



**HAL**  
open science

# Partage des halogènes entre silicates hydroxylés en zone de subduction : modélisation ab initio et analyse in situ par LA-ICP-MS/MS

Sarah Figowy

► **To cite this version:**

Sarah Figowy. Partage des halogènes entre silicates hydroxylés en zone de subduction : modélisation ab initio et analyse in situ par LA-ICP-MS/MS. Géochimie. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS088 . tel-03715374

**HAL Id: tel-03715374**

**<https://theses.hal.science/tel-03715374>**

Submitted on 6 Jul 2022

**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

ED 398 – Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement

*Institut des Sciences de la Terre de Paris*

*Equipe Pétrologie, Géochimie, Minéralogie, Magmatologie*

---

Pour l'obtention du grade de :

**Docteur**

Spécialités : **Minéralogie - Géochimie**

---

**Partage des halogènes entre silicates hydroxylés en zone de subduction :  
modélisation *ab initio* et analyse *in situ* par LA-ICP-MS/MS**

Par **Sarah FIGOWY**

Thèse de doctorat de Géosciences

Dirigée par Philippe d'ARCO et Benoît DUBACQ

Soutenance prévue le 21/04/2022 devant le jury composé de :

---

Philippe D'ARCO	Professeur (ISTeP Sorbonne Université)	Directeur de thèse
Benoît DUBACQ	CR CNRS (ISTeP Sorbonne Université)	Co-directeur de thèse
Benoît VILLEMANT	Professeur émérite (ISTeP Sorbonne Université)	Co-directeur de thèse
Marc BLANCHARD	DR CNRS (GET Toulouse)	Rapporteur
Estelle ROSE-KOGA	DR CNRS (LMV Clermont)	Rapporteur
Hélène BUREAU	DR CNRS (IMPMC Sorbonne Université)	Examineur
Jannick INGRIN	DR CNRS (UMET Lille)	Examineur

---





## Abstract

---

Understanding the crystal chemistry of halogens and their distribution in usual hydrous silicates in the lithosphere is important to constrain their deep geochemical cycle and has implication for studies of fluid-rock interactions. Hydrous silicates such as mica, amphibole, chlorite, epidote and serpentine are abundant in subduction zones and often contain minor to trace amounts of halogens incorporated by substitution with hydroxyl groups. However, measuring and modelling these halogens remains challenging because their absolute abundance may be very low. This study focusses on quantifying the distribution of halogens in hydrous silicates representative of subduction zones, combining *ab initio* modelling with *in-situ* analysis.

*Ab initio* computations have been carried out to model the incorporation of halogens (F, Cl, Br) in hydrous silicates including mica, chlorite, serpentine, amphibole, epidote and carpholite. The approach allows studying the impact of crystal chemistry on halogen partitioning by quantification of the energetic cost of the substitution of hydroxyl groups by halogens. Calculations are carried out in large systems where halogens are treated as point defects, in minor to trace concentrations. Estimations from modelling halogens in brucite show that F-bearing defects must be separated by at least 9 Å (i.e., less than about 12000 ppm in brucite) from one another to reproduce trace element behaviour, this value increasing to at least 10 Å for Cl and Br (i.e., less than about 12000 and 26000 ppm in brucite, respectively). In silicates, results highlight the competition between the effects of electrostatic interactions and steric hindrance for incorporation of halogens, where steric hindrance becomes the controlling parameter for heavy halogens, in particular for Br. Interaction with alkalis, along with octahedral site occupancy, plays a major role in controlling halogen incorporation, especially in mica and amphibole. Other parameters such as Si/Al ratio of neighbouring tetrahedral sites and the nature of alkalis in amphibole and mica (K or Na) appear to play subordinate roles. Partition coefficients have been estimated in mineral assemblages in an effort to be representative of subduction zone metamorphism. Results show that pargasite, biotite and lizardite are favoured hosts for all three halogens, followed by clinocllore, tremolite and carpholite. The energetic cost of incorporating halogens into dioctahedral phyllosilicates and epidote is comparatively higher, and partitioning is predicted as unfavourable to these minerals. Fractionation between halogens in subduction zones is predicted by the evolution of mineral assemblages and partition coefficients, a consequence of the influence of crystal chemistry over halogen incorporation in hydrous silicates. Absence of divalent iron from the modelling, due to technical limitations, remains a major issue for more realistic evaluation of partition coefficients in classical mineral assemblages.

LA-ICP-MS/MS has been used for the *in-situ* measurement of halogens as trace elements in hydrous silicates. An analytical protocol is proposed for measurement of  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$  and  $^{127}\text{I}$ , removing and/or correcting for isobaric interferences. Quantification limits of about 20 ppm are reached for Cl and 1 ppm for Br. I is detected at ultra-trace level but can not be accurately quantified due to the lack of well-referenced standards. Using the LA-ICP-MS/MS protocol and the electron microprobe, F, Cl and Br have been measured in mineral assemblages from metamorphic and refertilized mantle rocks from the Mont Albert ophiolitic complex (Quebec, Canada), along with other trace and major elements. The presence of halogen-bearing amphibole in the peridotite highlights refertilization of the mantle wedge by Cl-, Br-enriched fluids derived from the metamorphic rocks of the slab, consistently with previous studies on other ophiolitic soles. At least three phases of fluid-rock interactions during the formation of the ophiolite are inferred, with a progressive decrease in Cl, Hf and Zr content in amphibole in the peridotite, and variations in the abundance of other trace elements. This study sheds light on the behaviour of halogens at depth, with F mostly stored in the minerals of the slab (in mica and amphibole), whereas Cl and Br are also found in refertilized mantle rocks.

