et avec d'autres phases. C'est le cas notamment de 3AC1 où la bordure entre chlorite et chloritoïde ne montre pas de tendance nette à l'enrichissement ou appauvrissement du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ et Fe_{TOT} en s'approchant du contact entre les phases (comme c'est le cas avec So15-27 par exemple). D'autres cartes XANES en cours de traitement et non intégrées dans ce manuscrit, dont la réso-

lution est plus grande (acquises à APS en transmission) montrent également des textures de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ similaires dans des échantillons naturels métamorphisés, avec une distribution du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ parfois complètement pervasive sans aucun lien avec les autres éléments et la texture des grains (fractures, clivages).

Composition des chlorites synthétiques

Contents

4.1 Démarche utilisée et présentation des synthèses	163
4.2 Résultats des synthèses	165
4.3 Discussion	184

Ce chapitre présente dans une première partie les résultats de caractérisation et de composition des phases des synthèses de chlorites réalisées sous piston-cylindre. Seront ensuite discutés l'efficacité du contrôle de la fugacité en oxygène, ainsi que des hétérogénéités de composition dans les produits synthétisés.

4.1 Démarche utilisée et présentation des synthèses

Le chapitre précédent a mis en évidence deux substitutions ferriques (ditri-octaédrique et Al-Fe³⁺) s'écrivant depuis les pôles classiques ferreux, et menant vers de nouveaux pôles ferriques encore peu décrits dans la littérature. Les expériences de synthèse ayant été entreprises au cours de ce travail avant la découverte des "oxy-chlorites", ce sont les pôles et substitutions décrivant le champ de composition ferrique des chlorites classiques qui ont été investigués lors des synthèses.

La figure 4.1 propose différentes représentations des compositions initiales utilisées pour les synthèses, en illustrant les pôles ferreux classiques des chlorites et les substitutions incorporant le Fe^{3+} , $\text{Al} = \text{Fe}^{3+}$, et $3\text{R}^{2+} = \square + 2\text{Fe}^{3+}$.

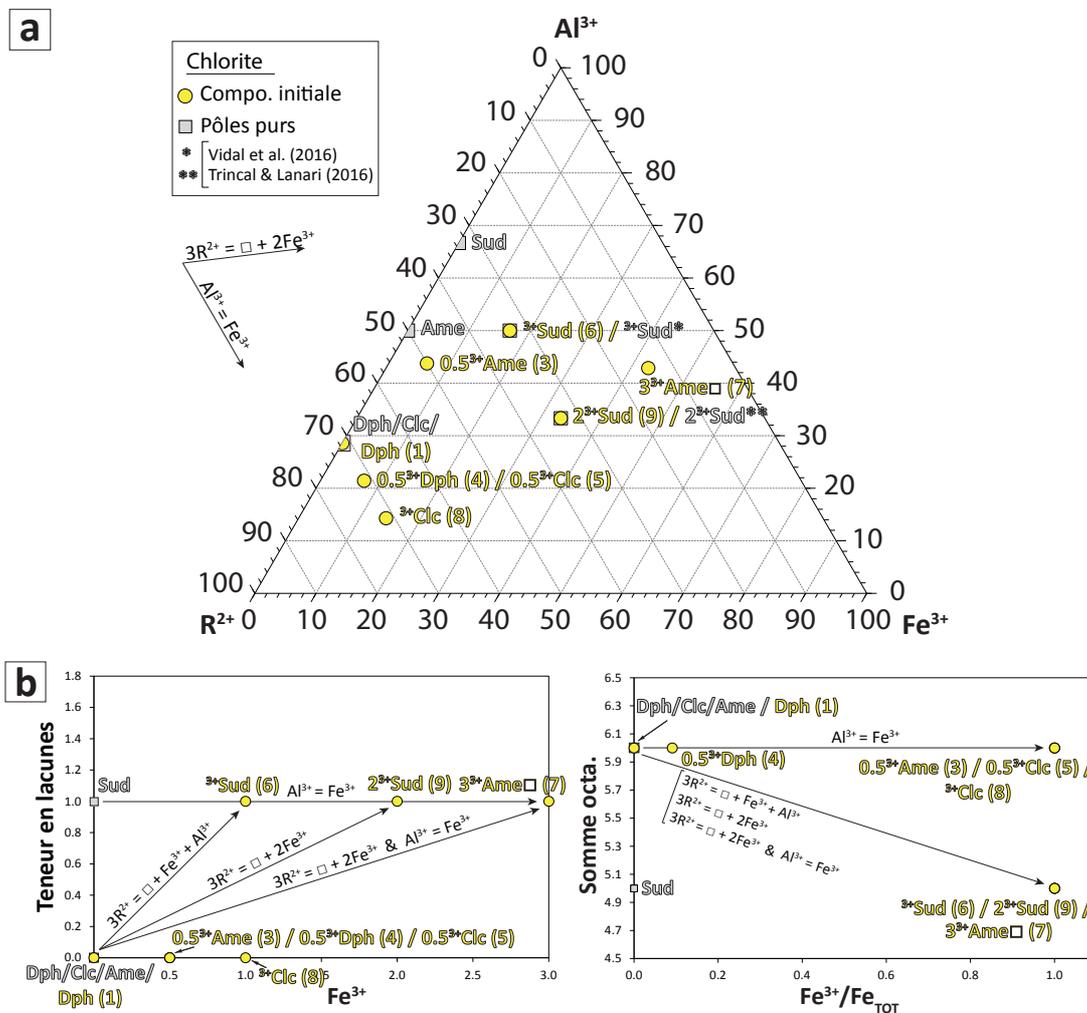


FIGURE 4.1 – Présentation des substitutions cationiques investiguées et des compositions initiales de l'ensemble des synthèses réalisées. Chaque composition de synthèse est représentée en jaune, et peut être superposée à un pôle pur déjà décrit dans la littérature. Chaque numéro de synthèse est inscrit entre parenthèses après le nom du pôle ou de la composition synthétisée. $\text{R}^{2+} = \text{Mg} + \text{Fe}^{2+}$

Les synthèses réalisées peuvent se regrouper en trois groupes de composition :

- Le premier groupe se constitue d'une synthèse de daphnite (sans Fe^{3+}), réalisée comme synthèse préliminaire aux synthèses avec Fe^{3+} afin de réaliser un premier test technique (fonctionnement tampon, etc) sur une composition simple

N°	Nom	Acronyme	Compo. Visée	Tampon	Durée (jours)	Produits	Structure (Å)
1	Daphnite	Dph	(Fe ²⁺ ₅ Al)(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	IW	10	'Chl', Fa	7 Å
3	Ferri-amesite	0.5Fe ³⁺ Ame	(Fe ³⁺ _{0.5} Mg ₄ Al _{1.5})(Si ₂ Al ₂)O ₁₀ (OH) ₈	HM	14	Chl, Dsp, Ox Fe, (Ox Mg)	14 Å
4	Ferri-daphnite	0.5Fe ³⁺ Dph	(Fe ³⁺ _{0.5} Fe ²⁺ ₅ Al _{0.5})(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	WM	10	'Chl', Fa	7 Å
5	Ferri-clinocllore	0.5Fe ³⁺ Clc	(Fe ³⁺ _{0.5} Mg ₅ Al _{0.5})(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	HM	8	Chl, Mag	14 Å
6	Ferri-sudoite	Fe ³⁺ Sud	(Fe ³⁺ Mg ₂ Al ₂ □)(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	HM	10	Chl, Dsp, Qz, Hem	14 Å
7	Triferri-amesite lacunaire	3Fe ³⁺ Ame□	(Fe ³⁺ ₃ MgAl□)(Si ₂ Al ₂)O ₁₀ (OH) ₈	HM	13	Chl, Hem, Ctd	14 Å
8	Ferri-clinocllore	Fe ³⁺ Clc	(Fe ³⁺ Mg ₅)(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	HM	12	'Chl', Mag, Lz	7 Å
9	Diferri-sudoite	2Fe ³⁺ Sud	(Fe ³⁺ ₂ Mg ₂ Al□)(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	HM	15	Chl, Hem, Qz, Ctd	14 Å

TABLE 4.1 – Récapitulatif des informations des synthèses de chlorites réalisées à 500° et 17 kbar.

(manip n°1).

- Le deuxième groupe explore l'échange Al-Fe³⁺ depuis les pôles purs non lacunaires de la littérature (clinocllore, daphnite, et amésite) (manips n°5 et n°8, n°4 et n°3).
- Le dernier groupe explore la substitution ditrioctaédrique créatrice de lacunes (en plus de l'échange Al-Fe³⁺) depuis la sudoite (manips n°6, n°7 et n°9).

Le tableau 4.1 récapitule l'ensemble des synthèses réalisées avec leurs composition initiales respectives, le tampon utilisé et les produits synthétisés notamment.

4.2 Résultats des synthèses

Chaque synthèse est présentée sous forme de planche illustrant (i) un tableau résumé de la composition initiale et mesurée des chlorites, (ii) un diagramme ternaire avec ces compositions ainsi que celles des autres phases présentes, (iii) un diffractogramme illustrant les phases identifiées, (iv) des images MEB montrant les textures de grain de chlorite, et (v) des images et spectres MET-EELS illustrant les produits à échelle nanométrique ainsi que l'état d'oxydation des chlorites lorsque celles-ci ont pu être analysées. Les données EPMA de chaque synthèse ont été sélectionnées sur leur taux de bouclage comme critère de qualité de la mesure. Un taux de bouclage théorique est mesuré pour chaque synthèse, et les mesures dont le taux de bouclage est de $\pm 2\%$ et $\pm 4\%$ par rapport au bouclage théorique ont été conservées dans la présentation des résultats avec des figurés distinctifs.

L'ensemble des données de composition (% pds oxydes et pfu) de toutes les synthèses est disponible en Annexes.

Aux résultats sur chlorites s'ajoutent les résultats de mesure des proportions d'eau et de phases du tampon avant et après synthèse, afin de pouvoir discuter de l'efficacité du tamponnement de la fugacité en oxygène lors des synthèses. Ces résultats sont synthétisés dans le tableau 4.2.

n°	H ₂ O initiale (mg)		H ₂ O restante (mg)		diff. système	couple redox	proportions	tampon				
	interne	externe	interne	externe				théorique	final			
1	16.17	15.50	7.0	0.0/11.5	9.17	IW	4:1 (Fe:FeO)	perte Fe	gain FeO	perte Fe	gain Fe ₃ O ₄ , constance FeO	
3	18.48	10.27	6.8	8.1	9.9	HM	1:1	gain Fe ₃ O ₄	perte Fe ₂ O ₃	gain Fe ₃ O ₄	perte Fe ₂ O ₃	
4	16.48	16.00	6.7	18.6	3.2	WM	1:1	perte FeO	gain Fe ₃ O ₄	perte FeO	gain Fe ₃ O ₄	
5	20.18	11.53	12.4	16.7	-1.4	HM	1:1	gain Fe ₃ O ₄	perte Fe ₂ O ₃	gain Fe ₃ O ₄	perte Fe ₂ O ₃	
6	18.33	9.70	9.8	14.2	0.0	HM	1:1	gain Fe ₃ O ₄	perte Fe ₂ O ₃	perte Fe ₃ O ₄	gain Fe ₂ O ₃	
7	16.94	10.6	10.6	4.7	8.2	HM	1:1	gain Fe ₃ O ₄	perte Fe ₂ O ₃	faible gain Fe ₃ O ₄	faible perte Fe ₂ O ₃	
8	14.11	11.24	8.4	12.5	0.5	HM	1:1	gain Fe ₃ O ₄	perte Fe ₂ O ₃	gain Fe ₃ O ₄	perte Fe ₂ O ₃	
9	17.15	11.77	0.2	28.3	-3.6	HM	1:1	gain Fe ₃ O ₄	perte Fe ₂ O ₃	gain Fe ₃ O ₄	perte Fe ₂ O ₃	

cohérent avec fonctionnement théorique
non cohérent avec fonctionnement théorique

TABLE 4.2 – Résumé pour chaque synthèse des proportions d'eau et d'éléments du tampon restants avant et après déroulement de la synthèse. Les proportions d'eau avant et après synthèse ont été mesurées sur deux balances de précision différente et possèdent un nombre de chiffres significatifs différent. La différence d'eau dans le système est calculée sur la différence d'eau totale (eau interne - eau structurale de la chlorite + eau externe) de la double capsule entre avant et après synthèse (la valeur haute de 11.5 mg a été prise pour la synthèse 1). Les valeurs sont négatives lorsqu'il y a eu un production d'eau dans le système pendant la synthèse. Les proportions d'éléments de chaque couple redox sont données qualitativement (depuis la comparaison des intensités relatives des pics sur les diffractogrammes obtenus par la diffraction des rayons X). La poudre de FeO utilisée pour la synthèse n°1 était contaminé par la présence de Fe₃O₄, et a été changée pour les autres synthèses.

4.2.1 Daphnite (manip n°1)

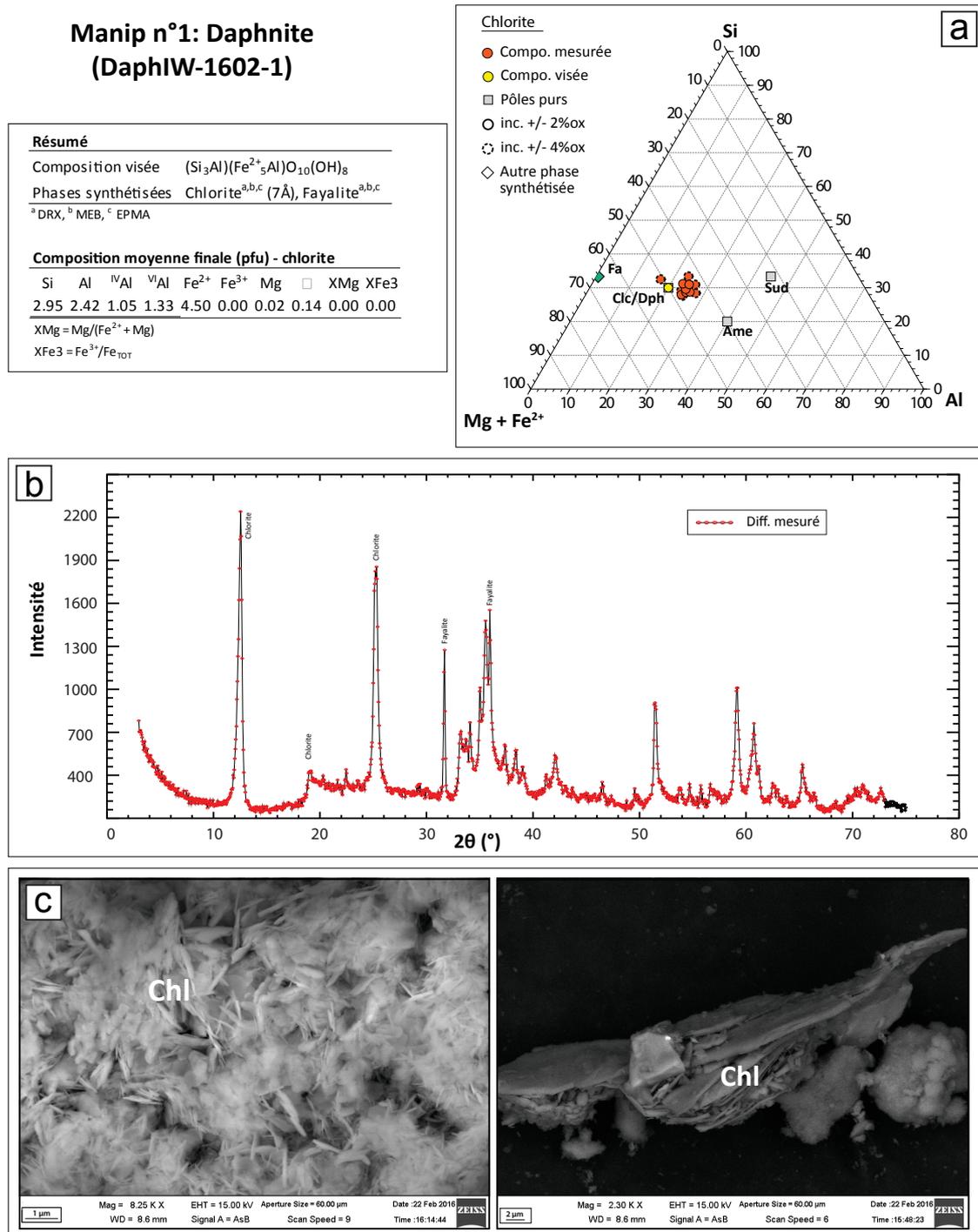


FIGURE 4.2 – Récapitulatif des résultats de composition, de phases et de texture de la synthèse de daphnite (manip n°1). Le nom attribué à chaque synthèse indique le type de chlorite synthétisé (Ame, Clin, etc), la date de réalisation de l'expérience et son numéro (1602-1 : Février 2016, synthèse n°1), ainsi que le type de tampon utilisé (HM : Hématite - Magnétite, WM : Wüstite - Magnétite, et IW : Fer métal - Wüstite). La formule structurale des chlorites synthétisées est calculée à partir de la moyenne des analyses en poids d'oxydes figurant sur le diagramme ternaire. Lorsque le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ n'est pas connu la formule est calculée avec $\text{Fe}_{\text{TOT}} = \text{Fe}^{2+}$.

Le type de tampon utilisé pour cette synthèse est de type fer métal - wüstite (IW pour Iron - Wüstite) afin d'induire un milieu réducteur et de garder le fer introduit dans le mélange interne (FeO) sous sa forme réduite. Les mesures faites après synthèse sur l'eau et le tampon consommés illustrent une perte d'eau partielle dans les capsules interne et externe, ainsi qu'une perte de FeO et la présence de Fe₃O₄ dans le tampon. Des mesures sur le FeO utilisé initialement pour la préparation des poudres ont montré une contamination de celui-ci par de la magnétite. Il a donc été remplacé pour la préparation des autres synthèses.

La composition visée de la synthèse est (Fe₅²⁺Al)(Si₃Al)O₁₀(OH)₈. Les produits synthétisés sont un mélange de chlorite à 7 Å (septechlorite) et de fayalite. Le rapport Fe³⁺/Fe_{TOT} n'a pas été mesuré sur les chlorites de cette synthèse, ainsi tout le fer a été mesuré sous forme FeO. La composition finale mesurée est assez proche de celle du pôle de la daphnite, avec un rapport Si/Al tétraédrique équivalent mais une quantité d'aluminium octaédrique à 1.33 pfu, donc un peu supérieure à celle du pôle et une teneur en fer de 4.5 pfu plus faible que la teneur du pôle. Ce décalage de composition est bien compensé par la présence de fayalite (Fe₂²⁺SiO₄) riche en Fe²⁺ et sans Al (Figure 4.2 a). Les analyses de diffraction des rayons X confirme la présence de ces deux phases (Figure 4.2 b). Les images MEB en électrons secondaires illustrent la forme significative des feuillets de chlorite pour une taille de grain de 1 μm environ pour la plupart des grains, et certains grains isolés avec une taille de plusieurs micromètres (Figure 4.2 c).

4.2.2 Chlorites ferriques non-lacunaires (manips n°3 et 4, et manips n°5 et n°8)

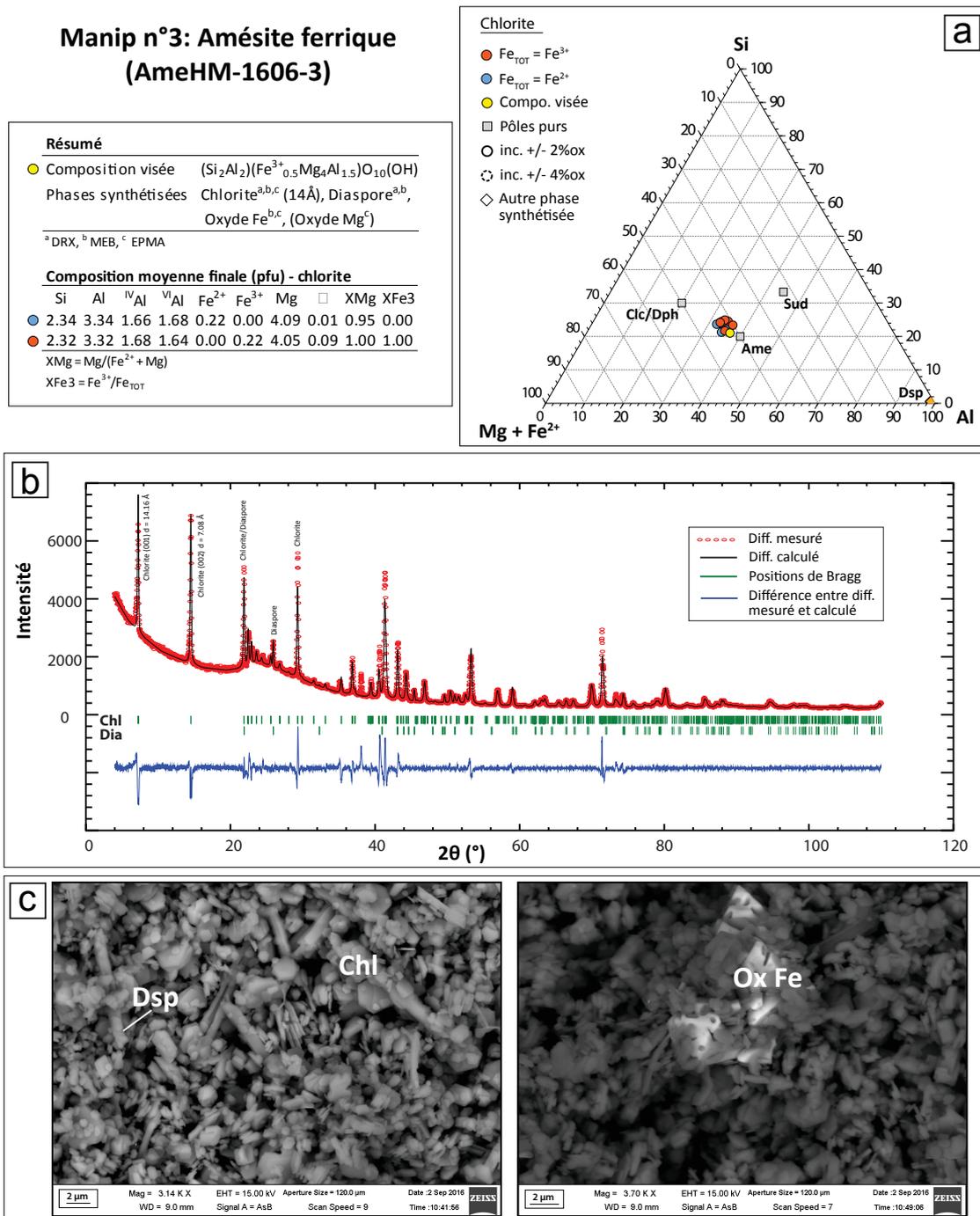


FIGURE 4.3 – Récapitulatif des résultats de composition, de phases et de texture de la synthèse de ferri-amésite (manip n°3).

Synthèse n°3 Le tampon utilisé pour cette synthèse est de type hématite-magnétite afin d'induire un milieu oxydant et de conserver le fer introduit (Fe_2O_3) sous sa forme oxydée, pour la synthèse d'une chlorite ferrique.

Les mesures des teneurs en eau après synthèse présentent une perte d'eau dans les deux capsules, celles des teneurs des phases du tampon montrent une augmentation de la teneur en magnétite et une perte d'hématite par rapport aux proportions de départ (Tableau 4.2).

La composition visée de la synthèse n°3 est celle d'une ferri-amésite, avec une formule structurale de $(\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Mg}_4\text{Al}_{1.5}) (\text{Si}_2\text{Al}_2) \text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Cette composition d'amésite ferrique peut s'écrire avec un demi-échange Al- Fe^{3+} tel que : $(\text{Mg}_4\text{Al}_2) (\text{Si}_2\text{Al}_2) \text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 0.5 \text{Fe}^{3+} = (\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Mg}_4\text{Al}_{1.5}) (\text{Si}_2\text{Al}_2) \text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 0.5 \text{Al}^{3+}$. Les produits synthétisés sont la chlorite à 14 Å avec des oxydes d'aluminium (diaspore), de fer, et potentiellement de magnésium. Seuls la chlorite et le diaspore sont identifiables par la diffraction des rayons X (Figure 4.3 b). Un seul pic à $2\theta = 38^\circ$ reste non identifié. La présence d'oxyde de fer est identifiée par l'imagerie MEB (+ vérification par sonde EDS) seulement. Les images permettent de distinguer les feuillets de chlorite de 1 μm environ des baguettes de diaspore de 3 à 4 μm de longueur, et des oxydes de fer formant des grains massifs de plusieurs dizaines de microns de largeur sur lesquels sont agglomérés les grains de chlorite (Figure 4.3 c). Quelques analyses EPMA possédant des taux de magnésium > 30-40% pds oxydes, il est fait l'hypothèse de la présence de quelques petits oxydes de magnésium qui ont pu être présents lors de l'analyse. Le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ (XFe3) n'est pas connu sur ces chlorites, et le fer est considéré comme intégralement ferreux, cependant la composition théorique comprenant un XFe3 de 1 a été calculée pour comparaison (en rouge sur Figure 4.3 a). Cependant la variation entre les deux compositions n'est pas importante à cause de la faible quantité de fer total. La composition finale mesurée des chlorites n'est pas très éloignée de la composition initiale, et est bien compensée par la présence de diaspore (Figure 4.3 a). Le rapport tétraédrique est de $\text{Si}/\text{Al} = 2.34/1.66$ ce qui est compris entre un rapport tétraédrique de type clinochlore/daphnite ($\text{Si}/\text{Al} = 3/1$) et un rapport

de type amésite ($\text{Si}/\text{Al} = 2/2$) dont le rapport est quand même plus proche.

**Manip n°4: Daphnite ferro-ferrique
(DaphWM-1609-4)**

Résumé

- Composition initiale $(Si_3Al)(Fe^{3+}_{0.5}Fe^{2+}_5Al_{0.5})O_{10}(OH)_8$
- Phases synthétisées Chlorite^{a,b,c} (7Å), Fayalite^{a,b,c}
- ^aDRX, ^bMEB, ^cEPMA

Composition moyenne finale (pfu) - chlorite

Si	Al	^{IV} Al	^{VI} Al	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg	XMg	XFe3
2.85	2.24	1.15	1.08	3.65	0.86	0.01	0.39	0.00

XMg = Mg/(Fe²⁺ + Mg)
XFe3 = Fe³⁺/Fe_{TOT}

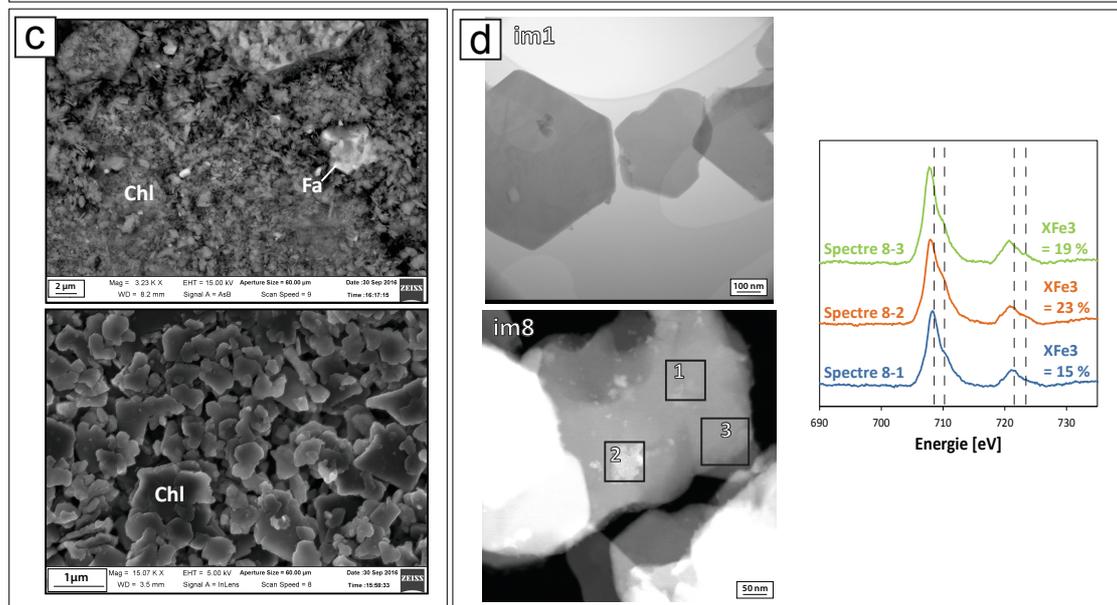
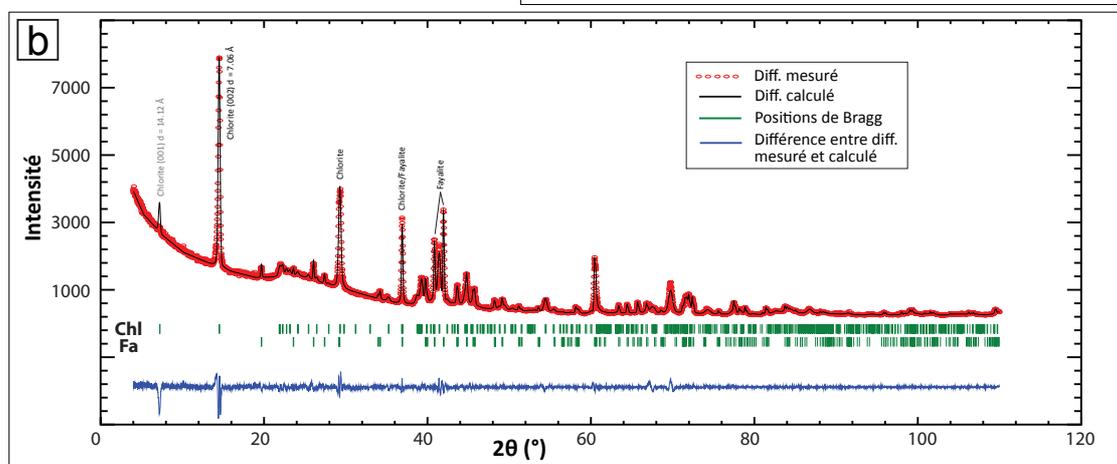
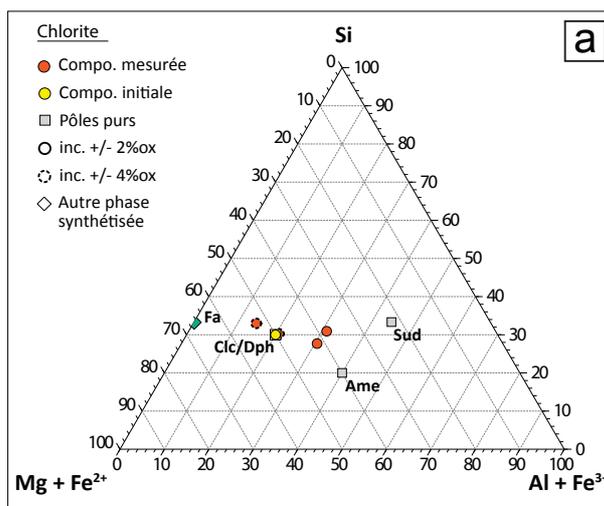


FIGURE 4.4 – Récapitulatif des résultats de composition, de phases et de texture de la synthèse de ferri-daphnite (manip n°4).

Synthèse n°4

Le tampon utilisé pour cette synthèse est de type wüstite - magnétite (WM) afin d'induire des conditions réductrices moins importantes que celles induite par un tampon Fer métal - Wüstite (IW), car la composition initiale comprend un mélange de fer sous forme $\text{FeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$. Les mesures de l'eau restante après expérience montrent une perte d'eau dans la capsule interne et un gain dans la capsule externe. Les proportions relatives du tampon illustrent une perte de FeO et un gain de Fe_3O_4 après synthèse (Tableau 4.2).

La composition de chlorite visée s'approche de celle d'une ferri-daphnite et s'écrit : $(\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Fe}_5^{2+}\text{Al}_{0.5})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Cette composition peut s'écrire avec un demi-échange $\text{Al} - \text{Fe}^{3+}$ depuis une composition de daphnite tel que : $(\text{Fe}_5^{2+}\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 0.5 \text{Fe}^{3+} = (\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Fe}_5^{2+}\text{Al}_{0.5})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 0.5 \text{Al}^{3+}$. Les produits synthétisés sont de la chlorite à 7\AA , et de la fayalite identifiés par des mesures EPMA, DRX et MEB. Les compositions EPMA de chlorites sont assez hétérogènes, et plus ou moins éloignées de la composition initiale selon la mesure (Figure 4.4 a). Les compositions les plus éloignées sont surtout enrichies en Al et appauvries en Fe par rapport à la composition visée, cependant leur composition est compensée par celle des fayalites. Le rapport tétraédrique mesuré de $\text{Si}/\text{Al} = 2.85/1.15$ est assez proche de celui d'une daphnite. Le taux de lacunes moyen calculé est de 0.39 pfu, alors que la composition visée ne contient pas de lacunes. Le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ a été mesuré pour les chlorites de cette synthèse, celui-ci va de 13 % à 26 % avec une moyenne de 19 % sur l'ensemble des analyses réalisées, alors que le rapport initial est de 9 % pour cette synthèse. De plus la formule structurale moyenne illustre que les chlorites synthétisées ont ainsi incorporé 0.86 pfu de Fe^{3+} au lieu de 0.5 pfu en composition visée. La variation du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ est de l'échelle de la centaine de nanomètres comme le montrent les analyses de la Figure 4.4 c allant de 15 % à 23 % au sein d'une même grain de chlorite. Ces grains sont en majorité inférieurs à $1 \mu\text{m}$ de diamètre et sont pour la grande majorité très xénomorphes (Figure 4.4 c).

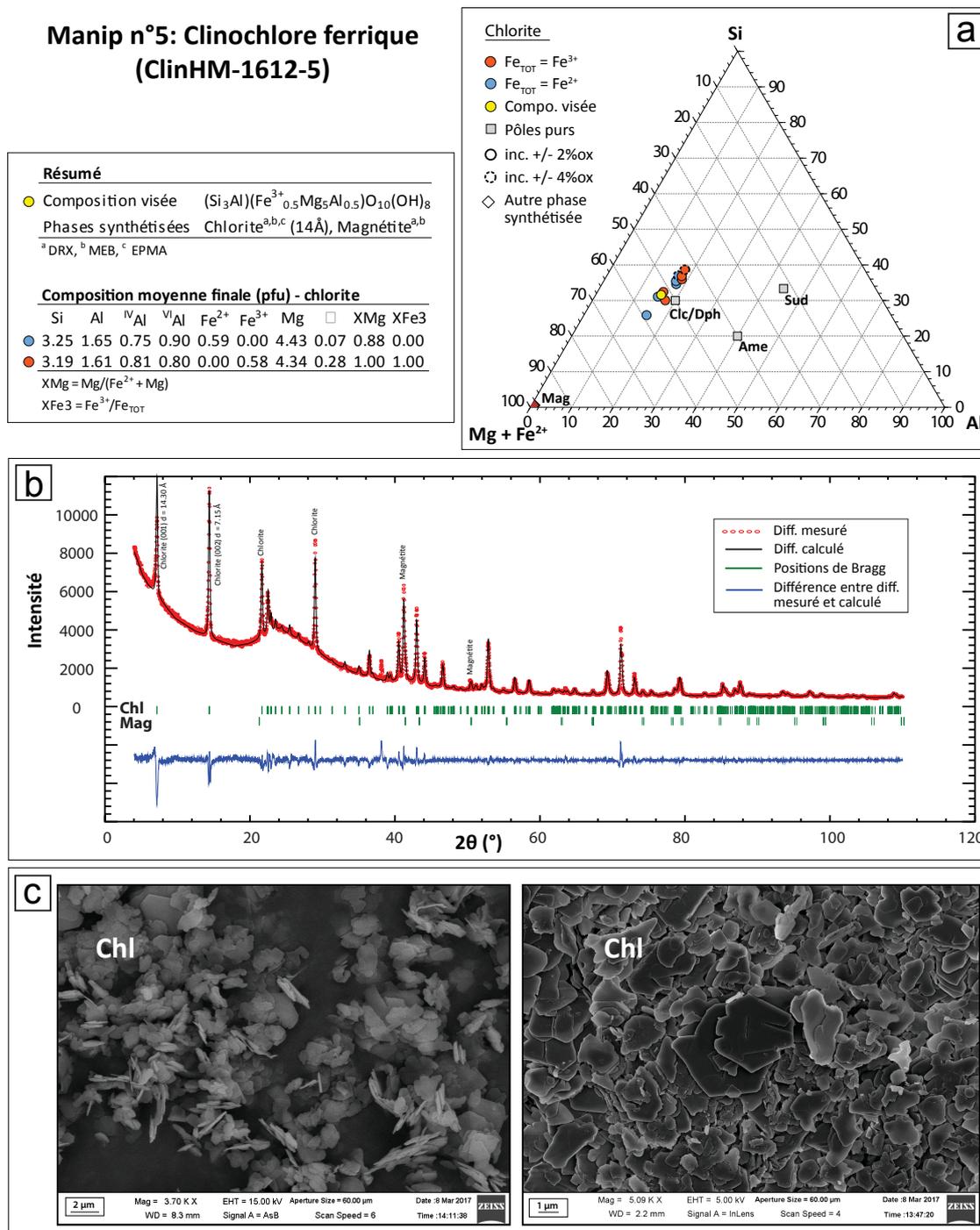


FIGURE 4.5 – Récapitulatif des résultats de composition, de phases et de texture de la synthèse de ferri-clinochlore (manip n°5).

Synthèse n°5 et n°8

Ces deux synthèses sont présentées ensemble car leurs compositions respectives s'inscrivent le long du même joint clinochlore - ferri-clinochlore impliquant

la substitution Al - Fe³⁺.

Ces deux expériences utilisent un tampon oxydant de type hématite - magnétite afin de garder le fer sous sa forme oxydée (introduit en tant que Fe₂O₃) lors de son incorporation pendant la cristallisation des chlorites. Dans les deux synthèses les mesures de l'eau après expérience montrent une perte d'eau dans la capsule interne et une production d'eau dans la capsule externe. Parmi les éléments du tampon restants la magnétite montre une teneur plus importante que celle introduite avant synthèse, contrairement à l'hématite dont la teneur est relativement plus faible (Tableau 4.2).

La synthèse n°5 a une composition visée d'un clinochlore auquel on a appliqué un demi-échange Al - Fe³⁺, tel que : $(Mg_5Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8 + 0.5 Fe^{3+} = (Fe_{0.5}^{3+}Mg_5Al_{0.5})(Si_3Al)O_{10}(OH)_8 + 0.5 Al^{3+}$. Alors que la synthèse n°8 possède une composition visée d'un clinochlore auquel on applique un échange Al - Fe³⁺ complet, tel que : $(Mg_5Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8 + Fe^{3+} = (Fe^{3+}Mg_5)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8 + Al^{3+}$. la synthèse n°5 a produit des chlorites à 14Å, et de la magnétite, alors que la synthèse n°8 a produit des chlorites à 7Å, de la magnétite et de la lizardite identifiée exclusivement grâce à la diffraction des rayons X (Figure 4.6 b). Le rapport tétraédrique Si/Al de 3.25/0.75 pour la synthèse n°5 est bien plus proche de celui d'une composition de clinochlore que le rapport tétraédrique de la synthèse n°8 de 3.68/0.32 riche en Si. Les chlorites de la synthèse n°5 possèdent des teneurs en Fe et Mg assez proches de celles de leur composition visée, contrairement aux chlorites de la synthèse n°8 ayant incorporé seulement 0.93 pfu de magnésium au lieu de 5 pfu de la composition visée. Ainsi la présence de lizardite de formule Mg₃Si₂O₅(OH)₄ compense notamment le déficit de Mg dans les chlorites pour cette synthèse (Figure 4.6 a). Le rapport Fe³⁺/Fe_{TOT} n'est pas connu pour ces synthèses. Les grains de chlorite de la synthèse n°5 ont un diamètre de 1 - 3 μm et sont bien mieux cristallisés (Figure 4.5 c) que les chlorites de la synthèse n°8 de taille bien plus petite (centaine de nanomètres), et dont il est difficile de distinguer les feuillets constituant les grains (Figure 4.6 c).

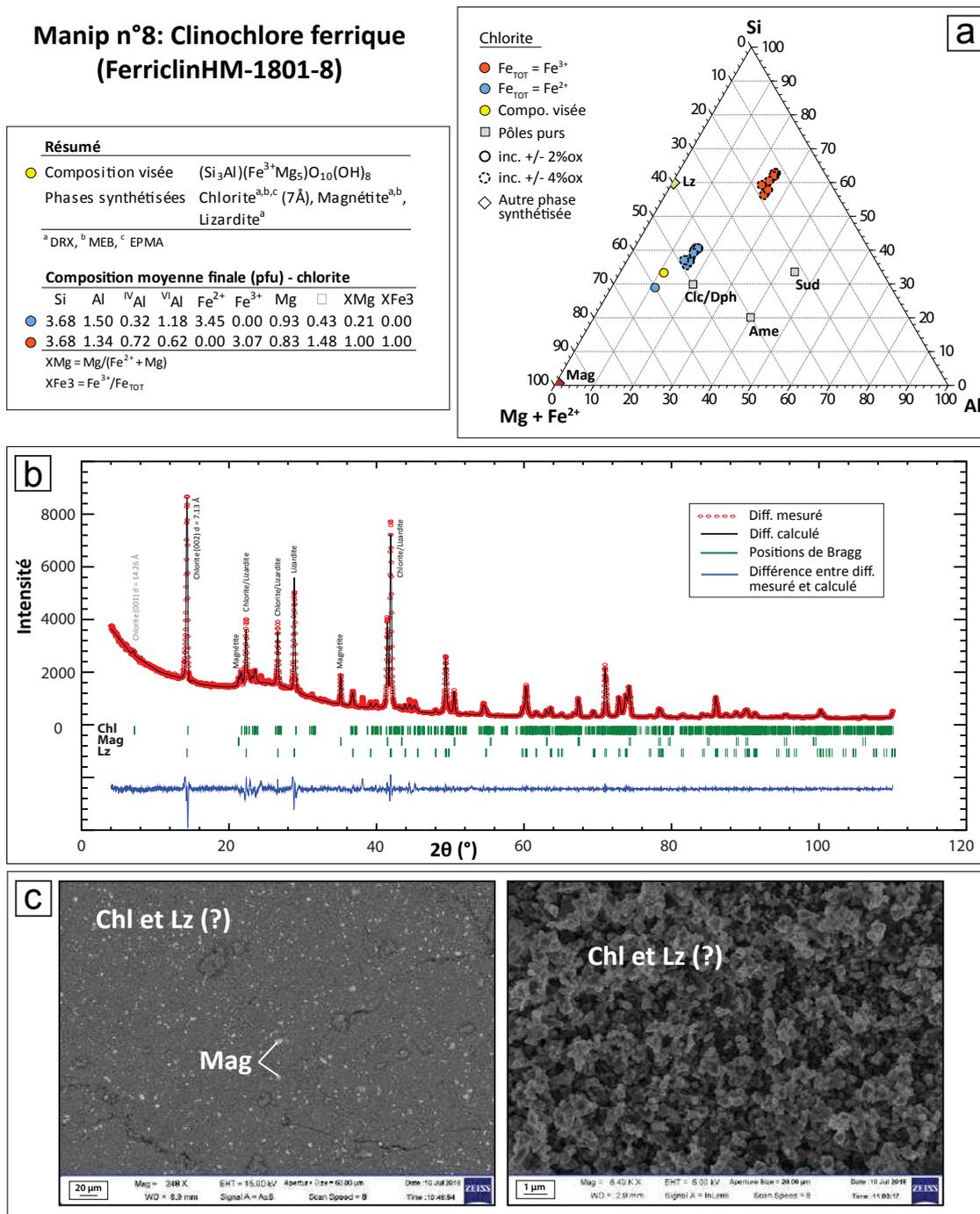


FIGURE 4.6 – Récapitulatif des résultats de composition, de phases et de texture de la synthèse de ferri-clinochlore (manip n°8).

4.2.3 Chlorites ferriques et lacunaires (manips n° 6, 7 et 9)

Synthèse n°6, n°7 et n°9

Ces trois synthèses ont été réalisées en présence d'un tampon de type hématite - magnétite afin d'avoir des conditions oxydantes et de conserver le fer introduit sous forme Fe_2O_3 sous sa forme oxydée lors de son incorporation dans les chlorites en cours de cristallisation.

Les trois synthèses présentent une consommation de l'eau interne et une production d'eau externe exceptée pour la synthèse n°7 qui a perdu de l'eau dans sa capsule externe. Parmi les tampons des synthèses n°7 et n°9 la teneur en magnétite a augmenté, et celle de l'hématite a baissé. Les proportions sont inversées pour la synthèse n°6 (Tableau 4.2).

Les compositions visées de ces synthèses sont des ferri-sudoites (on peut aussi parler de ferri-amésite lacunaire pour la synthèse n°7), avec différents teneurs en Fe^{3+} (mono-, di- et tri-ferri). Ces trois compositions peuvent s'écrire de différentes façons à partir des pôles ferreux, mais elles permettent principalement d'investiguer la substitution di-trioctaédrique. La composition de la synthèse n°9 (proposée par Trincal et Lanari (2016)) est une diferri-sudoite et elle est le résultat de la substitution di-trioctaédrique à partir d'une composition de clinochlore, telle que : $(\text{Mg}_5\text{Al}) (\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 2 \text{Fe}^{3+} + \square = (\text{Fe}_2^{3+}\text{Mg}_2\text{Al}\square) (\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 3 \text{Mg}^{2+}$. La synthèse n°6 est une 'mono'ferri-sudoite et contient 1 pfu de Fe^{3+} en moins (proposée par Vidal *et al.* (2016)), elle peut donc s'écrire : $(\text{Fe}_2^{3+}\text{Mg}_2\text{Al}\square) (\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10}(\text{OH})_8 + \text{Al}^{3+} + \square = (\text{Fe}^{3+}\text{Mg}_2\text{Al}_2\square) (\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10}(\text{OH})_8 + \text{Fe}^{3+}$. Enfin la synthèse n°7 de type triferri-amésite lacunaire peut s'écrire aussi à partir d'une substitution ditrioctaédrique mais à partir d'une composition d'amésite en plus d'un échange Al - Fe^{3+} afin d'avoir 3 pfu de Fe^{3+} dans sa composition, telle que : $(\text{Mg}_4\text{Al}_2) (\text{Si}_2\text{Al}_2) \text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 3 \text{Fe}^{3+} + \square = (\text{Fe}_3^{3+}\text{MgAl}\square) (\text{Si}_2\text{Al}_2) \text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 3 \text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+}$.