*Ab initio* modelling and analytical approaches are consistent, standing for a fractionation between halogens, at least between F and heavier halogens. Mica, amphibole and serpentine are always identified as potential carriers of halogens. Comparing both approaches allows demonstrating the importance of crystal chemistry in controlling halogen incorporation in hydrous silicates.



## Résumé

---

Comprendre le comportement cristallogénétique des halogènes et leur distribution dans les silicates hydroxylés communs de la lithosphère est important pour contraindre leur cycle géochimique profond, et a des implications pour l'étude des interactions fluides-roches. Les silicates hydroxylés (e.g. micas, amphiboles, chlorites, épidotes, serpentines) sont abondants dans les zones de subduction et contiennent souvent des halogènes en concentrations mineures ou traces, incorporés via une substitution avec OH. Néanmoins, la mesure et la modélisation des halogènes restent complexes en raison de leur très faible abondance. Dans cette étude, la distribution des halogènes dans les silicates hydroxylés représentatifs des zones de subduction est quantifiée, en combinant une modélisation *ab initio* et de l'analyse *in-situ*.

Les calculs *ab initio* ont été conduits pour modéliser l'incorporation des halogènes dans des silicates hydroxylés, comprenant mica, chlorite, serpentine, amphibole, épidote et carpholite. Cette approche permet d'étudier l'impact de la cristallogénétique sur le partage des halogènes via une quantification du coût énergétique de la substitution halogène - OH. Les calculs sont menés dans des grandes mailles où les halogènes sont considérés en tant que défauts ponctuels, pour des concentrations mineures à traces. Les estimations venant de la modélisation des halogènes dans la brucite montrent que les défauts ponctuels de F doivent être séparés d'au moins de 9 Å (i.e. moins d'environ 12000 ppm dans la brucite) pour reproduire ce comportement d'éléments en traces, cette valeur passant à au moins 10 Å dans le cas de Cl et Br (i.e. moins d'environ 12000 et 26000 ppm dans la brucite, respectivement). Chez les silicates, les résultats mettent en avant la compétition entre les interactions électrostatiques et les effets stériques pour le contrôle de l'incorporation des halogènes, où l'encombrement stérique devient le facteur dominant pour les halogènes lourds, en particulier dans le cas de Br. Les interactions avec les alcalins, tout comme l'occupation des sites octaédriques, jouent un rôle majeur en particulier dans les micas et les amphiboles. D'autres paramètres tels que le ratio Si/Al des sites tétraédriques voisins et la nature des alcalins dans les amphiboles et les micas (K ou Na) jouent des rôles secondaires. Des coefficients de partage ont été estimés dans des assemblages minéralogiques représentatifs du métamorphisme en zone de subduction. La pargasite, la biotite et la lizardite sont favorisées par les trois halogènes, suivies par le clinocllore, la trémolite et la carpholite. Le coût énergétique de l'incorporation des halogènes dans les phyllosilicates dioctaédriques et l'épidote est beaucoup plus important, montrant un partage en leur défaveur. Un fractionnement entre les halogènes en zone de subduction est prédit grâce aux coefficients de partage modélisés, conséquence de l'influence de la cristallogénétique sur l'incorporation de ces éléments dans les silicates hydroxylés. L'absence du fer divalent dans la modélisation, due à des limitations techniques, constitue un obstacle à une évaluation plus réaliste des coefficients de partage dans les assemblages minéralogiques classiques.

Le LA-ICP-MS/MS a été utilisé afin de quantifier *in situ* les halogènes en tant qu'éléments en traces dans les silicates hydroxylés. Un protocole est proposé pour la mesure de  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$  et  $^{127}\text{I}$ , permettant de réduire et/ou d'enlever les interférences isobariques. Des limites de quantification d'environ 20 ppm sont atteintes pour Cl et 1 ppm pour Br. I est détecté à des concentrations d'ultra-traces mais ne peut pas être précisément quantifié du fait du manque de standards bien contraints. En combinant LA-ICP-MS/MS et microsonde électronique, F, Cl et Br ont été quantifiés dans des assemblages minéralogiques de roches métamorphiques et mantelliques refertilisées du complexe ophiolitique du Mont Albert (Québec, Canada), ainsi que d'autres éléments en traces et majeurs. La présence d'amphibole contenant des halogènes dans le coin mantellique démontre sa refertilisation par des fluides enrichis en Cl, Br provenant de roches métamorphiques du panneau plongeant, en cohérence avec d'autres études sur les semelles ophiolitiques. Les données permettent de distinguer au moins trois étapes d'interactions entre ces fluides et le manteau pendant la formation de l'ophiolite, avec une diminution progressive en Cl, Hf et Zr dans les amphiboles des péridotites, et des variations des teneurs en autres éléments en traces. Les halogènes se comportent différemment en profondeur, F étant majoritairement stocké dans le panneau plongeant (mica, amphibole), tandis que Cl et Br sont également abondamment trouvés dans les roches mantelliques refertilisées.