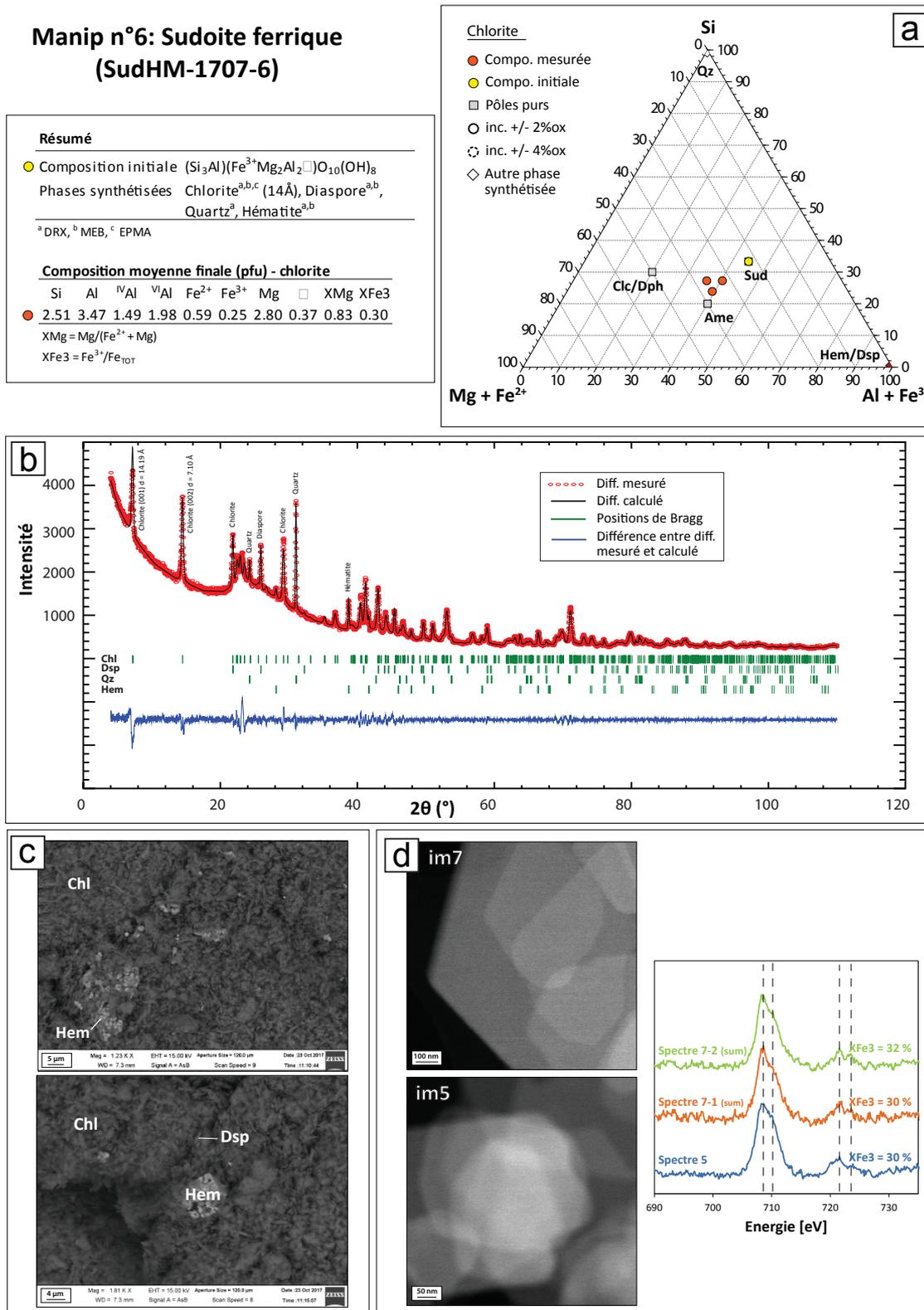


FIGURE 4.7 – Récapitulatif des résultats de composition, de phases et de texture de la synthèse de ferri-sudoite (manip n°6).

Les produits synthétisés de la synthèse n°6 sont de la chlorite à 14 Å, du diaspore, du quartz et de l'hématite. La synthèse n°9 a mené aux mêmes produits avec du chloritoïde à la place du diaspore. Enfin la synthèse n°7 a produit de la chlorite à 7 Å avec hématite et chloritoïde. Le rapport tétraédrique visé des synthèses n°6 et n°9 est de type clinochlore/daphnite/sudoite, soit $\text{Si/Al} = 3/1$. Le rapport mesuré est inférieur au rapport initial pour la synthèse n°6 ($\text{Si/Al} = 2.51/1.49$), alors qu'il est supérieur pour la synthèse n°9 ($\text{Si/Al} = 3.23/0.77$). Le rapport tétraédrique mesuré de la synthèse n°7 est de $\text{Si/Al} = 2.3/1.7$ assez proche du rapport visé de type amésite soit $\text{Si/Al} = 2/2$. La composition globale des chlorites des synthèses n°6 et n°9 est bien compensée par les autres phases cristallisées (Figures 4.7 a et 4.8 a), ce qui n'est pas le cas des chlorites de la synthèse n°7, où ni la présence de chloritoïde ni celle d'hématite ne compense les fortes teneurs en Al, Si et Mg (Figure 4.9 a). Les rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ ont été mesurés pour les synthèses n°6 et n°9. Les valeurs de la synthèse n°6 vont de 0.177 à 0.412 avec une moyenne sur l'ensemble des mesures de 0.297, ce qui reste inférieur au rapport initial de 1. Pour la synthèse n°9 les valeurs s'étendent de 0.249 à 0.420 avec une moyenne de 0.352 au lieu de 1 pour la composition visée. Les chlorites de la synthèse n°9 ont également pu être mesurées au STXM à SOLEIL par F. Bourdelle, et celles-ci illustrent un rapport moyen plutôt homogène de 0.265 à 0.280, ce qui est cohérent avec les analyses MET-EELS. Ces deux synthèses ont ainsi incorporé moins de Fe^{3+} que souhaité en plus de Fe^{2+} alors que seul du Fe_2O_3 a été introduit dans le mélange d'oxydes initial. Cependant en terme de fer total la quantité incorporée est inférieure à la composition visée dans le cas de la synthèse n°6 et supérieure dans le cas de la synthèse n°9. Les teneurs en lacunes calculées sont aussi plus faibles que celles des compositions visées avec une valeur de 0.37 pfu pour la synthèse n°6 et 0.67 pour la synthèse n°9 au lieu de 1.

Concernant l'homogénéité des rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$, les analyses et images de la synthèse n°9 illustrent des grains plutôt homogènes, et une hétérogénéité des rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ d'un grain à l'autre (Figure 4.8 c). L'ensemble des chlorites de ces trois synthèses illustrent un mélange de grains assez bien cristallisés et

automorphes d'environ 1 μm avec de nombreux grains plus petits et xénomorphes (Figures 4.7 c, 4.8 c, et 4.9 c).

Manip n°9: Sudoite ferrique (DiferrisudHM-1802-9)

Résumé									
● Composition visée	$(\text{Si}_3\text{Al})(\text{Fe}^{3+}_2\text{Mg}_2\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$								
Phases synthétisées	Chlorite ^{a,b,c} (14Å), Hématite ^{a,b} , Quartz ^{a,b,c} , Chloritoïde ^a								
^a DRX, ^b MEB, ^c EPMA									
Composition moyenne finale (pfu) - chlorite									
Si	Al	^{IV} Al	^{VI} Al	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg	□	XMg	XFe3
● 3.23	1.87	0.77	1.10	1.88	1.01	1.34	0.67	0.42	0.35
XMg = Mg/(Fe ²⁺ + Mg)									
XFe3 = Fe ³⁺ /Fe _{TOT}									

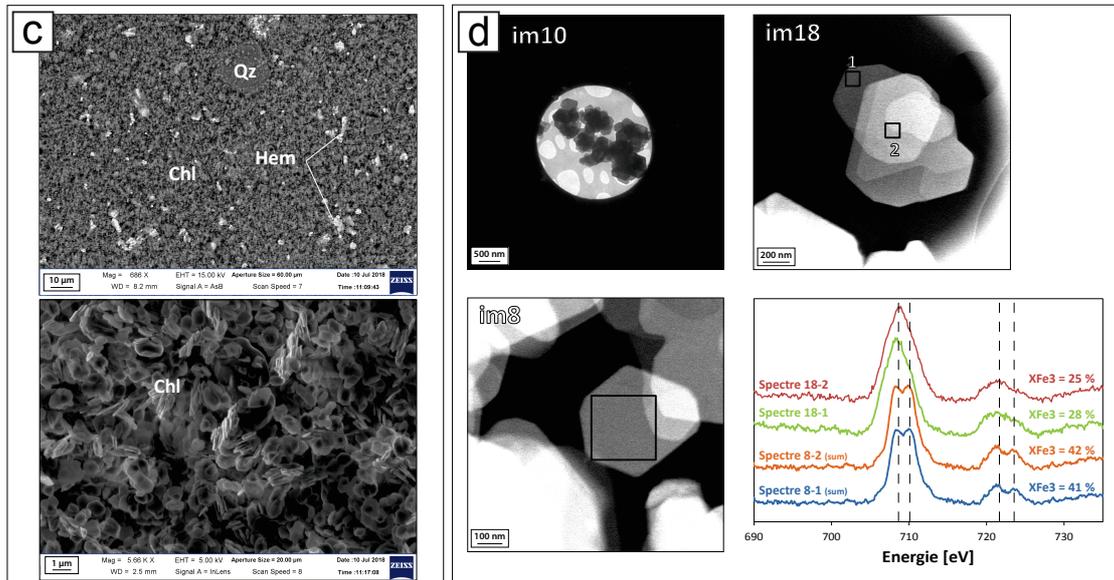
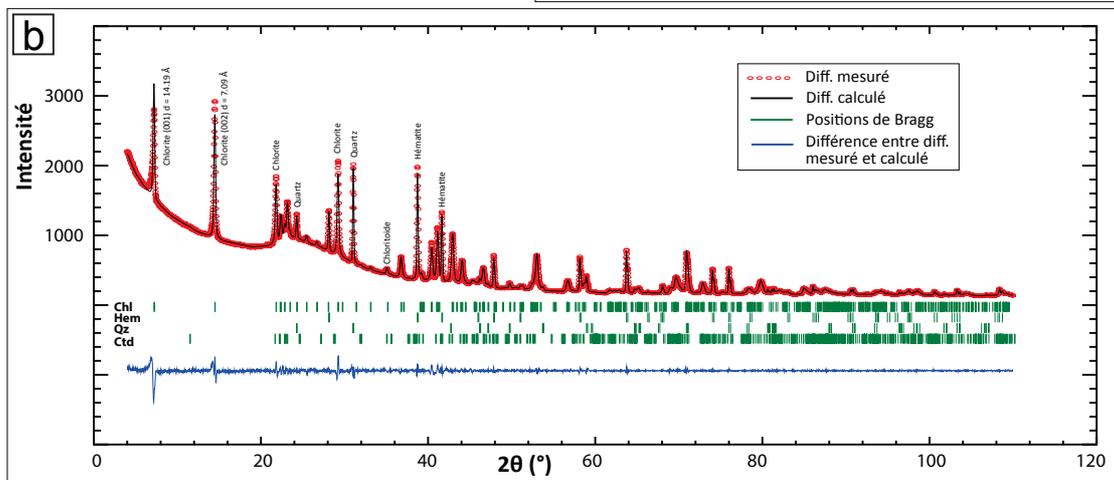
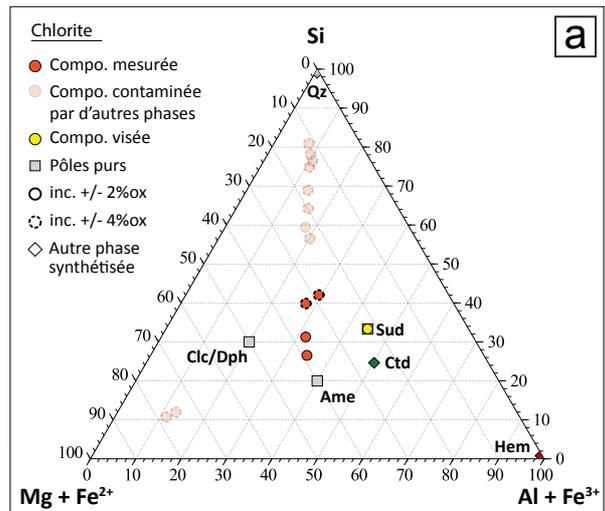


FIGURE 4.8 – Récapitulatif des résultats de composition, de phases et de texture de la synthèse de ferri-sudoite (manip n°9). Les compositions de chlorites en rouge clair représentent des compositions à bouclage proche du bouclage théorique mais dont les teneurs en SiO₂, et MgO étaient trop élevées pour être considérées comme des chlorites.

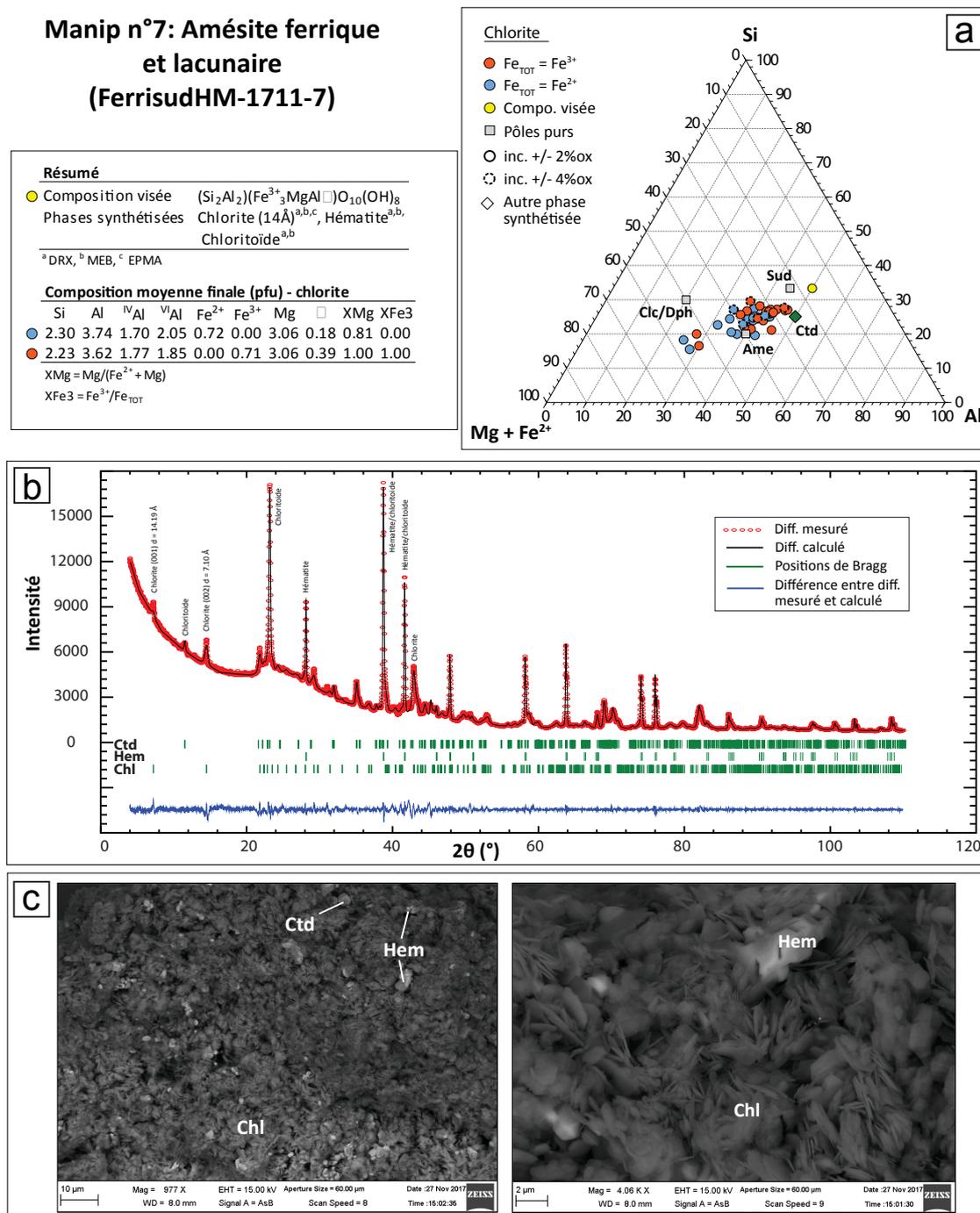


FIGURE 4.9 – Récapitulatif des résultats de composition, de phases et de texture de la synthèse de ferri-sudoite (manip n°7).

4.3 Discussion

4.3.1 Validation du protocole expérimental

4.3.1.1 Phases métastables à 7Å

Parmi l'ensemble des expériences réalisées les synthèses n°1, 4, et 8 ont amené à la création de phases à composition de chlorite mais avec une épaisseur de feuillet de 7Å (absence de pic caractéristique à 14Å sur leur diffractogramme respectif). Ce type de chlorite a été décrit dans la littérature comme une "septechlorite" (Nelson et Roy, 1954). Elles se retrouvent comme produit de synthèse dans la plupart des études expérimentales synthétisant des chlorites (Nelson et Roy, 1954; Parra *et al.*, 2005), en particulier à basse pression (< 6 kbar) et pendant les synthèses les plus courtes comme phase métastable (Staudigel et Schreyer, 1977; Parra *et al.*, 2005). Les synthèses °1 et 4 correspondent aux synthèses réalisées à composition proche de celle d'une daphnite, ce qui correspondant aux occurrences des "septechlorites" décrites en particulier dans le domaine des chlorites ferreuses (James *et al.*, 1976; Parra *et al.*, 2005). La synthèse n°8 possède une composition visée plutôt magnésienne mais les septechlorites cristallisées ont incorporé beaucoup de fer plutôt que du magnésium dans leur structure. L'étude de Nelson et Roy (1958) répertorie également des chlorites magnésiennes à 7Å parmi leurs synthèses à des températures pouvant atteindre 700°. Leurs synthèses sur une large gamme de conditions de température (120 - 720°C), pression (0.3 - 2 kbar), et de temps de synthèse (2 - 55 jours) n'ont pas permis d'identifier une gamme de conditions précises sur lesquelles les septechlorites cristallisent plus favorablement. Cependant les synthèses sur poudres et gels réalisées par Staudigel et Schreyer (1977) montrent une disparition des septchlorites dans le système magnésien à haute température et pression (800° et 20 kbar). Nelson et Roy (1958) ont également souligné le besoin d'une teneur minimum en aluminium pour stabiliser les chlorites à 14Å, ce qui n'est pas le cas de la synthèse n°8 dont la composition visée ne possède pas d'aluminium octaédrique, ce qui pourrait aussi expliquer la cristallisation préférentielle de septechlorites pour cette synthèse.

4.3.1.2 Hétérogénéité de composition des chlorites

Le long de la capsule : vers un gradient de température - pression - fO_2 ?

L'une des contraintes techniques de l'expérimental est la possible mise en place d'un gradient de température le long de la capsule contenant l'échantillon (voir de pression si l'assemblage en sel contenant la double capsules n'est pas bien ductilisé). Le différentiel de conditions le long de l'échantillon peut ainsi amener à une hétérogénéité de composition des phases cristallisées. Le risque augmente avec la taille de la capsule d'où l'utilisation de capsules de quelques millimètres au détriment d'un volume d'échantillon plus grand (Schilling et Wunder, 2004).

Les produits de la synthèse n°7 ont été échantillonnées sur trois zones différentes le long de la capsule interne lors de son ouverture (zones appelées G : gauche, M : milieu, D : droite) afin de contrôler l'éventuelle mise en place d'un gradient des conditions P-T- fO_2 lors de nos synthèses. La figure 4.10 présente les données de composition et de structure de ces produits. Les trois zones présentent les mêmes phases en plus de la chlorite : de l'hématite et du chloritoïde, et en proportions relatives similaires (intensités relatives des pics identiques en superposant les trois diffractogrammes).

Les compositions moyenne des chlorites de chaque zone (pfu) ne montrent pas de variation importante (< 0.3 pfu). Cependant les compositions de toutes les chlorites mesurées illustrées sur le diagramme ternaire montrent quant à elles une variation entre l'ensemble des chlorites mesurées et deux analyses de chlorites de la zone 7D. Celles-ci dont les compositions sont disponibles en Annexes, sont plus riches en Mg (~ 5 pfu), et plus pauvres en Si (< 2 pfu) et Al (< 3 pfu) que le reste des chlorites bien que celles-ci soient aussi assez variables. Il serait possible que les analyses EPMA soient la résultante d'un mélange chlorite-oxyde, cependant la seule présence d'hématite comme oxyde (d'après la DRX) permet d'écarter cette hypothèse. Ce type de composition compense celle du chloritoïde mais celui-ci est présent dans l'ensemble des zones.

Il n'y a donc pas de variation linéaire de composition d'un bout à l'autre de la capsule, cependant ces quelques points montrent la présence d'un potentiel gradient de température très local à l'échelle de 1 - 2 mm (longueur de chaque zone) plutôt dans les chlorites de la zone 7D donc sur un des bords de la capsule.

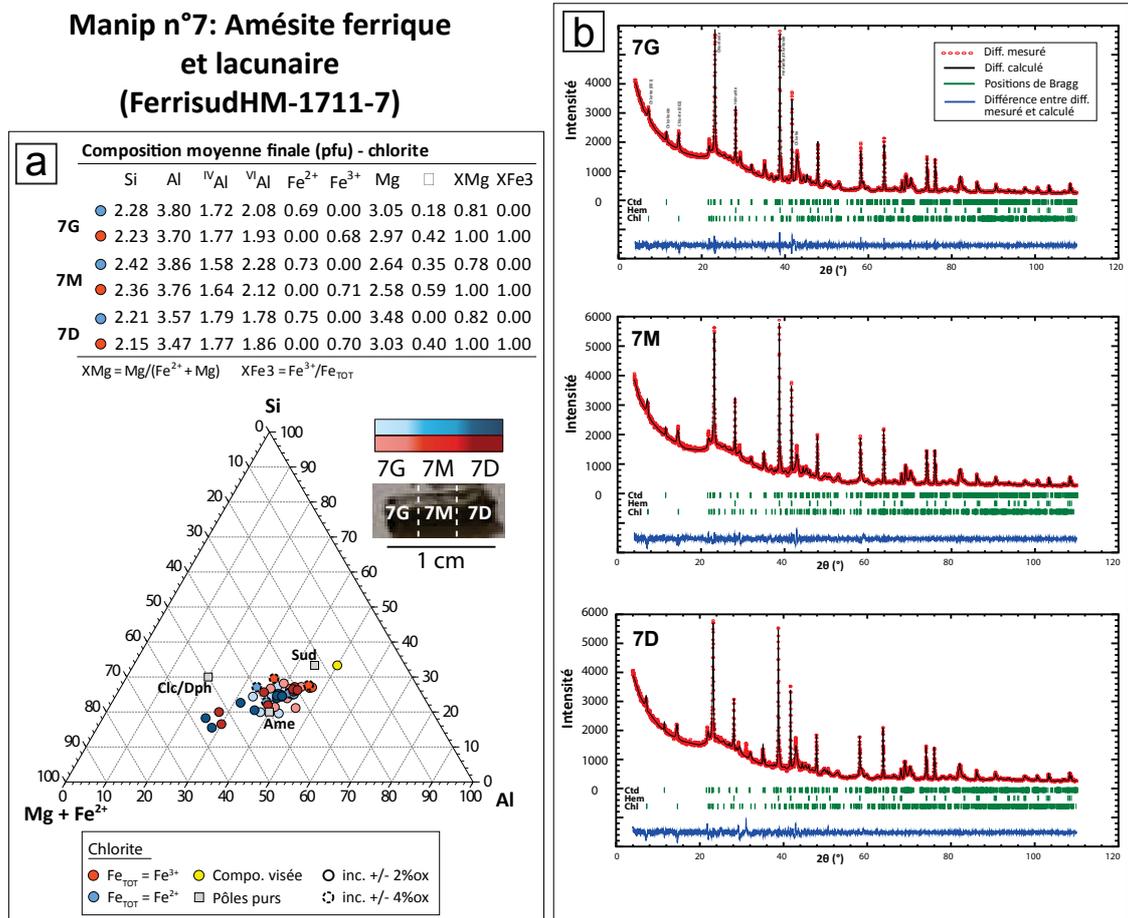


FIGURE 4.10 – Planche illustrant la composition et structure de chlorites de la synthèse n°7 échantillonnées selon un transect de trois zones le long de la capsule interne (G = gauche, M = milieu, D = droite selon l'illustration de la capsule en légende). Seules les compositions des chlorites dont les formules structurales ont été calculés tel que $Fe_{TOT} = Fe^{2+}$ sont représentées sur le diagramme ternaire.

Il n'est pas possible de discuter de l'homogénéité de la fugacité en oxygène sur cette synthèse car le rapport Fe^{3+}/Fe_{TOT} n'est pas connu.

A échelle du grain : vers une zonation chimique ?

Les analyses du rapport Fe^{3+}/Fe_{TOT} acquises au sein d'un même grain ou agrégé-

gat de chlorites de quelques centaines de nanomètres de diamètre, des synthèses n°4 et n°9 montrent des rapports assez homogènes (variations inférieures à l'incertitude sur la mesure du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$) à cette échelle d'observation (Figure 4.4 d et 4.8 d).

4.3.1.3 Bilans de matière du tampon

Le fonctionnement du tampon pendant la synthèse peut être validé lorsque :

- Il y a toujours de l'eau restante dans les deux capsules ainsi que la présence des phases du couple oxydo-réducteur dans la capsule externe. Cela signifie que les réactions oxydo-réductrices entre les phases du tampon ont pu se produire pendant toute la durée de l'expérience.
- Il y a eu incorporation du Fe^{3+} dans les chlorites et/ou il y a présence de phases porteuses de fer dont la valence est identique au fer des phases du tampon. Cela signifie que la fugacité en oxygène induite grâce au tampon a réussi à contrôler l'état d'oxydation du fer avant son incorporation dans la chlorite ou d'autres phases.

Ces conditions permettent de confirmer l'efficacité du tampon au premier ordre, puis l'étude des proportions de tampon et d'eau restantes permet dans un second ordre de faire des hypothèses sur le sens de fonctionnement des réactions oxydo-réductrices. Ce second aspect n'est pas abordé car il nécessiterait idéalement de connaître les proportions quantifiées des phases restantes du tampon et éventuellement des produits, ce qui n'a pas été réalisé.

L'ensemble des synthèses montre ainsi que l'eau des capsules interne et externe n'a pas été entièrement consommée, de même que les oxydes de fer du couple redox formant le tampon (excepté pour la synthèse n°1 dont la wüstite était initialement contaminée par de la magnétite). En terme de produits formés toutes les synthèses utilisant un tampon HM ont formé des oxydes d'hématite ou de magnétite (sauf dans le cas de la synthèse n°3 où la valence de l'oxyde de fer n'est pas connue). Les chlorites des synthèses n°6 et n°9 dont les rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$

sont connus montrent des valeurs similaires à ~ 0.3 en plus de la présence d'hématite, ce qui est cohérent avec l'utilisation d'un tampon HM sans connaître les proportions de chaque phase, en comparaison de ce qui est obtenu sur la synthèse n°4. Celle-ci est réalisée avec un tampon de type WM et dont les proportions en $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ des chlorite inférieur aux synthèses avec HM, en plus de la présence de fayalite (ferreuse).

La durée de l'expérience peut aussi être un critère limitant sur l'efficacité du tampon si celui-ci ou l'eau sont entièrement consommés avant la fin de la synthèse. La synthèse n°9 dont la durée d'expérience est la plus importante (15 jours) montre la perte et production d'eau les plus importantes dans les capsules interne et externe (respectivement ~ 17 mg perdus et ~ 16 mg produits), avec seulement 0.2 mg d'eau restante dans la capsule interne. Deux semaines d'expérience semblent ainsi être la limite de temps au delà de laquelle l'eau interne pourrait être limitante avec les volumes de poudre et d'eau utilisés pour ces synthèses (Table 4.1).

4.3.2 Incorporation du Fe^{3+} dans les chlorites et substitutions cationiques associées

4.3.2.1 Incorporation du Fe^{3+} dans les chlorites synthétiques et implications thermodynamiques

Parmi les synthèses dont le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ a pu être mesuré la synthèse n°4 montre un rapport de 0.19 soit supérieur à celui induit par la composition visée de 0.09. Cela suggère que le fer introduit sous forme de magnétite afin d'être incorporé dans la chlorite, s'est dissous puis transformé de Fe^{2+} en Fe^{3+} avant son incorporation.

A l'inverse, dans les synthèses n°6 et n°9 le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ mesuré dans les chlorites de 0.30 - 0.35 est inférieur à celui induit de 1 dans les deux synthèses. Cela signifie cette fois-ci qu'une partie du Fe^{3+} s'est transformé en Fe^{2+} avant d'être

n°	Tampon	Fe ³⁺ /Fe _{TOT}		Fe _{TOT}		Fe ³⁺		Fe ²⁺	
		départ	mesuré	départ	mesuré	départ	mesuré	départ	mesuré
4	WM	0.09	0.19	5.5	4.51	0.5	0.86	5	3.65
6	HM	1	0.30	1	0.74	1	0.25	0	0.59
9	HM	1	0.35	2	2.89	2	1.01	0	1.88

TABLE 4.3 – Tableau récapitulatif des valeurs de Fe³⁺/Fe_{TOT}, Fe_{TOT}, Fe³⁺, et Fe²⁺ des compositions visées et mesurées des synthèses n°4, n°6 et n°9.

incorporé.

Ainsi la première possibilité serait une mise en place du tampon et donc de la fugacité en oxygène souhaitée trop lente. Cependant la transformation de la valence du fer dans les deux sens montrée par les cas ci-dessus ne conforte pas cette possibilité. L'hypothèse la plus probable est donc que le rapport Fe³⁺/Fe_{TOT} dans les chlorites ne dépende pas du temps de mise en place du tampon mais des conditions pression - température - fO₂ du système, voire de la composition visée. Cependant les synthèses n°6 et n°9 montrent pratiquement le même rapport Fe³⁺/Fe_{TOT} avec la synthèse n°9 incorporant plus de fer. Cela exclut l'hypothèse d'un contrôle du Fe³⁺/Fe_{TOT} par la composition visée, et donc valide celle d'un contrôle thermodynamique par la fugacité en oxygène notamment en plus de valider le fonctionnement du tampon.

Afin de discuter du lien fO₂ - Fe³⁺/Fe_{TOT} des chlorites on peut comparer les valeurs de Fe³⁺/Fe_{TOT} sur les trois synthèses mesurées en fonction du tampon utilisé (Table 4.3). La synthèse n°4 dont le tampon est de type WM donne une valeur en Fe³⁺/Fe_{TOT} de 0.19 donc inférieure à celles des synthèses n°6 et n°9 de 0.30 et 0.35 qui utilisent un tampon bien plus oxydant de type HM, mêmes si leurs valeurs sont bien inférieures à celle induite de 1 (100% ferrique). Cependant dans le détail le Fe³⁺ incorporé dans les chlorites de la synthèse n°4 est plus important que celui des chlorites de la synthèse n°6. Cela suggère donc un potentiel contrôle de la fugacité en oxygène sur le rapport Fe³⁺/Fe_{TOT} mais pas sur l'incorporation du Fe³⁺ dont les teneurs sont décorréliées du type de tampon utilisé.

De nouvelles mesures du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ sur les synthèses restants à analyser devraient permettre de confirmer ou non ces hypothèses. De plus ces conclusions nécessiteraient également des expériences d'encadrements pour être validées, afin de vérifier les conditions d'équilibre P-T-fO₂ des compositions de chlorites synthétisées.

4.3.2.2 Substitutions décrites et comparaison aux chlorites naturelles

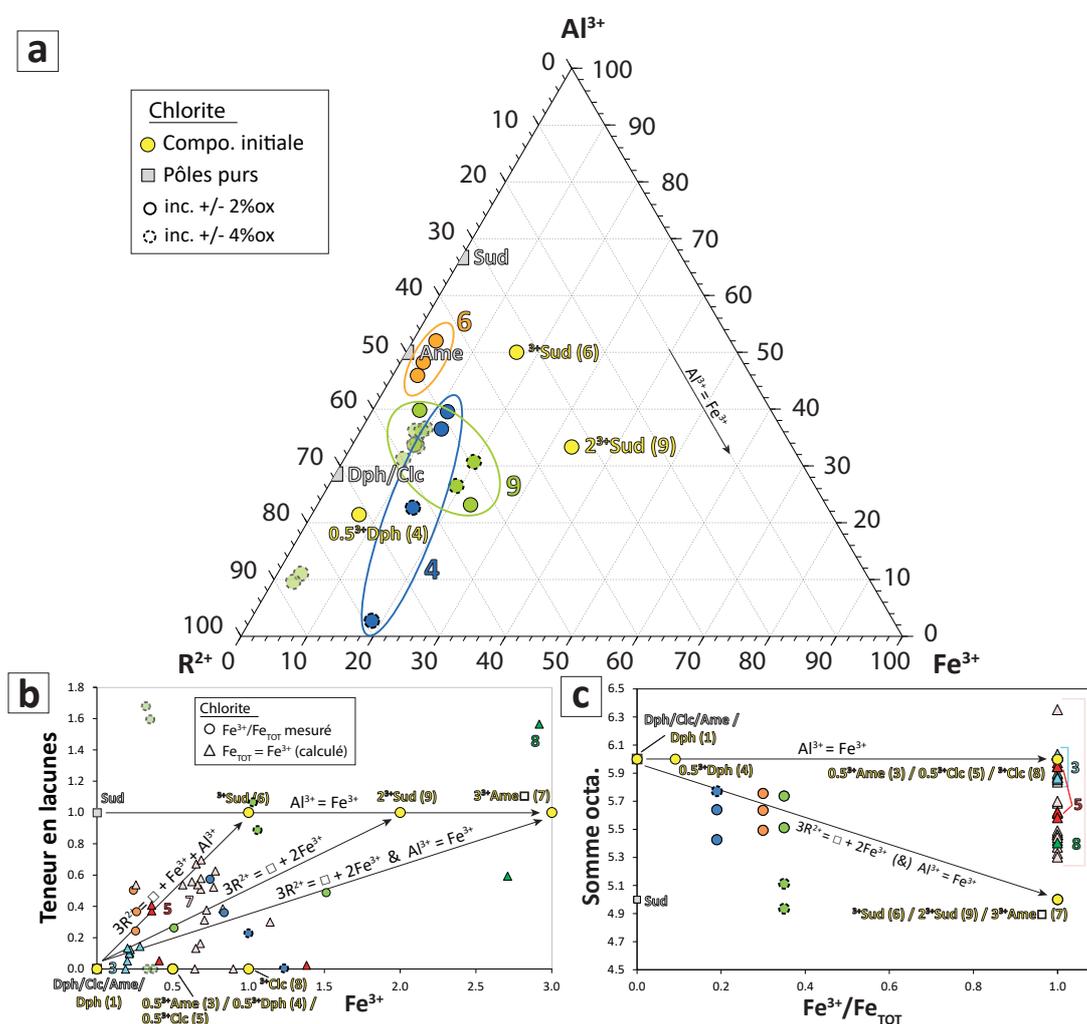


FIGURE 4.11 – Représentation des compositions des chlorites synthétiques dont le rapport Fe^{3+}/Fe_{TOT} est connu, en présence des pôles purs et substitutions de la littérature. Les points de composition en transparence représentent les mêmes points que ceux de la figure 4.8, dont les compositions en poids d’oxydes montrent un bouclage correspondant à celui de la chlorite mais une composition probablement contaminée par des oxydes. Les compositions de chlorites des synthèses dont le rapport Fe^{3+}/Fe_{TOT} n’est pas connu et à $\pm 2\%$ d’incertitude sur le bouclage ont été ajoutées sur les figures (b) et (c) en utilisant les formules structurales calculées avec $Fe_{TOT} = Fe^{3+}$ (figurés triangle).

La figure 4.11 illustre les formules structurales des chlorites synthétisées avec les pôles purs de départ et de la littérature afin de mettre en évidence les substitutions cationiques impliquées dans l’incorporation du Fe^{3+} et comparer à celles décrites dans les chlorites naturelles. Les trois synthèses dont le rapport Fe^{3+}/Fe_{TOT}

est connu ont produit des chlorites lacunaires même dans la cas de la ferri-daphnite (synthèse n°4), et celles-ci se positionnent toutes le long de la substitution de type di-trioctaédrique $3R^{2+} = \square + 2Fe^{3+}$ (Figure 4.11 c). Comme les chlorites naturelles leurs compositions se situent entre les pôles lacunaires ferriques magnésiens et ferreux, en étant un peu plus proches de la substitution avec du magnésium. Au vu des faibles quantités de Fe^{3+} incorporé il est difficile de discriminer entre les pôles lacunaires mono-, di- ou tri-ferrique. La figure 4.11 b illustrant les différentes combinaisons possibles entre Al et Fe^{3+} dans les substitutions conduisant aux différents pôles lacunaires, ne permet pas non plus de discriminer entre l'une des substitutions et des pôles au vu de l'éparpillement des mesures.

Les formules structurales des chlorites dont le Fe^{3+}/Fe_{TOT} n'est pas connu ont été calculées en utilisant le rapport Fe^{3+}/Fe_{TOT} de chaque composition visée. Même si ces compositions sont seulement théoriques elles permettent de contraindre la composition ferrique maximum de la chlorite en faisant l'hypothèse que le Fe^{3+} incorporé n'est pas supérieur à celui induit au départ. Cette hypothèse semble être raisonnable dans le cas des chlorites de la synthèse n°3 et n°5 ayant utilisé un tampon de type HM, où les chlorites calculées montrent très peu de lacunes (pour quelques mesures seulement de la synthèse n°5, voir Figure 4.11 c). Cela suggère que le Fe^{3+} dans ces chlorites nécessite presque uniquement un échange de type Al - Fe^{3+} pour expliquer ces compositions, car même si le Fe^{3+} mesuré s'avère être inférieur à celui de départ les compositions seront toujours alignées le long de l'échange Al - Fe^{3+} sur la figure 4.11 c. Ces tendances soulignent donc la nécessité d'un échange Al - Fe^{3+} en complément de la substitution di-trioctaédrique pour incorporer du Fe^{3+} dans ces chlorites, de même que décrit dans les chlorites naturelles. Ces chlorites non lacunaires soulignent également le besoin d'un pôle ferrique non lacunaire magnésien de type Mg-ferri-amésite ou Mg-ferri-clinochlore en plus d'un pôle lacunaire.

Malgré la découverte des oxychlorites postérieure à la réalisation des synthèses et la mesure en oxygène impossible sur ce type de matériel en poudre et très

fin ($\sim 1 \mu\text{m}$), on peut se demander a posteriori si les synthèses réalisées ont pu mener à la cristallisation d'oxychlorites ferriques. Les chlorites des synthèses n°4, n°6, et n°9 étant lacunaires et ferriques il est possible que le nombre de lacunes soit sur-estimé en calculant leurs formules structurales sur une base anionique O_{10}OH_8 . Ainsi l'incorporation du Fe^{3+} dans ces chlorites serait contrôlé par une déprotonation de type $\text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+}$ et non par une substitution de type di-trioctaédrique.

Les chlorites des synthèses n°3 et n°5 étant quant à elles très peu lacunaires (en particulier la synthèse n°3 où $\square < 0.15$ pfu) il est peu probable que celles-ci soient des oxychlorites ferriques ou non.

Structure cristallographique des chlorites

Contents

5.1	Présentation des résultats	195
5.2	Structure à échelle de la maille (LeBail)	196
5.3	Structure à échelle des cations (Rietveld)	203
5.4	Discussion	205

Ce chapitre présente dans une première partie les résultats de diffraction des rayons X sur poudre sur les chlorites naturelles et synthétiques, et dans une seconde partie la discussion sur la structure cristallographique de ces chlorites en comparaison de leur composition apportée par les chapitres précédents.

5.1 Présentation des résultats

Les analyses de diffraction des rayons X réalisées sur des mono-cristaux de chlorites n'ayant pas donné de résultats d'assez bonne qualité pour être traités (cristaux mâclés, etc), seuls les résultats sur poudres seront présentés dans ce chapitre. Les échantillons naturels choisis pour les analyses sur poudre ont été sélectionnés sur les critères suivants :

- une homogénéité en composition chimique à l'échelle du grain. La structure de la maille dépendant entre autres de la composition, et les parties zonées ne pouvant pas être séparées, seules les chlorites homogènes ont été sélectionnées.
- un échantillon riche en chlorite ou dont les phases supplémentaires peuvent être séparées (chimiquement ou mécaniquement) afin que la poudre analysée soit la plus pure possible en chlorite. Aucune séparation de phases n'a pu être réalisée sur les chlorites synthétiques dont la taille de grain et l'hétérogénéité des phases étaient trop petites ($\sim 1 \mu\text{m}$).

L'objectif de ces analyses est d'une part d'obtenir les paramètres de maille de nos chlorites en plus de leur composition pour une caractérisation cristallographique complète, et également pour mettre en évidence les liens de composition et de structure à l'échelle de la maille.

5.2 Structure à échelle de la maille (LeBail)

Les figures 5.1, 5.2, et 5.3 présentent les données des paramètres de maille (a , b , c , β , les plans cristallins ab , bc , ac , et le volume V) en fonction des compositions (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , XMg , $^{\text{VI}}\text{Al}$), sur les chlorites naturelles et synthétiques de cette étude en plus de celles de la littérature.

Nom	Autres phases DRX	Groupe d'espace	a	b	c	alpha	beta	gamma	R_Bragg phase	Chi ²	Volume	XFe3 (XANES)	Si	Al	^{VI} Al	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg	XMg	Σ Oct.
44B	Hem, Qz	C2/m	5.354	9.291	14.244	90.00	97.00	90.00	1.18	0.470	703.203	0.15	2.75	2.37	1.11	2.08	0.37	2.29	0.52	5.88
CD76	Cal	C2/m	5.357	9.334	14.245	90.00	96.92	90.00	1.51	1.761	707.084	0.74	2.65	2.55	1.20	0.79	2.24	1.44	0.65	5.80
ZS24		C2/m	5.332	9.231	14.385	90.00	96.99	90.00	1.5	4.493	702.811	0.66	3.09	1.81	0.91	0.15	0.29	4.49	0.97	5.84
MA15-31		C2/m	5.324	9.226	14.354	90.00	96.86	90.00	0.52	5.771	699.953	0.58	2.97	1.87	0.84	0.03	0.05	4.68	0.99	5.60
CCa2		C2/m	5.311	9.191	14.257	90.00	96.86	90.00	0.56	1.955	690.933	0.73	2.92	2.49	1.41	0.02	0.07	4.29	0.99	5.80
SOL1C	Qz	C2/m	5.353	9.282	14.291	90.00	96.52	90.00	1.64	6.656	705.410	0.17	2.73	2.61	1.35	0.98	0.20	3.30	0.77	5.85
Rat04		C2/m	5.401	9.331	14.326	90.00	98.07	90.00	1.31	4.637	714.816	0.10	2.57	3.23	1.80	3.09	0.04	0.86	0.22	5.79
AMC18	Bt/Ath ?	C2/m	5.413	9.352	14.364	90.00	98.02	90.00	1.27	6.773	720.046	0.28	2.79	2.32	1.11	2.37	0.94	1.15	0.33	5.66
AZN2	Qz	C2/m	5.362	9.501	14.257	90.00	97.31	90.00	0.89	3.374	720.319	0.11	2.63	2.76	1.38	2.18	0.32	1.91	0.47	5.83

TABLE 5.1 – Données structurales (affinement LeBail) et de composition des chlorites naturelles. Les compositions des chlorites correspondent aux moyennes des mesures EPMA présentées dans le chapitre 3 précédent. Les volumes des chlorites est mesuré d'après le calcul du volume d'une maille monoclinique : $V = a*b*c*\sqrt{1 - \cos^2(\beta)}$. Les structures utilisées pour l'affinement de chaque phase ont été téléchargées depuis le site <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> référencant les structures affinées disponibles dans la littérature.

N°	Référence	Groupe d'espace	a	b	c	alpha	beta	gamma	R_Bragg phase	Chi²	Volume	XFe3 (EELS)	Si	Al	^v Al	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg	XMg	Σ Oct.	
3	Chlorite	Zanazzi et al. (2007)	C2/m	5.340	9.209	14.255	90.000	96.590	90.000	3.49	8.41	696.411									
	Diaspore	Hill (1979)	P b n m	4.405	9.431	2.848	90.000	90.000	90.000	2.62		118.306									
4	Chlorite	Zanazzi et al. (2007)	C2/m	5.361	9.393	14.251	90.000	96.524	90.000	0.75	2.27	713.039	0.19(12)	2.85	2.24	1.08	3.65	0.86	0.01	0.00	5.61
	Fayalite	Birle et al. (1968)	P b n m	4.820	10.475	6.088	90.000	90.000	90.000	1.41		307.425									
5	Chlorite	Zanazzi et al. (2007)	C2/m	5.323	9.225	14.404	90.000	96.977	90.000	1.12	5.89	702.086									
	Magnétite	Haavik et al. (2000)	F d 3 m	8.395	8.395	8.395	90.000	90.000	90.000	4.40		591.694									
6	Chlorite	Zanazzi et al. (2007)	C2/m	5.322	9.235	14.291	90.000	96.835	90.000	1.11	1.95	697.438	0.30(15)	2.51	3.47	1.98	0.59	0.25	2.80	0.83	5.63
	Diaspore	Hill (1979)	P b n m	4.403	9.447	2.848	90.000	90.000	90.000	2.33		118.456									
	Quartz	Levien et al. (1980)	P 3 2 2 1	4.915	4.915	5.405	90.000	90.000	120.000	1.75		130.580									
	Hématite	Blake et al. (1966)	R -3 c	5.033	5.033	13.753	90.000	90.000	120.000	2.32		348.399									
7G	Chlorite	Zanazzi et al. (2007)	C2/m	5.354	9.244	14.305	90.000	96.906	90.000	0.91	1.8	702.849									
	Hématite	Blake et al. (1966)	R -3 c	5.034	5.034	13.723	90.000	90.000	120.000	2.61		347.796									
	Chloritoïde	Hanscom (1980)	C -1	9.485	5.509	9.155	96.803	101.299	90.349	1.74		469.070									
7M	Chlorite	Zanazzi et al. (2007)	C2/m	5.382	8.923	14.200	90.000	96.173	90.000	0.77	1.84	678.020									
	Hématite	Blake et al. (1966)	R -3 c	5.033	5.033	13.736	90.000	90.000	120.000	1.15		347.963									
	Chloritoïde	Hanscom (1980)	C -1	9.483	5.510	9.159	96.861	101.377	90.375	1.23		469.182									
7D	Chlorite	Zanazzi et al. (2007)	C2/m	5.395	8.918	14.117	90.000	96.187	90.000	1.26	2.04	675.337									
	Hématite	Blake et al. (1966)	R -3 c	5.033	5.033	13.737	90.000	90.000	120.000	0.91		348.007									
	Chloritoïde	Hanscom (1980)	C -1	9.485	5.509	9.155	96.846	101.346	90.382	1.80		469.076									
7 sum	Chlorite	Zanazzi et al. (2007)	C2/m	5.355	9.244	14.295	90.000	96.853	90.000	0.68	3.16	702.485									
	Hématite	Blake et al. (1966)	R -3 c	5.033	5.033	13.736	90.000	90.000	120.000	1.47		347.963									
	Chloritoïde	Hanscom (1980)	C -1	9.484	5.509	9.156	96.828	101.292	90.331	1.31		469.180									
8	Chlorite	Zanazzi et al. (2007)	C2/m	5.287	9.152	14.507	90.000	96.690	90.000	1.30	2.66	697.086									
	Magnétite	Haavik et al. (2000)	F d 3 m	8.387	8.387	8.387	90.000	90.000	90.000	2.20		589.978									
	Lizardite	Guggenheim & Zhan (1998)	P 3 1 m	5.337	5.337	7.182	90.000	90.000	120.000	1.59		204.568									
9	Chlorite	Zanazzi et al. (2007)	C2/m	5.347	9.252	14.290	90.000	96.893	90.000	0.54	4.28	701.791	0.35(18)	3.46	1.52	0.98	2.22	1.19	0.79	0.26	5.18
	Hématite	Blake et al. (1966)	R -3 c	5.034	5.034	13.746	90.000	90.000	120.000	0.76		348.337									
	Quartz	Levien et al. (1980)	P 3 2 2 1	4.914	4.914	5.404	90.000	90.000	120.000	1.87		130.519									
	Chloritoïde	Hanscom (1980)	C -1	9.451	5.501	9.170	96.959	101.518	90.076	1.21		467.141									

TABLE 5.2 – Données structurales (affinement LeBail) et de composition des chlorites synthétiques. Les compositions des chlorites et produits synthétiques correspondent aux moyennes des mesures EPMA présentés dans le chapitre précédent. Les volumes des chlorites est mesuré d'après le calcul du volume d'une maille monoclinique : $V = a*b*c*\sqrt{1 - \cos^2(\beta)}$. Les structures utilisées pour l'affinement de chaque phase ont été téléchargées depuis le site <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> référant les structures affinées disponibles dans la littérature.

Les valeurs des paramètres de maille et les formules structurales des chlorites naturelles, synthétiques, et de la littérature sont données dans les tableaux 5.1 et 5.2 en annexes. Les échantillons naturels qui ont pu être analysés sont assez représentatifs de la variabilité du champ de composition avec des chlorites ferreuses (Rat04, AZN2), et ferriques (CD76, CCa2). Les paramètres de maille des chlorites naturelles montrent une variation maximale de 0.09 Å pour a , 0.14 Å pour c , et 0.31 Å pour b (Tableau 5.1). Les teneurs en Fe^{2+} , Mg et le rapport XMg montrent parmi tous les autres éléments majeurs la meilleure corrélation avec les paramètres de maille, en particulier b (Figure 5.1). Le paramètre b a des valeurs autour de 9.23 Å pour les chlorites presque sans Fe^{2+} , et va jusque des valeurs de 9.34 Å pour les chlorites les plus ferreuses à ~ 4.5 p.f.u.. Les teneurs en Mg^{2+} montrent la tendance inverse toujours avec le paramètre b , et la corrélation est nettement confirmée sur la digramme illustrant le XMg (avec $\text{XMg} = \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$). Sur ce graphique la séparation des analyses de la bibliographie avec et sans $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ permettent d'observer que la tendance est confirmée sur tout le domaine de composition représenté, sans biais de calcul. Ces tendances sur les cations divalents est similaire mais moins forte sur le paramètre a , le plan cristallin ab , et sur le volume. Sur le paramètre c , les analyses en cations divalents semblent plutôt montrer la corrélation inverse, mais l'éparpillement des points assez important ne permet pas de confirmer cette relation. Sur les diagrammes figurant les cations trivalents et octaédriques $^{\text{VI}}\text{Al}$ et Fe^{3+} , ainsi que la somme octaédrique, aucune tendance ne se dessine clairement avec l'un des paramètres de maille représentés.

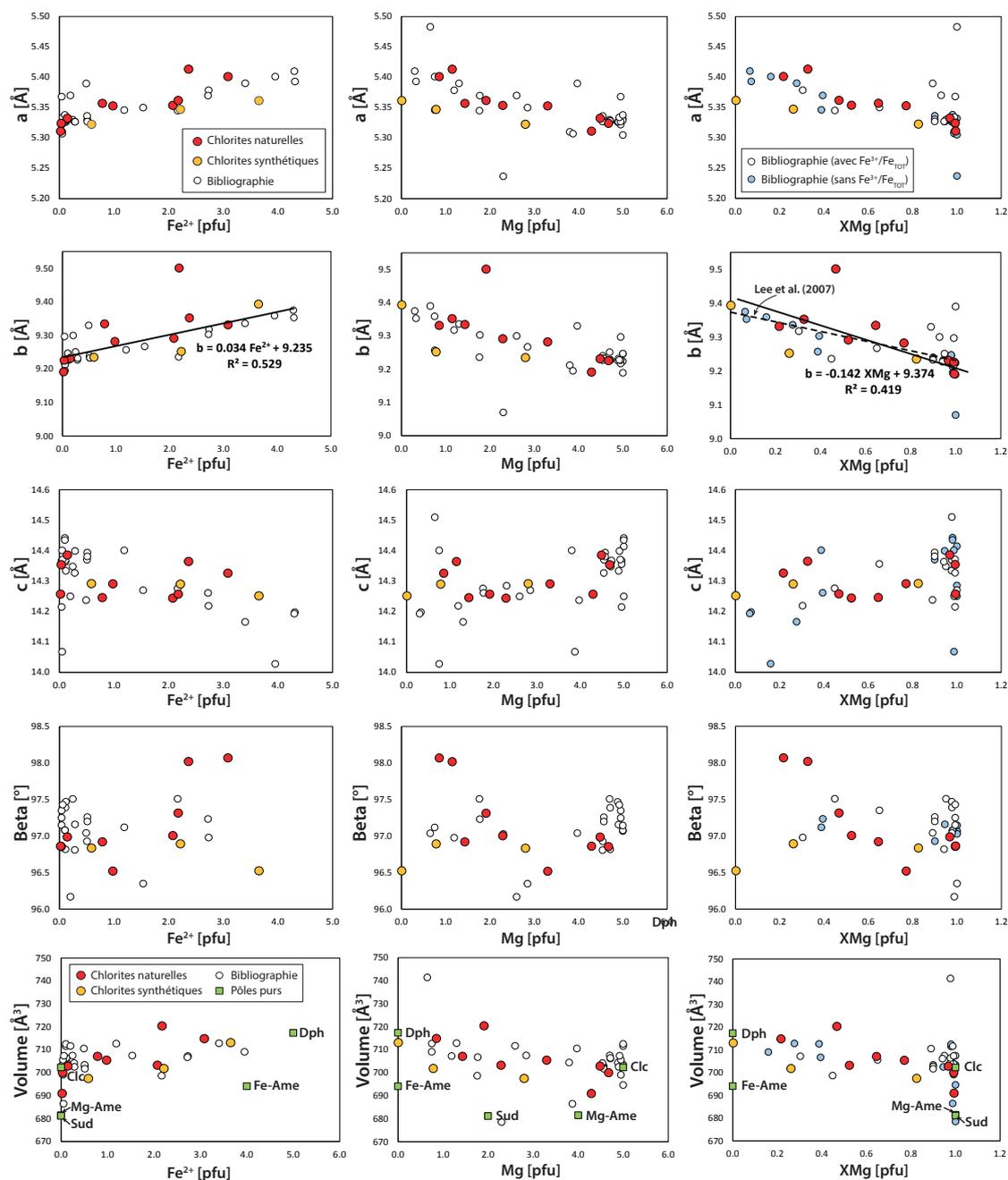


FIGURE 5.1 – Paramètres de maille (a , b , c , β , V) des chlorites naturelles, synthétiques, et de la littérature en fonction de leurs teneurs en Fe^{2+} , Mg et XMg ($\text{XMg} = \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$). Seules les chlorites synthétiques dont le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ est mesuré sont illustrées. Les figures avec le rapport XMg différencient les compositions de la littérature où le $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ est connu (blanc) de celles où il n'est pas mesuré (bleu). Les volumes des pôles purs ferreux de la littérature (vert) ont été ajoutés pour comparaison ((Vidal *et al.*, 2005)).

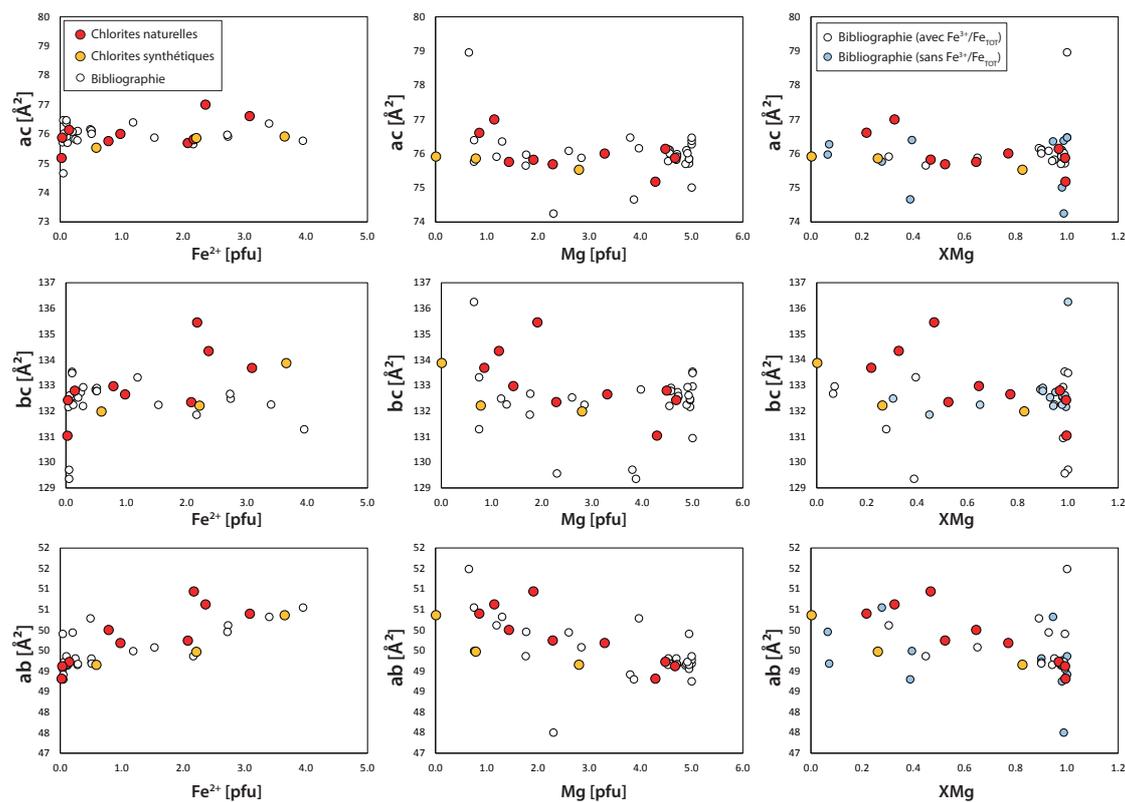


FIGURE 5.2 – Paramètres de maille (plans cristallins ac , bc , et ab) des chlorites naturelles et synthétiques, et de la littérature en fonction de leurs teneurs en Fe^{2+} , Mg et XMg ($\text{XMg} = \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$). Seules les chlorites synthétiques dont le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ est mesuré sont illustrées. Les volumes des pôles purs ferreux de la littérature (vert) ont été ajoutés pour comparaison (Vidal *et al.*, 2005).

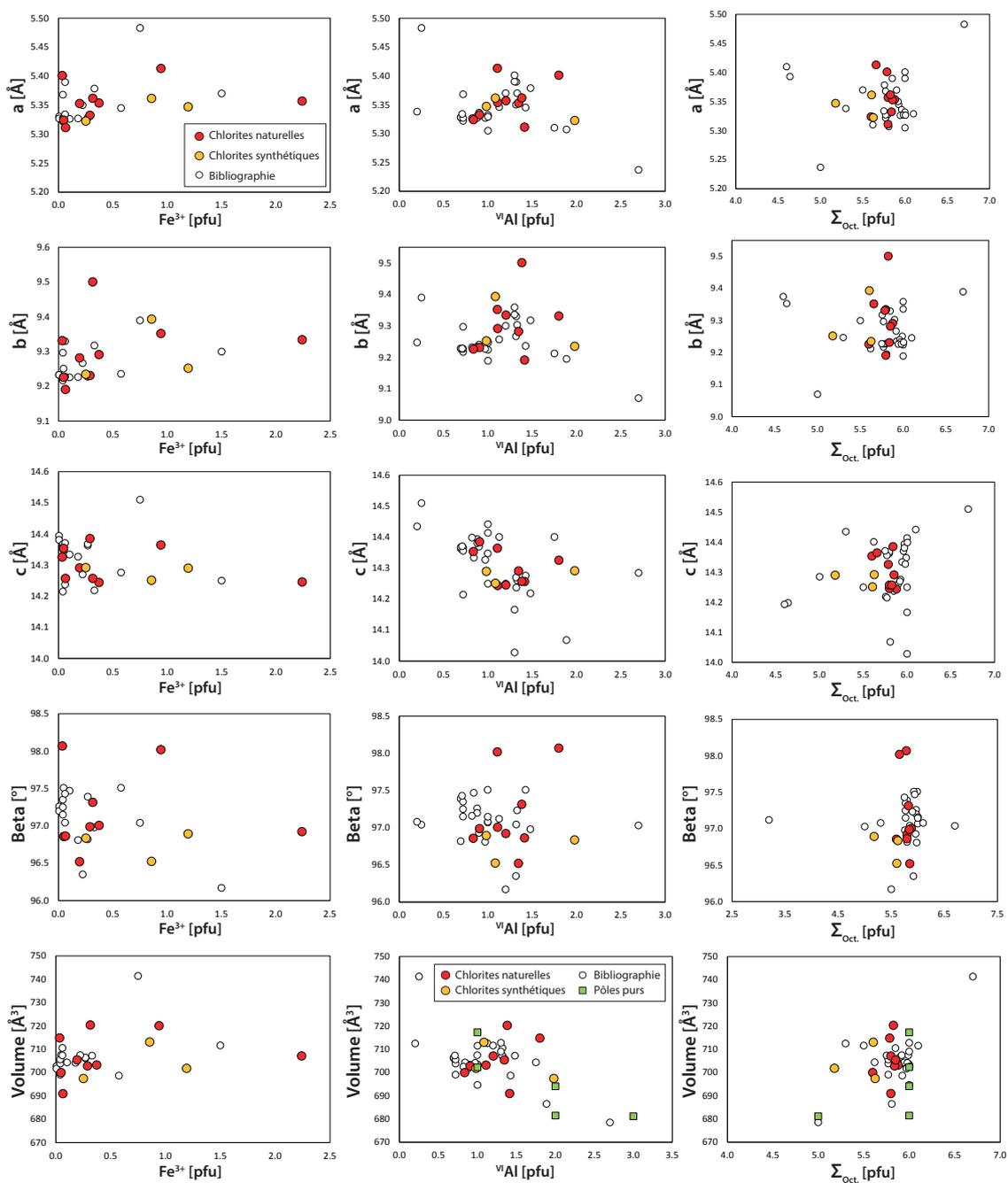


FIGURE 5.3 – Paramètres de maille (a , b , c , β , V) des chlorites naturelles, synthétiques, et de la littérature en fonction de leurs teneurs en Fe^{3+} , $^{\text{VI}}\text{Al}$ et Σ_{Oct} . Seules les chlorites synthétiques dont le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ est mesuré sont illustrées. Les volumes des pôles purs ferreux de la littérature (vert) ont été ajoutés pour comparaison (Vidal *et al.*, 2005).

5.3 Structure à échelle des cations (Rietveld)

Trois diffractogrammes de poudres ont été acquis au synchrotron SOLEIL, sur les échantillons de chlorite CD76 (oxy-chlorite ferrique), Rat04 (chlorite ferreuse) et 44B ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ intermédiaire). Les affinements sont encore en cours de traitement mais cette partie propose des résultats préliminaires sur les oxy-chlorites de CD76 de formule chimique : $^{\text{IV}}(\text{Si}_{2.65}\text{Al}_{1.35})^{\text{VI}}(\square_{0.17}\text{Fe}_{2.24}^{3+}\text{Fe}_{0.79}^{2+}\text{Mg}_{1.44}\text{Al}_{1.44}\text{Mn}_{0.07}\text{Ca}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{K}_{0.02})\text{O}_{11.73}(\text{OH})_{6.27}$, et dont l'affinement est le plus avancé des trois (étape finale de distribution des cations dans les sites en cours). Une structure de chlorite affinée (.cif) proposée par Zanazzi *et al.* (2009) a été utilisée comme structure de base pour l'affinement avec un groupe d'espace C-1. Idéalement le choix de la structure de départ repose sur une composition chimique proche de celle de la phase affinée. Cependant avec l'absence d'affinements de structures sur des chlorites riches en Fe^{3+} , il a été décidé d'utiliser une structure avec une composition classique la plus proche possible de CD76 parmi les structures les plus récentes.

La figure 5.4 présente le diffractogramme de CD76 avec la position des pics de la chlorite et de la calcite identifiés et le profil calculé par l'affinement, ainsi que la distribution cationique actuelle proposée pour la chlorite. Le fichier source (.pcr) figurant les paramètres affinés et leurs valeurs correspondantes est disponible en annexes. Le diffractogramme montre la présence de calcite en plus de la chlorite malgré une séparation des grains par picking au préalable. Cependant la plupart de ses pics, en particulier les pics les plus intenses et aux bas angles, ne se superpose pas à ceux de la chlorite. Les pics de calcite sont bien plus fins que ceux de la chlorite qui sont plus larges en base de pics, probablement à cause d'une différence de cristallinité entre les deux phases.

La formule structurale de la chlorite de CD76 étant connue, l'approche utilisée a été d'affiner progressivement les cations en fonction de leur densité électronique, jusqu'à retomber idéalement sur la composition mesurée. La figure 5.4 b présente la distribution cationique de la chlorite proposée après affinement. Il n'est pas possible d'identifier l'état d'oxydation du fer, celui-ci est donc représenté sous forme

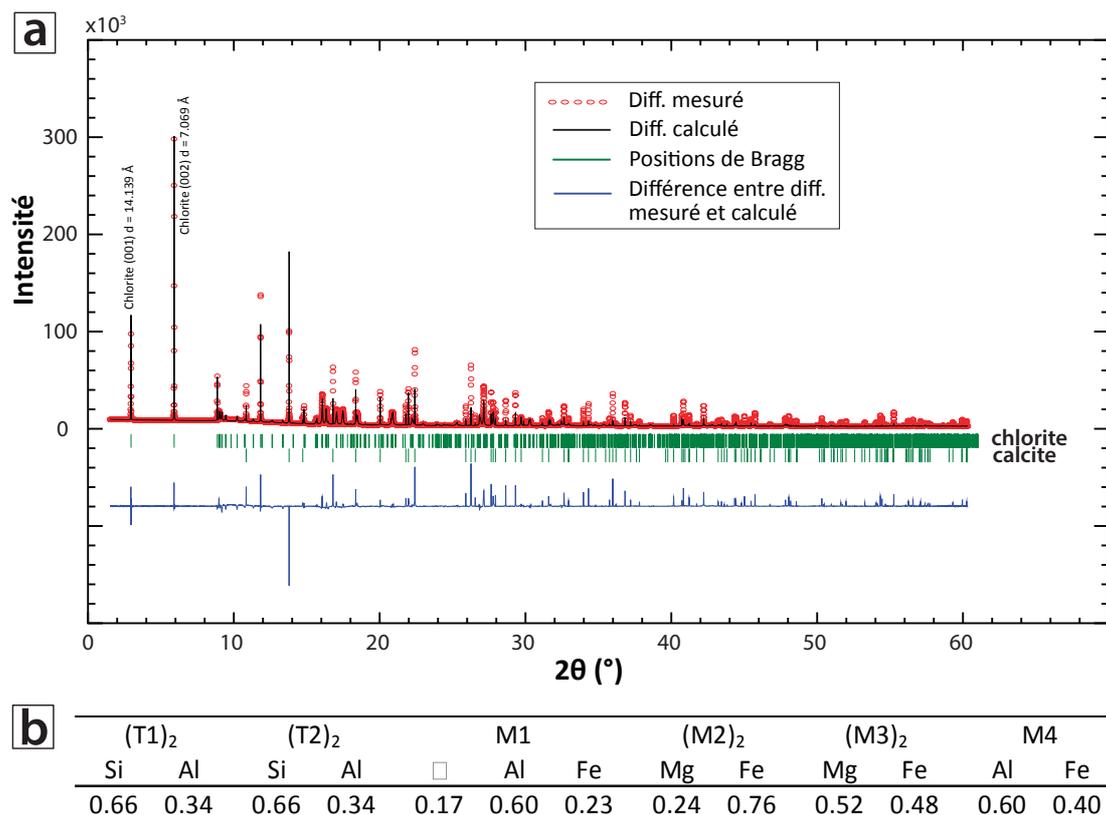


FIGURE 5.4 – Diffractogramme et distribution cationique de l'échantillon CD76.

Fe_{TOT} . La composition obtenue n'est pas exactement la même que celle mesurée à ~ 0.1 p.f.u. près en partie à cause des éléments mineurs que sont Mn, Ca, Na, et K qui n'ont pas été pris en compte lors de l'affinement. La qualité du profil de diffraction calculée pouvant encore être améliorée, il est probable que la distribution des cations les plus légers tels que l'aluminium et le magnésium change avec un affinement plus avancé. Les résultats de l'affinement indiquent la présence de fer dans l'ensemble des sites octaédriques, avec une densité électronique plus forte en M4 par rapport à M1, et en M2 par rapport à M3, soit plus de fer dans ces sites. Les sites M2 et M3 sont occupés exclusivement par du magnésium et du fer, et les sites M1 et M4 par de l'aluminium et du fer, et un peu de lacunes pour M1. La teneur en lacunes de 0.17 p.f.u. a été testée site par site ou distribuée sur l'ensemble des sites octaédriques, et le meilleur affinement est celui avec toute la teneur localisée dans le site M1, confirmant les modélisations atomistiques du chapitre 3 précédent.

5.4 Discussion

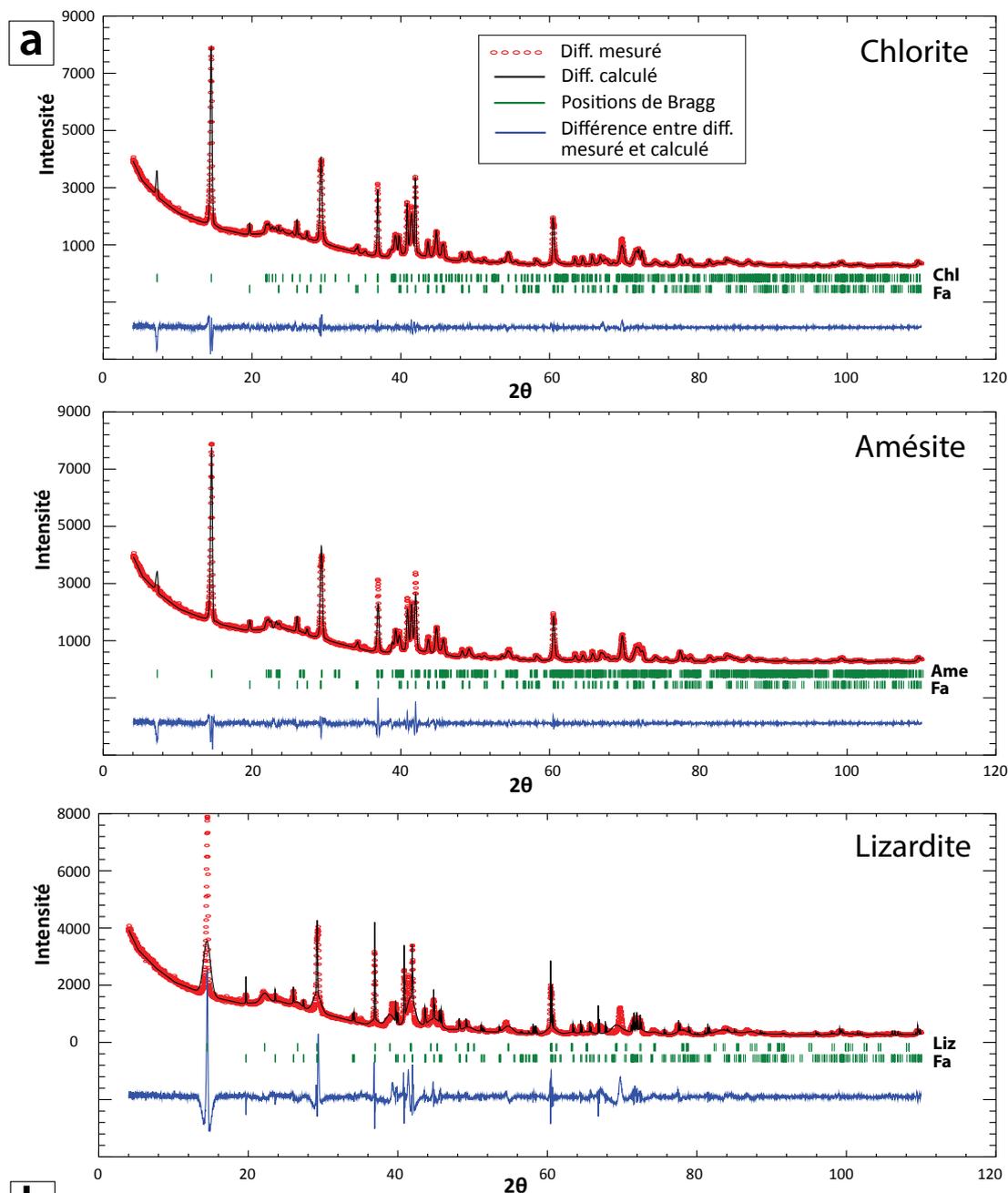
5.4.1 Optimisation de l'affinement

5.4.1.1 Affinement des chlorites à 7 Å (septechlorites)

Parmi les synthèses ayant amené à la formation de septechlorites, le diffractogramme des produits de la synthèse n°4 a été affiné pour différentes phyllosilicates à 7 Å ou 14 Å afin d'identifier si l'un d'entre eux expliquerait le mieux la structure de ces phases à 7 Å mais à composition de chlorite. Parmi les phases testées on retrouve la chlorite à 14 Å utilisée pour les autres synthèses, une amésite (motif de type TO TO et $\beta = 90^\circ$) à 14 Å, une serpentine à 7 Å de type lizardite, et une chlorite de type greenalite ($\beta = 90^\circ$) à 14 Å (Figure 5.5).

Les trois affinements avec des phases à 14 Å d'épaisseur obtiennent un profil calculé globalement meilleur que celui réalisé avec la lizardite à 7 Å, même si celle-ci ne possède pas de raie à 14 Å concordant donc mieux au diffractogramme aux bas angles (Figure 5.5 a).

Synthèse n°4 - septechlorite



N°	référence	groupe d'espace	a	b	c	alpha	beta	gamma	R_Bragg phase	Chi²
4 (chlorite)	Chlorite Zanazzi et al. (2007)	C2/m	5.361	9.393	14.251	90	96.524	90	0.75	2.27
	Fayalite Birle et al. (1968)	P b n m	4.820	10.475	6.088	90	90	90	1.41	
4 (amesite)	Chlorite Anderson & Bailey (1981)	C 1	5.380	9.152	14.125	90.091	91.088	89.593	1.04	2.97
	Fayalite Birle et al. (1968)	P b n m	4.815	10.462	6.088	90	90	90	1.26	
4 (lizardite)	Lizardite Guggenheim & Zhan (1998)	P 3 1 m	5.374	5.374	7.106	90	90	120	1.85	21.78
	Fayalite Birle et al. (1968)	P b n m	4.817	10.469	6.095	90	90	90	8.31	
4 (greenalite)	Greenalite Shirozu & Bailey (1965)	C2/m	5.374	5.374	7.106	90	90	90	0.64	3.21
	Fayalite Birle et al. (1968)	P b n m	4.820	10.475	6.088	90	90	90	1.95	

FIGURE 5.5 – Affinements LeBail (diffractogrammes et paramètres de maille) de la synthèse n°4 réalisés pour différentes phases dans l'affinement des septechlorites.

5.4.1.2 Limites sur la qualité de l'affinement

L'affinement Rietveld de l'échantillon CD76 n'a pas réussi à affiner correctement les intensités des pics de la calcite, générant un profil avec des intensités trop élevées par rapport au diffractogramme mesuré sur certains pics, et trop faibles sur d'autres. Cela peut être dû à un effet d'orientation préférentiel dans la calcite si les cristallites ont tendance à être plaqués contre les parois du capillaire au niveau de la zone mesurée par exemple.

Sur les diffractogrammes acquis sur des échantillons porteurs de chlorite, ceux-ci montrent tous un bruit plus important dans le signal mesuré aux angles à $2\theta \sim 10^\circ$, noyant plusieurs pics de plans diagonaux (hk0) dans l'intensité du signal sur cette zone angulaire. Ce type de désordre enregistré dans les minéraux lamellaires en particulier les smectites (Tsipursky et Drits, 1984), a été décrit comme pouvant être dû au turbostratisme, c'est-à-dire une orientation aléatoire des feuillets les uns par rapport aux autres dans leur plan d'empilement (Gatineau et Tchoubar, 1973).

5.4.2 Implications cristallographiques

5.4.2.1 Dimensions de la maille et composition cationique

Plusieurs études ont mis en évidence différentes corrélations entre les paramètres de maille des chlorites et leur compositions afin d'identifier de potentielles substitutions. Ainsi les études de Lee et Xu (2017) et Von Wolf (1942) observent aussi une augmentation des paramètres de maille a et b au dépend de c dans les chlorites les plus ferreuses et inversement dans les chlorites les plus magnésiennes. Cela indique une expansion du feuillet en épaisseur (selon c) et un raccourcissement latéral du feuillet (selon a et b) avec l'échange de Fe^{2+} pour Mg dans la structure, ce qui est bien observé dans nos résultats. Nelson et Guggenheim (1993) et Hey (1954) ajoutent que la quantité de Fe_{TOT} contribue à l'expansion du feuillet (001) donc c , rejoignant les conclusions précédentes. La tendance est cependant moins nette due à l'éparpillement des données dans nos échantillons que dans la littérature, probablement d'une part à cause de la représentation de l'ensemble du domaine de composition observé dans notre étude, et d'autre part de l'incertitude

sur l'affinement Le Bail. Lee et Xu (2017) obtiennent ainsi une corrélation sur le XMg et $b : b = -0.162 \text{ XMg} + 9.370$ en analysant seulement les chlorites saturées à $^{\text{IV}}\text{Al} = 0.4$ correspondant à la valeur maximum pour les chlorites métamorphiques, afin d'illustrer que les échanges divalents et non trivalents. Alors que la tendance pour notre étude est de $b = -0.142 \text{ XMg} + 9.374$ sur l'intégralité du domaine de composition observé.

D'autres études ont aussi mis en évidence ces échanges trivalents ou impliquant la silice (substitution Tschermak), en particulier avec l'épaisseur des feuillets c (Bannister et Whittard, 1945; Shirozu, 1958), mais ceux-ci ne sont pas identifiables dans nos résultats. Cependant Bailey (1972) précise que l'influence du contenu tétraédrique sur l'épaisseur de la maille souligné dans ces études, peut être confondue dans le signal du contenu octaédrique, du nombre de lacunes, et l'ordre des cations qui influencent plus fortement $d(001)$.

Enfin la teneur en Fe^{3+} ne montrant pas de tendance particulière avec l'un des paramètres de maille, on peut supposer que l'incorporation du Fe^{3+} n'a pas d'influence sur le changement de volume de la chlorite, ou bien que ce signal ne se voit pas à cause d'autres paramètres en particulier l'échange $\text{Fe}^{2+} - \text{Mg}$.

5.4.2.2 Répartition du Fe^{3+} dans les sites cristallographiques ?

La résolution donnée par la diffraction des rayons X ne permet pas d'identifier le Fe^{3+} du Fe^{2+} dans la structure, cependant on peut discuter sa localisation potentielle en fonction des teneurs en Fe_{TOT} dans chaque site, de la multiplicité des sites (1 pour M1 et M4, 2 pour M2 et M3), et des autres cations présents (taille des cations versus taille des sites, substitutions). Si l'on réfléchit en terme de substitutions, l'échange $\text{Al} - \text{Fe}^{3+}$ aurait tendance à favoriser la localisation du Fe^{3+} dans les sites porteurs de Al soit M4 (voire M1 dans les compositions plus alumineuses que clinocllore et daphnite), mais la substitution ditri-octaédrique et la déprotonation à partir du Fe^{2+} favorisent quant à elles une incorporation du Fe^{3+} à partir des cations divalents donc plutôt dans les sites M2 et M3 plutôt porteurs des cations divalents. Dans le cas de CD76 on peut supposer que sur les 2.24 p.f.u. de Fe^{3+} une partie soit localisée dans les sites M1 et M4 avec l'aluminium, et que

le reste soit partagé entre M2 et M3, le remplissage d'un seul des deux sites ne suffisant pas à distribuer le Fe^{3+} restant. Le Fe^{2+} à hauteur de 0.79 p.f.u. se retrouve entièrement dans l'un des sites M2 et M3 ou partagé entre les deux en plus de Mg et du Fe^{3+} .

5.4.2.3 Validité de l'existence des oxychlorites ?

Forbes (1969) montre que la perte de H^+ dans des feuillets de talc a tendance à diminuer les distances atomiques entre les cations et leur oxygène déprotoné, ayant pour effet de raccourcir de 0.3 Å l'épaisseur totale du feuillet. Cependant l'absence de tendance de l'axe c avec la composition ne permet pas d'observer la déprotonation dans nos chlorites, d'autant plus que cela mériterait plus de données sur les oxychlorites en comparaison des chlorites classiques.

De même qu'il n'est pas possible de détecter le changement de valence à un électron près, la perte de 1 ou 2 H^+ ne peut pas être directement renseignée par l'affinement Rietveld. Cependant l'impossibilité de réaliser un profil calculé avec 1 lacune répartie sur un ou plusieurs sites octaédriques, constitue un argument allant dans le sens de la surestimation de la teneur en lacunes sans mesure de l'oxygène dans le cas de CD76, et donc de l'existence des oxychlorites ferriques.

Conclusions et perspectives

Contents

6.1 Synthèse des résultats de la thèse et perspectives détaillées .	211
6.2 Perspectives d'ouverture des axes de thèse	215

6.1 Synthèse des résultats de la thèse et perspectives détaillées

6.1.1 Analyse du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ par différentes méthodes et à différentes échelles

La comparaison des résultats obtenus depuis les analyses XANES et EELS montre que les rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ sont comparables d'une technique à l'autre pour une même surface d'échantillonnage de quelques micromètres, et dans l'intervalle de leurs incertitudes de $\sim 15\%$ (XANES) et $\sim 7 - 10\%$ (EELS).

De plus l'utilisation du MET-EELS pour l'analyse de la distribution spatiale du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ s'est montrée complémentaire de celle du XANES, car elle a permise

de mettre en évidence des variations du rapport à échelle plus petite (10 nm - 1 μm) que celle offerte par le XANES en mode fluorescence (5 μm). Cependant dans certains cas l'hétérogénéité du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ à l'échelle nanométrique se moyenne à échelle micrométrique (et se répète à plus grande échelle), évitant le besoin de l'investigation au MET-EELS.

6.1.2 Vers un futur modèle thermodynamique pour les chlorites ferriques : substitutions, pôles purs, et oxychlorites

Ce travail de thèse a permis d'apporter une base de données cristallographiques sur les chlorites ferriques, d'une part avec l'apport de formules structurales avec Fe^{3+} et d'autre part avec les paramètres de maille sur ces mêmes chlorites. Ces données obtenues sur les chlorites naturelles et synthétiques, ont permis d'identifier les substitutions cationiques incorporant le Fe^{3+} et proposer des pôles purs ferriques associés. A cela s'ajoute la mise en évidence des oxychlorites parmi les chlorites les plus ferriques mesurées. On distingue ainsi :

- les chlorites plus ou moins riches en Fe_{TOT} et peu ferriques (< 1.5 p.f.u.), qui correspondent à la majorité des chlorites décrites dans la littérature. Ce champ de composition se définit avec une substitution ditri-octaédrique $\text{R}^2 = \text{Fe}^{3+} + \square$ en plus d'un échange complémentaire $\text{Al}^{3+} = \text{Fe}^{3+}$, déjà proposés dans la littérature récente et confirmés par nos résultats.
- les chlorites très ferriques (> 1.5 p.f.u.) qui s'avèrent aussi riches en Fe_{TOT} et dont le champ de composition se définit avec une déprotonation et un changement valence du Fe^{2+} tel que $\text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+}$. Leur formules structurales sont calculées grâce à des mesures de l'oxygène permettant de normaliser non plus à un nombre d'oxygène mais de charge. Ces oxychlorites s'écrivent ainsi avec une base anionique O_{12}OH_6 avec 2H^+ perdus au maximum observé. Ces résultats sont soutenus par ceux de la DRX montrant une faible teneur en lacunes dans l'une des oxychlorites ferriques mesurées.

L'enjeu principal sur cette redécouverte des oxychlorites est de comprendre si la déprotonation du Fe^{2+} permettant de former du Fe^{3+} dans la structure est

un processus prenant place lors de la cristallisation, ou bien un phénomène tardif d'oxydation via le passage d'un fluide par exemple. En effet si la perte a lieu pendant la cristallisation (on devrait donc parler de "non-protonation"), alors il serait nécessaire de définir une nouvelle famille de solutions solides spécifiques à ces oxychlorites, avec des substitutions et pôles purs à base anionique $O_{12}OH_6$. Au contraire si celle-ci est post-cristallisation, ce qui est partiellement soutenu par le fait que l'oxydation soit présente que dans nos chlorites les plus riches en Fe_{TOT} , alors on peut se demander si leurs formules structurales ne seraient pas recalculables en base $O_{10}(OH)_8$ et utilisables dans les modèles thermobarométriques actuels. De plus l'intérêt pétrologique des oxychlorites serait différent puisque la mesure de l'état d'oxydation du fer permettrait de retracer des processus tardifs d'altération et non de cristallisation de ces chlorites.

Vérifier si les synthèses réalisées ont permis la formation d'oxychlorites ou non serait une première façon de contraindre la nature du processus. Pour cela des perspectives d'analyse seraient des mesures en oxygène et de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Cela est toutefois difficile à mettre en pratique à cause d'une part de l'hétérogénéité de phases des produits et leur taille de grain, et d'autre part de la faible intensité du signal des H^+ dans le feuillet TOT en comparaison de ceux en couche brucitique. Les analyses FTIR ayant besoin d'un standard non déprotoné il serait intéressant d'analyser les chlorites de la synthèse n°3 non déprotonées avec celles des synthèses n°6 (synthèse n°4 étant une septechlorite) avec une teneur en lacunes non nulle, et donc potentiellement des oxychlorites. De plus des analyses FTIR préliminaires ont également été réalisées sur des oxychlorites naturelles (CD76) afin de confirmer leur déprotonation. Des analyses DRX et un affinement de structure sur des sudoites non ferriques seraient également intéressantes pour confirmer l'existence de chlorites à 1 lacune distribuée dans le site M1 ou non, en plus des mesures de composition (Ard-K1130B par exemple mais non disponible en poudre).

6.1.3 Variation multiéchelle du Fe^{3+}

La complémentarité des échelles d'investigation du XANES et du EELS a permis de mettre en évidence des variations du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ pouvant atteindre $\sim 20\%$ sur quelques dizaines de nanomètres au plus fin, jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres. Cette hétérogénéité du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ n'est pas identique d'un échantillon à l'autre :

- ainsi dans le premier échantillon l'hétérogénéité nanométrique (EELS) ne se superpose pas spatialement à l'hétérogénéité observée à échelle du micromètre (XANES), ainsi il est probable qu'elle soit liée à un effet textural de bordure de grain.
- dans le second cas l'hétérogénéité nanométrique n'est pas observable à l'échelle micrométrique car celle-ci est moyennée au XANES (mais une autre hétérogénéité est observée à échelle millimétrique d'une zone de chlorite à l'autre dans la roche).

De plus la distribution du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ cartographiée au XANES ne montre pas non plus de distribution corrélée à celle du Fe_{TOT} , ni de la texture des phases analysées (bordure de grain, etc).

6.1.4 Contrôle des conditions de cristallisation sur le Fe^{3+}

La comparaison des compositions des produits synthétisés avec les conditions P-T- $f\text{O}_2$ a amené à l'observation du contrôle du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ avec la fugacité en oxygène du système induite. Les chlorites analysées ont un rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ plus élevé dans les conditions d'un tampon de type HM par rapport à un tampon de type WM, mais avec un rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ à $\sim 30\%$ au maximum observé, soit bien dessous de 100% . Cependant la fugacité ne semble pas contrôler la quantité de Fe^{3+} incorporée, qui le serait plutôt par la composition de départ et les conditions de pression et température. Ces conclusions reposent sur très peu de synthèses pour le moment d'autant plus que celles-ci mériteraient un contrôle de leurs conditions d'équilibre via des encadrements de leurs compositions en faisant varier le $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$.

Néanmoins une prochaine session de MET-EELS allouée aux synthèses restantes devrait déjà permettre d'avoir plus de données sur le contrôle de ces conditions sur le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$.

6.2 Perspectives d'ouverture des axes de thèse

La perspective majeure de ce travail de thèse sera d'établir ou améliorer les modèles thermobarométriques existants pour les solutions solides des chlorites ferriques, et potentiellement des oxychlorites, une fois leur domaine de composition connu.

Cela nécessite de caractériser la composition et la structure d'une chlorite naturelle ou synthétique proche d'un des pôles ferriques proposés, et de calculer leurs propriétés thermodynamiques. Puis via l'expérimental exclusivement il est nécessaire de réaliser des encadrements de la composition d'équilibre le long des substitutions ferriques, dans le but d'approfondir le lien entre $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ et la fugacité en oxygène notamment.

Les résultats du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ du XANES et MET-EELS dans les chlorites demandent des investigations plus poussées sur les liens entre texture, distribution du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ et des autres constituants dans les chlorites et leurs paragenèses, pour ensuite relier ces tendances aux conditions P-T-fO₂ de la roche. Ce travail pourrait être effectué sur des échantillons de la chlorithèque dont les conditions thermobarométriques ont déjà été contraintes via de précédentes études, ou bien dont la présence d'oxydes permettrait de caractériser les conditions de fugacité en oxygène de la roche par exemple. D'autres facteurs contrôlant le milieu de cristallisation tel que le pH notamment, n'ont pas été abordés dans ce travail mais pourraient aussi être testés dans le processus de perte de proton et donc d'oxydation du fer dans les chlorites.

Bibliographie

- ABDEL-RAHMAN, A.-f. M. : Chlorites in a spectrum of igneous rocks : mineral chemistry and paragenesis. *Mineralogical Magazine*, 59(March):129–141, 1995.
- ACKERMANN, L., LANGER, K. et RIEDER, M. : Germanium muscovites with excess hydroxyl water, $ka_2 [ge_3-xal_1 + x_{10-x}(oh)_x(oh)_2]$ and the question of excess oh in natural muscovites. *European Journal of Mineralogy*, p. 19–30, 1993.
- AJA, S., OMOTOSO, O., BERTOLDI, C., DACHS, E. et BENISEK, A. : The Structure and Thermochemistry of Three Fe-Mg Chlorites. *Clays and Clay Minerals*, 63(5):351–367, 2015.
- ALBEE, A. L. : Relationships between the mineral association, chemical composition and physical properties of the chlorite series. *The American Mineralogist*, 47:851–870, 1962.
- ALEKSANDROVA, V. : Structural features of dioctahedral one-packet chlorite. *Soviet Physics Crystallogr.*, 17:456–461, 1972.
- ALEKSANDROVA, V., DRITS, V. et SOKOLOVA, G. : Crystal-structure of ditrioctahedral chlorite. *Kristallografiya*, 18(1):81–88, 1973.
- ALTHERR, R., SODER, C., MEYER, H.-P., LUDWIG, T. et BÖHM, M. : Ardennite in a high-p/t meta-conglomerate near vitolište in the westernmost varadar zone, republic of macedonia. *European Journal of Mineralogy*, 29(3):473–489, 2017.
- ANDERSON, C. S. et BAILEY, S. W. : A new cation ordering pattern in amesite-2H₂. *American Mineralogist*, 66:185–195, 1981.
- BAILEY, S. W. : Determination of chlorite compositions by x-ray spacing and intensities. *Clays and Clay Minerals*, 20(3):381–388, 1972.
- BAILEY, S. W. : Re-evaluation of ordering and local charge-balance in Ia chlorite. *Canadian Mineralogist*, 24:649–654, 1986.
- BAILEY, S. W. : X-ray diffraction identification of the polytypes of mica, serpentine, and chlorite. *Clays and Clay Minerals*, 36(3):193–213, 1988.

- BAJT, S., SUTTON, S. et DELANEY, J. : X-ray microprobe analysis of iron oxidation states in silicates and oxides using X-ray absorption near edge structure (XANES). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(23):5209–5214, 1994.
- BAKER, J. et HOLLAND, T. J. B. : Experimental reversals of chlorite compositions in divariant MgO + Al₂O₃ + SiO₂ + H₂O assemblages. *American Mineralogist*, 81(5-6):676–684, 1996.
- BANNISTER, F. A. et WHITTARD, W. F. : A magnesian chamosite from the Wenlock limestone of Wickwar, Gloucestershire. *The mineralogical magazine*, 27(190):99–113, 1945.
- BARRER, R. M. : *Diffusion in and through solids*. Cambridge, England : The University Press ; New York : Macmillan, 1951.
- BASTIN, G. et HEIJLIGERS, H. : Quantitative electron probe microanalysis of oxygen. 1989.
- BASTIN, G. et HEIJLIGERS, H. : Quantitative electron probe microanalysis of ultra-light elements (boron-oxygen). In *Electron probe quantitation*, p. 145–161. Springer, 1991.
- BEAUFORT, D., RIGAUT, C., BILLON, S., BILLAULT, V., INOUE, A. et PATRIER, P. : Chlorite and chloritization processes through mixed-layer mineral series in low-temperature geological systems – a review. *Clay Minerals*, 50(4):497–523, 2015.
- BILLAULT, V., BEAUFORT, D., PATRIER, P. et PETIT, S. : Crystal chemistry of Fe-sudoites from uranium deposits in the Athabasca Basin (Saskatchewan, Canada). *Clays and Clay Minerals*, 50(1):70–81, 2002.
- BLAKE, W. : Art. xxxiv.–optical and blowpipe examination of the supposed chlorite of chester county, pa. *American Journal of Science and Arts (1820-1879)*, 12(36):339, 1851.
- BOURDELLE, F., BENZERARA, K., BEYSSAC, O., COSMIDIS, J., NEUVILLE, D. R., BROWN, G. E. et PAINEAU, E. : Quantification of the ferric/ferrous iron ratio in silicates by scanning transmission X-ray microscopy at the Fe L_{2,3} edges. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 166(2):423–434, 2013a.
- BOURDELLE, F. et CATHELINÉAU, M. : Low-temperature chlorite geothermometry : a graphical representation based on a T–R₂–Si diagram. *European Journal of Mineralogy*, 27(5):617–626, 2015.
- BOURDELLE, F., PARRA, T., CHOPIN, C. et BEYSSAC, O. : A new chlorite geothermometer for diagenetic to low-grade metamorphic conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165(4):723–735, 2013b.
- BRIGGMAN, K. L. et BOCK, D. D. : Volume electron microscopy for neuronal circuit reconstruction. *Current opinion in neurobiology*, 22(1):154–161, 2012.
- BROWN, B. E. et BAILEY, S. W. : Chlorite polytypism : I. Regular and semi-random one-layer structures. *The American Mineralogist*, 47(7-8):819–850, 1962.
- BROWN, B. E. et BAILEY, S. W. : Chlorite polytypism : II. Crystal structure of a one-layer Cr-chlorite. *The American Mineralogist*, 48:42–61, 1963.