La modélisation *ab initio* et les analyses donnent des résultats cohérents, montrant un fractionnement entre halogènes, au moins entre F et les halogènes lourds. Micas, amphiboles et serpentines sont systématiquement identifiés comme les porteurs prédominants d'halogènes. La comparaison des deux approches permet également de démontrer l'importance de la cristallogénétique dans le contrôle du partage des halogènes au sein des silicates hydroxylés.



## Remerciements

---

En premier lieu, je tiens tout particulièrement à adresser mes remerciements à Benoît Dubacq, dit « D. » (quelle idée de mettre trois Benoît dans le même couloir !) pour m'avoir encadrée, accompagnée et pour ses conseils précieux tout au long de ma thèse et de mon projet de master 2. Et je dirais même depuis bien plus longtemps, puisque nous avons commencé à travailler ensemble lors de ma dernière année de licence avec Christian Chopin, à un moment où je cherchais encore mon orientation (professionnelle, précisons-le). Un grand merci pour ton implication sans faille dans mon travail – parfois même « un peu » perfectionniste à l'extrême ! – et pour ton écoute attentive qui m'ont permis de garder le cap et la motivation nécessaire pour mener à bien mes recherches, même dans les périodes les plus difficiles. Des années importantes pour toi également dans ta vie personnelle, puisqu'elles ont vu l'arrivée de Lionel et Justine !

Un grand merci également à Philippe D'Arco pour avoir accepté d'être mon directeur de thèse, et d'avoir fortement contribué à ma compréhension de la modélisation *ab initio*, cet outil qui me paraissait bien obscur lorsque j'ai débuté mes recherches. Nos discussions m'ont permis de bien comprendre les avantages et les limites de cette méthode, et également de recevoir une aide précieuse quand je tombais sur un énième message d'erreur au lancement de certains de mes modèles (merci beaucoup pour ta patience en ce qui concerne ce dernier point !).

Dans la team B<sup>3</sup>, je souhaite aussi remercier Benoît Villemant pour avoir consacré un temps très précieux - déjà bien avant le commencement de cette thèse - à la quantification analytique des halogènes via différentes méthodes, dont le fameux LA-ICP-MS. Sans ton travail, il m'aurait été bien difficile d'obtenir des résultats pour les deux derniers chapitres de ma thèse ! Merci pour tes explications sur les aspects méthodologiques, sur les interférences, et pour ton aide lors des mesures au LA-ICP-MS. Merci également à Benoît Caron et à Julie Noël, les deux gardiens du LA-ICP-MS, pour m'avoir aidée pendant mes séances, et pour nos discussions de groupe sur les interprétations de résultats. (Un petit clin d'œil à Julie, qui peut-être se rappellera de notre discussion sur le standard « HAM » lors d'une séance).

Je remercie aussi Nicolas Rividi et Michel Fialin non seulement pour leur expertise à la microsonde électronique mais aussi – et surtout ? – pour leur humour présent dès le début des séances. Merci à Omar Boudouma pour sa gentillesse et ses conseils (même si je n'ai pas fait beaucoup de MEB pendant ma thèse), et chapeau pour continuer à suivre ce cours de préparation physique générale que, personnellement, j'ai définitivement abandonné !

Un merci également à Razvan Caracas pour me permettre de faire mon postdoctorat à Oslo, bientôt le début d'une nouvelle aventure !

Merci en général à toute l'équipe de l'ISTeP, avec une petite dédicace aux doctorants : Clément, Tiphaine, Kévin, Yasir, (et Sahel qui fait aussi partie de la team !) Marie, Marilou, Laurianne, Maylis, Camille, Agathe, Thomas, Manon, et j'en oublie sûrement, désolée d'avance... Encore bravo à Adeline, Michaël et plus récemment Thiebaut (enfin plutôt aux Drs. Aroskay, Jentzer et D'Augustin !). J'ai en tête les petites séances de tennis de table avec les joueurs du 3<sup>ème</sup> étage, ce qui me fait penser qu'un jour il faudrait que j'apprenne enfin à envoyer une balle avec un effet... Un merci tout particulier à Clément et Guillaume pour leur soutien, Tiphaine et Michaël pour avoir été de super « co-bureau », Yasir et Thiebaut pour les discussions-débats pendant les pauses repas.

Un petit mot pour les autres, les ami(e)s extérieurs au labo, qui comptent beaucoup pour moi et ont aussi eu un rôle très important dans mes années de thèse. Carine, ma grande coéquipière de master, photographe à ses heures perdues ; Charlotte, qui déteste toujours autant les mathématiques (très hâte de faire enfin ce voyage en Suède !) ; Alice, que je connais maintenant depuis... environ 15 ans ? ; Antoine, avec qui je teste tellement de restaurants et de jeux vidéos qu'on pourra bientôt écrire un guide spécialisé (guide auquel on pourra bientôt rajouter les jeux de rôle sur table) ; Rabii au pays des kangourous ; Morgane, inscrite sur adopte-un-chat depuis 2022 ; Mélanie et Ingrid : hâte de pouvoir refaire des jeux de société ensemble ! et Mathieu Faure-Brac, « crocodile-man » qui a soutenu sa thèse avec brio il y a quelques mois. Merci aussi à Victor de me transmettre sa passion de l'alto !

Enfin, merci beaucoup à ma famille de m'avoir soutenue pendant toutes mes études et ce jusqu'à la fin de ma thèse, et de s'être intéressée à ce que je faisais durant toutes ces années, sans pour autant être versée dans ce domaine d'étude. Un petit clin d'œil à Abyss et Zook pour leur compagnie précieuse et irremplaçable, même quand ils essayaient de manger mes brouillons (?) ou de me mordre (non... ce ne sont pas des humains).