- BRUSH, G. J. : ART. XXXIV.—Contributions from the Sheffield Laboratory of Yale College. No. X.—Mineralogical Notices. *American Journal of Science and Arts*, 41(122):246, 1966.
- BRYNDZIA, L. T. et SCOTT, S. D. : The composition of chlorite as a function of sulfur and oxygen fugacity : An experimental study. *American Journal of Science*, 287(1):50–76, 1987.
- CANER, L. : *Phyllosilicates des sols : de l'identification à la quantification*. Thèse de doctorat, 2011.
- CATHELINÉAU, M. : Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Minerals*, 23(4):471–485, 1988.
- CHATTERJEE, N. D. : On the widespread occurrence of oxidized chlorites in the pennine zone of the western Italian Alps. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 12(4):325–339, 1966.
- CHERMAK, J. A. et RIMSTIDT, D. J. : Estimating the thermodynamic properties (Delta G of and Delta H of) of silicate minerals at 298 K from the sum of polyhedral contributions. *American Mineralogist*, 74(9-10):1023–1031, 1989.
- CHOPIN, C. et SCHREYER, W. : Magnesiochloritoid and magnesiochloritoid : two index minerals of pelitic blueschists and their preliminary phase relations in the model system MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *American Journal of Science*, 283(A):72–96, 1983.
- CHOU, I.-M. : Calibration of oxygen buffers at elevated P and T using the hydrogen fugacity sensor. *American Mineralogist*, 63:690–703, 1978.
- CHOU, I.-M. : Permeability of precious metals to hydrogen at 2 kb total pressure and elevated temperatures. *American Journal of Science*, 286:638–658, 1986.
- CHOU, I.-M. et CYGAN, G. L. : Quantitative redox control and measurement in hydrothermal experiments. *Fluid-mineral interactions : A tribute to HP Eugster*. *Geochemical Society Special Publication*, 2:3–15, 1990.
- CHOU, I.-M. et EUGSTER, H. P. : Diffusion of hydrogen through platinum membranes at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42:281–288, 1978.
- CURTIS, C. D., HUGHES, C. R., WHITEMAN, J. A. et WHITTLE, C. K. : Compositional variation within some sedimentary chlorites and some comments on their origin. *Mineralogical Magazine*, 49:375–386, 1985.
- DE CARITAT, P., HUTCHEON, I. et WALSHE, J. L. : Chlorite geothermometry : A review. *Clays and Clay Minerals*, 41(2):219–239, 1993.
- DE GRAVE, E., VANDENBRUWAENE, J. et VAN BOCKSTAEL, M. : ⁵⁷Fe Mössbauer Spectroscopic Analysis of Chlorite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 15(2):173–180, 1987.
- de WAAL, S. A. : Nickel minerals from Barberton, South Africa : II. Nimite, a nickel-rich chlorite. *The American Mineralogist*, 55:18–30, 1970.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. et ZUSSMAN, J. : *An introduction to the rock-forming minerals*. The Mineralogical Society, 2013.

- DROOP, G. T. R. : A general equation for estimating Fe³⁺ concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses , using stoichiometric criteria. *Mineralogical Magazine*, 51(361):431–435, 1987.
- DYAR, M. D., COLUCCI, M. T. et GUIDOTTI, C. V. : Forgotten major elements : hydrogen and oxygen variation in biotite from metapelites. *Geology*, 19(10):1029–1032, 1991.
- DYAR, M. D., DELANEY, J. S. et SUTTON, S. R. : Fe XANES spectra of iron-rich micas. *European Journal of Mineralogy*, 13(6):1079–1098, 2001.
- DYAR, M. D., MCGUIRE, A. V. et MACKWELL, S. J. : Fe³⁺/H⁺ and D/H in kaersutites - misleading indicators of mantle source fugacities. *Geology*, 20(6):565–568, 1992.
- DYAR, M. D., GUIDOTTI, C. V., HOLDAWAY, M. J. et COLUCCI, M. : Nonstoichiometric hydrogen contents in common rock-forming hydroxyl silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57:2913–2918, 1993.
- DYER, M., PERRY, C. L., REBBERT, C. R., DUTROW, B. L., HOLDAWAY, M. J. et LANG, H. M. : Mössbauer spectroscopy of synthetic and naturally occurring staurolite. *American Mineralogist*; (United States), 76, 1991.
- EGGLESTON, R. A. et BAILEY, S. W. : Structural aspects of dioctahedral chlorite. *The American Mineralogist*, 52(5-6):673–689, 1967.
- EGGLETON, R. A. et BANFIELD, J. F. : The alteration of granitic biotite to chlorite. *American Mineralogist*, 70(9-10):902–910, 1985.
- ESSENE, E. J. et PEACOR, D. R. : Clay mineral thermometry - A critical perspective. *Clays and Clay Minerals*, 43(5):540–553, 1995.
- EUGSTER, H. P. : Heterogeneous Reactions Involving Oxidation and Reduction at High Pressures and Temperatures. *The Journal of Chemical Physics*, 26(6):1760–1761, 1957.
- EUGSTER, H. P. et WONES, D. R. : Stability relations of the ferruginous biotite, annite. *Journal of Petrology*, 3(1):82–125, 1962.
- FARGES, F., LEFRÈRE, Y., ROSSANO, S., BERTHEREAU, A., CALAS, G. et BROWN, G. E. : The effect of redox state on the local structural environment of iron in silicate glasses : A combined XAFS spectroscopy, molecular dynamics, and bond valence study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 344(3):176–188, 2004.
- FERRARIS, G. et IVALDI, G. : Structural features of micas. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 46(1):117–153, 2002.
- FIALIN, M., WAGNER, C., MÉTRICH, N., HUMLER, E., GALOISY, L. et BÉZOS, A. : Fe³⁺ / Σ Fe vs . Fe L α peak energy for minerals and glasses : Recent advances with the electron microprobe. *American Mineralogist*, 86(4):456–465, 2001.
- FIEGE, A., RUPRECHT, P., SIMON, A. C., BELL, A. C., GÖTTLICHER, J., NEWVILLE, M., LANZIROTTI, T. et MOORE, G. : Calibration of Fe XANES for high-precision determination of Fe oxidation state in glasses : Comparison of new and existing results obtained at different synchrotron radiation sources. *American Mineralogist*, 102:369–380, 2017.

- FORBES, W. C. : Unit-cell parameters and optical properties of talc on the join $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. *The American Mineralogist*, 54:1399 – 1408, 1969.
- FOSTER, M. D. : Interpretation of the Composition and a Classification of the Chlorites. *Shorter Contributions to General Geology*, 414-A:1–33, 1962.
- FRANSOLET, A.-M. et W., S. : Sudoite, di/trioctahedral chlorite : a stable low-temperature phase in the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 86:409–417, 1984.
- FRANSOLET, A.-M. et BOURGUIGNON, P. : Di/trioctahedral chlorite in quartz veins from the Ardenne, Belgium. *Canadian Mineralogist*, 16:365–373, 1978.
- FREDA, C., BAKER, D. R. et OTTOLINI, L. : Reduction of water loss from gold-palladium capsules during piston-cylinder experiments by use of pyrophyllite powder. *American Mineralogist*, 86(3):234–237, 2001.
- FUCHS, Y., LAGACHE, M. et LINARES, J. : Fe-tourmaline synthesis under different T and fO_2 conditions. *American Mineralogist*, 83(5-6):525–534, 1998.
- GALOISY, L., CALAS, G. et ARRIO, M. A. : High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses : structural information from the pre-edge region. *Chemical Geology*, 174 (1-3):307–319, 2001.
- GARVIE, L. A. et CRAVEN, A. J. : Electron-beam-induced reduction of Mn^{4+} in manganese oxides as revealed by parallel eels. *Ultramicroscopy*, 54(1):83–92, 1994.
- GARVIE, L. A., ZEGA, T. J., REZ, P. et BUSECK, P. R. : Nanometer-scale measurements of $\text{Fe}^{3+}/\sigma\text{Fe}$ by electron energy-loss spectroscopy : A cautionary note. *American Mineralogist*, 89(11-12):1610–1616, 2004.
- GATINEAU, L. et TCHOUBAR, C. : Imperfections cristallines dans les phyllosilicates. méthodes d'étude par diffraction électronique et diffraction x. *Bulletin du Groupe français des Argiles*, 25(25):1–18, 1973.
- GILES, C., MALGRANGE, C., GOULON, J., de BERGEVIN, F., VETTIER, C., FONTAINE, A., DARTYGE, E. et PIZZINI, S. : Energy and polarization-tunable X-ray quarter-wave plates for energy dispersive absorption spectrometer. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, 349(2-3):622–625, 1994.
- GRAVEREAU, P. : *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*. Thèse de doctorat, Sciences Chimiques, 2011.
- HALL, S. H. et BAILEY, S. W. : Cation ordering pattern in amesite. *Clays and Clay Minerals*, 27(4):241–247, 1979.
- HAWTHORNE, F., UNGARETTI, L., OBERTI, R., CAUCIA, F. et CALLEGARI, A. : The crystal chemistry of staurolite ; i, crystal structure and site populations. *The Canadian Mineralogist*, 31(3):551–532, 1993.
- HAWTHORNE, F. C., OBERTI, R., HARLOW, G. E., MARESCH, W. V., MARTIN, R. F., SCHUMACHER, J. C. et WELCH, M. D. : Nomenclature of the amphibole supergroup. *American Mineralogist*, 97(11-12):2031–2048, 2012.

- HAYES, J. B. : Polytypism of chlorite in sedimentary rocks. *Clays and Clay Minerals*, 18:285–306, 1970.
- HENRY, D. J., NOVÁK, M., HAWTHORNE, F. C., ERTL, A., DUTROW, B. L., UHER, P. et PEZ-ZOTTA, F. : Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals. *American Mineralogist*, 96(5-6):895–913, 2011.
- HEY, M. H. : A new review of the chlorites. *The mineralogical magazine*, 30(224):277–292, 1954.
- HILLIER, S. et VELDE, B. : Octahedral Occupancy and the Chemical Composition of Diagenetic (Low-Temperature) Chlorites. *Clay Minerals*, 26:149–168, 1991.
- HOFER, H. E., BREY, G. P., SCHULZ-DOBRICK, B. et OBERHANSLI, R. : The determination of the oxidation state of iron by the electron microprobe. *European Journal of Mineralogy*, 6:407–418, 1994.
- HOLLAND, T. J. B. et POWELL, R. : An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Journal of Metamorphic Geology*, 16(3):309–343, 1998.
- HOLLAND, T., BAKER, J. et POWELL, R. : Mixing properties and activity- composition relationships of chlorites in the system MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *European Journal of Mineralogy*, 10:395–406, 1998.
- HOLLAWAY, M. et MUKHOPADHYAY, B. : Geothermobarometry in pelitic schists ; a rapidly evolving field. *American Mineralogist*, 78(7-8):681–693, 1993.
- HSU, L. C. : Selected phase relationships in the system al-mn-fe-si-oh : A model for garnet equilibria. *Journal of Petrology*, 9(1):40–83, 1968.
- HUEBNER, J. S. : Buffering techniques for hydrostatic systems at elevated pressures. In *Research techniques for high pressure and high temperature*, p. 123–177. Springer, 1971.
- INOUE, A., MEUNIER, A., PATRIER-MAS, P., RIGAUT, C., BEAUFORT, D. et VIEILLARD, P. : Application of Chemical Geothermometry to Low-Temperature Trioctahedral Chlorites. *Clays and Clay Minerals*, 57(3):371–382, 2009.
- INOUE, A., KUROKAWA, K. et HATTA, T. : Application of chlorite geothermometry to hydrothermal alteration in toyoha geothermal system, southwestern hokkaido, Japan. *Resource Geology*, 60(1):52–70, 2010.
- INOUE, S. et KOGURE, T. : High-angle annular dark field scanning transmission electron microscopic (HAADF-STEM) study of Fe-rich 7-Å-14-Å interstratified minerals from a hydrothermal deposit. *Clay Minerals*, 51:603–613, 2016.
- JAKOBSSON, S., BLUNDY, J. et MOORE, G. : Oxygen fugacity control in piston-cylinder experiments : A re-evaluation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167, 2014.
- JAMES, R. S., TURNOCK, A. C., . et FAWCETT, J. J. : The stability and phase relations of iron chlorite below 8.5 kb {Mathematical expression}. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 56(1):1–25, 1976.
- JENKINS, D. M. et CHERNOSKY, J. V. : Phase equilibria and crystallographic properties of Mg-chlorite. *American Mineralogist*, 71(7-8):924–936, 1986.

- JENKINS, D. M., BOZHILOV, K. N. et ISHIDA, K. : Infrared and tem characterization of amphiboles synthesized near the tremolite-pargasite join in the ternary system tremolite-pargasite-cummingtonite. *American Mineralogist*, 88(7):1104–1114, 2003.
- JOSWIG, W. et FUESS, H. : Refinement of a one-layer triclinic chlorite. *Clays*, 38(2):216–218, 1990.
- KAMEDA, J., MIYAWAKI, R., KITAGAWA, R. et KOGURE, T. : XRD and HRTEM analyses of stacking structures in sudoite, di-trioctahedral chlorite. *American Mineralogist*, 92(10):1586–1592, 2007.
- KAWANO, M. et TOMITA, K. : Mineralogy and genesis of clays in postmagmatic alteration zones, Makurazaki volcanic area, Kagoshima prefecture, Japan. *Clays and Clay Minerals*, 39(6):597–608, 1991.
- LAIRD, J. : Chlorites : metamorphic petrology, in : Hydrous phyllosilicates. *Mineral. Soc. Amer. Rev. Min.*, 19:405–453, 1988.
- LANARI, P., WAGNER, T. et VIDAL, O. : A thermodynamic model for di-trioctahedral chlorite from experimental and natural data in the system MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O : Applications to P-T sections and geothermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167(2):1–19, 2014.
- LANSON, B., LANTENOIS, S., VAN AKEN, P. A., BAUER, A. et PLANÇON, A. : Experimental investigation of smectite interaction with metal iron at 80° c : Structural characterization of newly formed fe-rich phyllosilicates. *American Mineralogist*, 97(5-6):864–871, 2012.
- LEE, S. et XU, H. : Powder XRD and TEM study on crystal structure and interstratification of Zn-chlorite (baileychlore). *Powder Diffraction*, 32(2):118–123, 2017.
- LOUGEAR, A., GRODZICKI, M., BERTOLDI, C., TRAUTWEIN, A. X., STEINER, K. et AMTHAUER, G. : Mössbauer and molecular orbital study of chlorites. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27:258–269, 2000.
- MALMSTRÖM, M., BANWART, S., LEWENHAGEN, J., DURO, L. et BRUNO, J. : The dissolution of biotite and chlorite at 25°C in the near-neutral pH region. *Journal of Contaminant Hydrology*, 21:201–213, 1996.
- MASSONNE, H.-J. : The upper thermal stability of chlorite+ quartz : an experimental study in the system mgo-al₂o₃-sio₂-h₂o. *Journal of Metamorphic Geology*, 7(6):567–581, 1989.
- MCMURCHY, R. C. : The Crystal Structure of the Chlorite Minerals. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Material*, 88(1-6):420–432, 1934.
- MERCERON, T., INOUE, A., BOUCHET, A. et MEUNIER, A. : Lithium-Bearing Donbassite and Tosudite from Echassières, Massif Central, France. *Clays and Clay Minerals*, 36(1):39–46, 1988.
- MUÑOZ, M., VIDAL, O., MARCAILLOU, C., PASCARELLI, S., MATHON, O. et FARGES, F. : Iron oxidation state in phyllosilicate single crystals using Fe- K pre-edge and XANES spectroscopy : Effects of the linear polarization of the synchrotron X-ray beam. *American Mineralogist*, 98(7):1187–1197, 2013.

- NAMUR, O., HATERT, F., GRANDJEAN, F., LONG, G. J., KRINS, N., FRANSOLET, A.-M., VANDER AUWERA, J. et CHARLIER, B. : Ti substitution mechanisms in phlogopites from the Suwalki massif-type anorthosite, NE Poland. *European Journal of Mineralogy*, 21 (2):397–406, 2009.
- NELSON, B. W. et ROY, R. : New data on the composition and identification of chlorites. *Nat Res Council Publ*, 327:335–348, 1954.
- NELSON, B. W. et ROY, R. : Synthesis of the Chlorites and their Structural and Chemical Constitution. *The American Mineralogist*, 43(7-8):707–725, 1958.
- NELSON, D. O. et GUGGENHEIM, S. : Inferred limitations to the oxidation of Fe in chlorite : A high-temperature single-crystal X-ray study. *American Mineralogist*, 78(11-12):1197–1207, 1993.
- NEUVILLE, D. R., CORMIER, L. et CAURANT, D. : *Du verre au cristal : Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*. EDP sciences, 2013.
- NEWVILLE, M. : Fundamentals of XAFS. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 78 (1):33–74, 2014.
- PAN, Y.-H., VAUGHAN, G., BRYDSON, R., BLELOCH, A., GASS, M., SADER, K. et BROWN, A. : Electron-beam-induced reduction of Fe³⁺ in iron phosphate dihydrate, ferrihydrite, haemosiderin and ferritin as revealed by electron energy-loss spectroscopy. *Ultramicroscopy*, 110(8):1020–1032, 2010.
- PARRA, T., VIDAL, O. et THEYE, T. : Experimental data on the Tschermak substitution in Fe-chlorite. *American Mineralogist*, 90(2-3):359–370, 2005.
- PAWLEY, A. : Chlorite stability in mantle peridotite : the reaction clinocllore + enstatite = forsterite + pyrope + h₂o. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 144(4):449–456, 2003.
- PENFIELD, S. L. : On Cookeite from Paris and Hebron, Me. *American Journal of Science*, 269:393–396, 1893.
- PFALZER, P., URBACH, J.-P., KLEMM, M., HORN, S., DENBOER, M. L., FRENKEL, A. I. et KIRKLAND, J. P. : Elimination of self-absorption in fluorescence hard-x-ray absorption spectra. *Physical Review B*, 60(13):9335–9339, 1999.
- PHILLIPS, T. L., LOVELESS, J. K. et BAILEY, S. W. : Cr³⁺ coordination in chlorites : a structural study of ten chromian chlorites. *American Mineralogist*, 65:112–122, 1980.
- PHILPOTTS, A. et AGUE, J. : *Principles of igneous and metamorphic petrology*. Cambridge University Press, 2009.
- PLUNDER, A., AGARD, P., CHOPIN, C., POURTEAU, A. et OKAY, A. I. : Accretion, underplating and exhumation along a subduction interface : From subduction initiation to continental subduction (tavşanlı zone, w. turkey). *Lithos*, 226:233–254, 2015.
- RAEBURN, S. P., ILTON, E. S. et VEBLEN, D. R. : Quantitative determination of the oxidation state of iron in biotite using X-ray photoelectron spectroscopy : II. In situ analyses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(21):4519–4530, 1997.

- RONA, P. A. : Hydrothermal mineralization at seafloor spreading centers. *Earth-Science Reviews*, 20(1):1–104, 1984.
- RULE, A. C. et BAILEY, S. W. : Refinement of the crystal structure of a monoclinic ferroan clinocllore. *Clays and Clay Minerals*, 35(2):129–138, 1987.
- RULE, A. C. et RADKE, F. : Baileychlorite, the Zn end member of the trioctahedral chlorite series. *American Mineralogist*, 73:135–139, 1988.
- SACCOCIA, P. J. et SEYFRIED, W. E. : The Solubility Of Chlorite Solid-Solutions In 3.2 Wt-Percent NaCl Fluids From 300-400-Degrees-C, 500 Bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(2):567–585, 1994.
- SAINZ-DIAZ, C., HERNÁNDEZ-LAGUNA, A. et DOVE, M. : Theoretical modelling of cis-vacant and trans-vacant configurations in the octahedral sheet of illites and smectites. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28(5):322–331, 2001.
- SCHILLING, F. et WUNDER, B. : Temperature distribution in piston-cylinder assemblies : Numerical simulations and laboratory experiments. *European Journal of Mineralogy*, 16(1):7–14, 2004.
- SCHMIDT, D. et LIVI, K. J. T. : HRTEM and SAED investigations of polytypism, stacking disorder, crystal growth, and vacancies in chlorites from subgreenschist facies outcrops. *American Mineralogist*, 84(1-2):160–170, 1999.
- SHANNON, E. V. : Analyses and optical properties of amesite and corundophilite from Chester, Massachusetts, and of chromium-bearing chlorites from California and Wyoming. *US Government Printing Office*, 58(2342):371–379, 1920.
- SHANNON, R. D. : Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallography*, 32(5):751–767, 1976.
- SHAW, H. R. : Hydrogen osmosis in hydrothermal experiments. *Researchs in Geochemistry*, 2:551–541, 1967.
- SHIKAZONO, N. et KAWAHATA, H. : Compositional differences in chlorite from hydrothermally altered rocks and hydrothermal ore deposits. *Canadian Mineralogist*, 25(3):465–474, 1987.
- SHIROZU, H. et BAILEY, S. W. : Chlorite polytypism : III. Crystal structure of an orthohexagonal iron chlorite. *American Mineralogist*, 50(7-8):868–885, 1965.
- SHIROZU, H. : X-ray powder patterns and cell dimensions of some chlorites in Japan, with a note on their interference colors. *Mineralogical Journal*, 2(4):209–223, 1958.
- SMITH, J. V. : The crystal structure of staurolite. *The American Mineralogist*, 53:1139–1155, 1968.
- SMYTH, J. R., DYAR, M. D., MAY, H. M., BRICKER, O. P. et ACKER, J. G. : Crystal structure refinement and Mössbauer spectroscopy of an ordered, triclinic clinocllore. *Clays and Clay Minerals*, 45(4):544–550, 1997.

- SPEAR, F. S. et CHENEY, J. T. : A petrogenetic grid for pelitic schists in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 101(2):149–164, 1989.
- STAUDIGEL, H. et SCHREYER, W. : The Upper Thermal Stability of Clinocllore, $\text{Mg}_5\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, at 10-35 kb $\text{P-H}_2\text{O}$. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 61(2):187–198, 1977.
- STEINFINK, H. : The crystal structure of chlorite. I. A monoclinic polymorph. *Acta Crystallographica*, 11(3):191–195, 1958.
- SUDO, T. et SHIMODA, S. : *Clays and clay minerals of Japan*, vol. 26. Elsevier, 1978.
- TOPLIS, M. et CARROLL, M. : An experimental study of the influence of oxygen fugacity on Fe-Ti oxide stability, phase relations, and mineral–melt equilibria in ferro-basaltic systems. *Journal of Petrology*, 36(5):1137–1170, 1995.
- TRINCAL, V. et LANARI, P. : Al-free di-trioctahedral substitution in chlorite and a ferri-sudoite end-member. *Clay Minerals*, 2016.
- TRINCAL, V., LANARI, P., BUATIER, M., LACROIX, B., CHARPENTIER, D., LABAUME, P. et MUÑOZ, M. : Temperature micro-mapping in oscillatory-zoned chlorite : Application to study of a green-schist facies fault zone in the Pyrenean Axial Zone (Spain). *American Mineralogist*, 100(11-12):2468–2483, 2015.
- TRÖGER, L., ARVANITIS, D., BABERSCHKE, K., MICHAELIS, H., GRIMM, U. et ZSCHECH, E. : Full correction of the self-absorption in soft-flourescence extended x-ray-absorption fine-structure. *Physical Review B*, 46(6):3283–3289, 1992.
- TSIPURSKY, S. I. et DRITS, V. : The distribution of octahedral cations in the 2 : 1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction. *Clay Minerals*, 19(2):177–193, 1984.
- TURNOCK, A. : The stability of iron chlorites. *Carnegie Inst. Wash. Yearbook*, 59:98–103, 1960.
- van AKEN, P. A. et LIEBSCHER, B. : Quantification of ferrous/ferric ratios in minerals : New evaluation schemes of Fe L23 electron energy-loss near-edge spectra. *Physics and Chemistry of Minerals*, 29(3):188–200, 2002.
- VAN AKEN, P., SHARP, T. et SEIFERT, F. : Electron-beam induced amorphization of stishovite : silicon-coordination change observed using Si K-edge extended electron energy-loss fine structure. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25(2):83–93, 1998.
- VELDE, B. et MEUNIER, A. : *The origin of clay minerals in soils and weathered rocks*. 2008.
- VIDAL, O., DE ANDRADE, V., LEWIN, E., MUÑOZ, M., PARRA, T. et PASCARELLI, S. : P-T deformation- $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 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(7):669–683, 2006.
- VIDAL, O., GOFFÉ, B. et THEYE, T. : Experimental study of the stability of sudoite and magnesiocarpholite and calculation of a new petrogenic grid for the system $\text{FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Journal of Metamorphic Geology*, 10:603–614, 1992.

- VIDAL, O., LANARI, P., MUÑOZ, M., BOURDELLE, F. et de ANDRADE, V. : Deciphering temperature, pressure, and oxygen activity conditions of chlorite formation. *Clay Minerals*, 51:615–633, 2016.
- VIDAL, O., PARRA, T. et TROTET, F. : A thermodynamic model for Fe-Mg aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages in the 100°C to 600°C, 1 to 25kb range. *American Journal of Science*, 301(6):557–592, 2001.
- VIDAL, O., PARRA, T. et VIEILLARD, P. : Thermodynamic properties of the Tschermak solid solution in Fe-chlorite : Application to natural examples and possible role of oxidation. *American Mineralogist*, 90(2-3):347–358, 2005.
- VON ENGELHARDT, W., MULLER, G. et KROMER, H. : Dioktaedrischer chlorit (“sудоite”) in sedimenten des mittleren keupers von plochingen (wurtt.). *Naturwissenschaften*, 49 (1962):205–206, 1962.
- VON WOLF, v. E. : Die Strukturen von Thuringit , Bavalit und Chamosit. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 104(1-6):142–159, 1942.
- WALKER, J. R. : Chlorite polytype geothermometry. *Clays and Clay Minerals*, 41(2):260–267, 1993.
- WALKER, J. R. et BISH, D. L. : Application of Rietveld refinement techniques to a disordered IIb Mg-chamosite. *Clays and Clay Minerals*, 40(3):319–322, 1992.
- WALSHE, J. L. : A six-component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems. *Economic Geology*, 81(3): 681–703, 1986.
- WELCH, M. D. et MARSHALL, W. G. : High-pressure behavior of clinocllore. *American Mineralogist*, 86(11-12):1380–1386, 2001.
- WELCH, M. D., BARRAS, J. et KLINOWSKI, J. : A multinuclear nmr study of clinocllore. *American Mineralogist*, 80(5-6):441–447, 1995.
- WHITE, E. W. et MCKINSTRY, H. A. : Chemical effect on x-ray absorption-edge fine structure. *Advances in X-ray Analysis*, 9:376–392, 1966.
- WIEWIORA, A., RAUSELL-COLOM, J. A. et GARCIA-GONZALEZ, T. : The crystal structure of amesite from Mount Sobotka : a nonstandard polytype. *American Mineralogist*, 76:647–652, 1991.
- WIEWIORA, A. et WEISS, Z. : Crystallochemical classifications of phyllosilicates based on the unified system of projection of chemical composition : II. The chlorite group. *Clay Minerals*, 25(1):83–92, 1990.
- WILKE, M., FARGES, F., PETIT, P. E., BROWN, J. G. et MARTIN, F. : Oxidation state and coordination of Fe in minerals : An Fe K- XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, 86(5-6):714–730, 2001.
- WILKE, M., PARTZSCH, G. M., BERNHARDT, R. et LATTARD, D. : Determination of the iron oxidation state in basaltic glasses using XANES at the K-edge. *Chemical Geology*, 220: 143–161, 2005.

- WILLIAMS, D. B. et CARTER, C. B. : Scattering and diffraction. *In Transmission Electron Microscopy*, p. 23–38. Springer, 2009.
- WINTER, J. D. : *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice Hall, 2001.
- WONES, D. R. : Phase equilibria of 'ferriannite', kfe_3 (super+ 2) fe (super+ 3) $si_3 o_{10}$ (oh) 2. *American Journal of Science*, 261(6):581–596, 1963.
- YAMASHITA, T. et HAYES, P. : Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials. *Applied Surface Science*, 254(8):2441–2449, 2008.
- ZANAZZI, P. F., COMODI, P., NAZZARENI, S. et ANDREOZZI, G. B. : Thermal behaviour of chlorite : an in situ single-crystal and powder diffraction study. *European Journal of Mineralogy*, 21(3):581–589, 2009.
- ZANAZZI, P. F., MONTAGNOLI, M., NAZZARENI, S. et COMODI, P. : Structural effects of pressure on triclinic chlorite : A single-crystal study. *American Mineralogist*, 91(11-12):1871–1878, 2006.
- ZANAZZI, P. F., MONTAGNOLI, M., NAZZARENI, S. et COMODI, P. : Structural effects of pressure on monoclinic chlorite : A single-crystal study. *American Mineralogist*, 92(4): 655–661, 2007.
- ZANE, A., SASSI, R. et GUIDOTTI, C. V. : New data on metamorphic chlorite as a petrogenetic indicator mineral, with special regard to greenschist-facies rocks. *The Canadian Mineralogist*, 36:713–726, 1998.
- ZAZZI, Å., HIRSCH, T. K., LEONOVA, E., KAIKKONEN, A., GRINS, J., ANNERSTEN, H. et EDÉN, M. : Structural investigations of natural and synthetic chlorite minerals by x-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and solid-state nuclear magnetic resonance. *Clays and Clay Minerals*, 54(2):252–265, 2006.
- ZHENG, H. et BAILEY, S. W. : Structures of intergrown triclinic and monoclinic IIb chlorites from Kenya. *Clays and Clay Minerals*, 37(4):308–316, 1989.
- ZHENG, H. et BAILEY, S. W. : Refinement of an amesite-2H1 polytype from Postmasburg, South Africa. *Clays and Clay Minerals*, 45(3):301–310, 1997.

Table des figures

1	Systèmes d'étude de la Terre de l'échelle planétaire à l'échelle atomique d'après Velde et Meunier (2008).	7
1	Etat de l'art sur les chlorites	
1.1	Structure d'une maille de chlorite modifiée d'après Zazzi <i>et al.</i> (2006)	12
1.2	Structure des couches de tétraèdres et d'octaèdres modifiée d'après Ferraris et Ivaldi (2002) et Caner (2011)	14
1.3	Représentation de couches dioctaédriques et de leur configuration (géométrie des groupements OH) modifiée d'après Sainz-Diaz <i>et al.</i> (2001)	15
1.4	Exemple de classification des chlorites d'après leur domaine de composition en Fe^{2+}/R^{2+} en fonction de Si, d'après Foster (1962)	18
1.5	Champ de composition des chlorites dans le système de projection Si- R^{2+} normalisé à O_{14} d'après Wiewiora et Weiss (1990) et Bourdelle <i>et al.</i> (2013b) 19	
1.6	Diagramme P-T présentant les principaux faciès métamorphiques d'après Philpotts et Ague (2009).	23
1.7	Grilles pétrogénétiques des pélites dans le système KFMASH (K_2O - FeO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O) d'après Spear et Cheney (1989), et des roches mafiques dans le système CNMASH (CaO - Na_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O) d'après Winter (2001).	24
1.8	Photographies au microscope optique de diverses paragenèses et protolithes associés à la présence de chlorites.	26
1.9	Modèles thermométriques empirique et semi-empirique appliqué aux chlorites d'après Cathelineau (1988) et Inoue <i>et al.</i> (2009).	27
1.10	Modèle thermobarométrique et thermodynamique multi-équilibres appliqué aux chlorites en équilibre dans l'assemblage Gt-Qtz- H_2O d'après Vidal <i>et al.</i> (2006).	29
2	Méthodes analytiques et expérimentales	
2.1	Schéma détaillant les composants de la microsonde électronique de type CAMECA SX-FIVE utilisée pour ce travail	46
2.2	Schéma explicatif du fonctionnement du synchrotron et dispositif expérimental de la ligne ID24	52

2.3	Spectre d'absorption au seuil K du fer d'une chlorite, illustrant les domaines en énergie du XANES (X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy) et de l'EXAFS (Extended X-ray absorption Fine Structure)	53
2.4	Schéma explicatif du phénomène d'absorption et de fluorescence au seuil K modifié d'après Newville (2014)	54
2.5	Vue schématique du dispositif expérimental à ID24 (ESRF) vue de dessus et illustrant la géométrie de l'échantillon par rapport au faisceau incident et aux deux détecteurs	55
2.6	Pré-pic isolé de chlorite illustrant la dépendance de la position du centroïde en énergie avec l'état d'oxydation du fer, et celle de l'aire intégrée sous le pic avec la coordinence du fer	57
2.7	Pré-pic du spectre absorption du fer d'une chlorite illustrant les fonctions interpolantes spline cubique et gaussienne utilisées comme ligne de base sous le pré-pic	59
2.8	Représentation des caractéristiques de pré-pic d'après Wilke <i>et al.</i> (2001)	61
2.9	Fonctionnement simplifiée du STEM couplé à un détecteur de spectroscopie EEL (modifié d'après Williams et Carter (2009))	64
2.10	Spectre EELS normalisé au seuil L du fer d'une chlorite.	66
2.11	Illustration d'étapes de réalisation des lames FIB depuis l'affinement ionique jusqu'à fixation de la lame sur une grille de cuivre.	67
2.12	Etapas de traitement d'un spectre EELS de chlorite au seuil L du fer (modifié d'après Bourdelle <i>et al.</i> (2013a))	69
2.13	Principe de diffraction des rayons X par un cristal.	72
2.15	Exemple de fichier .pqr sur Fullprof illustrant l'affinement d'une structure de corindon Al ₂ O ₃ , d'après Gravereau (2011).	79
2.16	Fonctionnement théorique d'un tampon de type Hématite - Magnétite et évolution de la fugacité en oxygène en fonction de la température par différents couples oxydo-réducteurs solides.	84
2.17	Schéma de l'assemblage 1/2' en sel utilisé lors des synthèses, et illustration du système de double capsules à différentes étapes de création et ouverture des capsules.)	86
2.18	Illustration et schéma général du piston-cylindre de l'IPGP et de ses composants	89
2.19	Illustration de l'effet d'un broyage fin sur l'homogénéité du mélange d'oxydes avant synthèse.	92
3	Composition des chlorites naturelles	
3.1	Structure of chlorite, after Zazzi <i>et al.</i> (2006).	96
3.2	Typical XANES spectral features at the Fe K edge for chlorite.	103
3.3	XANES results : Integrated area versus centroid position in energy for chlorite and other minerals (standards and minerals associated to chlorite in thin sections).	106
3.4	XANES and EPMA mapping of a rodingite sample (So15-27, with chlorite Chl, Fe ³⁺ -rich hydrogarnet Gt, and pyrite not appearing here) illustrating two generations of chlorite with different XMg.	109
3.5	Chlorite compositions from this study and from the literature together with possible chlorite end-members as defined in Table 1 (continued in Figure 6).	111
3.6	Composition of chlorite from this study and from the literature together with possible chlorite end-members (continued from Figure 5).	112

3.7	Composition of chlorite in five samples measured with EPMA, including oxygen which is used for normalization to 18 oxygen atoms. Iron oxidation is set with XANES measurements.	115
3.8	Estimated contribution to the enthalpy of formation for oxide polyhedral components as a function of their protonation.	118
3.9	Effect of varying Fe^{3+}/Fe_{total} on structural formulae and estimated crystallization temperatures for a selection of Fe-poor (CCa2 and K1130B) and Fe-rich chlorite analyses (Fe_{TOT} = total Fe)	124
3.10	Variations in XANES spectra with crystal orientation, as measured at ID-31-E (APS), for samples RATO4-3v1 and HM09-16B.	127
3.11	Microphotograph of sample CD76, a rodingite showing chlorite randomly oriented in a carbonate matrix. Note that chlorite is pale green, crystalline and unaltered.	128
3.12	Microphotograph of sample 4ABSC1, a micaschist showing a group of chlorite oriented along the schistosity with chloritoid, white mica and quartz, and a second group in veinlets growing at the expense of chloritoid.	128
3.13	Sur-estimation de la teneur en lacunes et mise en évidence des pôles de type oxychlorites écrits depuis la déprotonation du Fe^{2+}	130
3.14	Effet du Fe^{3+}/Fe_{TOT} sur le calcul de la température en utilisant le modèle thermodynamique d'après Vidal <i>et al.</i> (2006) sur une chlorite riche en Fe_{TOT}	131
3.15	Planche illustrant les cartes EPMA et XANES du fer réalisées sur les chlorites de l'échantillon OF3969.	135
3.16	Cartes EPMA des éléments majeurs FeO, MgO, SiO ₂ , et Al ₂ O ₃ de l'échantillon OF3969.	136
3.17	Planche illustrant les cartes EPMA et XANES du fer réalisées sur les chlorites de l'échantillon 3AC1.	138
3.18	Cartes EPMA des éléments majeurs FeO, MgO, SiO ₂ , et Al ₂ O ₃ de l'échantillon 3AC1.	139
3.19	Planche illustrant les cartes EPMA et XANES du fer réalisées sur les chlorites de l'échantillon SL1619b2.	141
3.20	Cartes EPMA des éléments majeurs FeO, MgO, SiO ₂ , et Al ₂ O ₃ de l'échantillon SL1619b2.	142
3.21	Planche de résultats du MET-EELS sur la lame FIB G1 de l'échantillon So15-27 représentant les valeurs de Fe^{3+}/Fe_{TOT} à l'interface entre les deux populations de chlorites.	144
3.22	Planche de résultats du MET-EELS sur la lame FIB G2 de l'échantillon So15-27 à l'interface entre les deux populations de chlorites.	146
3.23	Image et spectres EELS de l'image 12 de l'échantillon G2 So15-27.	147
3.24	Planche de résultats du MET-EELS sur la lame FIB G4 de l'échantillon 4ABSC1.	149
3.25	Image et spectres EELS de l'image 17 de l'échantillon G4 4ABSC1.	151
3.26	Planche de résultats du MET-EELS sur la lame FIB G5 de l'échantillon 4ABSC1.	152
3.27	Comparaison des rapports Fe^{3+}/Fe_{TOT} obtenus par mesures XANES et EELS sur l'échantillon So15-27.	157
3.28	Comparaison des rapports Fe^{3+}/Fe_{TOT} obtenus par mesures XANES et EELS sur l'échantillon 4ABSC1.	160
4	Composition des chlorites synthétiques	
4.1	Présentation des substitutions cationiques investiguées et des compositions initiales de l'ensemble des synthèses réalisées.	164

4.2	Récapitulatif des résultats de composition, de phases et de texture de la synthèse de daphnite (manip n°1).	168
4.3	Récapitulatif des résultats de composition, de phases et de texture de la synthèse de ferri-amésite (manip n°3).	170
4.4	Récapitulatif des résultats de composition, de phases et de texture de la synthèse de ferri-daphnite (manip n°4).	173
4.5	Récapitulatif des résultats de composition, de phases et de texture de la synthèse de ferri-clinochlore (manip n°5).	175
4.6	Récapitulatif des résultats de composition, de phases et de texture de la synthèse de ferri-clinochlore (manip n°8).	177
4.7	Récapitulatif des résultats de composition, de phases et de texture de la synthèse de ferri-sudoite (manip n°6).	179
4.8	Récapitulatif des résultats de composition, de phases et de texture de la synthèse de ferri-sudoite (manip n°9).	182
4.9	Récapitulatif des résultats de composition, de phases et de texture de la synthèse de ferri-sudoite (manip n°7).	183
4.10	Planche illustrant la composition et structure de chlorites de la synthèse n°7 échantillonnées selon un transect le long de la capsule interne.	186
4.11	Représentation des compositions des chlorites synthétiques dont le rapport Fe^{3+}/Fe_{TOT} est connu, en présence des pôles purs et substitutions de la littérature.	191
5	Structure cristallographique des chlorites	
5.1	Paramètres de maille (a, b, c, β, V) des chlorites naturelles, synthétiques, et de la littérature en fonction de leurs teneurs en Fe^{2+} , Mg et XMg.	200
5.2	Paramètres de maille (plans cristallins ac, bc, et ab) des chlorites naturelles et synthétiques, et de la littérature en fonction de leurs teneurs en Fe^{2+} , Mg et XMg.	201
5.3	Paramètres de maille (a, b, c, β, V) des chlorites naturelles, synthétiques, et de la littérature en fonction de leurs teneurs en Fe^{3+} , ^{VI}Al et $\sum_{Oct.}$.	202
5.4	Diffractogramme et distribution cationique de l'échantillon CD76.	204
5.5	Affinements LeBail (diffractogrammes et paramètres de maille) de la synthèse n°4 réalisés pour différentes phases dans l'affinement des septechlorites.	206
7	Annexes	
7.1	Spectres XANES bruts de chlorite de l'échantillon CCa2.	245
7.2	Spectres XANES bruts de chlorite de l'échantillon Rat04-3V1.	246
7.3	Spectres XANES bruts de chlorite des échantillons Rat04-15 et Rat04-3V1.	247
7.4	Spectres XANES bruts de chlorite de l'échantillon DR95A5.	248
7.5	Spectres XANES bruts de chlorite des échantillons HM0916b et HM0918.	249
7.6	Spectres XANES bruts de chlorite des échantillons LN1304 et N1012.	250
7.7	Spectres XANES bruts de chlorite des échantillons 4ABSC1, OF4072, GtAndagne, et AMC18.	251
7.8	Spectres XANES bruts de chlorite de l'échantillon AZN2.	252
7.9	Spectres XANES bruts de chlorite des échantillons SOL1C et CD76.	253
7.10	Spectres XANES bruts de chlorite des échantillons ZS24 et 44B.	254
7.11	Spectres XANES bruts de chlorite des échantillons MA15-31 et MA15-26B.	255
7.12	Spectres XANES bruts de chlorite de l'échantillon MA14-2B.	256

7.13 Spectres XANES bruts de chlorite de l'échantillon MA14-2B.	257
7.14 Spectres XANES bruts de chlorite de l'échantillon ArdK1130B.	258
7.15 Fichier source .pcr utilisé pour l'affinement Rietveld sur l'échantillon CD76 depuis le logiciel Fullprof (page 1).	269
7.16 Fichier source .pcr utilisé pour l'affinement Rietveld sur l'échantillon CD76 depuis le logiciel Fullprof (page 2).	270
7.17 Fichier source .pcr utilisé pour l'affinement Rietveld sur l'échantillon CD76 depuis le logiciel Fullprof (page 3).	271
7.18 Paramètres de maille (a , b , c , β , V) des chlorites naturelles, synthétiques, et de la littérature en fonction de leurs teneurs en Si, ^{IV} Al et Al _{TOT}	272

Liste des tableaux

1.1	Composition et distribution cationique des pôles purs usuels de chlorites, utilisés dans les modèles de solutions solides de la littérature récente	17
1.2	Récapitulatif des affinements de structure sur chlorites disponibles dans la littérature dans le champ de composition $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-H}_2\text{O}$.	21
1.3	Distribution cationique des pôles purs du modèle thermodynamique proposé par Vidal <i>et al.</i> (2001) et Vidal <i>et al.</i> (2005).	23
1.4	Review des différentes expériences de synthèse et d'équilibre de chlorites dans le système magnésien et ferro-magnésien de la littérature par Vidal <i>et al.</i> (2001).	32
2.1	Récapitulatif des échantillons constituant la "chlorithèque.	43
2.2	Récapitulatif des échantillons constituant la "chlorithèque.	44
3.1	Tableau illustrant les valeurs de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$ des mesures au MET-EELS acquises sur des temps d'acquisition différents illustrant les effets d'oxydation et réduction du faisceau d'électrons.	153
4.1	Récapitulatif des informations des synthèses de chlorites réalisées à 500° et 17 kbar.	165
4.2	Résumé pour chaque synthèse des proportions d'eau et d'éléments du tampon restants avant et après déroulement de la synthèse.	166
4.3	Tableau récapitulatif des valeurs de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{TOT}}$, Fe_{TOT} , Fe^{3+} , et Fe^{2+} des compositions visées et mesurées des synthèses n°4, n°6 et n°9.	189
5.1	Données structurales (affinement LeBail) et de composition des chlorites naturelles.	197
5.2	Données structurales (affinement LeBail) et de composition des chlorites et produits synthétiques	198
7.1	Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites naturelles étudiées dans la partie 3 (page 1).	238
7.2	Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites naturelles étudiées dans la partie 3 (page 2).	239

7.3	Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites naturelles étudiées dans la partie 3 (page 3).	240
7.4	Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites naturelles étudiées dans la partie 3 (page 4).	241
7.5	Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites naturelles étudiées dans la partie 3 (page 5).	242
7.6	Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des micas blancs étudiés dans la partie 3.	243
7.7	Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des serpentines étudiées dans la partie 3.	244
7.8	Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites de la littérature modifiée et complétée d'après Trincal et Lanari (2016) utilisées dans la partie 3 (page 1).	259
7.9	Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites de la littérature modifiée et complétée d'après Trincal et Lanari (2016) utilisées dans la partie 3 (page 2).	260
7.10	Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites de la littérature modifiée et complétée d'après Trincal et Lanari (2016) utilisées dans la partie 3 (page 3).	261
7.11	Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites de la littérature modifiée et complétée d'après Trincal et Lanari (2016) utilisées dans la partie 3 (page 4).	262
7.12	Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites de la littérature modifiée et complétée d'après Trincal et Lanari (2016) utilisées dans la partie 3 (page 5).	263
7.13	Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites synthétisées expérimentalement (page 1).	264
7.14	Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites synthétisées expérimentalement (page 2).	265
7.15	Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites synthétisées expérimentalement (page 3).	266
7.16	Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites synthétisées expérimentalement (page 4).	267
7.17	Compositions et paramètres de maille des chlorites de la littérature.	268

CHAPITRE 7

Annexes

Sample	Locality	Rock type	Analysis number	Analysis type	oxide wt%								structural formulae assuming O10(OH)8																								
					SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	Alc.	Total*	Centroid (eV)	Fe ³⁺ / _{Fe_{TOT}}	FeO	Fe ₂ O ₃	Total	Si	Ti	Al	^{IV} Al	^{VI} Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Alc.	□	Σ oct.	XMg					
CCa2	Flagstaff Hill, El Dorado County, (California, USA)	Unknown (provided by the Source Clay Repository of the Clay Mineral Society)	1		30.89	-	22.34	-	1.13	0.01	30.44	0.00	84.82	7113.29	0.61	0.44	0.77	84.90	2.92	0.00	2.49	1.08	1.42	0.00	0.04	0.05	0.00	4.30	0.00	0.20	5.80	0.99					
			2		30.89	-	22.34	-	1.13	0.01	30.44	0.00	84.82	7113.48	0.69	0.35	0.87	84.91	2.92	0.00	2.49	1.08	1.42	0.00	0.03	0.06	0.00	4.29	0.00	0.20	5.80	0.99					
			3		30.89	-	22.34	-	1.13	0.01	30.44	0.00	84.82	7113.66	0.77	0.26	0.97	84.92	2.92	0.00	2.49	1.08	1.41	0.00	0.02	0.07	0.00	4.29	0.00	0.20	5.80	1.00					
			4		30.89	-	22.34	-	1.13	0.01	30.44	0.00	84.82	7113.57	0.73	0.30	0.92	84.91	2.92	0.00	2.49	1.08	1.41	0.00	0.02	0.07	0.00	4.29	0.00	0.20	5.80	0.99					
			5		30.89	-	22.34	-	1.13	0.01	30.44	0.00	84.82	7113.64	0.76	0.27	0.96	84.92	2.92	0.00	2.49	1.08	1.41	0.00	0.02	0.07	0.00	4.29	0.00	0.20	5.80	1.00					
			6		30.89	-	22.34	-	1.13	0.01	30.44	0.00	84.82	7113.65	0.77	0.26	0.97	84.92	2.92	0.00	2.49	1.08	1.41	0.00	0.02	0.07	0.00	4.29	0.00	0.20	5.80	1.00					
			7		30.89	-	22.34	-	1.13	0.01	30.44	0.00	84.82	7113.68	0.78	0.25	0.98	84.92	2.92	0.00	2.49	1.08	1.41	0.00	0.02	0.07	0.00	4.29	0.00	0.20	5.80	1.00					
			8		30.89	-	22.34	-	1.13	0.01	30.44	0.00	84.82	7113.54	0.72	0.32	0.90	84.91	2.92	0.00	2.49	1.08	1.41	0.00	0.03	0.06	0.00	4.29	0.00	0.20	5.80	0.99					
RAT04-3V1	Rateau, Vanoise (Alps, France)	Metabauxite	9		23.34	0.00	25.22	0.00	32.53	0.06	6.15	0.01	87.32	a1	7112.07	0.09	29.65	3.19	87.64	2.54	0.00	3.23	1.46	1.76	0.00	2.69	0.26	0.01	1.00	0.00	0.28	5.72	0.27				
			10		23.55	0.00	25.17	0.00	34.19	0.10	5.93	0.17	89.12	a1	7111.93	0.03	33.30	0.99	89.22	2.54	0.00	3.20	1.46	1.75	0.00	3.01	0.08	0.01	0.95	0.03	0.17	5.82	0.24				
			11		22.82	0.01	24.81	bdl	33.78	0.11	5.00	0.05	86.57		0.00	33.78	0.00	86.57	2.55	0.00	3.27	1.45	1.82	0.00	3.16	0.00	0.01	0.83	0.01	0.18	5.82	0.21					
			12		23.37	0.01	24.33	0.03	32.66	0.07	5.07	0.12	85.66		0.00	32.66	0.00	85.66	2.62	0.00	3.22	1.38	1.84	0.00	3.06	0.00	0.01	0.85	0.02	0.22	5.77	0.22					
			13		23.07	0.01	24.83	0.02	32.44	0.08	4.87	0.01	85.33		0.00	32.44	0.00	85.33	2.59	0.00	3.29	1.41	1.88	0.00	3.05	0.00	0.01	0.82	0.01	0.23	5.76	0.21					
			14		22.74	0.01	24.40	0.01	34.04	0.02	5.03	0.04	86.29	b2	7111.64	0.00	34.04	0.00	86.29	2.55	0.00	3.23	1.45	1.78	0.00	3.20	0.00	0.00	0.84	0.01	0.17	5.83	0.21				
			15		23.19	0.00	24.24	0.02	34.70	0.05	4.85	0.04	87.09		0.00	34.70	0.00	87.09	2.59	0.00	3.18	1.41	1.77	0.00	3.24	0.00	0.00	0.81	0.01	0.18	5.82	0.20					
			16		23.35	0.00	24.76	0.01	33.42	0.00	5.05	0.12	86.69		0.00	33.42	0.00	86.69	2.59	0.00	3.24	1.41	1.83	0.00	3.10	0.00	0.00	0.84	0.02	0.20	5.79	0.21					
			17		22.02	0.03	24.08	0.00	34.51	0.07	4.71	0.15	85.57		0.00	34.51	0.00	85.57	2.51	0.00	3.24	1.49	1.75	0.00	3.29	0.00	0.01	0.80	0.03	0.12	5.87	0.20					
			18		23.61	0.03	24.33	bdl	33.10	0.09	4.97	0.10	86.19		0.00	33.10	0.00	86.19	2.63	0.00	3.20	1.36	1.84	0.00	3.09	0.00	0.01	0.83	0.02	0.23	5.78	0.21					
			Ck		44.97	0.00	37.59	0.00	3.62	0.00	1.24	1.73	89.15	b1	7113.04	0.50	1.80	2.03	89.35																		
			Ck		44.97	0.00	37.59	0.00	3.62	0.00	1.24	1.73	89.15	b1	7113.12	0.54	1.67	2.17	89.37																		
			RAT04-15	Rateau, Vanoise (Alps, France)	Metabauxite	21		35.86	0.02	46.47	0.01	0.82	0.03	0.28	0.09	83.58		0.74	0.22	0.67	83.65																
						22		35.60	0.02	46.85	bdl	0.76	0.00	0.21	0.17	83.60		0.74	0.20	0.62	83.66																
						23		35.63	0.01	46.84	0.01	0.94	0.00	0.31	0.18	83.92		0.74	0.25	0.77	84.00																
						24		35.48	0.01	46.57	0.04	1.03	0.04	0.31	0.14	83.62	b1/avg (2)	7113.58	0.74	0.27	0.84	83.70															
						25		35.61	0.01	47.05	0.01	0.75	0.00	0.21	0.22	83.86		0.74	0.20	0.61	83.92																
						26		36.14	0.01	46.76	0.02	0.66	0.01	0.24	0.15	83.99		0.74	0.17	0.54	84.04																
27		35.29				0.01	47.19	bdl	0.78	0.00	0.20	0.19	83.58		0.74	0.21	0.64	83.64																			
DR95A5		Metabauxite	28		22.07	-	24.82	-	40.48	0.27	1.88	0.28	89.80		7111.98	0.05	38.47	2.24	90.03	2.45	0.00	3.25	1.55	1.70	0.00	3.57	0.19	0.03	0.31	0.05	0.14	5.84	0.08				
			29		21.24	-	25.04	-	40.89	0.18	1.63	0.23	89.21		7111.91	0.02	40.17	0.80	89.29	2.40	0.00	3.33	1.60	1.73	0.00	3.79	0.07	0.02	0.27	0.04	0.08	5.91	0.07				
			30		21.86	-	24.52	-	42.32	0.16	2.04	0.22	91.12	a1	7112.05	0.08	38.97	3.72	91.50	2.41	0.00	3.18	1.59	1.59	0.00	3.59	0.31	0.02	0.33	0.04	0.13	5.86	0.09				
			31		22.18	-	24.60	-	41.78	0.21	1.72	0.26	90.75		7112.08	0.09	37.99	4.21	91.17	2.44	0.00	3.19	1.56	1.63	0.00	3.49	0.35	0.02	0.28	0.05	0.18	5.80	0.07				
			32		22.19	-	23.97	-	41.64	0.22	1.97	0.25	90.23		7112.04	0.07	38.54	3.44	90.57	2.46	0.00	3.13	1.54	1.60	0.00	3.58	0.29	0.02	0.33	0.05	0.15	5.84	0.08				
HM0916b	Haute-Maurienne (Alps, France)	Metapelite	33		23.75	-	20.59	-	35.72	1.06	6.86	0.05	88.03		7112.35	0.21	28.25	8.30	88.86	2.60	0.00	2.65	1.40	1.25	0.00	2.58	0.68	0.10	1.12	0.01	0.26	5.74	0.30				
			34		24.42	-	21.28	-	33.55	0.89	7.88	0.07	88.09	a1	7112.49	0.27	24.49	10.07	89.10	2.61	0.00	2.68	1.39	1.29	0.00	2.19	0.81	0.08	1.26	0.01	0.36	5.64	0.36				
			35		22.23	-	21.36	-	35.88	1.05	6.77	bdl	87.27		7112.13	0.11	31.86	4.47	87.72	2.49	0.00	2.82	1.51	1.31	0.00	2.99	0.38	0.10	1.13	0.00	0.09	5.91	0.27				
HM0918	Haute-Maurienne (Alps, France)	Metapelite	36		25.67	-	20.93	-	27.25	0.67	13.78	bdl	88.28		7112.21	0.15	23.23	4.47	88.73	2.68	0.00	2.58	1.32	1.26	0.00	2.03	0.35	0.06	2.15	0.00	0.15	5.85	0.51				
			37		25.49	-	21.01	-	26.50	0.43	13.47	0.06	86.96	a1	7112.55	0.29	18.69	8.68	87.83	2.66	0.00	2.59	1.34	1.25	0.00	1.63	0.68	0.04	2.10	0.01	0.29	5.70	0.56				
38		26.18	-	19.33	-	25.70	0.51	14.17	0.14	86.04		7112.48	0.26	18.98	7.47	86.78	2.77	0.00	2.41	1.23	1.17	0.00	1.68	0.59	0.05	2.23	0.02	0.26	5.73	0.57							

TABLE 7.1 – Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites naturelles étudiées dans la partie 3 (page 1).

LN1304	Turkey	Metabasalt	39	27.61	-	18.90	-	20.39	0.39	19.59	0.10	86.98	a1	7112.89	0.44	11.43	9.96	87.98	2.78	0.00	2.24	1.22	1.02	0.00	0.96	0.75	0.03	2.94	0.02	0.27	5.72	0.75
			40	27.59	-	18.33	-	21.34	0.39	19.69	0.02	87.35			0.44	11.96	10.42	88.40	2.78	0.00	2.18	1.22	0.95	0.00	1.01	0.79	0.03	2.96	0.00	0.26	5.74	0.75
			41	27.80	-	18.33	-	20.80	0.28	19.49	0.07	86.77			0.43	11.82	9.98	87.77	2.81	0.00	2.18	1.19	0.99	0.00	1.00	0.76	0.02	2.94	0.01	0.28	5.72	0.75
N1012	Norway	Metabasalt	42	23.67	0.00	22.65	0.00	31.58	0.16	10.17	0.04	88.28	a1	7112.02	0.06	29.57	2.24	88.51	2.55	0.00	2.88	1.45	1.42	0.00	2.66	0.18	0.02	1.63	0.01	0.08	5.92	0.38
			43	23.10	0.00	22.28	0.00	30.86	0.18	10.18	0.24	86.84			0.27	22.62	9.17	87.76	2.48	0.00	2.82	1.52	1.30	0.00	2.03	0.74	0.02	1.63	0.03	0.25	5.74	0.45
4ABSC1	Betic cordillera (Spain)	Metapelite	44	22.99	0.05	23.26	0.00	32.93	0.13	8.09	0.14	87.57	a1	7113.98	0.91	3.00	33.26	90.91	2.31	0.00	2.75	1.69	1.06	0.00	0.25	2.51	0.01	1.21	0.02	0.93	5.05	0.83
			45	23.05	0.07	23.49	0.01	32.63	0.18	7.96	0.07	87.47			0.91	2.97	32.96	90.77	2.31	0.01	2.78	1.68	1.10	0.00	0.25	2.49	0.02	1.19	0.01	0.95	5.04	0.83
			46	23.46	0.08	23.77	0.05	32.63	0.19	7.83	0.26	88.29			0.91	2.97	32.96	91.59	2.33	0.01	2.78	1.66	1.12	0.00	0.25	2.46	0.02	1.16	0.04	0.95	5.03	0.82
			47	23.47	0.04	22.90	0.02	33.21	0.22	6.51	0.23	86.60			0.91	3.03	33.54	89.96	2.38	0.00	2.74	1.62	1.12	0.00	0.26	2.56	0.02	0.98	0.03	1.03	4.97	0.79
			48	23.06	0.07	23.71	bdl	33.82	0.18	6.66	0.21	87.70			0.91	3.08	34.16	91.12	2.31	0.01	2.80	1.68	1.12	0.00	0.26	2.58	0.02	1.00	0.03	1.00	5.00	0.79
			49	23.15	0.04	22.53	0.00	32.03	0.17	7.83	0.46	86.22			0.44	17.99	15.61	87.79	2.47	0.00	2.84	1.52	1.31	0.00	1.61	1.25	0.02	1.25	0.06	0.50	5.47	0.44
			50	22.76	0.07	23.45	0.02	32.61	0.15	7.71	0.05	86.83			0.44	18.31	15.89	88.42	2.41	0.01	2.93	1.58	1.35	0.00	1.62	1.27	0.01	1.22	0.01	0.52	5.48	0.43
			51	22.93	0.07	22.54	0.02	32.68	0.15	7.65	0.21	86.26			0.44	18.35	15.93	87.86	2.45	0.01	2.84	1.54	1.30	0.00	1.64	1.28	0.01	1.22	0.03	0.51	5.48	0.43
			52	23.63	0.03	23.31	0.03	30.56	0.17	6.17	0.27	84.17			0.44	17.16	14.89	85.66	2.56	0.00	2.97	1.44	1.53	0.00	1.55	1.21	0.02	1.00	0.03	0.65	5.34	0.39
			53	22.98	0.05	23.05	0.03	33.34	0.17	6.21	0.00	85.83			0.44	18.72	16.25	87.46	2.47	0.00	2.92	1.53	1.40	0.00	1.68	1.31	0.02	1.00	0.00	0.59	5.40	0.37
			54	22.33	0.04	22.69	0.03	29.48	0.17	7.31	0.47	82.51			0.59	12.10	19.31	84.44	2.44	0.00	2.92	1.56	1.36	0.00	1.10	1.59	0.02	1.19	0.06	0.68	5.31	0.52
			55	23.47	0.06	22.96	0.01	32.36	0.16	6.55	0.12	85.69			0.59	13.29	21.20	87.81	2.48	0.00	2.86	1.52	1.34	0.00	1.17	1.68	0.01	1.03	0.02	0.75	5.25	0.47
			56	23.58	0.01	22.34	0.02	32.36	0.16	5.94	0.30	84.71			0.59	13.29	21.20	86.83	2.52	0.00	2.81	1.48	1.33	0.00	1.19	1.70	0.01	0.95	0.04	0.78	5.22	0.44
			57	23.08	0.03	22.48	0.03	33.13	0.20	6.34	0.02	85.30			0.59	13.60	21.70	87.50	2.46	0.00	2.82	1.54	1.28	0.00	1.21	1.74	0.01	1.01	0.01	0.74	5.26	0.45
			58	23.30	0.07	22.67	0.03	33.00	0.14	6.40	0.10	85.71			0.27	24.12	9.87	86.70	2.55	0.01	2.93	1.44	1.48	0.00	2.21	1.81	0.01	1.04	0.02	0.42	5.57	0.32
59	24.16	0.07	22.67	0.03	32.90	0.16	6.65	0.14	86.78	0.27	24.05	9.84	87.77	2.60	0.01	2.88	1.39	1.49	0.00	2.17	0.80	0.01	1.07	0.02	0.44	5.55	0.33					
60	23.92	0.03	23.27	0.01	32.54	0.24	6.64	0.12	86.77	0.27	23.78	9.73	87.75	2.57	0.00	2.95	1.42	1.53	0.00	2.14	0.79	0.02	1.07	0.02	0.44	5.55	0.33					
61	22.65	0.12	23.65	0.04	33.13	0.15	7.74	0.04	87.53	0.31	22.92	11.35	88.67	2.42	0.01	2.98	1.57	1.41	0.00	2.05	0.91	0.01	1.23	0.01	0.37	5.62	0.38					
62	22.66	0.04	23.50	0.00	33.07	0.22	8.21	0.02	87.72	0.31	22.88	11.33	88.86	2.42	0.00	2.95	1.58	1.37	0.00	2.04	0.91	0.02	1.31	0.00	0.35	5.65	0.39					
63	23.46	0.02	22.89	bdl	34.04	0.14	6.86	0.10	87.49	0.31	23.55	11.66	88.66	2.51	0.00	2.89	1.49	1.41	0.00	2.11	0.94	0.01	1.10	0.01	0.42	5.57	0.34					
64	23.52	0.02	23.27	0.06	33.58	0.20	6.71	0.09	87.45	0.31	23.23	11.50	88.60	2.51	0.00	2.93	1.48	1.45	0.01	2.08	0.93	0.02	1.07	0.01	0.45	5.55	0.34					
65	23.79	0.06	22.74	0.02	33.24	0.22	6.48	0.11	86.66	0.31	22.99	11.39	87.80	2.56	0.00	2.89	1.43	1.46	0.00	2.07	0.92	0.02	1.04	0.02	0.47	5.53	0.33					
OF4072	Aosta Valley (Alps, Italy)	Talcshist	66	26.75	0.06	22.67	0.05	23.32	0.10	15.72	0.06	88.73	c1/avg(5)	7112.65	0.34	15.49	8.71	89.60	2.67	0.00	2.67	1.32	1.35	0.00	1.29	0.65	0.01	2.34	0.01	0.34	5.65	0.64
			67	25.38	0.04	22.71	0.02	24.21	0.10	15.23	0.07	87.77			0.34	16.08	9.04	88.67	2.58	0.00	2.73	1.41	1.31	0.00	1.37	0.69	0.01	2.31	0.01	0.30	5.70	0.63
			68	26.36	0.01	22.79	0.04	23.48	0.10	15.85	0.02	88.63			0.34	15.59	8.76	89.51	2.64	0.00	2.69	1.36	1.33	0.00	1.31	0.66	0.01	2.37	0.00	0.32	5.68	0.64
			69	26.87	0.06	22.39	0.06	23.15	0.09	15.55	0.31	88.47			0.34	15.37	8.64	89.33	2.70	0.00	2.65	1.30	1.35	0.01	1.29	0.65	0.01	2.33	0.04	0.33	5.63	0.64
			70	26.68	0.01	23.27	0.06	23.47	0.09	15.28	0.12	88.98			0.34	15.59	8.76	89.86	2.66	0.00	2.73	1.34	1.39	0.00	1.30	0.66	0.01	2.27	0.02	0.35	5.64	0.64
AZN2	Aznalcollar (Spain)	Sulfide deposit	71	25.07	0.04	22.64	0.01	28.15	0.38	12.16	0.02	88.45	c2	7111.96	0.04	27.06	1.21	88.57	2.65	0.00	2.82	1.35	1.46	0.00	2.39	0.10	0.03	1.91	0.00	0.10	5.89	0.44
			72	25.33	0.04	22.51	0.01	28.56	0.44	12.68	0.03	89.60			0.04	27.46	1.23	89.73	2.64	0.00	2.77	1.35	1.41	0.00	2.40	0.10	0.04	1.97	0.00	0.08	5.92	0.45
			73	24.60	0.06	22.30	bdl	28.14	0.42	12.44	0.04	87.97			0.17	23.34	5.34	88.50	2.59	0.00	2.76	1.41	1.35	0.00	2.05	0.42	0.04	1.95	0.01	0.18	5.82	0.49
			74	25.11	0.02	22.89	0.00	28.64	0.35	12.15	0.00	89.16			0.17	23.75	5.43	89.70	2.60	0.00	2.80	1.40	1.40	0.00	2.06	0.42	0.03	1.88	0.00	0.21	5.79	0.48
			75	25.09	0.06	21.66	0.01	29.03	0.42	11.82	0.09	88.18			0.17	24.08	5.51	88.73	2.64	0.00	2.69	1.35	1.33	0.00	2.12	0.44	0.04	1.85	0.01	0.20	5.79	0.47
			76	25.48	0.06	22.01	0.04	28.29	0.37	12.35	0.05	88.64			0.17	23.46	5.37	89.17	2.65	0.00	2.70	1.34	1.36	0.00	2.04	0.42	0.03	1.92	0.01	0.22	5.78	0.48

TABLE 7.2 – Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites naturelles étudiées dans la partie 3 (page 2).

SOL1C	Solbec (Quebec, Canada)	Sulfide deposit	77	avg (7)	27.75	0.04	22.51	0.00	14.28	0.25	22.50	0.12	87.44	0.17	11.91	2.63	87.70	2.73	0.00	2.61	1.26	1.35	0.00	0.98	0.20	0.02	3.30	0.01	0.14	5.86	0.77		
			78		27.59	0.03	22.66	bdl	14.15	0.28	22.50	0.09	87.26	0.17	11.80	2.61	87.52	2.72	0.00	2.63	1.28	1.36	0.00	0.97	0.19	0.02	3.31	0.01	0.13	5.87	0.77		
			79		27.97	0.04	21.99	0.01	14.24	0.29	23.09	0.08	87.71	0.17	11.88	2.63	87.97	2.75	0.00	2.55	1.25	1.30	0.00	0.98	0.19	0.02	3.38	0.01	0.12	5.88	0.78		
			80		27.34	0.04	22.73	bdl	14.52	0.14	22.35	0.02	87.13	0.17	12.11	2.68	87.40	2.70	0.00	2.65	1.29	1.36	0.00	1.00	0.20	0.01	3.30	0.00	0.13	5.87	0.77		
			81		27.43	0.06	22.28	bdl	14.43	0.29	22.64	0.05	87.17	c2	7112.25	0.17	12.03	2.66	87.44	2.72	0.00	2.60	1.28	1.32	0.00	1.00	0.20	0.02	3.34	0.00	0.12	5.88	0.77
			82		28.52	0.07	22.92	bdl	13.98	0.28	21.55	0.53	87.83	0.17	11.66	2.58	88.09	2.79	0.00	2.64	1.20	1.44	0.00	0.95	0.19	0.02	3.14	0.06	0.19	5.76	0.77		
			83		27.07	0.03	23.12	0.01	14.69	0.25	22.29	0.06	87.53	0.17	12.26	2.71	87.80	2.67	0.00	2.69	1.33	1.36	0.00	1.01	0.20	0.02	3.28	0.01	0.12	5.88	0.76		
			84		28.30	0.03	21.88	0.02	13.93	0.20	23.05	0.03	87.45	0.17	11.62	2.57	87.70	2.78	0.00	2.53	1.22	1.32	0.00	0.95	0.19	0.02	3.38	0.00	0.14	5.85	0.78		
AMC18	Amulet mine, Rouyn-Noranda (Quebec, Canada)	Sulfide deposit	85		26.95	0.05	17.23	0.02	37.04	0.19	5.54	0.49	87.51	a1	7112.42	0.24	28.22	9.80	88.49	2.95	0.00	2.22	1.05	1.17	0.00	2.58	0.81	0.02	0.90	0.07	0.45	5.54	0.26
			86		26.86	0.06	17.12	bdl	37.33	0.26	5.54	0.46	87.62	0.24	28.44	9.88	88.61	2.94	0.00	2.21	1.06	1.15	0.00	2.60	0.81	0.02	0.90	0.06	0.44	5.55	0.26		
			87		27.98	0.00	15.57	0.02	37.33	0.29	6.21	0.35	87.75	0.33	25.15	13.54	89.11	3.02	0.00	1.98	0.98	1.00	0.00	2.27	1.10	0.03	1.00	0.05	0.55	5.44	0.31		
			88		27.43	0.04	15.26	0.00	37.78	0.19	6.28	0.26	87.24	a1	7112.63	0.33	25.45	13.70	88.61	2.99	0.00	1.96	1.01	0.95	0.00	2.32	1.12	0.02	1.02	0.04	0.53	5.46	0.31
			89		27.62	0.00	15.46	0.02	37.85	0.37	6.13	0.36	87.81	0.33	25.50	13.73	89.19	2.99	0.00	1.97	1.01	0.97	0.00	2.31	1.12	0.03	0.99	0.05	0.53	5.46	0.30		
			90		21.99	0.01	22.34	0.00	35.25	0.24	6.45	0.08	86.36	0.23	27.28	8.86	87.25	2.44	0.00	2.92	1.56	1.36	0.00	2.53	0.74	0.02	1.07	0.01	0.26	5.73	0.30		
			91		22.39	0.07	22.09	bdl	34.80	0.22	6.49	0.21	86.26	a1	7112.39	0.23	26.93	8.75	87.14	2.48	0.01	2.88	1.51	1.37	0.00	2.49	0.73	0.02	1.07	0.03	0.28	5.72	0.30
92		23.95	0.09	22.00	0.00	35.04	0.26	6.75	0.12	88.21	0.23	27.12	8.81	89.09	2.58	0.01	2.79	1.41	1.38	0.00	2.44	0.71	0.02	1.08	0.02	0.33	5.66	0.31					
CD76	Salau mine (Ariège, France)	Vein from sulfide deposit	93		25.03	0.00	18.80	0.01	33.99	0.92	7.94	0.27	86.94	0.74	8.71	28.10	89.76	2.59	0.00	2.29	1.41	0.89	0.00	0.75	2.19	0.08	1.23	0.03	0.83	5.17	0.62		
			94		24.69	0.00	19.36	0.03	32.94	0.82	8.41	0.18	86.42	0.74	8.44	27.23	89.15	2.56	0.00	2.37	1.44	0.93	0.00	0.73	2.13	0.07	1.30	0.02	0.81	5.19	0.64		
			95		25.22	0.01	19.20	0.00	33.01	0.83	7.41	0.30	85.96	0.74	8.46	27.29	88.69	2.63	0.00	2.36	1.37	0.99	0.00	0.74	2.14	0.07	1.15	0.03	0.88	5.13	0.61		
			96		25.24	0.00	19.91	0.00	32.68	0.70	7.69	0.46	86.65	0.74	8.37	27.01	89.36	2.60	0.00	2.42	1.40	1.02	0.00	0.72	2.10	0.06	1.18	0.05	0.86	5.14	0.62		
			97		24.72	0.00	19.14	0.00	33.61	0.93	7.54	0.19	86.12	c2	7113.60	0.74	8.61	27.78	88.90	2.58	0.00	2.36	1.42	0.94	0.00	0.75	2.18	0.08	1.17	0.02	0.85	5.15	0.61
			98		25.31	0.00	19.61	0.00	32.32	0.65	8.37	0.33	86.58	0.74	8.28	26.72	89.26	2.61	0.00	2.38	1.39	0.99	0.00	0.71	2.07	0.06	1.29	0.04	0.84	5.16	0.64		
			99		25.04	0.00	19.13	0.00	34.17	0.83	7.09	0.23	86.48	0.74	8.75	28.24	89.31	2.60	0.00	2.35	1.40	0.95	0.00	0.76	2.21	0.07	1.10	0.03	0.88	5.12	0.59		
			100		25.41	0.03	19.56	0.02	32.83	0.83	7.72	0.32	86.72	0.74	8.41	27.14	89.44	2.62	0.00	2.38	1.38	1.00	0.00	0.73	2.11	0.07	1.19	0.04	0.87	5.13	0.62		
ZS24	Zermatt-Sass (Alps, Switzerland)	Chloritite	101		32.34	0.03	16.75	0.14	5.61	0.04	31.68	0.02	86.60	0.66	1.88	4.14	87.02	3.06	0.00	1.87	0.94	0.93	0.01	0.15	0.29	0.00	4.47	0.00	0.15	5.84	0.97		
			102		33.41	0.00	15.06	0.09	5.34	0.05	32.39	0.00	86.33	0.66	1.79	3.94	86.73	3.16	0.00	1.68	0.84	0.84	0.01	0.14	0.28	0.00	4.57	0.00	0.15	5.85	0.97		
			103		33.32	bdl	15.93	0.10	5.62	0.08	32.08	0.04	87.17	0.66	1.89	4.15	87.58	3.13	0.00	1.76	0.87	0.89	0.01	0.15	0.29	0.01	4.49	0.00	0.16	5.83	0.97		
			104		32.03	0.00	17.32	0.03	5.65	0.05	31.25	0.09	86.43	c2	7113.41	0.66	1.90	4.17	86.84	3.03	0.00	1.93	0.96	0.97	0.00	0.15	0.30	0.00	4.41	0.01	0.15	5.85	0.97
			105		32.91	0.01	15.66	0.14	5.65	0.07	32.20	0.03	86.67	0.66	1.90	4.17	87.09	3.11	0.00	1.75	0.89	0.86	0.01	0.15	0.30	0.01	4.54	0.00	0.14	5.85	0.97		
			106		32.17	0.02	16.77	0.17	5.24	0.06	31.27	0.03	85.73	0.66	1.76	3.87	86.12	3.07	0.00	1.89	0.93	0.96	0.01	0.14	0.28	0.00	4.45	0.00	0.16	5.83	0.97		

TABLE 7.3 – Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites naturelles étudiées dans la partie 3 (page 3).

44B	Oman	Metapelite	107	avg (18)	25.94	0.03	18.96	0.00	27.70	0.26	14.51	0.05	87.43	0.15	23.47	4.70	87.90	2.75	0.00	2.37	1.25	1.11	0.00	2.08	0.37	0.02	2.29	0.01	0.12	5.88	0.52			
			108	26.38	bdl	18.19	0.04	27.38	0.24	15.35	0.02	87.59	0.15	23.20	4.64	88.05	2.78	0.00	2.26	1.22	1.04	0.00	2.05	0.37	0.02	2.41	0.00	0.10	5.90	0.54				
			109	26.49	bdl	18.08	bdl	27.00	0.28	15.07	0.07	86.93	0.15	22.88	4.58	87.38	2.81	0.00	2.26	1.19	1.07	0.00	2.03	0.37	0.03	2.38	0.01	0.12	5.88	0.54				
			110	25.88	0.02	19.76	0.03	27.12	0.35	14.55	0.05	87.75	0.15	22.98	4.60	88.21	2.72	0.00	2.45	1.28	1.17	0.00	2.02	0.36	0.03	2.28	0.01	0.13	5.87	0.53				
			111	26.12	0.06	19.72	bdl	27.71	0.36	14.43	0.03	88.41	0.15	23.48	4.70	88.88	2.73	0.00	2.43	1.27	1.16	0.00	2.05	0.37	0.03	2.25	0.01	0.13	5.87	0.52				
			112	26.01	bdl	18.57	bdl	27.61	0.18	14.92	0.04	87.29	0.15	23.40	4.68	87.76	2.76	0.00	2.32	1.24	1.08	0.00	2.07	0.37	0.02	2.36	0.01	0.10	5.90	0.53				
			113	26.07	0.04	18.91	bdl	27.41	0.23	14.43	0.03	87.10	0.15	23.23	4.65	87.57	2.77	0.00	2.36	1.23	1.13	0.00	2.06	0.37	0.02	2.28	0.00	0.13	5.86	0.53				
			114	26.87	0.03	18.53	0.00	27.17	0.25	15.09	0.10	88.05	0.15	23.02	4.61	88.51	2.81	0.00	2.28	1.19	1.10	0.00	2.01	0.36	0.02	2.35	0.01	0.13	5.86	0.54				
			115	25.95	0.01	19.24	0.00	27.74	0.22	14.10	0.11	87.37	0.15	23.51	4.71	87.84	2.75	0.00	2.40	1.25	1.15	0.00	2.08	0.37	0.02	2.23	0.02	0.13	5.87	0.52				
			116	25.15	0.04	19.44	bdl	27.78	0.34	14.02	0.00	86.77	c2	7112.22	0.15	23.54	4.71	87.24	2.69	0.00	2.45	1.31	1.14	0.00	2.11	0.38	0.03	2.23	0.00	0.11	5.89	0.51		
			117	25.68	0.09	20.02	0.02	27.96	0.20	14.09	0.02	88.07	0.15	23.69	4.74	88.54	2.70	0.01	2.48	1.30	1.18	0.00	2.08	0.37	0.02	2.21	0.00	0.13	5.87	0.51				
			118	25.50	0.03	19.59	bdl	27.76	0.23	14.35	0.02	87.47	0.15	23.53	4.71	87.94	2.70	0.00	2.44	1.30	1.15	0.00	2.08	0.38	0.02	2.26	0.00	0.11	5.89	0.52				
			119	25.30	0.02	19.87	bdl	28.07	0.21	13.77	0.02	87.24	0.15	23.79	4.76	87.72	2.69	0.00	2.49	1.31	1.18	0.00	2.11	0.38	0.02	2.18	0.00	0.12	5.88	0.51				
			120	25.55	0.04	18.34	0.02	28.44	0.21	14.48	0.06	87.14	0.15	24.10	4.82	87.62	2.73	0.00	2.31	1.27	1.04	0.00	2.15	0.39	0.02	2.31	0.01	0.08	5.92	0.52				
			121	25.78	0.04	18.27	bdl	28.30	0.26	14.36	0.16	87.14	0.15	23.98	4.80	87.62	2.75	0.00	2.30	1.24	1.05	0.00	2.14	0.39	0.02	2.29	0.02	0.10	5.91	0.52				
			122	26.63	0.05	18.62	0.02	26.81	0.23	14.94	0.02	87.32	0.15	22.72	4.55	87.77	2.81	0.00	2.31	1.19	1.12	0.00	2.00	0.36	0.02	2.35	0.00	0.15	5.85	0.54				
			123	26.02	0.05	18.96	bdl	28.11	0.29	14.34	0.03	87.76	0.15	23.82	4.77	88.24	2.75	0.00	2.36	1.25	1.11	0.00	2.10	0.38	0.03	2.26	0.01	0.12	5.88	0.52				
			124	25.89	0.04	18.61	0.01	28.26	0.26	14.61	0.02	87.70	0.15	23.95	4.79	88.19	2.74	0.00	2.32	1.26	1.07	0.00	2.12	0.38	0.02	2.31	0.00	0.10	5.90	0.52				
			125	25.61	0.02	18.54	bdl	27.92	0.29	14.31	0.02	86.66	0.15	23.66	4.74	87.13	2.74	0.00	2.34	1.26	1.08	0.00	2.12	0.38	0.03	2.28	0.00	0.10	5.90	0.52				
			GtAndagne	Gran Paradiso (Alps, Italy)	Metapelite	126	avg (13)	32.40	0.01	17.69	2.00	3.01	0.17	30.58	0.13	85.99	0.47	1.59	1.58	86.15	3.08	0.00	1.98	0.92	1.06	0.15	0.13	0.11	0.01	4.33	0.02	0.19	5.65	0.97
						127	32.63	0.03	17.84	1.91	3.32	0.20	30.30	0.23	86.46	0.47	1.75	1.74	86.64	3.08	0.00	1.99	0.91	1.07	0.14	0.14	0.12	0.02	4.27	0.03	0.20	5.65	0.97	
						128	32.20	0.00	17.28	1.99	3.47	0.11	30.05	0.21	85.31	0.47	1.83	1.83	85.49	3.09	0.00	1.95	0.91	1.04	0.15	0.15	0.13	0.01	4.30	0.03	0.20	5.64	0.97	
						129	32.43	0.00	17.10	2.00	3.69	0.13	30.39	0.19	85.93	0.47	1.94	1.94	86.12	3.09	0.00	1.92	0.91	1.01	0.15	0.15	0.14	0.01	4.32	0.03	0.19	5.65	0.97	
						130	32.13	0.03	18.01	2.15	2.84	0.21	30.50	0.08	85.95	0.47	1.50	1.50	86.10	3.05	0.00	2.02	0.94	1.07	0.16	0.12	0.11	0.02	4.32	0.01	0.19	5.64	0.97	
						131	32.44	0.00	17.69	2.09	3.07	0.16	30.93	0.13	86.51	0.47	1.62	1.61	86.67	3.07	0.00	1.97	0.93	1.04	0.16	0.13	0.11	0.01	4.36	0.02	0.18	5.66	0.97	
132	32.08	0.02				17.89	2.01	3.00	0.17	30.38	0.15	85.70	c1/avg(7112.97	0.47	1.58	1.58	85.86	3.06	0.00	2.01	0.94	1.07	0.15	0.13	0.11	0.01	4.32	0.02	0.19	5.65	0.97		
133	31.90	0.02				17.63	1.82	2.75	0.18	30.30	0.07	84.66	2)	0.47	1.45	1.45	84.81	3.07	0.00	2.00	0.93	1.07	0.14	0.12	0.10	0.01	4.35	0.01	0.19	5.67	0.97			
134	32.03	0.01				17.95	1.90	2.84	0.20	30.82	0.18	85.93	0.47	1.50	1.49	86.07	3.04	0.00	2.01	0.95	1.06	0.14	0.12	0.11	0.02	4.37	0.03	0.16	5.69	0.97				
135	33.52	0.00				17.83	1.90	2.75	0.22	31.28	0.13	87.62	0.47	1.45	1.44	87.77	3.12	0.00	1.95	0.88	1.07	0.14	0.11	0.10	0.02	4.34	0.02	0.21	5.65	0.97				
136	33.22	0.00				17.72	2.18	2.71	0.14	31.13	0.14	87.23	0.47	1.43	1.42	87.38	3.10	0.00	1.95	0.90	1.06	0.16	0.11	0.10	0.01	4.34	0.02	0.20	5.64	0.97				
137	31.85	0.01				17.44	2.03	3.38	0.15	30.18	0.04	85.07	0.47	1.78	1.78	85.25	3.06	0.00	1.98	0.94	1.04	0.15	0.14	0.13	0.01	4.33	0.01	0.19	5.65	0.97				
138	32.46	0.00				18.37	2.16	2.81	0.18	30.55	0.04	86.56	0.47	1.48	1.48	86.71	3.06	0.00	2.04	0.94	1.10	0.16	0.12	0.10	0.01	4.29	0.00	0.21	5.63	0.97				
139	32.35	0.00				17.27	1.82	2.55	0.14	30.76	0.08	84.96	0.47	1.35	1.34	85.10	3.10	0.00	1.95	0.90	1.05	0.14	0.11	0.10	0.01	4.39	0.01	0.19	5.67	0.98				
MA1531	Mount Albert (Quebec, Canada)	Peridotite	140	avg (7)	31.79	0.04	16.11	3.61	0.88	0.00	33.44	0.06	85.94	0.58	0.37	0.57	86.00	3.02	0.00	1.80	0.98	0.83	0.27	0.03	0.04	0.00	4.74	0.01	0.08	5.65	0.99			
			141	29.44	0.02	18.99	4.49	0.92	0.00	31.60	0.10	85.56	0.58	0.38	0.59	85.62	2.82	0.00	2.15	1.18	0.97	0.34	0.03	0.04	0.00	4.52	0.01	0.08	5.56	0.99				
			142	29.97	0.04	18.35	4.09	1.10	0.00	31.68	0.04	85.27	0.58	0.46	0.71	85.35	2.88	0.00	2.08	1.12	0.96	0.31	0.04	0.05	0.00	4.54	0.01	0.10	5.59	0.99				
			143	31.46	0.00	15.69	3.94	1.14	0.00	33.15	0.10	85.48	0.58	0.47	0.74	85.55	3.02	0.00	1.77	0.98	0.79	0.30	0.04	0.05	0.00	4.74	0.01	0.07	5.62	0.99				
			144	31.27	0.06	15.87	3.69	1.07	0.00	32.99	0.00	84.95	b2	7113.22	0.58	0.45	0.70	85.02	3.01	0.00	1.80	0.99	0.82	0.28	0.04	0.05	0.00	4.74	0.00	0.08	5.64	0.99		
			145	32.19	0.06	14.80	4.11	1.01	0.00	33.27	0.14	85.58	0.58	0.42	0.65	85.65	3.08	0.00	1.67	0.92	0.75	0.31	0.03	0.05	0.00	4.75	0.02	0.09	5.59	0.99				
			146	31.25	0.05	16.16	3.96	0.92	0.00	33.21	0.04	85.59	0.58	0.38	0.60	85.65	2.99	0.00	1.82	1.01	0.81	0.30	0.03	0.04	0.00	4.74	0.01	0.07	5.62	0.99				
			147	31.11	0.03	15.81	4.35	1.06	0.00	33.10	0.06	85.52	0.58	0.44	0.69	85.59	2.98	0.00	1.79	1.01	0.77	0.33	0.04	0.05	0.00	4.73	0.01	0.07	5.60	0.99				

TABLE 7.4 – Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites naturelles étudiées dans la partie 3 (page 4).

MA15-26B	Mount Albert (Quebec, Canada)	Peridotite	148		34.80	0.02	14.52	0.03	3.13	0.00	33.81	0.38	86.69			0.79	0.64	2.76	86.97	3.26	0.00	1.60	0.74	0.86	0.00	0.05	0.19	0.00	4.72	0.05	0.13	5.83	0.99
			149		34.24	0.04	14.54	0.62	3.37	0.01	33.85	0.09	86.76			0.79	0.69	2.98	87.06	3.21	0.00	1.61	0.79	0.81	0.05	0.05	0.21	0.00	4.73	0.01	0.14	5.81	0.99
			150		34.55	0.05	13.83	0.06	3.53	0.03	33.91	0.35	86.32	a2	7113.72	0.79	0.73	3.12	86.64	3.25	0.00	1.53	0.74	0.79	0.00	0.06	0.22	0.00	4.76	0.04	0.12	5.84	0.99
			151		34.30	0.00	13.38	0.28	3.51	0.05	34.28	0.10	85.90			0.79	0.72	3.10	86.21	3.25	0.00	1.49	0.75	0.74	0.02	0.06	0.22	0.00	4.84	0.01	0.11	5.86	0.99
			152		35.66	0.03	8.89	1.00	4.47	0.00	34.53	0.10	84.68			0.79	0.92	3.95	85.07	3.44	0.00	1.01	0.56	0.46	0.08	0.07	0.29	0.00	4.97	0.01	0.12	5.79	0.99
MA14-2B	Mount Albert (Quebec, Canada)	Metasomatic rock	153	avg (3)	27.44	0.08	22.61	0.01	17.26	0.19	20.09	0.07	87.75	a2	7112.01	0.06	16.16	1.21	87.87	2.74	0.01	2.66	1.25	1.41	0.00	1.35	0.09	0.02	2.99	0.01	0.12	5.87	0.69
			154		27.60	0.07	22.52	0.01	17.09	0.20	20.21	0.05	87.74			0.17	14.17	3.24	88.07	2.74	0.01	2.64	1.25	1.38	0.00	1.18	0.24	0.02	2.99	0.01	0.18	5.81	0.72
			155		27.20	0.12	22.59	0.04	17.90	0.22	19.97	0.10	88.14	a1	7112.26	0.17	14.84	3.39	88.48	2.70	0.01	2.65	1.29	1.36	0.00	1.23	0.25	0.02	2.96	0.02	0.16	5.84	0.71
			156		27.52	0.06	22.71	0.00	16.78	0.15	20.09	0.05	87.36			0.17	13.91	3.18	87.68	2.74	0.00	2.66	1.26	1.41	0.00	1.16	0.24	0.01	2.98	0.01	0.19	5.80	0.72
			157	avg (3)	27.93	0.04	19.18	0.01	22.56	0.14	17.64	0.12	87.62	a2	7111.79	0.00	22.56	0.00	87.62	2.89	0.00	2.34	1.11	1.23	0.00	1.95	0.00	0.01	2.72	0.02	0.06	5.94	0.58
			158		27.92	0.06	18.59	0.00	22.23	0.09	17.34	0.20	86.43			0.19	18.04	4.66	86.90	2.89	0.00	2.27	1.11	1.16	0.00	1.56	0.36	0.01	2.68	0.02	0.21	5.79	0.63
			159		28.42	0.01	18.95	0.00	22.02	0.13	18.41	0.04	87.98	a1	7112.31	0.19	17.87	4.62	88.44	2.88	0.00	2.26	1.12	1.15	0.00	1.51	0.35	0.01	2.78	0.00	0.19	5.81	0.65
160		27.44	0.04	20.01	0.04	23.42	0.21	17.16	0.12	88.45			0.19	19.00	4.91	88.94	2.79	0.00	2.40	1.21	1.19	0.00	1.62	0.38	0.02	2.60	0.02	0.17	5.82	0.62			
Ard-K1130B	Vardar zone (Republic of Macedonia)	Metaconglomerate	161	avg (6)	33.53	0.03	35.72	0.04	2.29	0.51	13.75	0.15	86.01			0.89	0.25	2.26	86.24	3.05	0.00	3.82	0.95	2.87	0.00	0.02	0.15	0.04	1.86	0.02	1.03	4.96	0.99
			162		33.68	0.00	35.57	0.00	2.40	0.45	13.52	0.08	85.71			0.89	0.26	2.38	85.95	3.07	0.00	3.82	0.93	2.88	0.00	0.02	0.16	0.03	1.83	0.01	1.05	4.94	0.99
			163		33.36	0.03	35.30	0.05	2.35	0.44	14.01	0.12	85.65			0.89	0.26	2.32	85.88	3.04	0.00	3.80	0.95	2.84	0.00	0.02	0.16	0.03	1.90	0.01	1.02	4.97	0.99
			164		33.59	0.06	35.74	0.06	2.32	0.50	13.63	0.07	85.97	c3	7113.94	0.89	0.25	2.30	86.20	3.05	0.00	3.83	0.95	2.88	0.00	0.02	0.16	0.04	1.85	0.01	1.05	4.95	0.99
			165		33.17	0.07	35.57	0.03	2.15	0.52	13.83	0.16	85.50			0.89	0.23	2.13	85.71	3.03	0.00	3.83	0.96	2.87	0.00	0.02	0.15	0.04	1.88	0.02	1.02	4.97	0.99
			166		33.10	0.02	35.92	0.02	2.24	0.64	14.01	0.17	86.12			0.89	0.24	2.21	86.34	3.01	0.00	3.85	0.99	2.86	0.00	0.02	0.15	0.05	1.90	0.02	1.01	4.99	0.99
			167		34.29	0.00	36.22	0.05	2.27	0.49	13.50	0.30	87.12			0.89	0.25	2.25	87.35	3.07	0.00	3.83	0.93	2.90	0.00	0.02	0.15	0.04	1.80	0.04	1.05	4.94	0.99

bdl = below detection limit

- Not measured

* Measured as Fe_{TOT} = FeO

avg(n): homogeneous compositions over the area, averages are given for n spot EPMA analyses (shown directly below)

a = XANES matching EPMA analysis at micrometer scale; a1 = XANES data from spot analysis; a2 = XANES data from mapping

b = XANES matching EPMA analysis at cluster scale and compositions are homogeneous on the cluster; b1 = XANES data from spot analysis; b2 = XANES data from mapping

c = areas measured with XANES and EPMA are not matched at micrometer scale but compositions are homogeneous on the area; c1 = XANES data from spot analysis; c2 = XANES data from mapping; c3 = averages from spot and maps

TABLE 7.5 – Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites naturelles étudiées dans la partie 3 (page 5).