# Table des matières

---

<b>Remerciements</b>	vii
<b>Introduction</b>	1
<b>1. Les halogènes en zone de subduction : cycle géochimique et stockage dans les minéraux</b>	7
1.1. Cycle géochimique des halogènes en zone de subduction . . . . .	7
1.2. Dans quels minéraux les halogènes sont-ils stockés ? . . . . .	9
1.3. Estimation des coefficients de partage : approche analytique . . . . .	11
1.4. Estimation des coefficients de partage : approche expérimentale et synthèses . . . . .	13
1.5. Estimation des coefficients de partage : modélisation . . . . .	14
<b>2. Halogènes et cristallogénie des minéraux hydroxylés</b>	17
2.1. Mécanismes d'incorporation des halogènes dans les minéraux . . . . .	17
2.2. Cristallogénie des silicates hydroxylés . . . . .	17
2.2.1. Mica (feuillelet T-O-T) . . . . .	18
2.2.2. Chlorite (feuillelet T-O-T-O) . . . . .	20
2.2.3. Talc et pyrophyllite (feuillelet T-O-T) . . . . .	21
2.2.4. Serpentine et kaolinite (feuillelet T-O) . . . . .	22
2.2.5. Amphibole . . . . .	23
2.2.6. Epidote . . . . .	24
2.2.7. Carpholite . . . . .	25
<b>3. Modélisation <i>ab initio</i> des éléments en traces</b>	29
3.1. Bases théoriques du calcul <i>ab initio</i> . . . . .	29
3.1.1. Equation de Schrödinger et systèmes multiélectroniques . . . . .	29
3.1.2. L'approximation Hartree-Fock (HF) . . . . .	29
3.1.3. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) . . . . .	30
3.1.4. Fonctionnelles hybrides . . . . .	31
3.2. Protocole détaillé . . . . .	32
3.2.1. Programme de calcul . . . . .	32
3.2.2. Approche générale . . . . .	32
3.2.3. Comportement d'élément en traces et utilisation des mailles multiples . . . . .	35
3.2.4. Temps de calcul et contraintes computationnelles . . . . .	37
3.3. Formalisme thermodynamique . . . . .	41
3.3.1. Energie de défaut et réaction d'échange . . . . .	41
3.3.2. Calcul de coefficients de partage au sein d'assemblages minéralogiques . . . . .	42



<b>4. Modélisation <i>ab initio</i> du partage des halogènes dans les silicates hydroxylés</b>	45
Contexte, résumé étendu de l'article et précisions . . . . .	45
Introduction . . . . .	53
4.1. Protocol: first-principles modelling of exchange reactions . . . . .	54
4.2. Results . . . . .	55
4.2.1. Brucite: a test for trace-element behaviour . . . . .	55
4.2.2. Optimised structures . . . . .	58
4.2.3. Gibbs free energy of $X^- = OH^-$ exchanges . . . . .	62
4.3. Crystal chemical controls over halogen distribution . . . . .	63
4.3.1. The role of steric hindrance . . . . .	63
4.3.2. Halogens in phyllosilicates . . . . .	63
4.3.2.1. Effect of octahedral vacancies . . . . .	63
4.3.2.2. Effect of tetrahedral occupancy and Si/Al ordering . . . . .	64
4.3.2.3. Electrostatic interactions with alkalis . . . . .	64
4.3.3. Halogens in amphibole . . . . .	64
4.3.3.1. Effect of tetrahedral and octahedral occupancy . . . . .	64
4.3.3.2. Electrostatic interactions with alkalis and alkaline earths . . . . .	65
4.3.4. Halogens in carpholite . . . . .	65
4.3.4.1. Local electrostatic interactions . . . . .	65
4.3.4.2. The role of octahedral occupancy . . . . .	65
4.3.5. The role of octahedral occupancy in epidotes . . . . .	65
4.4. Halogen partitioning . . . . .	65
4.4.1. Halogen partitioning between sites . . . . .	65
4.4.2. Halogen partitioning between hydrous silicates . . . . .	67
4.4.2.1. Varying mineral assemblages with metamorphic conditions . . . . .	67
4.4.2.2. Fractionation of halogens during subduction . . . . .	68
4.5. Conclusions and perspectives . . . . .	69
Annexes . . . . .	73
Perspectives du chapitre . . . . .	89
<b>5. Quantification analytique des halogènes – protocole et développement</b>	93
5.1. Analyse des éléments majeurs, F et Cl : microsonde électronique . . . . .	94
5.1.1. Principe de fonctionnement . . . . .	94
5.1.2. Éléments analysés et standards . . . . .	95
5.1.3. Avantages et inconvénients dans l'analyse des halogènes . . . . .	96
5.2. Analyse des éléments en traces, Cl, Br et I : spectromètre de masse à ablation laser	96
5.2.1. Spectromètre de masse à ablation laser (Cl, Br, I) : principe . . . . .	96
5.2.2. Interférences isobariques sur les halogènes . . . . .	99
5.2.3. Éléments analysés et choix des standards . . . . .	101
5.3. Conditions analytiques au LA-ICP-MS . . . . .	104
5.3.1. MS/MS vs MS . . . . .	104

5.3.2.	Gaz de réaction vs mode « no gas »	105
5.3.3.	Paramètres laser et plasma	108
5.4.	Calibration des halogènes	109
5.4.1.	Cas du <sup>79</sup> Br	109
5.4.2.	Cas du <sup>81</sup> Br	111
5.4.3.	Cas du <sup>35</sup> Cl	111
5.4.4.	Cas du <sup>127</sup> I	111
5.4.5.	Calibrations obtenues et comparaison entre N <sub>2</sub> O et « no gas »	112
5.4.6.	Calibrations des autres éléments en traces	115
<b>6.</b>	<b>Quantification analytique des halogènes – application au complexe ophiolitique du Mont Albert (Québec, Canada)</b>	<b>117</b>
6.1.	Zone d'étude et objectifs	117
6.1.1.	Semelle ophiolitiques	117
6.1.2.	La Péninsule Gaspésienne	118
6.1.3.	L'ophiolite du Mont Albert et sa semelle métamorphique	120
6.1.4.	Approche et sélection des échantillons	121
6.2.	Echantillons de la semelle métamorphique	122
6.2.1.	Métabasites de la semelle métamorphique	123
6.2.2.	Métapélites de la semelle métamorphique	126
6.3.	Echantillons péridotitiques	127
6.3.1.	Roches ultramafiques : phases hydroxylées et refertilisation	128
6.3.2.	Roches ultramafiques : quelques exemples d'échantillons	130
6.4.	Géochimie des éléments majeurs	134
6.4.1.	Micas	135
6.4.2.	Grenats	136
6.4.3.	Chlorites	137
6.4.4.	Amphiboles	138
6.4.5.	Pyroxènes	140
6.4.6.	Epidotes	141
6.4.7.	Serpentines	142
6.5.	Géochimie des éléments en traces	142
6.5.1.	Descriptions des profils par minéral (sauf amphibole)	145
6.5.2.	Éléments en traces dans les amphiboles	146
6.5.3.	Compositions en éléments en traces du fluide à l'origine des amphiboles du manteau	149
6.6.	Géochimie des halogènes : dans quels minéraux ?	150
6.6.1.	Comparaison des données microsonde et LA-ICP-MS/MS	150
6.6.2.	Les halogènes dans les métapélites de la semelle métamorphique	153
6.6.3.	Les halogènes dans les metabasites de la semelle métamorphique	154
6.6.4.	Les halogènes dans les roches ultramafiques	155

6.7. Implications sur les halogènes et à l'échelle du complexe ophiolitique . . . . .	157
6.7.1. Interactions fluides-roches dans la semelle ophiolitique . . . . .	157
6.7.2. Etapes de refertilisation des roches mantelliques du Mont Albert . . . . .	159
6.7.2. Cycle des halogènes en subduction et fractionnement . . . . .	160
6.8. Conclusions et perspectives du chapitre . . . . .	164
<b>7. Synthèse et perspectives</b>	167
7.1. Modéliser et analyser les halogènes en tant qu'éléments en traces . . . . .	167
7.2. Contribution des facteurs cristallochimiques à l'incorporation des halogènes dans les silicates hydroxylés . . . . .	168
7.3. L'importance de la cristallochimie dans le stockage des halogènes : modélisation versus analyses . . . . .	169
7.4. Fractionnement des halogènes en subduction . . . . .	171
7.5. Principales perspectives . . . . .	171
<b>Références (manuscrit et article du chapitre 4)</b>	173
<b>Annexes</b>	193
A1 Analyses représentatives (microsonde)	
A2 Analyses représentatives (LA-ICP-MS/MS)	
A3 Paramètres LA-ICP-MS/MS pour les modes « no gas » et N <sub>2</sub> O	
A4 Figowy et al. (2020) : Partitioning of chromium between garnet and clinopyroxene: first-principle modelling versus metamorphic assemblages	
A5 Villemant et al. (in prep.) : Simultaneous in situ measurement of trace Cl, Br and I by LA-ICP-MS/MS in geological material	