Sample	Phyllosilicate	Analysis number	Analysis type	oxide wt%											Centroid (eV)	Fe ³⁺ / Fe _{tot}	oxide wt%			structural formulae assuming O10(OH)2												
				SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total*			FeO	Fe ₂ O ₃	Total	Si	Ti	Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	XMg	
HM0916b	phengite	168		48.53	-	29.25	-	4.32	0.13	1.47	0.02	0.41	10.34	94.46	a1	7113.50	0.70	1.29	3.36	94.80	3.28	0.00	2.33	0.00	0.07	0.17	0.01	0.15	0.00	0.05	0.89	0.67
		169		51.41	-	25.71	-	4.43	0.12	3.00	0.00	0.18	10.93	95.79			0.70	1.33	3.45	96.13	3.43	0.00	2.02	0.00	0.07	0.17	0.01	0.30	0.00	0.02	0.93	0.80
HM0918	phengite	170		48.11	-	30.02	-	1.73	0.12	1.81	0.01	0.66	9.95	92.40	a1	7113.31	0.62	0.66	1.20	92.52	3.29	0.00	2.42	0.00	0.04	0.06	0.01	0.18	0.00	0.09	0.87	0.83
		171		48.20	-	32.39	-	1.62	0.17	1.30	0.00	0.68	10.06	94.42			0.62	0.62	1.12	94.54	3.22	0.00	2.55	0.00	0.03	0.06	0.01	0.13	0.00	0.09	0.86	0.79
		172		51.85	-	23.68	-	4.43	0.17	3.37	0.07	0.08	10.70	94.33	a1	7113.58	0.74	1.16	3.63	94.70	3.50	0.00	1.89	0.00	0.07	0.18	0.01	0.34	0.01	0.01	0.92	0.84
		173		52.18	-	24.22	-	4.33	0.12	3.51	0.04	0.07	10.89	95.35			0.74	1.13	3.55	95.70	3.49	0.00	1.91	0.00	0.06	0.18	0.01	0.35	0.00	0.01	0.93	0.85
LN1304	phengite	174		52.18	-	24.22	-	6.27	0.07	4.05	0.00	0.08	10.98	97.84	a1	7113.64	0.76	1.49	5.31	98.37	3.42	0.00	1.87	0.00	0.08	0.26	0.00	0.40	0.00	0.01	0.92	0.83
N1012	phengite	175		44.54	0.00	33.27	0.00	1.60	0.00	0.76	0.04	1.04	9.22	90.47	a1	7113.33	0.63	0.59	1.12	90.58	3.11	0.00	2.73	0.00	0.03	0.06	0.00	0.08	0.00	0.14	0.82	0.70
		176		44.84	0.00	33.62	0.00	1.53	0.00	0.73	0.05	1.15	9.07	90.98			0.63	0.57	1.07	91.09	3.11	0.00	2.74	0.00	0.03	0.06	0.00	0.08	0.00	0.15	0.80	0.70
SE14-44B	white mica	177	avg(3)	49.21	0.17	26.84	0.04	5.65	0.00	2.49	0.01	0.32	9.50	94.21			0.77	1.27	4.86	94.70	3.32	0.01	2.14	0.00	0.07	0.25	0.00	0.25	0.00	0.04	0.82	0.78
		178		49.90	0.19	25.51	0.06	6.68	0.03	2.74	0.02	0.18	9.32	94.63	a1	7113.67	0.77	1.50	5.75	95.21	3.36	0.01	2.03	0.00	0.08	0.29	0.00	0.28	0.00	0.02	0.80	0.76
		179		49.47	0.11	27.64	0.02	4.95	bdl	2.54	0.01	0.35	9.54	94.58			0.77	1.11	4.26	95.01	3.32	0.01	2.19	0.00	0.06	0.22	0.00	0.25	0.00	0.05	0.82	0.80
		180		48.25	0.21	27.35	0.03	5.33	bdl	2.20	bdl	0.43	9.65	93.42			0.77	1.20	4.59	93.88	3.29	0.01	2.20	0.00	0.07	0.24	0.00	0.22	0.00	0.06	0.84	0.77
		181	avg(3)	50.25	0.10	25.72	0.01	5.22	0.04	2.91	0.01	0.21	9.82	94.27			0.92	0.41	5.34	94.81	3.38	0.01	2.04	0.00	0.02	0.27	0.00	0.29	0.00	0.03	0.84	0.93
		182		50.24	0.06	25.95	bdl	4.92	0.04	2.86	0.00	0.18	10.07	94.28	a1	7114.01	0.92	0.38	5.04	94.79	3.38	0.00	2.06	0.00	0.02	0.26	0.00	0.29	0.00	0.02	0.87	0.93
		183		51.60	0.18	23.55	0.03	5.35	0.07	3.47	0.00	0.06	10.10	94.39			0.92	0.42	5.48	94.94	3.47	0.01	1.87	0.00	0.02	0.28	0.00	0.35	0.00	0.01	0.87	0.94
		184		48.93	0.07	27.65	0.04	5.38	0.00	2.40	0.02	0.38	9.29	94.15			0.92	0.42	5.51	94.70	3.29	0.00	2.19	0.00	0.02	0.28	0.00	0.24	0.00	0.05	0.80	0.91
		185	avg(2)	48.90	0.17	27.28	0.02	5.68	0.04	2.36	0.00	0.37	9.85	94.68			0.89	0.65	5.59	95.24	3.29	0.01	2.17	0.00	0.04	0.28	0.00	0.24	0.00	0.05	0.85	0.87
		186		48.62	0.23	27.09	0.03	6.03	0.06	2.39	0.00	0.34	9.90	94.69	a1	7113.93	0.89	0.69	5.94	95.29	3.28	0.01	2.15	0.00	0.04	0.30	0.00	0.24	0.00	0.04	0.85	0.86
187		49.19	0.10	27.47	0.00	5.32	0.03	2.33	0.00	0.40	9.81	94.67			0.89	0.61	5.24	95.19	3.31	0.01	2.18	0.00	0.03	0.26	0.00	0.23	0.00	0.05	0.84	0.87		
SOL1C	white mica	188	avg(3)	47.37	0.11	35.72	0.00	1.79	0.01	1.19	0.03	0.66	8.30	95.15			0.75	0.45	1.49	95.30	3.11	0.01	2.76	0.00	0.02	0.07	0.00	0.12	0.00	0.08	0.69	0.82
		189		47.17	0.11	36.07	bdl	1.80	bdl	1.13	0.01	0.71	8.36	95.29			0.75	0.45	1.50	95.46	3.09	0.01	2.78	0.00	0.02	0.07	0.00	0.11	0.00	0.09	0.70	0.82
		190		47.74	0.09	35.95	bdl	1.53	0.08	1.23	0.05	0.69	8.32	95.68	a2	7113.61	0.75	0.39	1.28	95.72	3.11	0.00	2.76	0.00	0.02	0.06	0.00	0.12	0.00	0.09	0.69	0.85
		191		47.21	0.12	35.13	bdl	2.04	bdl	1.20	0.04	0.59	8.22	94.50			0.75	0.51	1.70	94.69	3.12	0.01	2.73	0.00	0.03	0.08	0.00	0.12	0.00	0.08	0.69	0.81

TABLE 7.6 – Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des micas blancs étudiés dans la partie 3.

Sample	Phyllosilicate	Analysis number	Analysis type	oxide wt%										Centroid (eV)	Fe ³⁺ / Fe _{TOT}	oxide wt%			structural formulae assuming O5(OH)4									
				SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	Alc.	Total*	FeO			Fe ₂ O ₃	Total	Si	Ti	Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Alc.	XMg	
MA15-26B	serpentine	192		40.15	0.00	0.00	0.00	4.47	0.04	39.72	0.02	84.39	a1/avg(2)	7113.61	0.75	1.13	3.71	84.76	1.94	0.00	0.00	0.00	0.05	0.14	0.00	2.86	0.00	0.98
		193	avg(2)	39.63	0.00	0.02	0.00	4.73	0.10	40.07	0.05	84.60			0.76	1.16	3.97	84.99	1.92	0.00	0.00	0.00	0.05	0.14	0.00	2.89	0.00	0.98
		194		39.55	0.00	0.00	0.01	4.55	0.10	40.45	0.03	84.69	a1/avg(2)	7113.62	0.76	1.11	3.82	85.07	1.91	0.00	0.00	0.00	0.05	0.14	0.00	2.92	0.00	0.14
		195		39.71	0.00	0.04	0.00	4.90	0.10	39.68	0.07	84.50			0.76	1.20	4.12	84.91	1.92	0.00	0.00	0.00	0.05	0.15	0.00	2.87	0.00	0.15
MA15-04	lizardite	196		44.55	0.02	0.26	0.00	2.30	0.02	39.65	0.00	86.80	b1	7113.86	0.86	0.33	2.19	87.02	2.06	0.00	0.01	0.00	0.01	0.08	0.00	2.73	0.00	1.00
		197		44.34	0.00	0.31	0.03	2.05	0.05	39.72	0.03	86.53	b1	7113.89	0.87	0.27	1.98	86.73	2.06	0.00	0.02	0.00	0.01	0.07	0.00	2.74	0.00	1.00
		198		44.87	0.00	0.60	0.04	2.25	0.00	39.57	0.04	87.36	b1	7113.90	0.87	0.29	2.19	87.58	2.06	0.00	0.03	0.00	0.01	0.08	0.00	2.71	0.00	1.00
MA15-04	chrysotile	199	avg(8)	41.49	0.01	1.58	0.05	3.23	0.09	38.21	0.05	84.72			0.83	0.40	3.14	85.03	1.98	0.00	0.09	0.00	0.02	0.11	0.00	2.72	0.00	0.99
		200		42.27	0.01	1.30	0.06	3.48	0.05	38.59	0.06	85.81			0.83	0.60	3.20	86.13	1.99	0.00	0.07	0.00	0.02	0.11	0.00	2.71	0.00	0.99
		201		39.86	0.05	2.07	0.07	2.92	0.11	38.35	0.06	83.48			0.83	0.50	2.68	83.75	1.93	0.00	0.12	0.00	0.02	0.10	0.00	2.77	0.00	0.99
		202		42.01	0.00	2.00	0.05	2.90	0.09	38.14	0.12	85.31			0.83	0.50	2.66	85.57	1.99	0.00	0.11	0.00	0.02	0.09	0.00	2.69	0.00	0.99
		203		42.20	0.03	1.43	0.03	3.63	0.09	38.13	0.03	85.57	b1	7113.79	0.83	0.63	3.34	85.91	1.99	0.00	0.08	0.00	0.02	0.12	0.00	2.68	0.00	0.99
		204		40.88	0.01	1.68	0.06	3.09	0.09	37.75	0.05	83.61			0.83	0.53	2.84	83.90	1.98	0.00	0.10	0.00	0.02	0.10	0.00	2.72	0.00	0.99
		205		41.14	0.01	1.53	0.03	3.21	0.10	37.63	0.06	83.71			0.83	0.56	2.95	84.01	1.99	0.00	0.09	0.00	0.02	0.11	0.00	2.71	0.00	0.99
		206		41.30	0.00	1.52	0.05	3.40	0.07	38.41	0.03	84.77			0.83	0.59	3.12	85.09	1.97	0.00	0.09	0.00	0.02	0.11	0.00	2.73	0.00	0.99
		207		42.28	0.00	1.16	0.06	3.21	0.13	38.65	0.00	85.48			0.83	0.55	2.95	85.78	2.00	0.00	0.06	0.00	0.02	0.10	0.01	2.72	0.00	0.99

TABLE 7.7 – Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des serpentines étudiées dans la partie 3.

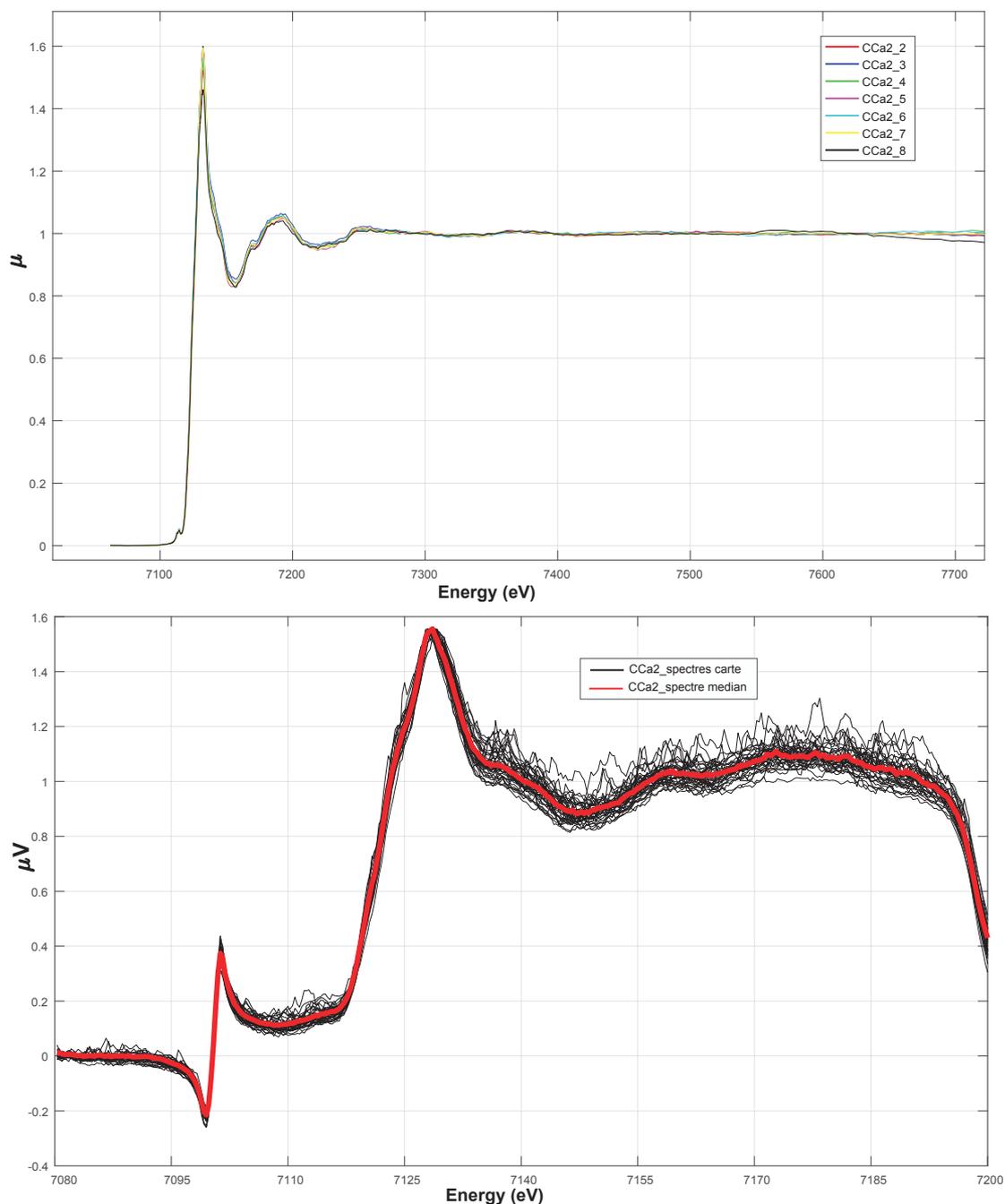


FIGURE 7.1 – Spectres XANES bruts de chlorite de l'échantillon CCa2. (**haut**) Scans ponctuels (voir 7.1 analyses n° 2 à 8), (**bas**) Spectres de la carte XANES de dimensions 100 x 100 μm , 5 x 5 px (1 pixel = 1 spectre). L'échantillon étant homogène en composition chimique d'après les analyses EPMA et la lecture des spectres, c'est le spectre médian qui a été utilisé pour le traitement de la carte (voir 7.1 analyse n° 1).

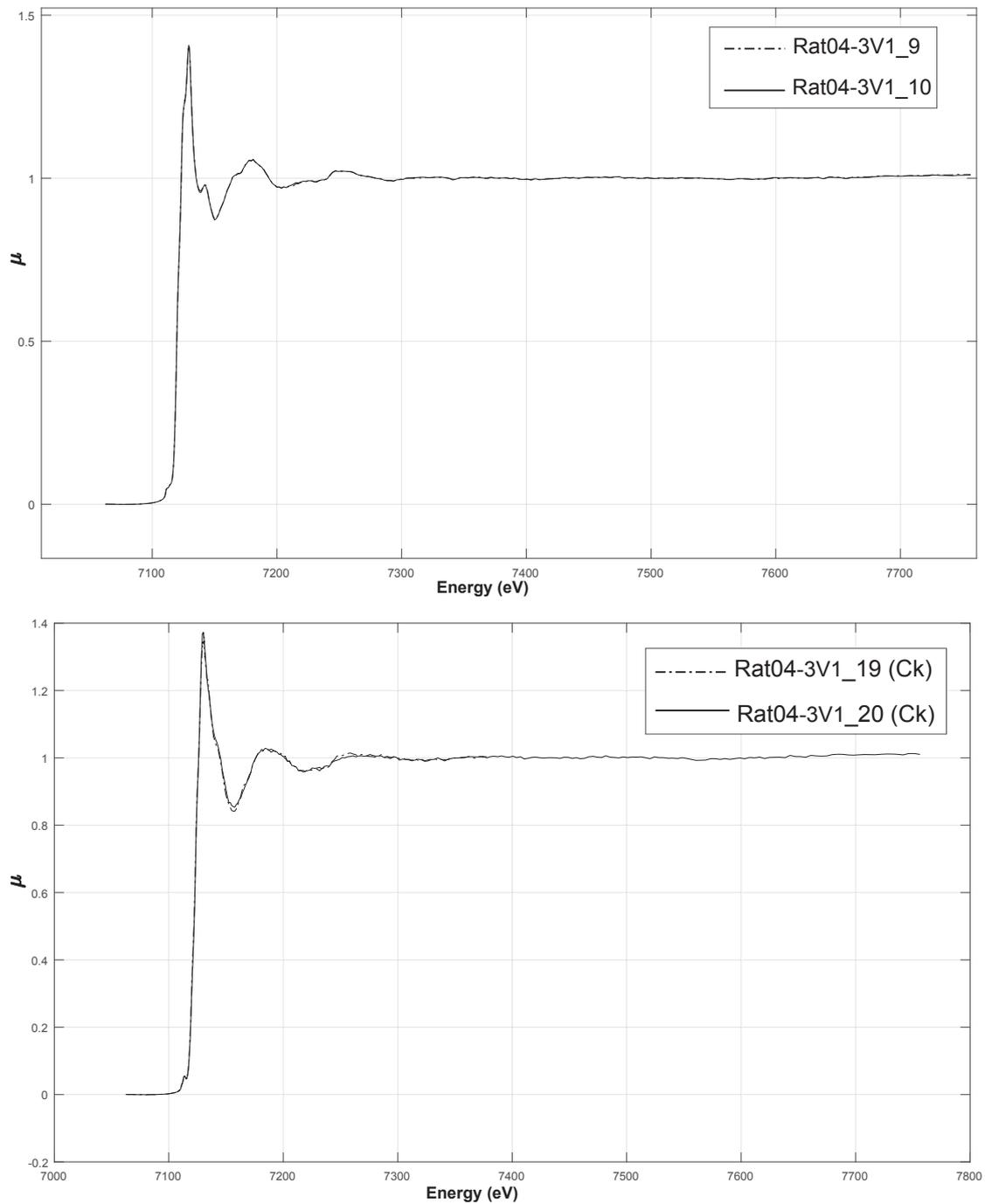


FIGURE 7.2 – Spectres XANES bruts de chlorite de l'échantillon Rat04-3V1. (**haut**) Scans ponctuels (voir 7.1 analyses n° 9 et 10), (**bas**) Scans ponctuels (voir 7.1 analyses n° 19 et 20). Ck = Cookeite (chlorite riche en lithium).

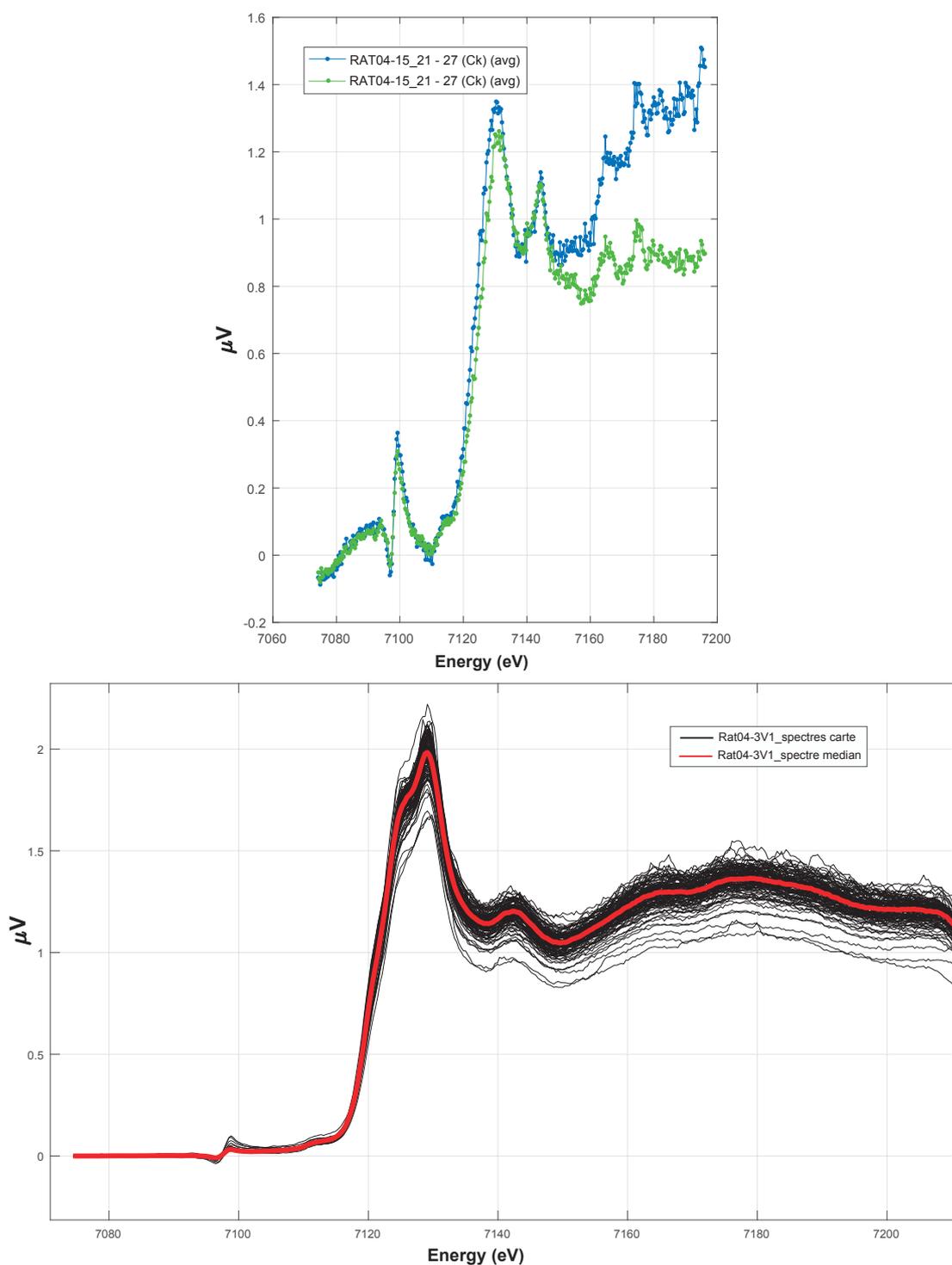


FIGURE 7.3 – Spectres XANES bruts de chlorite des échantillons Rat04-15 et Rat04-3V1. **(haut)** Scans ponctuels de Rat04-15 (voir 7.1 analyses n° 21 à 27), **(bas)** Spectres de la carte XANES de Rat04-3V1 de dimensions 350 x 350 μm , 10 x 10 px (1 pixel = 1 spectre). L'échantillon étant homogène en composition chimique d'après les analyses EPMA et la lecture des spectres, c'est le spectre médian qui a été utilisé pour le traitement de la carte (voir 7.1 analyses n° 11 à 18).

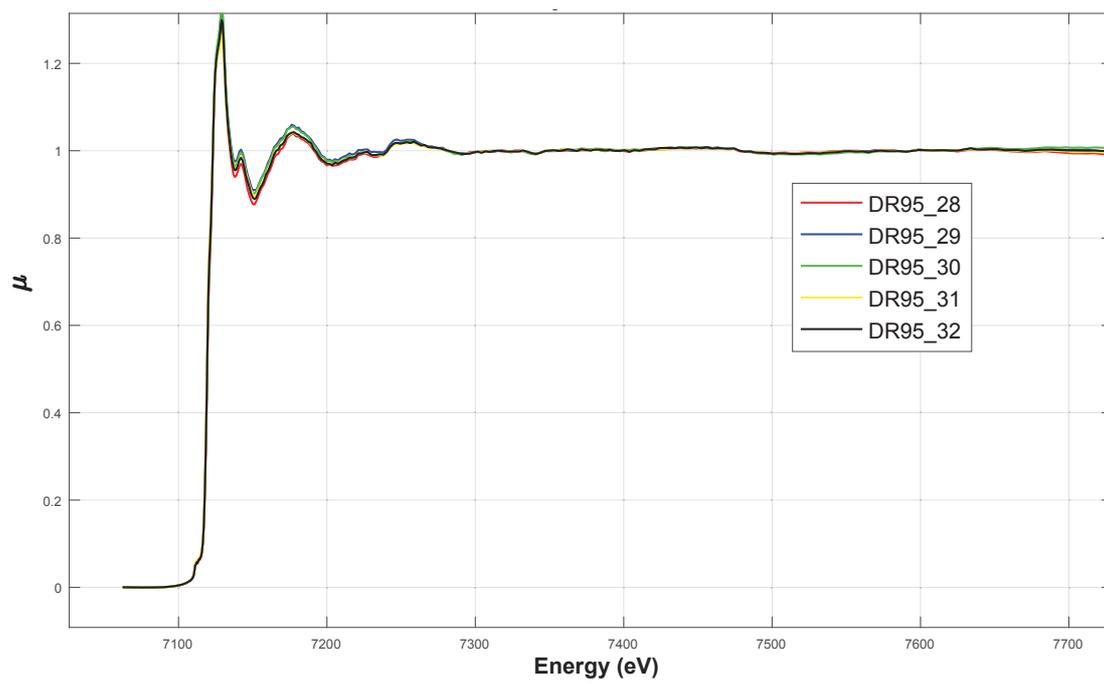


FIGURE 7.4 – Spectres XANES bruts de chlorite de l'échantillon DR95A5. Scans ponctuels (voir 7.1 analyses n° 28 à 32).

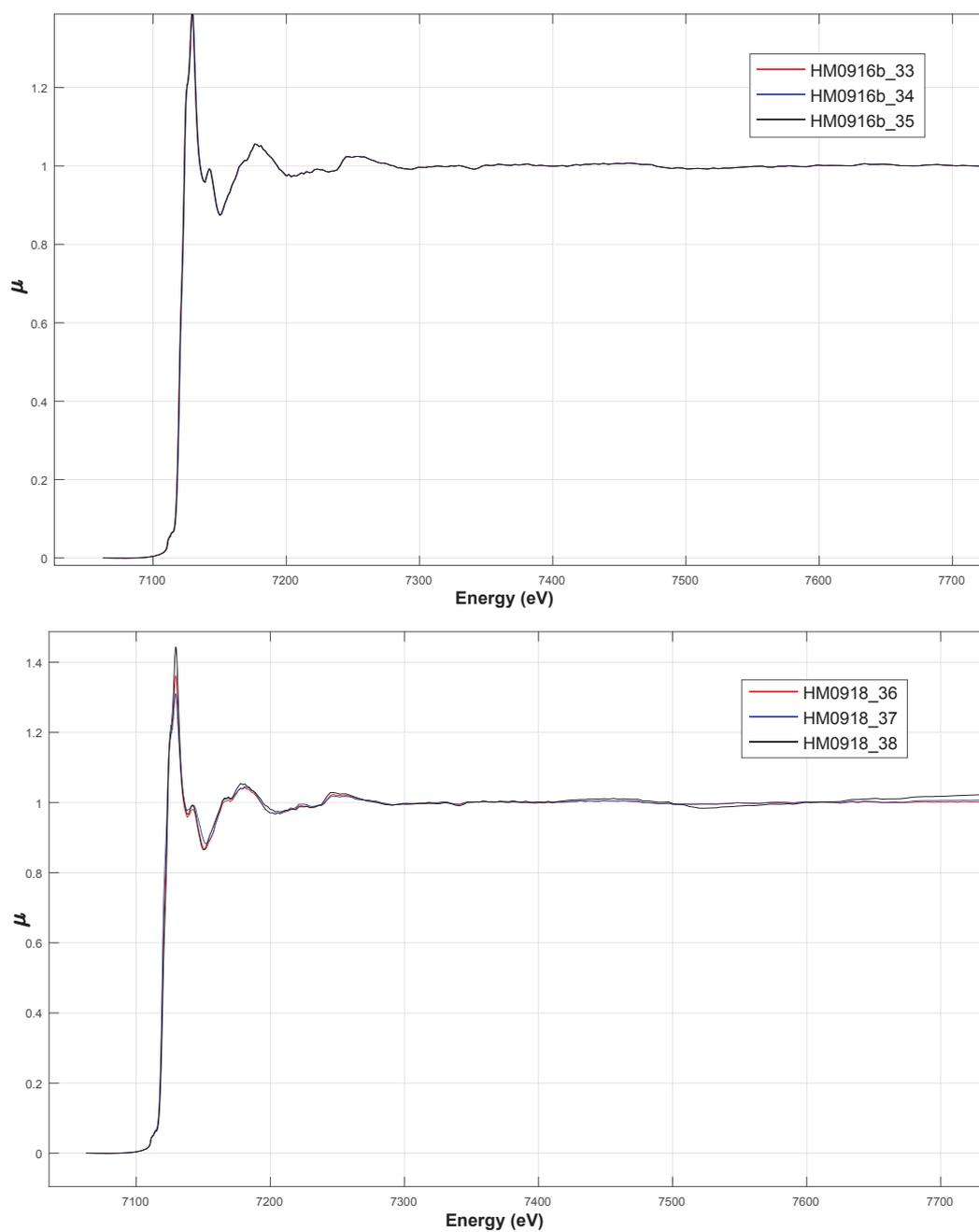


FIGURE 7.5 – Spectres XANES bruts de chlorite des échantillons HM0916b et HM0918. **(haut)** Scans ponctuels de HM0916b (voir 7.1 analyses n° 33 à 35), **(bas)** Scans ponctuels de HM0918 (voir 7.1 analyses n° 36 à 38).

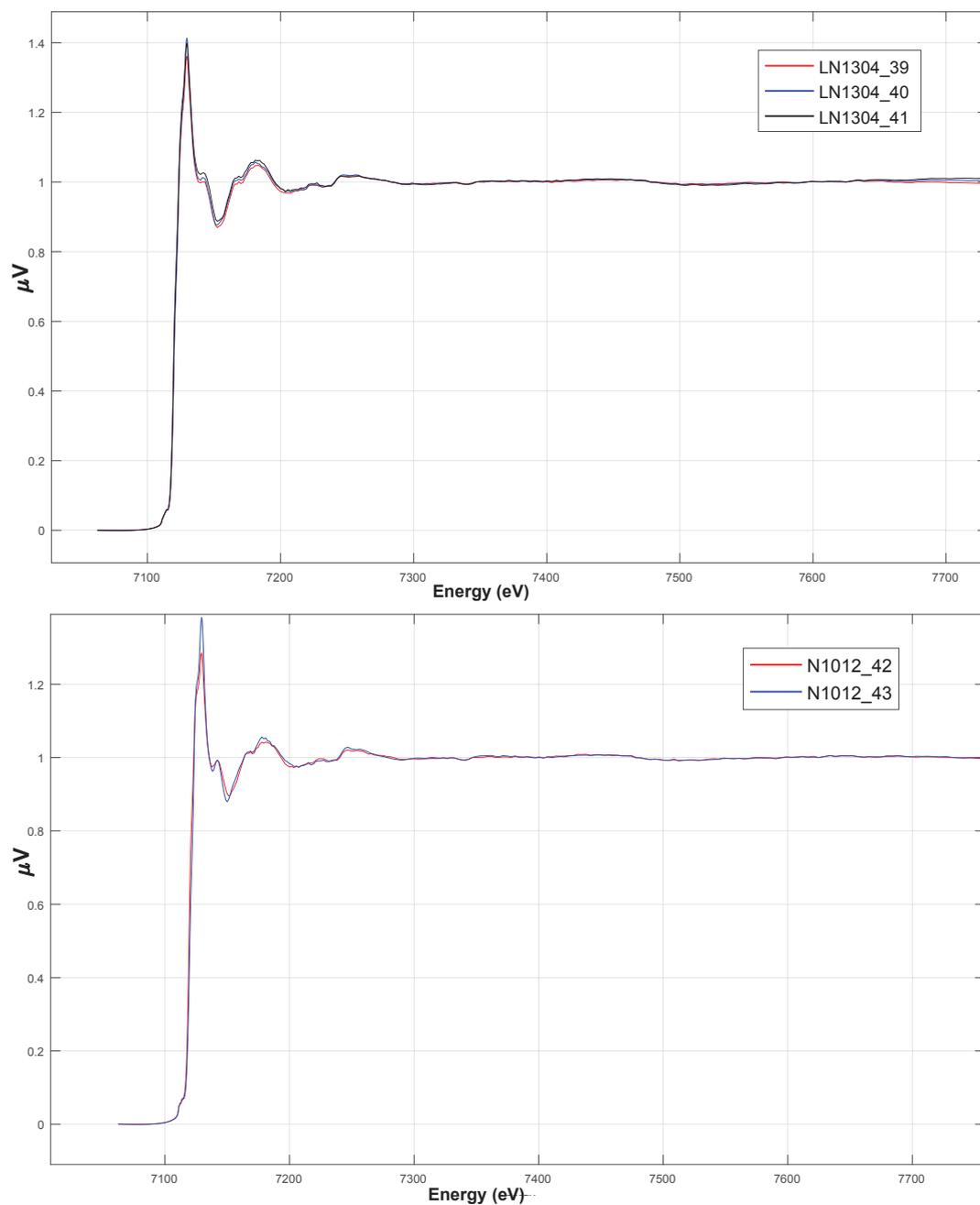


FIGURE 7.6 – Spectres XANES bruts de chlorite des échantillons LN1304 et N1012. (**haut**) Scans ponctuels de LN1304 (voir 7.2 analyses n° 39 à 41), (**bas**) Scans ponctuels de N1012 (voir 7.2 analyses n° 42 et 43).

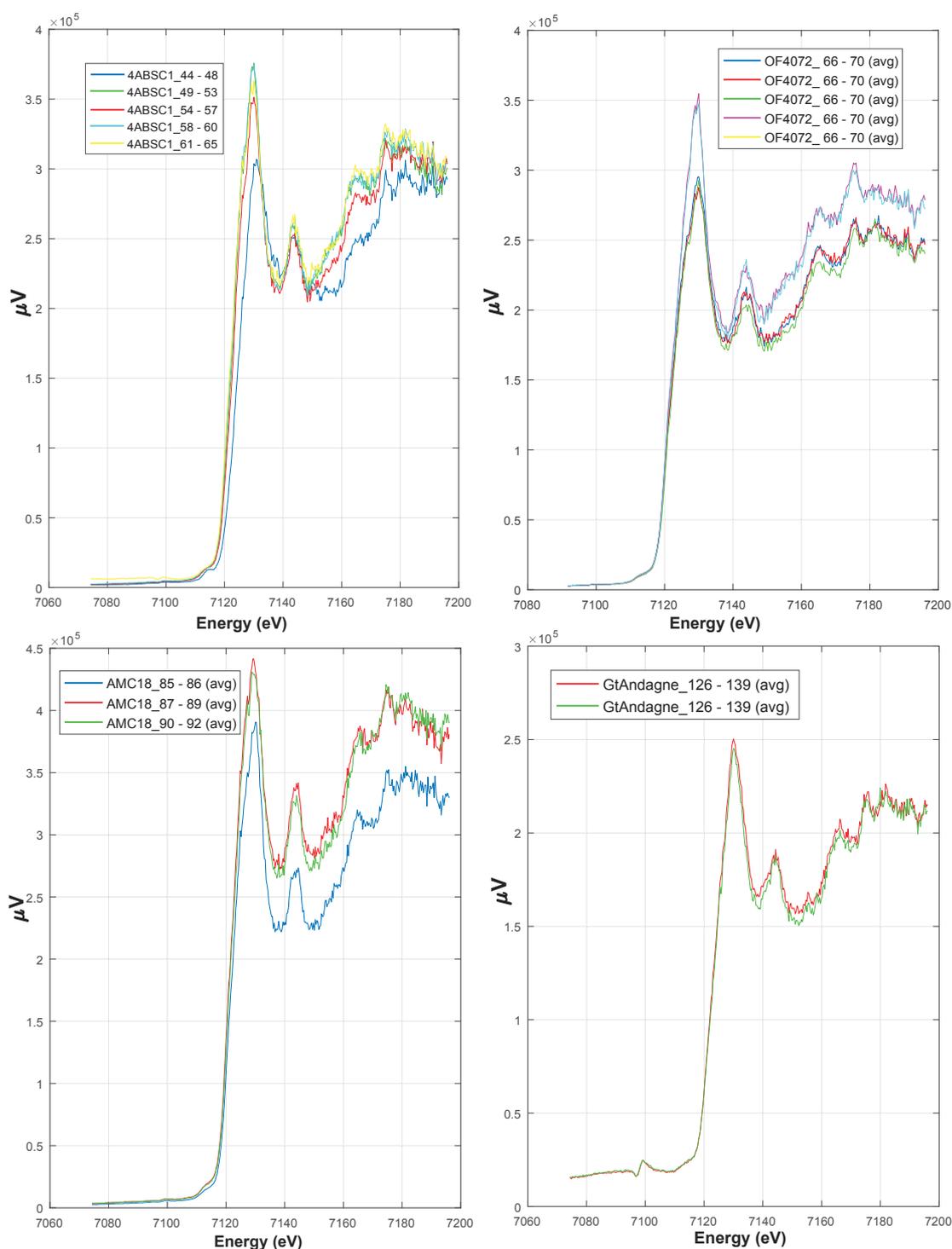


FIGURE 7.7 – Spectres XANES bruts de chlorite des échantillons 4ABSC1, OF4072, AMC18, et GtAndagne. (**haut**) Scans ponctuels de 4ABSC1 (gauche, voir 7.2 analyses n° 44 à 65) et OF4072 (droite, voir 7.2 analyses n° 366 à 70), (**bas**) Scans ponctuels de AMC18 (gauche, voir 7.2 analyses n° 85 à 92) et GtAndagne (droite, voir 7.2 analyses n° 126 à 139).

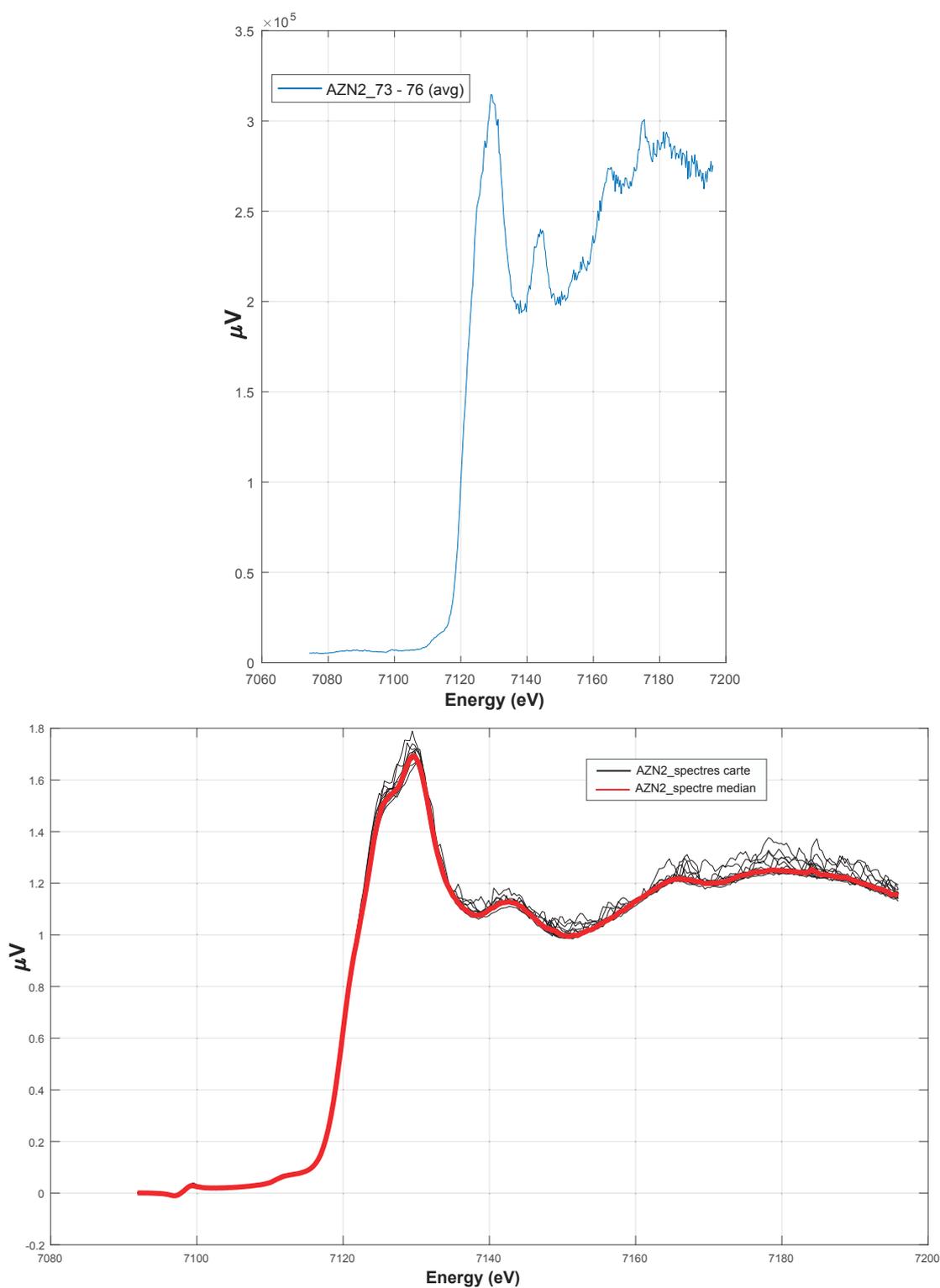


FIGURE 7.8 – Spectres XANES bruts de chlorite de l'échantillon AZN2. (**haut**) Scans ponctuels (voir 7.2 analyses n° 73 à 76), (**bas**) Spectres de la carte XANES de dimensions 40 x 40 μm , 3 x 3 px (1 pixel = 1 spectre). L'échantillon étant homogène en composition chimique d'après les analyses EPMA et la lecture des spectres, c'est le spectre médian qui a été utilisé pour le traitement de la carte (voir 7.2 analyses n° 71 et 72).

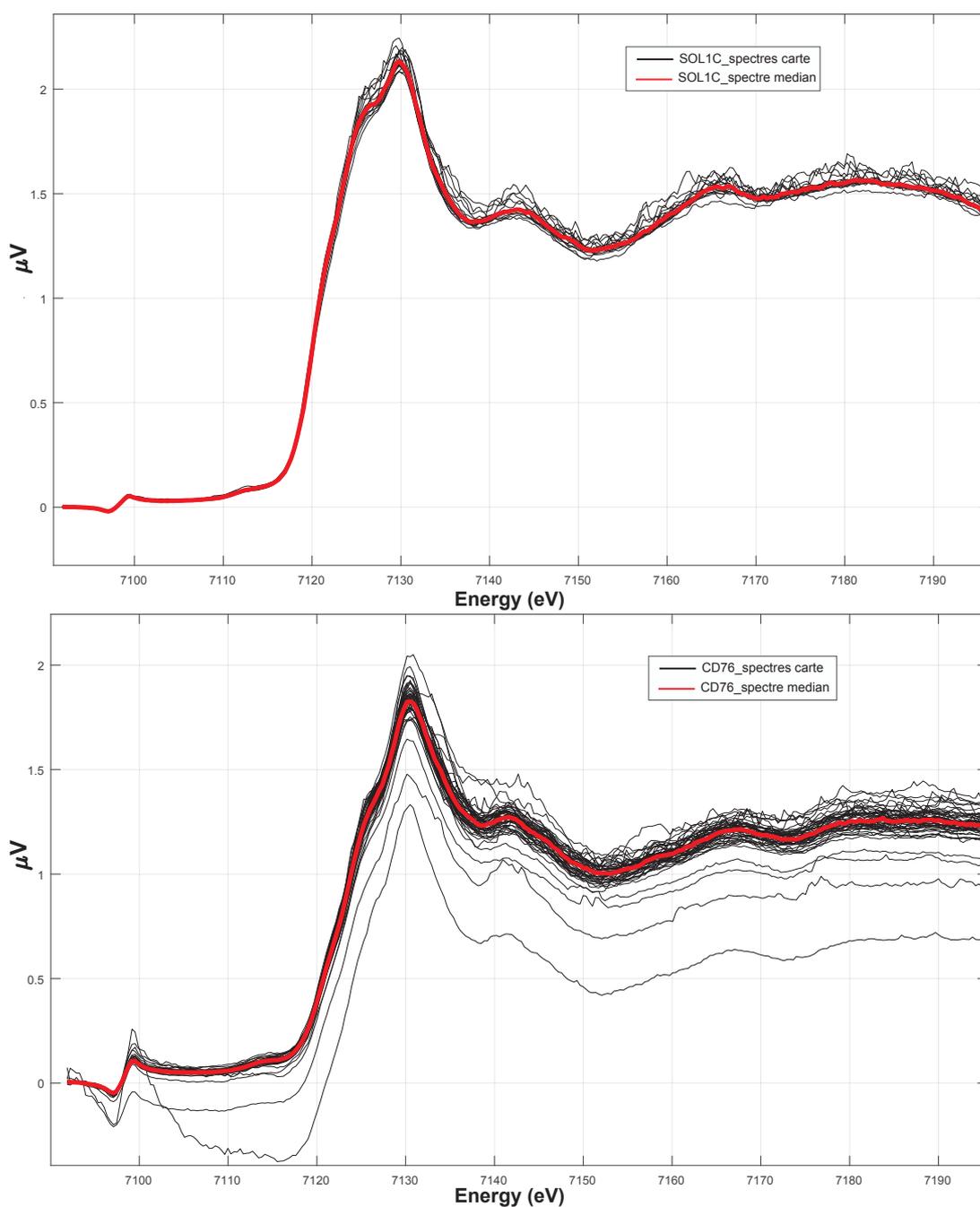


FIGURE 7.9 – Spectres XANES bruts de chlorite des échantillons SOL1C et CD76. (**haut**) Spectres de la carte XANES de SOL1C de dimensions 30 x 30 μm , 3 x 3 px (1 pixel = 1 spectre), (**bas**) Spectres de la carte XANES de CD76 de dimensions 100 x 100 μm , 6 x 6 px. Les échantillons étant homogènes en composition chimique d'après les analyses EPMA et la lecture des spectres, ce sont les spectres médians qui ont été utilisés pour le traitement des cartes (voir 7.3 analyses n° 77 à 84 et 93 à 100).

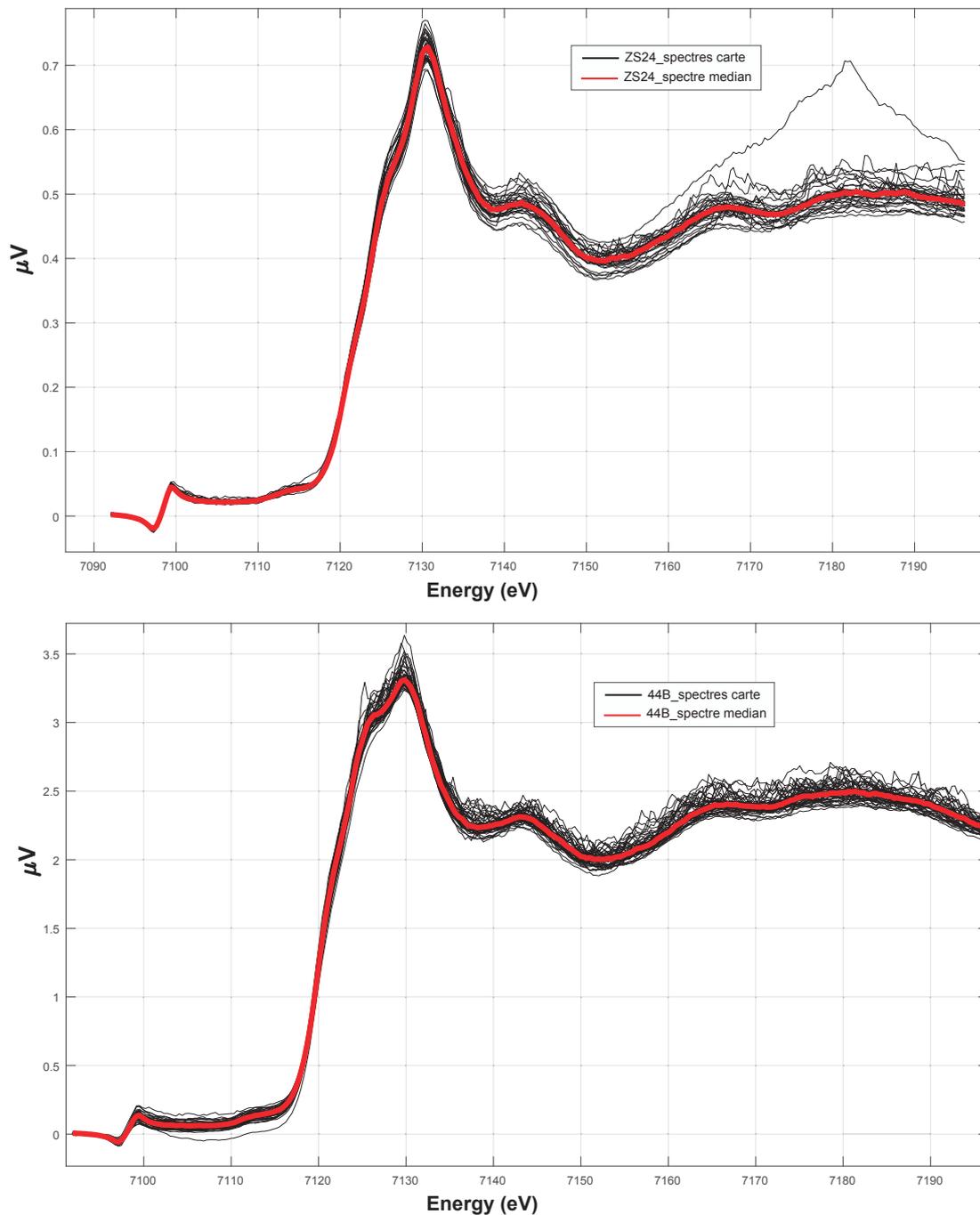


FIGURE 7.10 – Spectres XANES bruts de chlorite des échantillons ZS24 et 44B. (**haut**) Spectres de la carte XANES de ZS24 de dimensions $80 \times 80 \mu\text{m}$, $8 \times 8 \text{ px}$ (1 pixel = 1 spectre), (**bas**) Spectres de la carte XANES de 44B de dimensions $30 \times 30 \mu\text{m}$, $6 \times 6 \text{ px}$. Les échantillons étant homogènes en composition chimique d'après les analyses EPMA et la lecture des spectres, ce sont les spectres médians qui ont été utilisés pour le traitement des cartes (voir 7.3 et 7.4 analyses n° 101 à 106 et 107 à 125).