## Liste des figures du manuscrit

---

1.1	Représentation simplifiée du cycle géochimique des halogènes en zone de subduction .	7
2.1	Structure des micas . . . . .	19
2.2	Structure des chlorites . . . . .	20
2.3	Structure du talc . . . . .	21
2.4	Structure de la pyrophyllite . . . . .	21
2.5	Structure des serpentines . . . . .	22
2.6	Structure de la kaolinite . . . . .	23
2.7	Structure de l'amphibole calcique . . . . .	24
2.8	Structure d'une épidote de type clinozoïsite ou pistachite . . . . .	25
2.9	Structure de la carpholite . . . . .	25
3.1	Modélisation <i>ab initio</i> de l'incorporation de F dans la phlogopite . . . . .	33
3.2	Dilution du défaut ponctuel F au sein de la maille de brucite en fonction de la taille de la maille multiple générée . . . . .	37
3.3	Evolution du temps total des calculs <i>ab initio</i> en fonction du nombre d'orbitales atomiques du système . . . . .	38
4.1	Principales phases incorporant préférentiellement F, Cl et Br d'après les modélisations des coefficients de partage . . . . .	49
5.1	Représentation schématique d'une microsonde électronique . . . . .	95
5.2	Principe de fonctionnement simplifié du LA-ICP-MS/MS . . . . .	97
5.3	Représentation schématique d'un spectre de <sup>35</sup> Cl obtenu au LA-ICP-MS/MS . . . . .	99
5.4	Spectres LA-ICP-MS en <sup>35</sup> Cl, <sup>79</sup> Br, <sup>81</sup> Br et <sup>127</sup> I obtenus sur LIP, en modes MS et MS/MS . . . . .	104
5.5	Spectres LA-ICP-MS/MS obtenus sur le verre A10 . . . . .	106
5.6	Comparaison des ratios isotopiques du Br entre les modes N <sub>2</sub> O et « no gas » . . . . .	107
5.7	Calibration des halogènes <sup>79</sup> Br, <sup>81</sup> Br, <sup>35</sup> Cl et <sup>127</sup> I en mode « no gas » . . . . .	113
5.8	Calibration des halogènes <sup>79</sup> Br, <sup>81</sup> Br et <sup>127</sup> I en mode N <sub>2</sub> O . . . . .	114
6.1	Coupes simplifiées représentant la formation de la semelle ophiolitique . . . . .	118
6.2	Cartes géologiques de la région du Mont Albert . . . . .	119
6.3	Coupe schématique de la péridotite et de la semelle métamorphique . . . . .	122
6.4	Métabasites de la semelle métamorphique . . . . .	124
6.5	Métopélites de la semelle métamorphique . . . . .	127
6.6	Exemples d'amphiboles présentes dans les harzburgites . . . . .	129
6.7	Exemples de deux tectonites porphyroclastiques . . . . .	130
6.8	Exemples de trois protomylonites . . . . .	132
6.9	Exemples de deux mylonites . . . . .	133
6.10	Exemple d'une ultramylonite . . . . .	134
6.11	Cartographies chimiques réalisées dans l'échantillon MA1505A . . . . .	135
6.12	Diagramme ternaire Ca-Fe-Mg . . . . .	137
6.13	Teneurs en Ti et Na+K en fonction de Si dans les amphiboles . . . . .	139

6.14	Cartographies chimiques réalisées dans l'échantillon MA1506 . . . . .	140
6.15	Cartographies chimiques réalisées dans l'échantillon MA1437 . . . . .	141
6.16	Profils en éléments en traces (normalisation au manteau primitif) - 1 . . . . .	143
6.17	Profils en éléments en traces (normalisation au manteau primitif) - 2 . . . . .	144
6.18	Teneurs en halogènes pour les amphiboles et les serpentines . . . . .	152
6.19	Teneurs en halogènes pour les biotites, muscovites, scapolites et chlorites . . . . .	153
6.20	Teneurs en Cl en fonction des teneurs en Si, $X_{Mg}$ et $X_{Ca}$ dans les amphiboles . . . . .	156
6.21	Bilan sur les interactions fluides-roches . . . . .	163

## Liste des tableaux du manuscrit

---

i	Exemples de caractéristiques géochimiques des halogènes stables . . . . .	2
3.1	Récapitulatif des mailles multiples, nombres d'atomes, orbitales atomiques et opérateurs de symétrie pour chaque système . . . . .	40
3.2	Liste des assemblages modélisés dans l'étude (Figoway et al., 2021) . . . . .	43
5.1	Liste des espèces interférant sur les masses des halogènes . . . . .	100
5.2	Concentrations de référence pour les standards . . . . .	103
5.3	Comparaison des concentrations moyennes calculées pour les standards . . . . .	115
6.1	Minéralogie des échantillons de la semelle métamorphique . . . . .	122
6.2	Minéralogie des échantillons de roches ultramafiques . . . . .	127
6.3	Exemples de ratios La/Lu, Ba/Lu, Sr/Lu et Nb/Lu pour les différentes amphiboles . . . . .	147
6.4	Exemples de ratios F/Cl moyens calculés à la microsonde électronique . . . . .	151
A1	Analyses représentatives (microsonde) . . . . .	191
A2	Analyses représentatives (LA-ICP-MS/MS) . . . . .	215
A3	Paramètres LA-ICP-MS/MS pour les modes « no gas » et N <sub>2</sub> O . . . . .	233



## Introduction

---

Catégorisés au sein des espèces volatiles tels que CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ou S, les halogènes sont l'objet de l'attention d'un nombre croissant d'études dans un large spectre de domaines scientifiques, tels que la géochimie, la biologie et les sciences des matériaux. Ils constituent une famille d'éléments chimiques occupant l'avant-dernière colonne de la classification de Mendeleïev, regroupant le fluor F (du latin *fluor*, écoulement), le chlore Cl (du grec *khlôros*, vert pâle), le brome Br (du grec *bromos*, puanteur), l'iode I (du grec *ioeidès*, de couleur violette) et l'astate At (du grec *astatos*, instable). Ce dernier ne possède aucun isotope stable, <sup>210</sup>At étant celui qui possède la plus longue demi-vie de seulement 8,1 heures, et ne sera donc pas étudié dans le cadre de cette thèse. Les isotopes stables des autres halogènes et leur abondance isotopique sont répertoriés dans le tableau i. Les halogènes ont une configuration électronique en (s)<sup>2</sup>(p)<sup>5</sup> et peuvent exister sous forme diatomique (F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>) mais ont le plus souvent tendance à former des anions (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>).

Ce sont des éléments hautement électro-négatifs – F étant l'élément le plus électro-négatif de la classification périodique – disposant d'un fort pouvoir d'oxydation (Kendrick, 2018a). Leur très forte réactivité leur confère un rôle important dans des processus variés, malgré leur faible abondance globale (voir tableau i) et leur concentration généralement en traces dans la plupart des minéraux. Ils ont un impact important sur les propriétés thermodynamiques des matériaux qu'ils intègrent, notamment en augmentant leur température de fusion, et peuvent modifier de façon significative la rhéologie et les champs de stabilité des minéraux (e.g. dans le cas de F, voir par exemple Peterson et al., 1991 ; Dooley et Patiño Douce, 1996 ; Aranovich et Safonov, 2018). Ils agissent également sur le transport d'autres espèces, par exemple en galvanisant le transport des éléments métalliques ou autres éléments traces par complexation (Keppler, 1996 ; Seward et al., 2014 ; Keppler, 2017). Les halogènes impacteraient par ailleurs le pH des fluides circulant en zone de subduction (Galvez et al., 2016).

Les halogènes interagissent avec l'atmosphère et les organismes vivants, notamment en raison de la forte toxicité de certains composés halogénés (e.g. une exposition à plus de 1000 ppm de F<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>, gazeux à température ambiante, peuvent entraîner la mort en quelques minutes d'après Kendrick, 2018a). En surface, les halogènes ont par ailleurs un effet très délétère sur l'atmosphère terrestre (e.g. Von Glasow et al., 2009), tout particulièrement lors du volcanisme d'arc où les halogènes peuvent être émis dans des quantités non négligeables (e.g. Kutterolf et al., 2013 ; Debret et al., 2014 ; Zellmer et al., 2015). Ces éléments jouent néanmoins également



un rôle crucial dans le bon fonctionnement de certains organes (e.g. I pour les hormones thyroïdiennes, voir Crockford, 2009, ou encore F pour les os et les dents des vertébrés, voir Kendrick, 2018a). Contraindre le comportement des halogènes en traces se révèle donc d'un intérêt majeur pour l'ensemble de ces thématiques.

	Masse atomique (u)	Isotopes stables (abondance)	Rayon ionique (Å)	Electro-négativité	Energie d'ionisation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Eau de mer (ppm)	Sédiments marins (ppm)	Croûte continentale (ppm)	Manteau appauvri (ppm)
F	18.998	19 : 100 %	1.33	3.98	1681.1	1.3	100-1000	520-620	5-15
Cl	35.453	35 : 75.76 % 37 : 24.24 %	1.81	3.16	1256.2	19300	<1000	140-470	1-5
Br	79.904	79 : 49.31 % 81 : 50.69 %	1.96	2.96	1139.9	66	0.5-100	1-2	0.010-0.020
I	126.904	127 : 100 %	2.20	2.66	1008.4	0.058	0.5-50	0.5-1	<0.001

**Tableau i :** Exemples de caractéristiques géochimiques des halogènes stables (Kendrick, 2018a). Les rayons ioniques viennent de Shannon (1976).

Contrairement aux autres halogènes qui montrent une très forte affinité pour les fluides, F adopte un comportement plus compatible dans les minéraux (e.g. Kendrick, 2018a ; Klemme et Stalder, 2018). Ces divergences se traduisent notamment par un fractionnement entre F et les halogènes plus lourds, avec des différences marquées dans les contenus en halogènes des différents réservoirs terrestres. A titre d'exemple, Cl - et dans une moindre mesure Br - est beaucoup plus concentré dans l'eau de mer que F, ce dernier étant plus abondant dans les roches de la croûte continentale et, de façon cependant moins marquée, dans le manteau, globalement plus pauvre en halogènes (prévalence de F et Cl). En comparaison avec les autres réservoirs, les sédiments organiques sont riches en halogènes lourds, tout particulièrement en I.

Kendrick (2018b) souligne par ailleurs que Cl, Br et I peuvent également présenter un fractionnement relatif (i.e. les uns par rapport aux autres) à cause de leur différence de rayons ioniques, rendant l'incorporation de Cl dans les minéraux plus simple que pour Br et I.

Ces différences de comportement géochimique entre les halogènes rendent ces éléments volatils extrêmement intéressants pour retracer l'histoire des interactions entre fluides et roches au cours du métamorphisme en zone de subduction, avec la déstabilisation progressive des minéraux stockant les halogènes suite à l'augmentation des conditions de pression et de température (voir notamment Agard et al., 2016 et Dubacq et al., 2019 pour les interactions entre roches et fluides pendant le métamorphisme en zone de subduction). En particulier, les éléments en traces se révèlent être des outils-clés dans la compréhension de l'obduction des massifs ophiolitiques en

contexte de subduction intra-océanique (e.g. Ishikawa et al., 2005 ; Agard et al., 2016 ; Soret et al., 2016 ; Prigent et al., 2018).

Parmi les minéraux contribuant au stockage et au transport des halogènes en contexte de subduction, les silicates hydroxylés tels que les micas, les amphiboles, les chlorites, les épidotes et les serpentines peuvent généralement contenir des concentrations mineures (< 1 wt. %) à traces (< 0.1 wt. %) d'halogènes (e.g. Teiber et al., 2015 ; Pagé et al., 2016 ; Mi et Pan, 2018). Ces quantités sont nettement inférieures à celles fréquemment mesurées dans certains minéraux accessoires – hydroxylés ou non – tels que l'apatite ou la goethite qui peuvent contenir plusieurs milliers de ppm de Cl (Barnes et al., 2019), voire plusieurs wt. % de F dans l'apatite. Néanmoins, l'abondance de ces minéraux hydroxylés par rapport aux minéraux accessoires dans les roches métamorphiques – et mantelliques hydratées contenant serpentine et chlorite – leur confère un rôle de premier ordre dans le stockage et le transport des halogènes en zone de subduction.