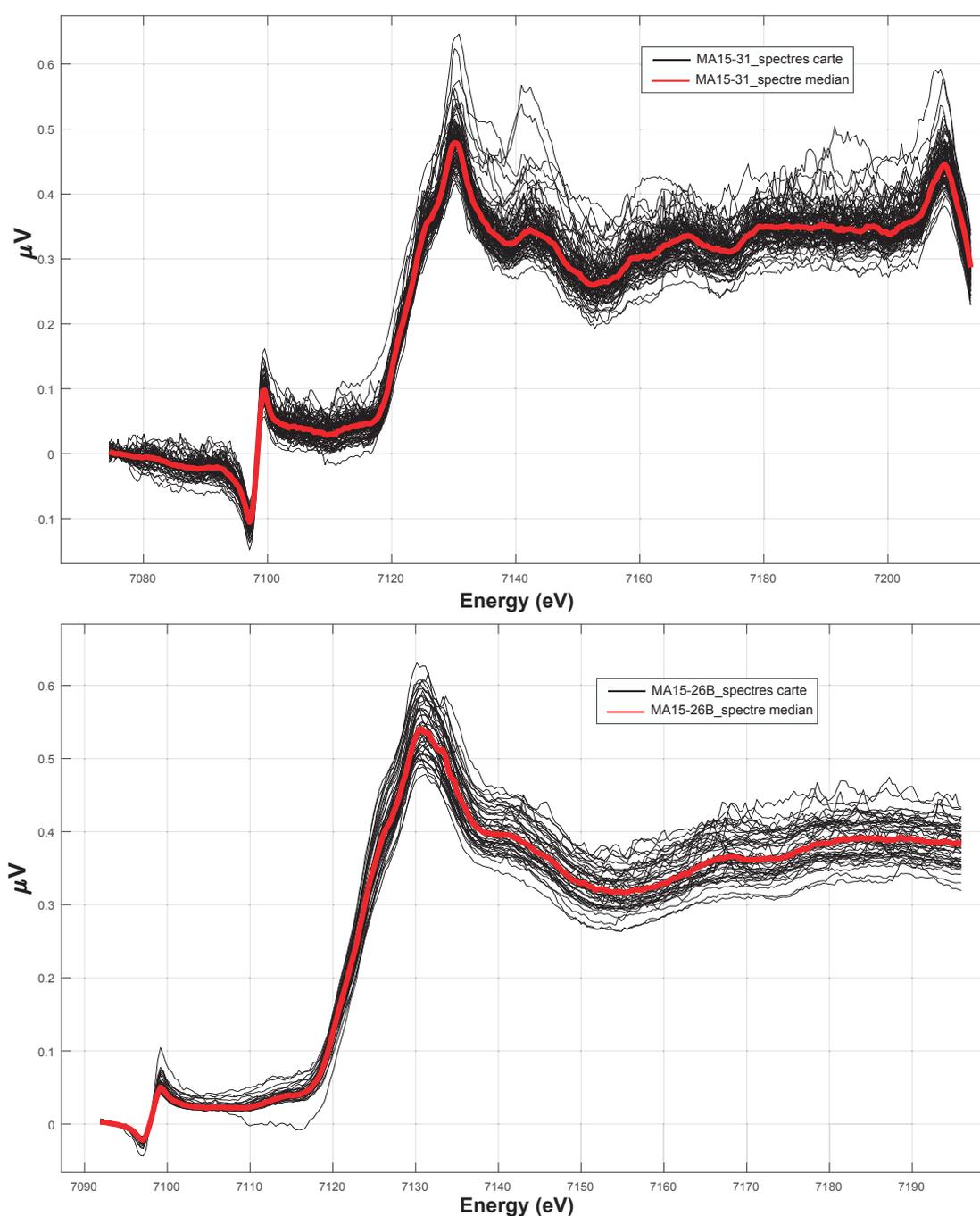


FIGURE 7.11 – Spectres XANES bruts de chlorite des échantillons MA15-31 et MA15-26B. **(haut)** Spectres de la carte XANES de MA15-31 de dimensions 100 x 100 μm , 8 x 9 px (1 pixel = 1 spectre), **(bas)** Spectres de la carte XANES de MA15-26B de dimensions 60 x 60 μm , 6 x 6 px. Les échantillons étant homogènes en composition chimique d'après les analyses EPMA et la lecture des spectres, ce sont les spectres médians qui ont été utilisés pour le traitement des cartes (voir 7.3 analyses n° 140 à 147 et 148 à 152).

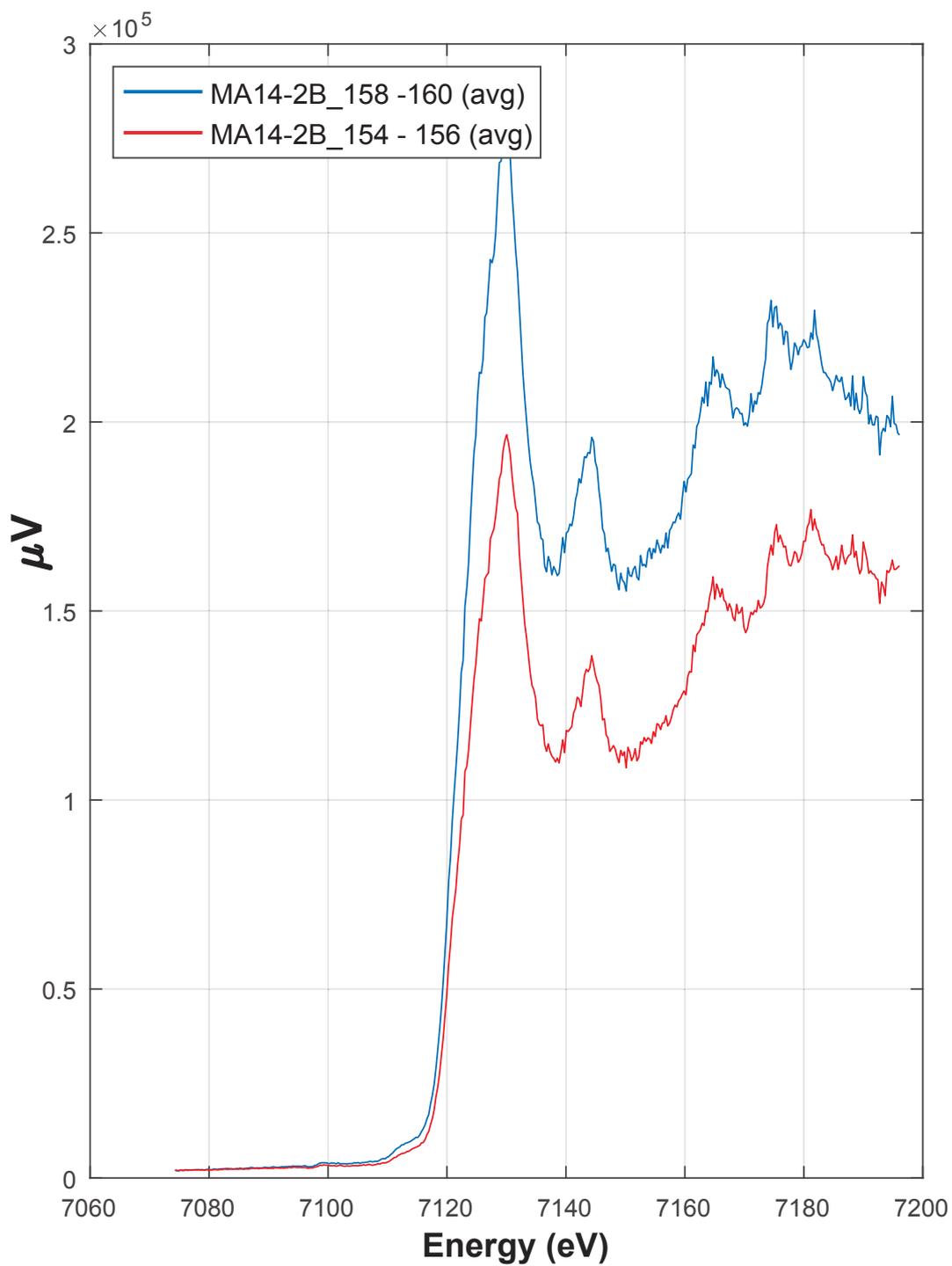


FIGURE 7.12 – Spectres XANES bruts de chlorite de l'échantillon MA14-2B. Scans ponctuels (voir 7.5 analyses n° 154 à 156 et 158 à 160).

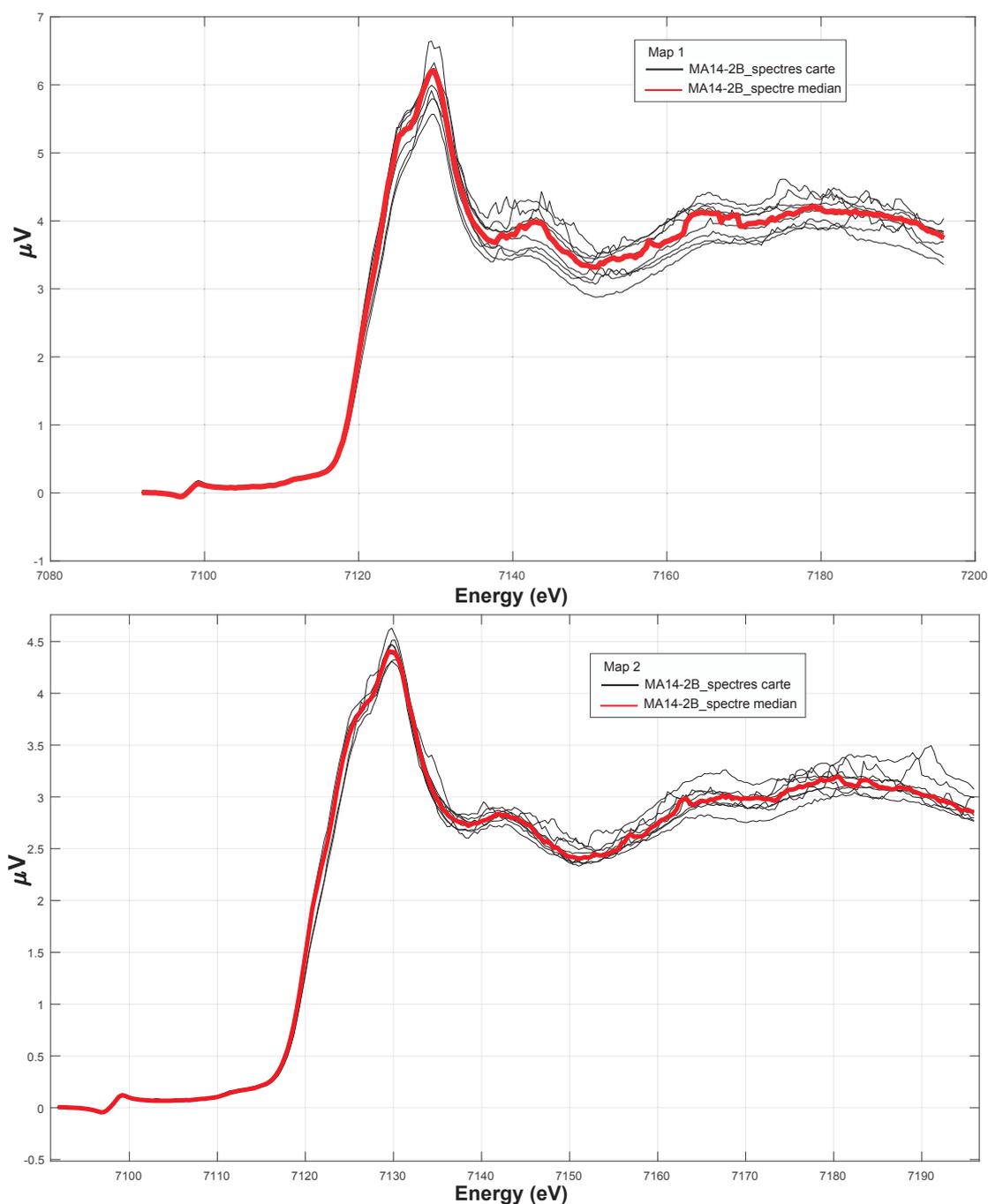


FIGURE 7.13 – Spectres XANES bruts de chlorite de l'échantillon MA14-2B. (**haut**) Spectres de la carte XANES n° 1 de dimensions 30 x 30 μm , 2 x 2 px (1 pixel = 1 spectre), (**bas**) Spectres de la carte XANES n° 2 de dimensions 30 x 30 μm , 2 x 2 px. Les échantillons étant homogènes en composition chimique d'après les analyses EPMA et la lecture des spectres, ce sont les spectres médians qui ont été utilisés pour le traitement des cartes (voir 7.5 analyses n° 157 et 153).

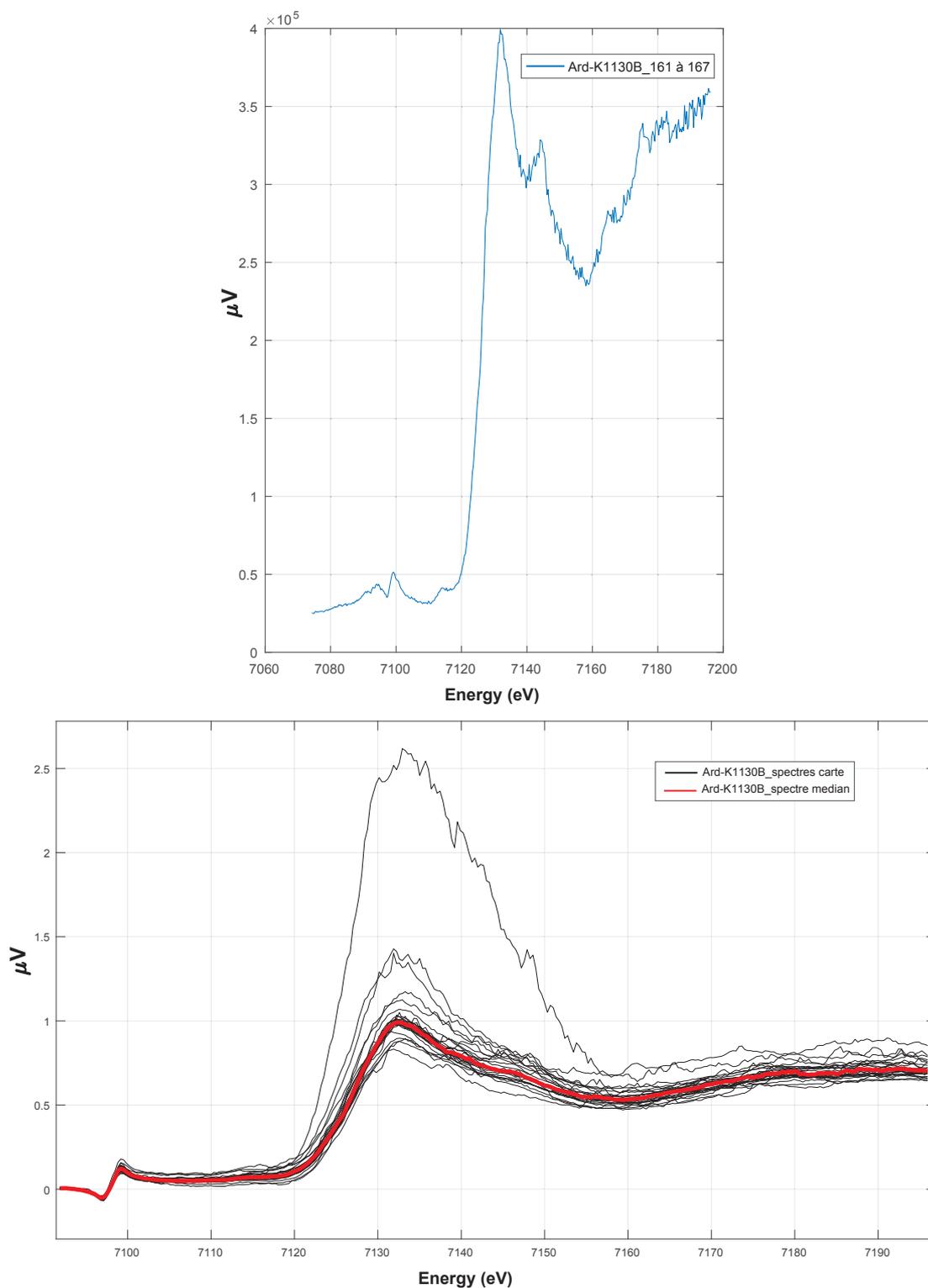


FIGURE 7.14 – Spectres XANES bruts de chlorite de l'échantillon MA14-2B. **(haut)** Scan ponctuel (voir 7.5 analyses n° 161 à 167) **(bas)** Spectres de la carte XANES de dimensions 30 x 30 μm , 4 x 4 px (1 pixel = 1 spectre). L'échantillon étant homogène en composition chimique d'après les analyses EPMA et la lecture des spectres, c'est le spectre médian qui a été utilisé pour le traitement de la carte (voir 7.5 analyses n° 161 à 167).

Référence	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	Alc.	Autres	Total	Si	Ti	^{IV} Al	^{VI} Al	Al _{TOT}	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Mn	□
Moro et al. (2016)	31.13	0.06	18.10	0.64	3.10	33.41			0.99	87.43	2.94	0.00	1.02	1.00	2.01	0.05	0.25	4.70		0.00
Steudel et al. (2016)											2.96		1.04	0.90	1.94	0.11	0.07	4.94		0.00
Steudel et al. (2016)											2.84		1.16	1.10	2.26	0.06	0.54	4.30		0.00
Steudel et al. (2016)											2.67		1.33	1.22	2.55	0.11	2.00	2.67		0.00
Steudel et al. (2016)											2.73		1.27	1.05	2.32	0.22	4.15	0.58		0.00
Trincal et al. (2015)	25.17	0.01	22.76		20.98	17.27	0.09	0.05	0.05	86.37	2.58		1.42	1.33	2.75	0.68	1.04	2.64		0.31
Trincal et al. (2015)	26.11	0.01	22.93		18.43	19.64	0.09	0.04	0.05	87.29	2.63		1.37	1.35	2.72	0.38	1.13	2.95		0.19
Trincal et al. (2015)	25.74	0.01	23.25		20.43	17.86	0.09	0.04	0.05	87.47	2.60		1.40	1.37	2.77	0.53	1.14	2.69		0.27
Trincal et al. (2015)	25.98	0.01	23.65		18.39	19.09	0.09	0.04	0.05	87.30	2.62		1.38	1.42	2.80	0.32	1.19	2.87		0.20
Trincal et al. (2015)	25.53	0.01	23.16		21.94	16.41	0.08	0.04	0.04	87.23	2.59		1.41	1.37	2.78	0.74	1.04	2.48		0.37
Trincal et al. (2015)	25.76	0.02	22.91		21.92	16.36	0.10	0.05	0.05	87.17	2.62		1.38	1.37	2.75	0.70	1.08	2.48		0.37
Trincal et al. (2015)	26.39	0.01	23.00		17.59	19.83	0.11	0.05	0.05	87.02	2.65		1.35	1.38	2.73	0.36	1.08	2.97		0.21
Trincal et al. (2015)	25.75	0.02	23.17		20.47	17.44	0.11	0.05	0.05	87.04	2.62		1.38	1.39	2.77	0.53	1.15	2.64		0.29
Trincal et al. (2015)	25.85	0.01	23.55		18.70	18.83	0.11	0.05	0.05	87.15	2.61		1.39	1.42	2.81	0.33	1.22	2.84		0.19
Trincal et al. (2015)	25.55	0.02	23.05		21.48	16.58	0.11	0.05	0.05	86.87	2.60		1.40	1.37	2.77	0.72	1.02	2.52		0.37
Debret et al. (2015)	33.76		12.69		4.17	33.65			1.59	86.14	3.23		0.77	0.66	1.43	0.20	0.14	4.80		0.10
Debret et al. (2015)	33.73		13.54		3.35	33.92			1.40	87.00	3.19		0.81	0.70	1.51	0.17	0.16	4.79		0.08
Debret et al. (2015)	33.47		13.24		3.26	33.66			1.76	85.57	3.21		0.79	0.71	1.50	0.13	0.13	4.81		0.08
Aja et al. (2015)	30.08		22.03	0.87	6.18	28.06	0.00		0.16	87.38	2.86		1.14	1.33	2.47	0.06	0.49	3.98		0.13
Aja et al. (2015)	24.13		22.45	4.09	30.06	7.37	0.29			88.39	2.62		1.38	1.49	2.87	0.33	2.73	1.19	0.03	0.22
Inoue et al. (2010)	29.98		15.56	6.36	16.45	16.68	0.40		0.33	85.75	3.13		0.87	1.05	1.92	0.50	1.44	2.60	0.04	0.33
Inoue et al. (2010)	28.08	0.07	18.34	3.80	13.82	19.08	1.12		0.31	84.60	2.93	0.01	1.07	1.18	2.25	0.30	1.21	2.97	0.10	0.19
Inoue et al. (2010)	27.34	0.03	18.58	4.51	16.42	17.75	0.35		0.27	85.24	2.87	0.00	1.13	1.17	2.30	0.36	1.44	2.78	0.03	0.18
Inoue et al. (2010)	29.98	0.04	19.05	3.91	11.26	20.30	0.60		0.29	84.45	3.03	0.00	0.97	1.30	2.27	0.30	0.95	3.06	0.05	0.30
Inoue et al. (2010)	24.26	0.01	17.64	5.56	33.82	1.37	3.34		0.11	86.09	2.85	0.00	1.15	1.29	2.44	0.49	3.32	0.24	0.33	0.31
Inoue et al. (2010)	27.17	0.05	18.77	3.76	19.37	13.71	3.21		0.24	86.29	2.89	0.00	1.11	1.25	2.36	0.30	1.73	2.18	0.29	0.21
Inoue et al. (2010)	22.86	0.03	17.55	6.40	30.55	1.92	2.15		0.13	81.59	2.80	0.00	1.20	1.33	2.53	0.59	3.13	0.35	0.22	0.35
Rigault (2010)											2.63	0.01	1.36	1.41	2.77	0.13	2.51	1.84	0.01	0.07
Rigault (2010)											2.71		1.29	1.60	2.89	0.14	2.58	1.40	0.05	0.21
Rigault (2010)											2.92		1.08	1.62	2.70	0.10	1.82	2.11	0.02	0.30
Rigault (2010)											2.86		1.14	1.44	2.58	0.34	0.34	3.54		0.32
Rigault (2010)											2.78	0.01	1.21	1.10	2.31	0.79	0.79	2.94	0.03	0.33
Rigault (2010)											2.57	0.01	1.42	1.29	2.71	0.75	1.84	1.79	0.01	0.33
Rigault (2010)											2.93		1.07	1.53	2.60	0.18	0.39	3.57		0.33
Rigault (2010)											3.25	0.00	0.75	2.63	3.38	0.10	0.12	2.13	0.00	1.03
Valdré et al. (2009)	31.13	0.06	18.10	0.64	3.10	33.41				86.44	2.94	0.00	1.02	1.00	2.01	0.05	0.25	4.70		0.01
Shabani (2009)	27.60	0.02	18.64	4.57	16.98	18.98	1.01	0.06	0.16	88.02	2.83	0.00	1.17	1.08	2.25	0.35	1.45	2.90	0.09	0.13
Shabani (2009)	25.60	0.01	19.41	5.85	19.80	16.12	0.93	0.02	0.01	87.75	2.68	0.00	1.32	1.08	2.40	0.46	1.74	2.52	0.08	0.12
Shabani (2009)	24.78	0.06	20.37	7.39	22.28	11.72	1.43	0.04	0.03	88.10	2.64	0.00	1.35	1.20	2.55	0.59	1.99	1.86	0.13	0.23
Shabani (2009)	25.93	0.10	19.79	3.05	22.24	16.23	0.96	0.12	0.15	88.57	2.71	0.01	1.29	1.15	2.44	0.24	1.94	2.53	0.08	0.06

TABLE 7.8 – Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites de la littérature modifiée et complétée d'après Trincal *et al.* (2015) utilisées dans la partie 3 (page 1).

Vidal et al. (2006)										2.76		1.24	1.37	2.61	0.49	2.14	1.62		0.31	
Vidal et al. (2006)										2.72		1.28	1.32	2.60	0.43	2.11	1.85		0.24	
Vidal et al. (2006)										2.71		1.29	1.31	2.60	0.14	2.58	1.84		0.07	
Vidal et al. (2006)										2.69		1.31	1.31	2.62	0.14	2.60	1.82		0.07	
Zazzi et al. (2006)	30.70	0.25	22.90	1.42		31.10	0.01	<0.20	0.01	86.39	2.88	1.12	1.41	2.53	0.01	0.10	4.35		0.15	
Zazzi et al. (2006)	33.60	0.11	13.70	5.95		32.90	0.13	<0.74	0.01	86.40	3.24	0.76	0.78	1.54	0.13	0.30	4.73		0.07	
Brandt et al. (2003)	26.15		21.13	5.93	17.20	17.73				88.14	2.67	1.34	1.24	2.58	0.47	1.51	2.77		0.01	
Brandt et al. (2003)	26.83		21.64	6.07	13.30	20.67				88.51	2.67	1.34	1.24	2.57	0.45	1.16	3.17		0.00	
Bertoldi et al. (2001)	22.46	0.06	19.29	4.70	37.20	2.87	0.07			86.65	2.62	0.01	1.38	1.28	2.66	0.41	3.63	0.50	0.01	0.18
Bertoldi et al. (2001)	30.38	0.10	18.70	0.79	6.29	29.81	0.05			86.12	2.94	0.01	1.06	1.08	2.14	0.06	0.51	4.30	0.00	0.05
Mitra & Bidyananda (2001)	27.69	0.02	22.26		12.26	24.56	0.17	0.01	0.08	87.05	2.73	0.00	1.10	1.50	2.59	0.17	0.64	3.61	0.01	0.03
Mitra & Bidyananda (2001)	26.74	0.06	21.77		11.72	24.36	0.17	0.01	0.09	84.92	2.70	0.01	1.13	1.47	2.60	0.17	0.62	3.67	0.02	0.01
Mitra & Bidyananda (2001)	27.42	0.05	22.11		12.28	24.72	0.15	0.01	0.10	86.84	2.72	0.00	1.11	1.47	2.58	0.17	0.64	3.65	0.01	0.01
Smyth et al. (1997)	31.68	0.05	17.13	1.34	1.62	34.76	0.08		0.05	86.71	2.99	0.00	1.01	0.89	1.90	0.10	0.13	4.88	0.01	0.00
Malmström et al. (1996)											3.50		0.50	0.70	1.20	0.10	0.10	4.90		0.20
May et al. (1995)											3.00		1.00	0.90	1.90	0.10	0.10	4.90		0.00
Gregori & Mercader (1994)											3.12		0.87	1.70	2.57	0.64	1.03	2.17		0.46
Gregori & Mercader (1994)											3.01		0.98	0.50	1.48	0.29	0.50	4.20		0.51
Gregori & Mercader (1994)											2.76		1.23	2.02	3.25	0.12	0.70	3.30		0.00
Pal et al. (1993)	27.69	0.02	22.26		12.26	24.56	0.17	0.01	0.08	87.05	2.73	0.00	1.28	1.31	2.59	0.38	0.63	3.61	0.01	0.05
Pal et al. (1993)	26.74	0.06	21.77		11.72	24.36	0.17	0.01	0.17	85.00	2.70	0.00	1.30	1.30	2.59	0.37	0.62	3.67	0.01	0.01
Pal et al. (1993)	27.42	0.05	22.11		12.28	24.72	0.15	0.01	0.16	86.90	2.71	0.00	1.29	1.29	2.58	0.38	0.64	3.65	0.01	0.01
Anceau (1992)	35.70		33.77	2.81	0.35	13.26	0.04		0.06	86.00	3.24		0.76	2.84	3.60	0.19	0.03	1.79		1.13
Kawano & Tomita (1991)	39.25	0.48	32.94	2.98		9.49		0.26	0.02	85.42	3.54	0.03	0.46	3.04	3.50	0.20		1.28		1.41
Chamberlain et al. (1989)	24.40		21.14		32.65	11.74	0.07			90.00	2.59		1.41	1.24	2.65	0.16	2.73	1.86	0.01	0.00
Joswig & Fuess (1990)											2.85		1.15	0.97	2.12	0.18	0.28	4.55		0.02
Joswig & Fuess (1989)	29.31		18.50	2.52	3.43	31.32	0.13	0.15	0.10	85.46	2.85		1.15	0.97	2.12	0.18	0.28	4.54		0.02
Zheng & Bailey (1989)	31.66	0.01	14.40		4.63	32.78		0.01	1.84	85.33	3.06		0.94	0.69	1.64	0.27	0.11	4.72		0.07
DeGrave et al. (1987)											2.88		1.12	1.32	2.44	0.23	2.07	2.16	0.05	0.17
DeGrave et al. (1987)											2.68		1.32	1.06	2.38	0.14	1.44	3.06	0.07	0.23
DeGrave et al. (1987)											2.64		1.36	0.85	2.21	0.32	1.82	3.10		0.00
DeGrave et al. (1987)											2.69		1.31	1.55	2.86		0.86	3.47		0.12
Rule & Bailey (1987)											2.62		1.38	1.32	2.69	0.22	1.53	2.85		0.08
Proust et al. (1986)											2.71	0.01	1.29	1.45	2.74	0.27	0.69	3.34	0.01	0.21
Schreyer et al. (1986)	26.04	0.02	21.36	0.42	2.70	14.62	20.43	0.47	0.13	86.19	2.76	0.00	1.24	1.43	2.67	0.03	0.24	2.31	1.83	0.10
Whittle (1986)											3.09	0.02	0.91	1.48	2.39	0.28	2.54	1.19		0.43
Whittle (1986)											2.82	0.00	1.18	1.53	2.71	0.21	1.91	1.92		0.42
Whittle (1986)											3.01	0.02	0.99	1.63	2.62	0.20	1.79	1.86		0.35
Whittle (1986)											2.60	0.02	1.40	1.38	2.78	0.23	2.01	2.21		0.10
Ballet et al. (1985)											2.64		1.36	1.08	2.44	0.92	2.75	0.93		0.32
Ballet et al. (1985)											2.97	0.35	1.03	1.50	2.53	0.33	2.41	0.83		0.93
Ballet et al. (1985)											2.68		1.32	1.18	2.50	0.18	1.95	2.69		0.01
Ballet et al. (1985)											3.00		1.00	0.96	1.96	0.14	0.48	4.30		0.12

TABLE 7.9 – Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites de la littérature modifiée et complétée d'après Trincal *et al.* (2015) utilisées dans la partie 3 (page 2).

Lin and Bailey (1985)	32.90	0.06	35.40	2.69		14.73	0.01	0.01	0.07	85.87	3.00		1.00	2.83	3.83	0.18		2.00		0.97
MacKenzie et al. (1983)	21.42	0.26	34.06	0.63	0.95	28.66		0.51		86.49	2.02	0.02	1.96	1.84	3.80	0.04	0.08	4.04	0.00	0.00
Borggaard et al. (1982)											2.68		1.32	1.17	2.49	0.18	1.95	2.69		0.02
Kittrick (1982)											2.97		1.03	1.44	2.47	0.07	0.99	3.24		0.26
Kittrick (1982)											2.99		1.01	1.39	2.40	0.21	0.57	3.52		0.31
Kittrick (1982)											2.47		1.53	1.60	3.13	0.00	3.29	1.05		0.06
Kittrick (1982)											2.84		1.16	1.75	2.91	0.12	2.61	1.16		0.36
Kramm (1980)	32.81	0.18	35.71	2.66	1.07	13.54	0.29	0.06		86.32	2.99	0.01	0.99	2.85	3.84	0.18	0.08	1.84	0.02	1.02
Kramm (1980)											3.03		0.97	2.86	3.83	0.14	0.14	1.89	0.03	0.95
Kramm (1980)											3.04		0.96	2.87	3.83	0.13	0.14	1.88	0.04	0.95
Phillips et al. (1980)	32.20	0.03	15.23		1.19	35.56	0.00		3.40	87.61	3.02		0.98	0.72	1.70	0.04	0.04	4.95		0.00
Phillips et al. (1980)	31.58	0.04	15.37		1.42	34.93	0.00		3.57	86.91	2.99		1.01	0.71	1.72	0.06	0.06	4.92		0.00
Phillips et al. (1980)	32.73	0.00	7.96		2.29	34.88	0.02		8.31	86.19	3.19		0.81	0.10	0.91	0.09	0.10	5.06		0.01
Goodman & Bain (1979)	30.60	0.27	21.20	1.06	3.32	30.60	0.00	0.36		87.41	2.87	0.02	1.11	1.24	2.35	0.07	0.26	4.28	0.00	0.10
Goodman & Bain (1979)	31.90	0.01	12.90	2.45	3.95	34.00	0.07	0.07		85.35	3.11	0.00	0.89	0.60	1.49	0.18	0.32	4.95	0.01	0.00
Goodman & Bain (1979)	24.50	0.00	16.32	7.45	31.46	4.59	3.33	0.00		87.65	2.81	0.00	1.19	1.01	2.20	0.64	0.64	0.78	0.32	0.23
Goodman & Bain (1979)	28.60	0.02	18.30	1.61	34.80	4.49	1.25	0.15		89.22	3.12	0.00	0.88	1.47	2.35	0.13	0.13	0.73	0.12	0.36
Fransolet & Bourguignon (1978)	33.06		35.74	2.74	0.24	14.09	0.28			86.15	3.01		0.99	2.84	3.83	0.19	0.02	1.91	0.02	1.02
Fransolet & Bourguignon (1978)	32.82		36.16	2.45	0.05	14.35	0.24			86.07	2.99		1.01	2.86	3.87	0.17		1.94	0.02	1.01
Sudo & Shimoda (1978)	34.36		38.34	0.49		10.21		0.25		83.65	3.15		0.85	3.30	4.15	0.03		1.40		1.23
Alysheva et al. (1977)	36.07		32.42	1.99		15.94		0.44		86.86	3.24		0.76	2.67	3.43	0.13		2.13		0.98
Ericsson et al. (1977)	31.10	0.07	17.50	2.26	1.79	33.80	0.02	0.03		86.57	2.95		1.05	0.91	1.96	0.16	0.14	4.78	0.00	0.01
Ericsson et al. (1977)	27.00	0.02	18.20	6.70	18.20	16.70	0.42	0.35		87.59	2.81		1.19	1.04	2.23	0.52	1.58	2.59	0.04	0.17
Malysheva et al. (1977)											2.54		1.46	0.90	2.36	1.13	2.60	1.10		0.28
Spanu et al. (1977)											2.49		1.51	1.51	3.02	0.61	2.53	0.71	0.25	0.31
Spanu et al. (1977)											2.54	0.05	1.41	1.05	2.46	0.54	2.19	2.00	0.12	0.09
Spanu et al. (1977)											2.55		1.45	1.37	2.82	0.33	1.50	2.65	0.03	0.13
Rao (1975)	34.52	0.65	16.64	0.00	31.96	6.45	0.38	0.29	0.00	90.89	3.55	0.05	0.45	1.56	2.01	0.00	2.74	0.98	0.03	0.66
Rao (1975)	33.43	0.78	17.05	2.10	25.86	10.43	0.19	0.40	0.01	90.25	3.39	0.06	0.61	1.43	2.04	0.16	0.19	1.57	0.02	0.54
Rao (1975)	24.40	0.21	18.88	1.57	32.50	8.33	0.80	0.34	0.03	87.06	2.74	0.02	1.26	1.24	2.50	0.13	3.05	1.39	0.07	0.07
Rao (1975)	24.77	0.55	21.38	1.37	25.00	14.69	0.20	0.39	0.00	88.35	2.61	0.04	1.39	1.26	2.65	0.11	2.20	2.30	0.02	0.06
Kimbara & Nagata (1974)	33.10	0.30	37.43	0.87		13.12		0.44		85.26	3.02	0.02	0.96	3.05	4.01	0.06		1.78		1.04
Post & Plummer (1970)	25.80		18.30	4.10	21.30	20.30				89.80	2.64		1.36	0.85	2.21	0.32	1.82	3.10		0.00
Post & Plummer (1970)	27.90		25.20		10.60	24.20				87.90	2.69		1.31	1.55	2.86		0.85	3.48		0.12
Post & Plummer (1970)	30.50		17.30	2.90	6.10	32.80				89.60	2.87		1.13	0.79	1.92	0.21	0.48	4.60		0.00
Post & Plummer (1970)	33.90		14.60	2.70	2.10	34.60				87.90	3.16		0.84	0.77	1.61	0.19	0.16	4.81		0.06
Aleksandrova et al. (1972)											3.14		0.86	4.10	4.96	0.04	0.01	0.08		1.51
DeWaal (1970)	27.27		15.21	4.35	2.78	10.13	0.06	0.38	29.87	90.05	2.97	0.00	1.03	0.93	1.96	0.36	0.25	1.65	0.01	0.15
DeWaal (1970)	27.11	0.35	17.42	2.91	30.98	9.75	0.00	0.21	0.00	88.73	2.93	0.03	1.04	1.18	2.22	0.24	2.80	1.57	0.00	0.19
Drits & Lazarenko (1967)	31.17		37.49	1.04	1.95	14.25		0.26		86.16	2.85		1.15	2.90	4.05	0.07	0.15	1.94		0.91
Gomes (1967)											3.45		0.55	3.96	4.51	0.02	0.02	0.04	0.01	1.65
Weaver et al. (1967)											2.66		1.34	1.74	3.08	0.02	3.68	0.42		0.14
Frenzel & Sehembra (1965)											3.43		0.57	2.70	3.27	0.09	0.04	1.97		1.11

TABLE 7.10 – Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites de la littérature modifiée et complétée d'après Trincal *et al.* (2015) utilisées dans la partie 3 (page 3).

Horikoshi (1965)	26.28	0.14	18.19	3.63	20.43	17.99	0.50	0.41		87.57	2.75	0.01	1.24	1.01	2.25	0.29	1.79	2.81	0.04	0.00
Horikoshi (1965)	26.60	0.11	19.57	1.65	22.10	18.56	0.29	0.22		89.10	2.73	0.01	1.26	1.10	2.36	0.13	1.90	2.84	0.03	0.00
Horikoshi (1965)	25.69	0.08	19.73	2.87	22.22	17.83	0.12	0.42		88.96	2.66	0.01	1.34	1.07	2.41	0.22	1.92	2.75	0.01	0.00
Horikoshi (1965)	25.99	0.14	20.05	3.22	20.90	18.46	0.13	0.25		89.14	2.66	0.01	1.33	1.10	2.43	0.25	1.79	2.82	0.01	0.00
Banno (1964)	24.45	0.21	21.99	20.80	28.04	11.90	0.54	0.25		89.46	2.59	0.02	1.39	1.36	2.75	0.17	2.19	1.88	0.05	0.06
Caillère et al. (1962)											2.70		1.30	4.30	5.60	0.03	0.02			1.65
Brydon et al. (1961)											2.80	0.09	1.11	3.31	4.42	0.38		0.76		1.06
Nakamura (1960)	21.34	0.21	20.73	5.20	40.17	0.99	0.89	0.04		89.57	2.46	0.02	1.52	1.30	2.82	0.45	3.87	0.17	0.09	0.12
Shirozu (1958)	29.26		22.06	1.05	0.00	34.08	0.69			87.14	2.73		1.27	1.15	2.42	0.07	0.00	4.74	0.05	0.00
Shirozu (1958)	29.71		19.75	0.29	6.59	30.79	0.30			87.43	2.84		1.16	1.07	2.23	0.02	0.53	4.39	0.02	0.00
Shirozu (1958)	32.27		14.99	1.56	6.89	31.75	0.09			87.55	3.09		0.91	0.79	1.70	0.11	0.55	4.54	0.01	0.00
Shirozu (1958)	29.89		19.64	0.61	9.23	29.38	0.09			88.84	2.85		1.15	1.06	2.21	0.04	0.74	4.18	0.01	0.00
Shirozu (1958)	29.73		17.95	0.68	10.05	21.84	8.24			88.49	2.98		1.02	1.09	2.11	0.05	0.84	3.26	0.70	0.06
Shirozu (1958)	25.75		19.18	2.51	28.21	12.77	0.82			89.24	2.74		1.26	1.15	2.41	0.20	2.51	2.03	0.07	0.04
Shirozu (1958)	24.56		16.07	5.10	34.66	6.16	1.42		0.30	88.27	2.80		1.20	0.95	2.15	0.44	3.30	1.05	0.14	0.09
Shirozu (1958)	22.81		20.35	4.84	34.87	6.11	0.56		0.10	89.64	2.54		1.46	1.20	2.66	0.40	3.24	1.01	0.05	0.07
Shirozu (1958)	23.38		19.32	2.51	38.38	5.39	0.58			89.56	2.63		1.37	1.19	2.56	0.21	3.61	0.90	0.06	0.02
Bathey (1956)	27.88	0.00	15.81	1.77	31.92	9.52	0.51	0.20		87.61	3.07	0.00	0.93	1.12	2.05	0.15	2.94	1.56	0.05	0.17
Bathey (1956)	27.11	0.35	17.42	2.91	30.98	9.75	0.00	0.21		88.73	2.93	0.03	1.04	1.18	2.22	0.24	2.80	1.57	0.00	0.19
Stone & Weiss (1955)	28.73	0.41	19.16	1.97	10.99	26.37	0.15	0.10		87.88	2.81	0.03	1.15	1.06	2.21	0.15	0.90	3.85	0.01	0.02
Stone & Weiss (1955)	35.01	0.00	15.53	1.25	7.37	29.14	0.08	0.06		88.44	3.30	0.00	0.70	1.02	1.72	0.09	0.58	4.09	0.01	0.20
Brindley & Youell (1955)	22.47		21.82	0.22	37.24	2.57				84.32	2.65		1.35	1.68	3.03	0.02	3.67	0.45		0.18
Brindley (1951)	22.03	3.63	22.91	0.46	36.68	1.91	0.04	0.18	0.26	88.77	2.48	0.31	1.21	1.83	3.04	0.04	3.46	0.32	0.00	0.32
Brindley (1951)											3.10		0.90	1.30	2.20	0.60	3.35	0.75		0.00
Brindley (1951)	21.40	0.89	25.40	0.25	37.60	2.04	0.05	0.13		87.98	2.42	0.08	1.51	1.87	3.38	0.02	3.55	0.34	0.00	0.19
Brindley (1951)	24.90		15.60	7.20	35.00	4.60	0.40			87.70	2.86	0.00	1.14	0.97	2.11	0.62	3.36	0.79	0.04	0.22
Brindley (1951)	26.65		16.14	6.69	34.43	4.47	0.00			88.38	2.99	0.00	1.01	1.12	2.13	0.56	3.23	0.75	0.00	0.34
Smith et al. (1946)	22.64		18.60	4.43	0.00	1.48	38.93		1.33	87.41	2.67		1.33	1.25	2.58	0.39	0.00	0.26	3.88	0.15
Hutton & Seelye (1945)	27.64	0.22	22.48	0.06	12.06	24.32	0.03	0.23	0.06	87.09	2.73	0.02	1.26	1.35	2.61	0.00	0.99	3.57	0.00	0.03
Hutton & Seelye (1945)	28.08	0.00	22.16	1.46	9.56	26.54	0.04	0.04		87.88	2.72	0.00	1.28	1.25	2.53	0.11	0.77	3.83	0.00	0.03
Hödl (1942)	22.47		23.57	4.01	29.27	9.81				89.13	2.42		1.58	1.40	2.98	0.32	2.63	1.57		0.07
Hutton (1940)	26.45		20.88	2.82	21.06	16.84	0.44	0.47		88.96	2.71		1.29	1.24	2.53	0.22	1.81	2.57	0.04	0.06
Lazarenko (1940)	34.73		48.08	1.04		0.80				84.65	3.10		0.90	4.16	5.06	0.07		0.11		1.66
Hallimond et al. (1939)	24.35	0.04	20.21	2.13	36.27	5.57	0.48	0.10		89.15	2.70	0.00	1.29	1.35	2.64	0.18	3.37	0.92	0.05	0.12
Hutton (1938)	26.69	0.30	19.57	3.49	21.80	16.23	0.30	0.17	0.13	88.68	2.76	0.02	1.22	1.17	2.39	0.27	1.89	2.50	0.03	0.11
Hutton (1938)	25.62	0.88	21.19	3.88	21.55	15.28	0.35	0.16		88.91	2.64	0.07	1.29	1.29	2.58	0.30	1.86	2.35	0.03	0.15
Mélon (1938)	27.56		24.47	3.85	10.51	20.86	1.80			89.05	2.68		1.32	1.48	2.80	0.28	0.85	3.02	0.15	0.22
Tilley (1938)	25.62	0.88	21.19	3.88	21.55	15.28	0.35	0.16		88.91	2.64	0.07	1.36	1.22	2.58	0.30	1.86	2.35	0.03	0.08
Tilley (1938)	26.45		20.88	2.82	21.06	16.84	0.44	0.47		88.96	2.71	0.00	1.29	1.24	2.53	0.22	1.81	2.57	0.04	0.06
Tilley (1938)	25.20		23.40	2.20	16.90	20.60	0.10			88.40	2.53	0.00	1.47	1.31	2.78	0.17	1.42	3.09	0.01	0.01
Tilley (1938)	25.70		22.20	4.40	13.70	22.50	0.30			88.80	2.55	0.00	1.45	1.15	2.60	0.33	1.14	3.33	0.03	0.02

TABLE 7.11 – Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites de la littérature modifiée et complétée d'après Trincal *et al.* (2015) utilisées dans la partie 3 (page 4).

Simpson (1937)	23.32	0.03	17.45	4.09	38.90	4.54	0.01	0.24		88.58	2.68	0.00	1.32	1.05	2.37	0.35	3.74	0.78	0.00	0.04
Simpson (1937)	21.17	0.07	20.02	9.88	33.48	3.10	0.45	0.28		88.45	2.42	0.01	1.57	1.13	2.70	0.85	3.21	0.53	0.04	0.19
Simpson (1936)	23.43		18.21	4.49	36.30	5.41				87.84	2.68		1.32	1.13	2.45	0.39	3.47	0.92		0.10
Simpson (1936)	28.08		22.16	1.46	9.56	26.54	0.04	0.04		87.88	2.72		1.28	1.25	2.53	0.11	0.77	3.83		0.03
Simpson (1936)	32.40	0.17	19.17	2.36	4.04	27.62			0.32	86.08	3.10	0.01	0.89	1.27	2.16	0.17	0.32	3.94		0.28
Ross (1935)	24.60		19.10	3.12	29.04	13.10				88.96	2.64		1.36	1.06	2.42	0.25	2.61	2.10		0.00
Jung (1931)	26.65		16.14	6.69	34.43	4.47				88.38	2.98		1.02	1.11	2.13	0.56	3.22	0.75		0.33
Dschang (1931)	30.30		18.25	2.64	3.98	32.66		0.03		88.24	2.87		1.13	0.90	2.03	0.19	0.32	4.61		0.00
Jung & Kohler (1930)	20.82		17.64	8.70	37.96	4.15				89.27	2.42		1.58	0.83	2.41	0.76	3.69	0.72		0.00
Orcel, 1927, p246	22.27	0.08	21.40	0.67	43.01	2.35	0.05	0.15		90.33	2.54	0.01	1.46	1.41	2.87	0.06	4.10	0.40	0.00	0.01
Orcel (1927)	26.50	0.03	20.85	1.90	18.73	19.85	0.52			88.38	2.69	0.00	1.31	1.19	2.50	0.15	1.59	3.01	0.04	0.01
Orcel (1927)	25.35		22.06	18.97	8.36	15.06	0.08			89.88	2.52		1.48	1.11	2.59	1.42	0.70	2.24	0.01	0.53
Orcel (1927)	27.12		27.68	0.20	1.24	30.96	0.54			87.74	2.51		1.49	1.54	3.03	0.01	0.10	4.28	0.04	0.03
Chernykh (1926)	25.04		20.10	2.05	35.40	4.28				86.87	2.83		1.17	1.51	2.68	0.17	3.34	0.72		0.25
Shannon & Wherry (1922)	23.20		24.42	3.48	13.40	32.76		1.04		88.30	2.10		1.90	0.71	2.61	0.24	1.01	4.42		0.00
Shannon & Wherry (1922)	27.78		24.30	1.43	0.35	32.71				86.57	2.61		1.39	1.29	2.68	0.10	0.03	4.58		0.00
Poitevin & Graham (1918)	24.40		22.77	0.45		32.70	0.09	0.40		80.81	2.47		1.53	1.18	2.71	0.03		4.93	0.01	0.00
Dana (1915)	33.24		11.07	2.26	25.11	16.51	0.41	1.36		89.96	3.42		0.58	0.77	1.35	0.18	2.16	2.53	0.04	0.16
Tschermak (1891)	33.83		12.95	2.25	3.02	34.94				86.99	3.21		0.79	0.65	1.44	0.16	0.24	4.94		0.01

TABLE 7.12 – Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites de la littérature modifiée et complétée d'après Trincal *et al.* (2015) utilisées dans la partie 3 (page 5).

n°	point	Composition poids d'oxydes (%ox)										Formules structurales (pfu)																		
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total	XFe3	Si	Ti	Al	^{IV} Al	^{VI} Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Sum oct.	□		
1	2 / 1.	23.51	0.00	17.36	0.00	47.91	0.11	0.04	0.01	0.01	0.00	88.95	FeTOT = Fe2 / THEORIQUE	0.00	2.79	0.00	2.43	1.21	1.22	0.00	4.76	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	5.99	0.00
	6 / 1.	24.20	0.00	18.05	0.00	46.55	0.09	0.08	0.03	0.01	0.05	89.05		0.00	2.83	0.00	2.49	1.17	1.33	0.00	4.56	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	5.91	0.08	
	7 / 1.	24.46	0.00	18.85	0.02	45.83	0.09	0.05	0.00	0.00	0.00	89.32		0.00	2.84	0.00	2.58	1.16	1.41	0.00	4.44	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	5.87	0.12	
	13 / 1.	28.45	0.03	12.46	0.01	51.87	0.18	0.68	0.08	0.11	0.08	93.96		0.00	3.22	0.00	1.66	0.78	0.88	0.00	4.91	0.00	0.02	0.12	0.01	0.02	0.01	5.93	0.03	
	14 / 1.	24.81	0.00	17.58	0.01	45.88	0.04	0.07	0.01	0.00	0.01	88.41		0.00	2.91	0.00	2.43	1.09	1.35	0.00	4.50	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	5.87	0.13	
	15 / 1.	23.49	0.00	19.47	0.00	43.20	0.01	0.09	0.05	0.01	0.02	86.35		0.00	2.79	0.00	2.73	1.21	1.52	0.00	4.30	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	5.84	0.15	
	16 / 1.	26.70	0.02	16.78	0.00	46.74	0.13	0.03	0.00	0.00	0.00	90.41		0.00	3.06	0.00	2.26	0.94	1.32	0.00	4.47	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	5.81	0.19	
	17 / 1.	22.56	0.01	17.19	0.01	46.29	0.00	0.08	0.01	0.00	0.01	86.16		0.00	2.76	0.00	2.48	1.24	1.24	0.00	4.74	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	6.00	0.00	
	31 / 1.	25.96	0.00	18.78	0.00	42.83	0.07	0.03	0.04	0.02	0.01	87.74		0.00	3.00	0.00	2.56	1.00	1.56	0.00	4.14	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	5.72	0.28	
	32 / 1.	24.00	0.00	16.66	0.02	46.58	0.06	0.08	0.05	0.04	0.00	87.49		0.00	2.88	0.00	2.36	1.12	1.24	0.00	4.67	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	5.94	0.05	
	34 / 1.	27.74	0.01	16.52	0.01	42.92	0.06	0.02	0.05	0.00	0.00	87.33		0.00	3.22	0.00	2.26	0.78	1.47	0.00	4.16	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	5.65	0.35	
	35 / 1.	26.28	0.01	17.85	0.01	44.72	0.02	0.07	0.00	0.04	0.03	89.03		0.00	3.02	0.00	2.42	0.98	1.44	0.00	4.30	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	5.76	0.23	
	3	59 / 1.	25.17		30.15		3.65		28.11	0.03		87.11		FeTOT = Fe2	0.00	2.37	0.00	3.35	1.63	1.72	0.00	0.29	0.00	0.00	3.95	0.00	0.00	0.00	5.96	0.04
62 / 1.		25.76		29.65		2.81		29.49	0.01		87.71	0.00	2.40		0.00	3.26	1.60	1.66	0.00	0.22	0.00	0.00	4.10	0.00	0.00	0.00	5.97	0.03		
63 / 1.		24.88		28.94		2.69		28.68	0.00		85.19	0.00	2.39		0.00	3.27	1.61	1.66	0.00	0.22	0.00	0.00	4.10	0.00	0.00	0.00	5.98	0.02		
64 / 1.		24.02		31.70		2.81		27.70	0.00		86.22	0.00	2.28		0.00	3.54	1.72	1.82	0.00	0.22	0.00	0.00	3.91	0.00	0.00	0.00	5.95	0.05		
75 / 1.		23.01		31.67		2.44		30.65	0.00		87.76	0.00	2.15		0.00	3.49	1.85	1.64	0.00	0.19	0.00	0.00	4.27	0.00	0.00	0.00	6.10	0.00		
77 / 1.		25.35		28.99		2.55		28.28	0.00		85.17	0.00	2.43		0.00	3.27	1.57	1.70	0.00	0.20	0.00	0.00	4.04	0.00	0.00	0.00	5.94	0.06		
80 / 1.		25.72		29.60		2.64		30.74	0.00		88.70	0.00	2.37		0.00	3.22	1.63	1.59	0.00	0.20	0.00	0.00	4.23	0.00	0.00	0.00	6.02	0.00		
59 / 1.												1.00	2.35		0.00	3.31	1.65	1.66	0.00	0.00	0.28	0.00	3.91	0.00	0.00	0.00	5.85	0.15		
62 / 1.												1.00	2.38		0.00	3.23	1.62	1.61	0.00	0.00	0.22	0.00	4.06	0.00	0.00	0.00	5.89	0.11		
63 / 1.												1.00	2.37		0.00	3.25	1.63	1.62	0.00	0.00	0.21	0.00	4.07	0.00	0.00	0.00	5.90	0.10		
4	64 / 1.										1.00	2.26	0.00	3.51	1.74	1.77	0.00	0.00	0.22	0.00	3.88	0.00	0.00	0.00	5.87	0.13				
	75 / 1.										1.00	2.14	0.00	3.47	1.86	1.60	0.00	0.00	0.19	0.00	4.24	0.00	0.00	0.00	6.04	0.00				
	77 / 1.										1.00	2.41	0.00	3.25	1.59	1.66	0.00	0.00	0.20	0.00	4.01	0.00	0.00	0.00	5.87	0.13				
	80 / 1.										1.00	2.36	0.00	3.19	1.64	1.55	0.00	0.00	0.20	0.00	4.20	0.00	0.00	0.00	5.95	0.05				
	93 / 1.	26.63		19.96		42.92		0.06	0.03			89.60	MESURE	0.19	2.91	0.00	2.57	1.09	1.49	0.00	3.18	0.75	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	5.43	0.57	
	96 / 1.	24.26		10.74		51.59		0.07	0.00			86.66		0.19	2.96	0.00	1.54	1.04	0.50	0.00	4.26	1.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	5.77	0.23	
	100 / 1.	23.17		18.74		45.87		0.04	0.03			87.84		0.19	2.67	0.00	2.54	1.33	1.21	0.00	3.58	0.84	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	5.64	0.36	
106 / 1.	27.39		1.29		64.57		0.11	0.01			93.37	0.19		3.30	0.00	0.18	0.70	0.00	0.00	5.26	1.23	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	6.52	0.00		

TABLE 7.13 – Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites synthétisées expérimentalement (page 1).

n°	point	Composition poids d'oxydes (%ox)											Formules structurales (pfu)																	
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total	XFe3	Si	Ti	Al	^{IV} Al	^{VI} Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Sum oct.	□		
5	2 / 1.	25.86	-0.02	12.83	0.00	16.58	0.00	30.28	-0.03	0.01	0.00	85.51	FeTOT = Fe2	0.00	2.72	0.00	1.59	1.28	0.30	0.00	1.46	0.00	0.00	4.74	0.00	0.00	0.00	6.49	0.00	
	13 / 1.	35.14	0.01	15.42	0.01	4.57	0.00	29.78	0.01	0.01	0.00	84.95		0.00	3.37	0.00	1.75	0.63	1.12	0.00	0.37	0.00	0.00	4.26	0.00	0.00	0.00	5.75	0.25	
	15 / 1.	36.57	0.01	15.27	0.00	4.65	0.00	30.01	0.00	0.05	-0.01	86.54		0.00	3.44	0.00	1.69	0.56	1.13	0.00	0.37	0.00	0.00	4.21	0.00	0.01	0.00	5.71	0.28	
	36 / 1.	35.98	0.01	14.21	0.01	5.14	-0.01	27.06	0.04	-0.03	0.01	82.43		0.00	3.55	0.00	1.65	0.45	1.21	0.00	0.42	0.00	0.00	3.98	0.00	-0.01	0.00	5.62	0.38	
	38 / 1.	32.03	-0.01	13.33	0.00	5.11	0.01	34.26	0.01	0.00	-0.02	84.73		0.00	3.14	0.00	1.54	0.86	0.67	0.00	0.42	0.00	0.00	5.00	0.00	0.00	0.00	6.10	0.00	
	2 / 1.													THEORIQUE	1.00	2.58	0.00	1.51	1.42	0.09	0.00	0.00	1.38	0.00	4.50	0.00	0.00	0.00	5.97	0.03
	13 / 1.													1.00	3.33	0.00	1.72	0.67	1.05	0.00	0.00	0.36	0.00	4.21	0.00	0.00	0.00	5.62	0.37	
	15 / 1.													1.00	3.40	0.00	1.67	0.60	1.07	0.00	0.00	0.36	0.00	4.15	0.00	0.01	0.00	5.58	0.41	
	36 / 1.													1.00	3.50	0.00	1.63	0.50	1.13	0.00	0.00	0.42	0.00	3.92	0.00	0.00	0.00	5.48	0.53	
	38 / 1.													1.00	3.09	0.00	1.52	0.91	0.61	0.00	0.00	0.41	0.00	4.93	0.00	0.00	0.00	5.95	0.05	
6	49 / 1.	23.56	0.00	30.75	-0.02	10.30	0.02	20.31	0.06	0.00	0.02	85.01	MESURE	0.30	2.33	0.00	3.58	1.67	1.91	0.00	0.60	0.26	0.00	2.99	0.01	0.00	0.00	5.76	0.24	
	51 / 1.	26.48	0.00	27.58	0.00	10.53	0.03	19.75	0.00	-0.02	0.01	84.38		0.30	2.62	0.00	3.22	1.38	1.84	0.00	0.61	0.26	0.00	2.92	0.00	0.00	0.00	5.64	0.37	
	52 / 1.	27.25	0.01	32.11	0.01	10.11	0.03	17.74	-0.02	0.01	-0.01	87.26		0.30	2.59	0.00	3.59	1.41	2.18	0.00	0.56	0.24	0.00	2.51	0.00	0.00	0.00	5.49	0.50	
7G	9 / 1.	24.22		33.45		9.70		17.10				84.47	FeTOT = Fe2	0.00	2.40	0.00	3.91	1.60	2.31	0.00	0.80	0.00	0.00	2.53	0.00	0.00	0.00	5.64	0.36	
	10 / 1.	20.56		33.06		8.55		24.42				86.60		0.00	2.01	0.00	3.81	1.99	1.82	0.00	0.70	0.00	0.00	3.56	0.00	0.00	0.00	6.08	0.00	
	13 / 1.	22.04		33.19		8.96		20.85				85.05		0.00	2.18	0.00	3.87	1.82	2.06	0.00	0.74	0.00	0.00	3.08	0.00	0.00	0.00	5.88	0.12	
	22 / 1.	24.02		31.95		9.54		19.11				84.62		0.00	2.38	0.00	3.74	1.62	2.12	0.00	0.79	0.00	0.00	2.83	0.00	0.00	0.00	5.75	0.25	
	26 / 1.	23.78		27.92		10.07		21.70				83.47		0.00	2.42	0.00	3.35	1.58	1.76	0.00	0.86	0.00	0.00	3.29	0.00	0.00	0.00	5.91	0.09	
	27 / 1.	28.14		33.41		3.35		21.69				86.59		0.00	2.62	0.00	3.66	1.38	2.28	0.00	0.26	0.00	0.00	3.01	0.00	0.00	0.00	5.55	0.45	
	41 / 1.	19.85		36.51		8.87		20.76				85.99		0.00	1.95	0.00	4.22	2.05	2.17	0.00	0.73	0.00	0.00	3.04	0.00	0.00	0.00	5.94	0.06	
	46 / 1.	25.90		27.00		9.45		20.03				82.39		0.00	2.64	0.00	3.24	1.36	1.89	0.00	0.81	0.00	0.00	3.04	0.00	0.00	0.00	5.74	0.26	
7M	60 / 1.	21.72		30.52		7.81		20.68				80.73	FeTOT = Fe2	0.00	2.26	0.00	3.74	1.74	1.99	0.00	0.68	0.00	0.00	3.20	0.00	0.00	0.00	5.87	0.13	
	73 / 1.	24.13		35.44		8.11		16.09				83.77		0.00	2.38	0.00	4.13	1.62	2.51	0.00	0.67	0.00	0.00	2.37	0.00	0.00	0.00	5.55	0.45	
	75 / 1.	24.37		35.93		8.61		15.72				84.64		0.00	2.39	0.00	4.15	1.61	2.54	0.00	0.71	0.00	0.00	2.30	0.00	0.00	0.00	5.54	0.46	
	78 / 1.	23.71		33.33		9.06		15.26				81.37		0.00	2.43	0.00	4.02	1.57	2.45	0.00	0.78	0.00	0.00	2.33	0.00	0.00	0.00	5.56	0.44	
	101 / 1.	21.73		25.75		13.53		21.88				82.89		0.00	2.29	0.00	3.20	1.71	1.49	0.00	1.19	0.00	0.00	3.44	0.00	0.00	0.00	6.11	0.00	
7D	102 / 1.	23.68		33.43		8.53		19.17				84.81	FeTOT = Fe2	0.00	2.33	0.00	3.88	1.67	2.21	0.00	0.70	0.00	0.00	2.81	0.00	0.00	0.00	5.73	0.27	
	104 / 1.	20.96		31.31		8.08		25.21				85.56		0.00	2.07	0.00	3.65	1.93	1.72	0.00	0.67	0.00	0.00	3.72	0.00	0.00	0.00	6.10	0.00	
	108 / 1.	25.00		33.28		8.65		18.66				85.59		0.00	2.43	0.00	3.82	1.57	2.25	0.00	0.70	0.00	0.00	2.71	0.00	0.00	0.00	5.66	0.34	
	114 / 1.	24.06		34.05		7.03		18.84				83.98		0.00	2.37	0.00	3.95	1.63	2.32	0.00	0.58	0.00	0.00	2.76	0.00	0.00	0.00	5.66	0.34	
	115 / 1.	23.94		32.52		8.15		18.70				83.31		0.00	2.39	0.00	3.83	1.61	2.22	0.00	0.68	0.00	0.00	2.79	0.00	0.00	0.00	5.69	0.31	
	116 / 1.	24.11		34.08		7.80		18.45				84.44		0.00	2.37	0.00	3.95	1.63	2.31	0.00	0.64	0.00	0.00	2.70	0.00	0.00	0.00	5.66	0.34	
	119 / 1.	18.79		22.04		10.70		33.03				84.56		0.00	1.95	0.00	2.70	2.05	0.65	0.00	0.93	0.00	0.00	5.12	0.00	0.00	0.00	6.70	0.00	
	120 / 1.	16.40		25.22		7.74		35.61				84.97		0.00	1.68	0.00	3.04	2.32	0.72	0.00	0.66	0.00	0.00	5.43	0.00	0.00	0.00	6.80	0.00	

TABLE 7.14 – Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites synthétisées expérimentalement (page 2).

n°	point	Composition poids d'oxydes (%ox)											Formules structurales (pfu)															
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total	XFe3	Si	Ti	Al	^{IV} Al	^{VI} Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Sum oct.	□
9 / 1 .													1.00	2.34	0.00	3.80	1.66	2.13	0.00	0.00	0.78	0.00	2.46	0.00	0.00	0.00	5.37	0.63
10 / 1 .													1.00	1.96	0.00	3.72	2.04	1.68	0.00	0.00	0.68	0.00	3.47	0.00	0.00	0.00	5.84	0.16
13 / 1 .													1.00	2.13	0.00	3.77	1.87	1.90	0.00	0.00	0.72	0.00	3.00	0.00	0.00	0.00	5.62	0.38
22 / 1 .													1.00	2.32	0.00	3.64	1.68	1.96	0.00	0.00	0.77	0.00	2.75	0.00	0.00	0.00	5.48	0.52
26 / 1 .													1.00	2.35	0.00	3.25	1.65	1.59	0.00	0.00	0.83	0.00	3.19	0.00	0.00	0.00	5.62	0.38
27 / 1 .													1.00	2.59	0.00	3.63	1.41	2.22	0.00	0.00	0.26	0.00	2.98	0.00	0.00	0.00	5.46	0.54
41 / 1 .													1.00	1.90	0.00	4.12	2.10	2.02	0.00	0.00	0.71	0.00	2.96	0.00	0.00	0.00	5.69	0.31
46 / 1 .													1.00	2.57	0.00	3.15	1.43	1.72	0.00	0.00	0.78	0.00	2.96	0.00	0.00	0.00	5.46	0.54
60 / 1 .													1.00	2.20	0.00	3.65	1.80	1.85	0.00	0.00	0.66	0.00	3.13	0.00	0.00	0.00	5.64	0.36
73 / 1 .													1.00	2.33	0.00	4.03	1.67	2.36	0.00	0.00	0.65	0.00	2.31	0.00	0.00	0.00	5.33	0.67
75 / 1 .													1.00	2.33	0.00	4.05	1.67	2.38	0.00	0.00	0.69	0.00	2.24	0.00	0.00	0.00	5.30	0.70
78 / 1 .													1.00	2.36	0.00	3.92	1.64	2.28	0.00	0.00	0.76	0.00	2.27	0.00	0.00	0.00	5.30	0.70
101 / 1 .													1.00	2.20	0.00	3.07	1.80	1.26	0.00	0.00	1.14	0.00	3.30	0.00	0.00	0.00	5.70	0.30
102 / 1 .													1.00	2.27	0.00	3.78	1.73	2.06	0.00	0.00	0.69	0.00	2.75	0.00	0.00	0.00	5.49	0.51
104 / 1 .													1.00	2.02	0.00	3.56	1.98	1.59	0.00	0.00	0.65	0.00	3.63	0.00	0.00	0.00	5.87	0.13
108 / 1 .													1.00	2.37	0.00	3.72	1.63	2.10	0.00	0.00	0.69	0.00	2.64	0.00	0.00	0.00	5.42	0.58
114 / 1 .													1.00	2.32	0.00	3.87	1.68	2.19	0.00	0.00	0.57	0.00	2.71	0.00	0.00	0.00	5.46	0.54
115 / 1 .													1.00	2.34	0.00	3.74	1.66	2.08	0.00	0.00	0.67	0.00	2.72	0.00	0.00	0.00	5.46	0.54
116 / 1 .													1.00	2.32	0.00	3.86	1.68	2.17	0.00	0.00	0.63	0.00	2.64	0.00	0.00	0.00	5.44	0.56
119 / 1 .													1.00	1.89	0.00	2.61	2.11	0.50	0.00	0.00	0.90	0.00	4.95	0.00	0.00	0.00	6.35	0.00
120 / 1 .													1.00	1.64	0.00	2.97	2.36	0.61	0.00	0.00	0.65	0.00	5.30	0.00	0.00	0.00	6.55	0.00
129 / 1 .	31.05		11.01		35.74		6.07						83.88	0.00	3.61	0.00	1.51	0.39	1.12	0.00	3.47	0.00	1.05	0.00	0.00	0.00	5.64	0.36
133 / 1 .	29.08		10.97		36.06		6.47						82.58	0.00	3.47	0.00	1.54	0.53	1.01	0.00	3.60	0.00	1.15	0.00	0.00	0.00	5.76	0.24
135 / 1 .	30.10		11.17		36.17		5.88						83.33	0.00	3.54	0.00	1.55	0.46	1.09	0.00	3.56	0.00	1.03	0.00	0.00	0.00	5.68	0.32
157 / 1 .	26.16		8.49		31.16		18.93						84.75	0.00	3.01	0.00	1.15	0.99	0.16	0.00	3.00	0.00	3.25	0.00	0.00	0.00	6.41	0.00
164 / 1 .	30.12		9.92		36.44		6.05						82.52	0.00	3.60	0.00	1.40	0.40	0.99	0.00	3.64	0.00	1.08	0.00	0.00	0.00	5.71	0.29
165 / 1 .	32.15		10.77		35.58		4.25						82.75	0.00	3.77	0.00	1.49	0.23	1.26	0.00	3.49	0.00	0.74	0.00	0.00	0.00	5.49	0.51
166 / 1 .	32.44		10.75		35.49		4.42						83.10	0.00	3.78	0.00	1.48	0.22	1.26	0.00	3.46	0.00	0.77	0.00	0.00	0.00	5.48	0.52
171 / 1 .	33.20		11.21		33.83		4.82						83.06	0.00	3.82	0.00	1.52	0.18	1.34	0.00	3.25	0.00	0.83	0.00	0.00	0.00	5.42	0.58
172 / 1 .	32.75		11.15		35.23		5.53						84.65	0.00	3.73	0.00	1.50	0.27	1.23	0.00	3.36	0.00	0.94	0.00	0.00	0.00	5.52	0.48
173 / 1 .	33.77		11.57		34.48		4.77						84.59	0.00	3.82	0.00	1.54	0.18	1.35	0.00	3.26	0.00	0.80	0.00	0.00	0.00	5.42	0.58

TABLE 7.15 – Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites synthétisées expérimentalement (page 3).

n°	point	Composition poids d'oxydes (%ox)											Formules structurales (pfu)																
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total	XFe3	Si	Ti	Al	^{IV} Al	^{VI} Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Sum oct.	□	
129 / 1.													1.00	3.21	0.00	1.34	0.79	0.55	0.00	0.00	3.09	0.00	0.93	0.00	0.00	0.00	4.58	1.42	
133 / 1.													1.00	3.07	0.00	1.37	0.93	0.44	0.00	0.00	3.19	0.00	1.02	0.00	0.00	0.00	4.65	1.35	
135 / 1.													1.00	3.14	0.00	1.37	0.86	0.52	0.00	0.00	3.16	0.00	0.91	0.00	0.00	0.00	4.59	1.41	
157 / 1.													1.00	2.72	0.00	1.04	1.28	-0.24	0.00	0.00	2.71	0.00	2.93	0.00	0.00	0.00	5.40	0.60	
164 / 1.													1.00	3.18	0.00	1.24	0.82	0.42	0.00	0.00	3.22	0.00	0.95	0.00	0.00	0.00	4.59	1.41	
165 / 1.													1.00	3.35	0.00	1.32	0.65	0.67	0.00	0.00	3.10	0.00	0.66	0.00	0.00	0.00	4.44	1.56	
166 / 1.													1.00	3.36	0.00	1.31	0.64	0.68	0.00	0.00	3.08	0.00	0.68	0.00	0.00	0.00	4.44	1.56	
171 / 1.													1.00	3.42	0.00	1.36	0.58	0.78	0.00	0.00	2.92	0.00	0.74	0.00	0.00	0.00	4.44	1.56	
172 / 1.													1.00	3.33	0.00	1.34	0.67	0.67	0.00	0.00	3.00	0.00	0.84	0.00	0.00	0.00	4.50	1.50	
173 / 1.													1.00	3.42	0.00	1.38	0.58	0.80	0.00	0.00	2.92	0.00	0.72	0.00	0.00	0.00	4.43	1.57	
177 / 1.	25.13		10.85		43.65		3.98					83.60	0.35	2.97	0.00	1.51	1.03	0.49	0.00	2.81	1.51	0.00	0.70	0.00	0.00	0.00	5.51	0.49	
178 / 1.	33.93		12.18		31.74		3.94					81.79	0.35	3.76	0.00	1.59	0.24	1.35	0.00	1.91	1.03	0.00	0.65	0.00	0.00	0.00	4.93	1.07	
179 / 1.	32.57		11.04		32.46		6.03					82.10	0.35	3.63	0.00	1.45	0.37	1.08	0.00	1.97	1.06	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	5.11	0.89	
184 / 1.	53.67		10.59		11.99		9.51					85.76	0.35	4.94	0.00	1.15	-0.94	2.09	0.00	0.60	0.32	0.00	1.31	0.00	0.00	0.00	4.32	1.68	
188 / 1.	12.63		8.74		11.35		49.27					82.00	0.35	1.41	0.00	1.15	2.59	0.00	0.00	0.69	0.37	0.00	8.21	0.00	0.00	0.00	9.27	0.00	
211 / 1.	59.27		10.14		9.28		8.93					87.62	0.35	5.22	0.00	1.05	-1.22	2.28	0.00	0.44	0.24	0.00	1.17	0.00	0.00	0.00	4.13	1.87	
212 / 1.	62.82		8.04		9.65		7.25					87.76	0.35	5.49	0.00	0.83	-1.49	2.32	0.00	0.46	0.25	0.00	0.94	0.00	0.00	0.00	3.97	2.03	
215 / 1.	12.35		8.38		10.86		56.35					87.94	0.35	1.29	0.00	1.03	2.71	0.00	0.00	0.62	0.33	0.00	8.76	0.00	0.00	0.00	9.71	0.00	
216 / 1.	49.15		11.74		12.43		9.11					82.42	0.35	4.75	0.00	1.34	-0.75	2.09	0.00	0.65	0.35	0.00	1.31	0.00	0.00	0.00	4.41	1.59	
218 / 1.	24.92		23.30		16.75		18.46					83.43	0.35	2.58	0.00	2.85	1.42	1.43	0.00	0.94	0.51	0.00	2.85	0.00	0.00	0.00	5.74	0.26	
225 / 1.	72.85		4.57		5.24		5.01					87.66	0.35	6.13	0.00	0.45	-2.13	2.58	0.00	0.24	0.13	0.00	0.63	0.00	0.00	0.00	3.58	2.42	
233 / 1.	68.26		6.57		7.28		6.10					88.22	0.35	5.81	0.00	0.66	-1.81	2.47	0.00	0.34	0.18	0.00	0.77	0.00	0.00	0.00	3.77	2.23	
242 / 1.	69.94		6.65		6.78		5.47					88.84	0.35	5.88	0.00	0.66	-1.88	2.54	0.00	0.31	0.17	0.00	0.69	0.00	0.00	0.00	3.70	2.30	
245 / 1.	71.32		5.70		6.39		5.29					88.70	0.35	5.98	0.00	0.56	-1.98	2.55	0.00	0.29	0.16	0.00	0.66	0.00	0.00	0.00	3.66	2.34	
incertitude de 4% sur bouclage																													
incertitude de 2% sur bouclage																													

TABLE 7.16 – Compositions en poids d'oxydes (EPMA) et formules structurales des chlorites synthétisées expérimentalement (page 4).

Référence	Type de chlorite	Groupe d'espace	Paramètres de maille							Formules structurales																			
			a	b	c	V	alpha	beta	gamma	Si	Al _{tot}	^{IV} Al	^V Al	Fe _{tot}	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg	XMg	Mn	□	Ti	Cr	Ni	F	Zn	Ca	Σ Oct.		
2015	Aja et al.	N Low-Fe clinocllore	C2/m	5.390	9.330	14.238	710.550	90.000	97.043	90.000	2.86	2.46	1.14	1.32	0.55	0.49	0.06	3.97	0.89	0.15		0.00	0.01						5.85
			N Chamosite	C2/m	5.379	9.318	14.219	707.250	90.000	96.980	90.000	2.62	2.86	1.38	1.48	3.06	2.73	0.33	1.19	0.30	0.03	0.24						0.01	
2009	Valdré et al.	N Clinocllore Ilb-4	C-1	5.330	9.251	14.348	707.490	90.420	97.509	89.996	2.94	2.01	1.02	1.00	0.29	0.25	0.05	4.70	0.95				0.09					5.99	
2009	Zanazzi et al.	N Clinocllore Ilb-4	C-1	5.330	9.233	14.394	702.720	90.270	97.260	89.990	3.16	1.72	0.84	0.88	0.52	0.51	0.01	4.57	0.90	0.01		0.01						5.97	
			N Chamosite		5.345	9.236	14.276	698.700	90.110	97.510	89.360	2.73	2.70	1.28	1.43	2.74	2.17	0.58	1.76	0.45								5.93	
2007	Zanazzi et al.	N Clinocllore	C2/m	5.336	9.240	14.370	703.400	90.000	96.930	90.000	3.18	1.73	0.83	0.90	0.51	0.51		4.55	0.90	0.01		0.01	0.01					5.96	
2006	Zanazzi et al.	N Triclinic clinocllore Ilb-4	C-1	5.327	9.233	14.381	701.720	90.200	97.200	89.970	3.16	1.72	0.84	0.88	0.52	0.51	0.01	4.57	0.90	0.01		0.01						5.97	
2005	Parra et al.	N		5.393	9.353	14.198	716.157				2.53	2.87					4.31	4.31									4.64		
				5.410	9.375	14.193	719.851					2.50	2.94					4.30	4.30									4.60	
2001	Welch & Marshall	S Clinocllore	C 1 2/m 1	5.332	9.224	14.414	703.524	90.000	97.070	90.000	3.00	2.00	1.00	1.00	0.00			5.00	1.00									6.00	
1999	Guggenheim & Zhan	N Clinocllore	C 1 2/m 1	5.368	9.297	14.215	703.899	89.860	97.150	89.980	3.02	1.70	0.98	0.72	0.08	0.04	0.04	4.95	0.99				0.23	0.02				5.77	
1997	Smyth et al.	N Clinocllore	C-1	5.326	9.226	14.334	704.366	90.560	97.470	89.879	2.96	1.88	1.04	0.84	0.22	0.12	0.10	4.88	0.98			0.00	0.00					5.94	
1993	Nelson & Guggenheim	N Mg- and Cr-clinocllore	C-1	5.322	9.217	14.367	699.100	90.230	97.250	89.990	3.02	1.70	0.98	0.72	0.08	0.04	0.04	4.95	0.99				0.23	0.02				5.77	
1992	Walker & Bish	N Mg-chamosite	C-1	5.370	9.303	14.261	706.740	90.315	97.234	90.022	2.85	2.48	1.15	1.33	2.72	2.72		1.77	0.39	0.08	0.10	0.01						5.90	
1991	Wiewiora	N Amesite		5.310	9.212	14.401	704.435	102.110	90.200	90.100	2.15	3.60	1.85	1.75	0.05	0.05		3.80	0.99		0.09		0.29	0.02				5.62	
1989	Joswig et al.	N Clinocllore Ilb-2	C2/m	5.327	9.227	14.327	704.204	90.000	96.810	90.000	2.85	2.12	1.15	0.97	0.46	0.28	0.18	4.54	0.94	0.01	0.02							5.98	
1989	Zheng & Bailey	N Clinocllore Ilb-2		5.328	9.228	14.363	706.183	90.000	96.820	90.000	3.06	1.64	0.94	0.69	0.38	0.11	0.27	4.72	0.98		0.07		0.13	0.01				5.80	
			N Clinocllore Ilb-4	C1	5.328	9.228	14.368	706.428	90.460	97.390	89.960	3.06	1.64	0.94	0.69	0.38	0.11	0.27	4.72	0.98		0.07		0.13	0.01				5.80
1988	Peacor et al.	N Frankliniturnaceite	C2	5.483	9.390	14.510	741.421	90.000	97.040	90.000	1.95	0.25	0.00	0.25	0.75			0.75	0.65	1.00	3.05						2.35	2.00	6.70
1988	Rule & Radke	N Baileychllore (Zn)	C-1 ou C1	5.346	9.257	14.401	712.676	90.000	97.120	90.000	3.52	2.21	1.08	1.13	1.19	1.19		0.75	0.39	0.01							2.48	0.12	3.20
1987	Rule & Bailey	N Clinocllore Ilb-2	C-1	5.350	9.267	14.270	707.484	90.000	96.350	90.000	2.62	2.69	1.38	1.32	1.76	1.53	0.22	2.85	0.65		0.08		0.00						5.92
1986	Bailey	N Chromian Chlorite	C1	5.329	9.246	14.442	711.585	90.000	97.080	90.040	3.00	1.20	0.20	1.00	0.10	0.10		5.00	0.98				0.70						6.10
1981	Anderson & Bailey	N Amesite-2H2	C1	5.307	9.195	14.068	686.488	90.090	90.250	89.960	2.05	3.83	1.95	1.89	0.05	0.05		3.87	0.99		0.04		0.15						5.81
1980	Joswig et al.	N Penninite	C-1 ou C1	5.327	9.232	14.399	702.552	90.000	97.160	90.000	3.16	1.66	0.84	0.82	0.29	0.29		4.90	0.95										6.01
1980	Phillips et al.	N Chromian clinocllore	C-1	5.327	9.227	14.356	705.629	90.450	97.350	89.980	3.02	1.70	0.98	0.72	0.08	0.04	0.04	4.95	0.99				0.23	0.02					5.77
			N Chromian clinocllore	C-1	5.334	9.228	14.371	707.372	90.530	97.430	89.900	2.99	1.72	1.01	0.71	0.12	0.06	0.06	4.92	0.99				0.25	0.00				
1967	Eggleton & Bailey	Sudoite	C2/m	5.237	9.070	14.285	678.532	90.000	97.030	90.000	3.30	3.40	0.70	2.70	0.00			2.30	1.00										5.00
1965	Shirozu & Bailey	N Chamosite	C2/m	5.390	9.336	14.166	712.848	90.000	90.000	90.000	2.70	2.60	1.30	1.30	3.40	3.40		1.30	0.28										6.00
1963	Brown & Bailey	N Kammererite	C-1	5.338	9.247	14.435	712.519	90.000	97.080	90.000	3.00	1.20	1.00	0.20	0.10	0.10		5.00	0.98				0.70						5.30
1958	Steinfink	N Prochlorite	C2	5.370	9.300	14.250	711.659	90.000	96.170	90.000	2.20	3.00	1.80	1.20	1.70	0.20	1.50	2.60	0.93										5.50
1942	Von Engelhardt	N Chlorite	C1	5.401	9.359	14.028	709.087	90.000	90.000	90.000	3.10	2.20	0.90	1.30	3.95	3.95		0.75	0.16										6.00
1934	McMurphy	N Clinocllore	C 1 2/c 1	5.305	9.189	14.250	694.654	90.000	97.147	90.000	3.00	2.00	1.00	1.00	0.00			5.00	1.00										6.00

TABLE 7.17 – Compositions et paramètres de maille des chlorites de la littérature.

```

COMM #
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 414.1
! Files => DAT-file: CD_76_17012ev_Op15mm_5s_tth2C_2018_06_30_22-15-11_003.dat,
!Job Npx Nph Nba Nex Nsc Nor Dum IWg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0  7  2  32  1  0  1  1  0  0  1  1  0  0  0  0  0  0  0  0  1
!
! Resolution file for Pattern# 1
Cristal_LaB6_0.728804.irf
!Ipx Rpl Ioc Mat Ecx Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0  0  1  1  1  0  4  0  0  3  10  -1  1  1  4  0  1
!
! Lambda1 Lambda2 Ratio Ekpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1
0.728804 0.728804 0.000000 40.0000 10.0000 0.9900 0.0000 50.00 0.0000 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
 10 0.10 1.00 1.00 1.00 1.00 1.5244 0.003999 60.3244 0.000 0.000
!
!2Theta/TOF/E(Key) Background for Pattern# 1
 1.5714 9642.8574 0.00
 2.4812 9387.7559 0.00
 3.8252 9098.6396 0.00
 5.0865 8911.5654 0.00
 6.8026 8520.4082 0.00
 7.3402 8452.3809 0.00
 8.0226 8486.3955 0.00
 8.4774 8571.4297 0.00
12.2820 6887.7554 0.00
13.0056 6309.5244 0.00
15.2594 5068.0278 0.00
16.6053 4687.8311 0.00
17.9023 4249.4336 0.00
19.5038 3977.3245 0.00
21.4549 3795.9187 0.00
22.7293 3606.9541 0.00
23.2820 3410.4309 0.00
23.6654 3304.6108 0.00
28.3233 3244.8982 0.00
31.3008 3122.0713 0.00
33.6241 3197.6567 0.00
36.5113 3046.4854 0.00
38.1128 2838.6245 0.00
39.5564 2763.0386 0.00
43.9774 2814.5127 0.00
45.9850 2719.2744 0.00
49.0977 2533.3335 0.00
52.2782 2510.6577 0.00
55.7970 2764.6260 0.00
58.0752 2728.3447 0.00
59.7203 2642.7061 0.00
60.1684 2684.2783 0.00
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
 120.00 150.00
!
!
! 2 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
 0.00000 0.0 -0.00082 11.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0

```

FIGURE 7.15 – Fichier source .pcr utilisé pour l'affinement Rietveld sur l'échantillon CD76 depuis le logiciel Fullprof (page 1).

```

-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R Bragg for Pattern# 1: 21.87
-----
# Chlorite
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isv Str Furth ATZ Nyk Npx More
! 25 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 1078.853 0 7 1
!
!Jvi Jdi Hel Sol Mom Tex Brind RMua RMub RMuc Jtvp Nsp_Ref Ph_Shift N_Domains
! 5 0 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 0 0 0
!
!
C -1 <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
FeM1 Fe 0.00000 0.00000 0.00000 0.54480 0.11500 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
AlM1 Al 0.00000 0.00000 0.00000 0.54480 0.30000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
MgM2 Mg 0.00090 0.33362 0.00000 0.55270 0.24000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
FeM2 Fe 0.00090 0.33362 0.00000 0.55270 0.76000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
MgM3 Mg 0.00127 0.15975 0.50195 0.57638 0.52000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
FeM3 Fe 0.00127 0.15975 0.50195 0.57638 0.48000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
AlM4 Al 0.00000 0.50000 0.50000 0.52901 0.30000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
FeM4 Fe 0.00000 0.50000 0.50000 0.52901 0.20000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Si1 Si 0.24033 0.16457 0.19359 0.54480 0.66250 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Al1 Al 0.24033 0.16457 0.19359 0.54480 0.33750 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Si2 Si 0.73560 0.00121 0.19158 0.53691 0.66250 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Al2 Al 0.73560 0.00121 0.19158 0.53691 0.33750 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O1 O 0.21323 0.17053 0.07621 0.63955 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O2 O 0.69214 0.00052 0.07550 0.66324 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O3 O 0.23968 0.34012 0.24257 1.23962 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O4 O 0.49652 0.11207 0.23279 1.23173 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O5 O 0.01425 0.06319 0.23483 1.23962 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O-h1 O 0.69326 0.33236 0.07518 0.77378 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O-h2 O 0.12427 -0.00899 0.42522 1.22383 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O-h3 O 0.16234 0.33856 0.42688 1.23962 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O-h4 O 0.63929 0.16575 0.42607 1.13698 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
H1 H 0.70300 0.33700 0.13200 4.26367 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
H2 H 0.12200 0.00100 0.37400 4.26367 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
H3 H 0.12100 0.33400 0.37500 4.26367 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
H4 H 0.60700 0.15600 0.37700 4.26367 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

```

FIGURE 7.16 – Fichier source .pcr utilisé pour l'affinement Rietveld sur l'échantillon CD76 depuis le logiciel Fullprof (page 2).

```

!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale      Shape1      Bqy      Str1      Str2      Str3      Strain-Model
0.26402E-03  0.00000    0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0
| 21.00000    0.000    0.000    0.000    0.000    0.000
!      U      V      W      X      Y      GauSiz  LorSiz  Size-Model
0.006549    0.000649  -0.000056  0.000774  0.000100  0.000000  0.000000  15
| 0.000    0.000    0.000    0.000    0.000    0.000    0.000
!      a      b      c      alpha  beta  gamma  #Cell Info
5.380206    9.316992  14.257069  90.000000  97.412437  90.000000
| 0.00000    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000
! Pref1      Pref2      Asy1      Asy2      Asy3      Asy4      S_L      D_L
1.00000    0.00000  0.01792  0.00359  0.00077  0.00000  0.00000  0.00000
| 0.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00
!      Y00      Y20      Y22+      Y22-      Y40      Y42+
1.950470    0.217492  -0.092480  -0.013602  -1.242315  1.423535
| 0.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00
!      Y42-      Y44+      Y44-
-0.149709    0.000000  0.000000
| 0.00    0.00    0.00

!-----
! Data for PHASE number:  2 ==> Current R_Bragg for Pattern#  1:  60.00
!-----
# Calcite
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Inf Isy Str Furth      ATZ      Nyk Npr More
3  0  0  1.0  0.0  4.0  0  0  0  0  0      600.553  0  7  0
!
!
R -3 c      <--Space group symbol
!Atom      Typ      X      Y      Z      Biso      Occ      In Fin N_t Spc /Codes
Ca      Ca      0.00000  0.00000  0.00000  0.93652  0.16667  0  0  0  0
| 0.00    0.00    0.00    0.00    0.00
C      C      0.00000  0.00000  0.25000  0.90748  0.16667  0  0  0  0
| 0.00    0.00    0.00    0.00    0.00
O      O      0.25670  0.00000  0.25000  1.51272  0.50000  0  0  0  0
| 0.00    0.00    0.00    0.00    0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale      Shape1      Bqy      Str1      Str2      Str3      Strain-Model
0.38884E-03  0.00000    0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0
| 0.00000    0.000    0.000    0.000    0.000    0.000
!      U      V      W      X      Y      GauSiz  LorSiz  Size-Model
0.000000    0.000000  0.000000  0.000000  0.004824  0.000000  0.000000  0
| 0.000    0.000    0.000    0.000    0.000    0.000    0.000
!      a      b      c      alpha  beta  gamma  #Cell Info
4.989257    4.989257  17.058920  90.000000  90.000000  120.000000
| 0.00000    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000
! Pref1      Pref2      Asy1      Asy2      Asy3      Asy4      S_L      D_L
1.12614    0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
| 0.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00
! 2Th1/TOF1  2Th2/TOF2  Pattern to plot
| 2.031    60.324    1

```

FIGURE 7.17 – Fichier source .pcr utilisé pour l’affinement Rietveld sur l’échantillon CD76 depuis le logiciel Fullprof (page 3).

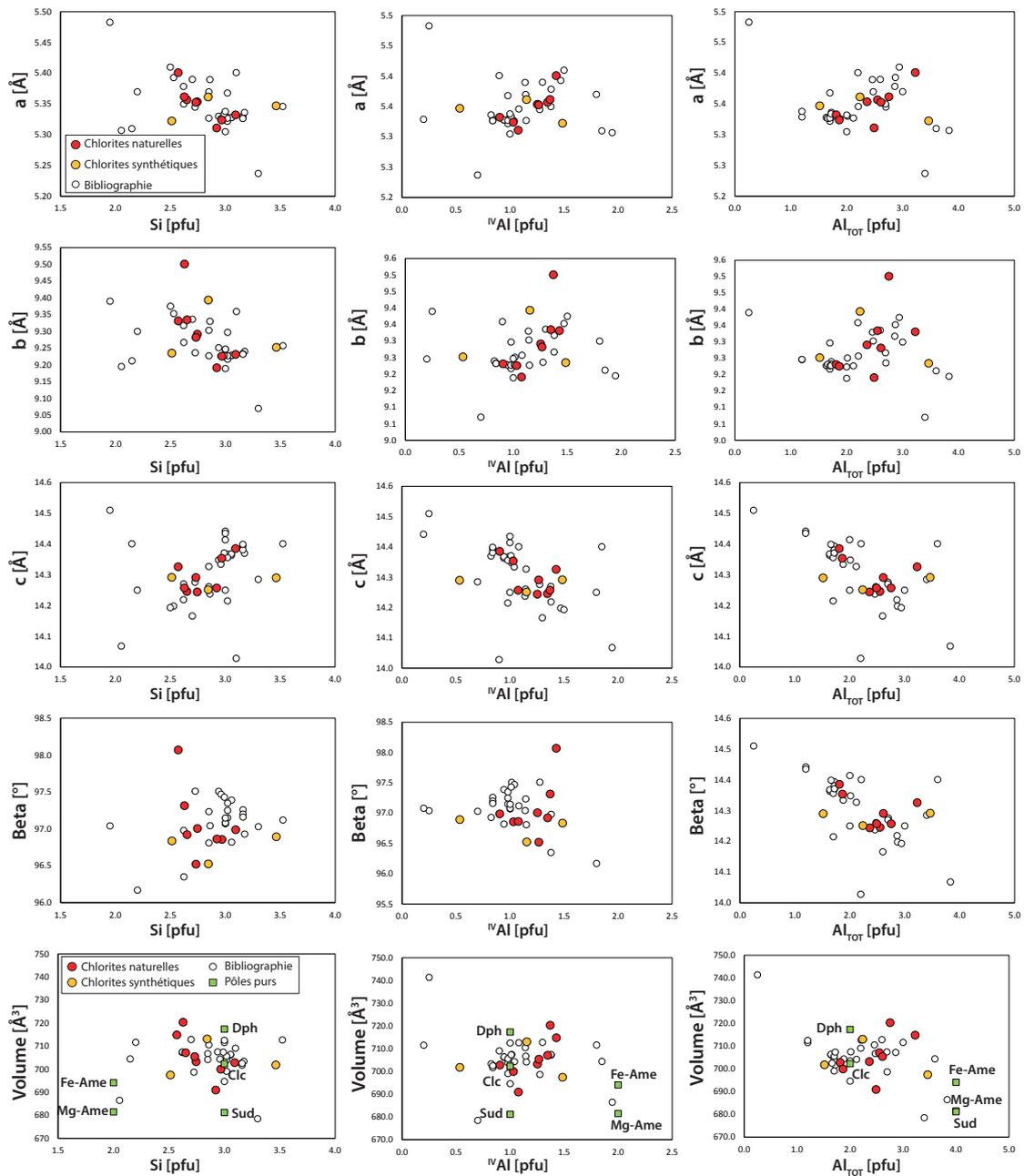


FIGURE 7.18 – Paramètres de maille (a , b , c , β , V) des chlorites naturelles, synthétiques, et de la littérature en fonction de leurs teneurs en Si, ^{IV}Al et Al_{TOT}.