Il est communément admis dans la littérature que les halogènes sont le plus souvent incorporés dans les minéraux hydroxylés via un mécanisme de substitution homovalent  $X^- = OH^-$ , où  $X^- = F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  ou  $I^-$  (e.g. Oberti et al., 1993 ; Robert et al., 1993). Les minéraux nominalemt anhydres peuvent aussi stocker des halogènes, ce qui a suscité l'intérêt de plusieurs études (e.g. Fabbrizio et al., 2013 ; Crépisson et al., 2014 ; Roberge et al., 2015 ; Roberge et al., 2017 ; Hughes et al., 2018). Dans ces minéraux très abondants tels que l'olivine dans les roches mantelliques, des halogènes peuvent être incorporés, ce qui représente un bilan final non négligeable dans le cycle de ces volatils. Hughes et al. (2018) a ainsi mesuré par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS) jusqu'à environ 75 ppm de Cl et 350 ppb de Br dans des olivines et des pyroxènes de péridotites du Massif de Lanzo (Alpes Occidentales). Le stockage et le transport des halogènes dans les minéraux nominalemt anhydres ne sera néanmoins que très brièvement évoqué dans le chapitre 1 de ce manuscrit qui se focalise sur les minéraux hydroxylés.

Contraindre la distribution de ces éléments volatils au sein d'assemblages minéralogiques des roches métamorphiques et mantelliques des zones de subduction est indispensable à la compréhension du cycle géochimique profond de ces éléments (e.g. Debret et al., 2014 ; Barnes et al., 2019). Plus particulièrement, la quantification de coefficients de partage pour les halogènes dans les silicates hydroxylés est impérative pour comprendre et modéliser leur comportement géochimique. Plusieurs approches – analyses de roches naturelles, synthèses

expérimentales ou modélisation – peuvent être proposées afin d'étudier la distribution des halogènes, dont les avantages et inconvénients sont présentés en détails dans le chapitre 1.

Certaines études se sont intéressées à la modélisation de l'incorporation et du partage des éléments en traces dans les phases minérales (e.g. Dubacq et Plunder, 2018 ; Figowy et al., 2020). La modélisation *ab initio* a notamment déjà été utilisée avec succès afin de quantifier des coefficients de partage pour le Cr en traces dans des assemblages métamorphiques à grenats et clinopyroxènes, via la modélisation de la substitution  $\text{Cr}^{3+} = \text{Al}^{3+}$  (Figowy et al., 2020, disponible en annexes du manuscrit de thèse). La même approche a été appliquée dans le cadre de cette thèse pour la première fois à la modélisation de l'incorporation des halogènes dans les silicates hydroxylés (Figowy et al., 2021, dont l'article constitue le chapitre 4 du mémoire).

La très faible abondance des halogènes dans les roches classiques rend leur quantification *in situ* encore aujourd'hui difficile (Hammerli et Rubenach, 2018), entravant la mesure des coefficients de partage pour les halogènes dans les silicates hydroxylés, en particulier pour les halogènes lourds pour lesquels les limites de détection sont souvent trop élevées. Parmi les méthodes d'analyse *in situ*, la spectroscopie de masse à ablation laser couplée à un plasma inductif (LA-ICP-MS), une méthode adaptée à la quantification des éléments en traces, présente de nombreux avantages pour la mesure des halogènes, permettant des analyses rapides, simultanées, sans effet de matrice, avec une préparation beaucoup plus simple que pour d'autres techniques telles que la spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES) ou la SIMS. Toutefois, un certain nombre de contraintes (voir chapitre 1) ne permettent pas de profiter pleinement du potentiel de cette méthode, qui nécessite un développement analytique adapté avant de pouvoir être appliquée à l'étude des halogènes en traces.

Étant donné le challenge que représente la quantification des halogènes en traces – que ce soit par la mesure ou la modélisation – les connaissances actuelles sur le partage des halogènes en concentrations traces et mineures dans les minéraux hydroxylés restent lacunaires, en particulier pour Cl, Br et I (e.g. Hanley et Koga, 2018). Peu de coefficients de partage pour les halogènes en traces sont disponibles, particulièrement dans les cas de Br et I, et restent dans de nombreux cas restreints au partage entre minéral et fluide magmatique (e.g. Bureau et al., 2010, pour Br).

Comprendre quels sont les paramètres influençant le partage des halogènes au sein des minéraux est également crucial afin de mieux contraindre leur dynamique de partage. Plusieurs facteurs externes pouvant avoir un rôle dans le contrôle de l'incorporation des halogènes dans

les silicates ont été proposés dans la littérature, notamment la température, la pression et la composition du fluide aqueux ou du liquide silicaté source. Les facteurs cristallochimiques, et notamment la composition chimique du minéral hôte semblent avoir également un rôle non négligeable (e.g. Henry et Dutrow (2011) pour la tourmaline). Dans les micas, la composition du feuillet T-O-T semble jouer un rôle important, notamment sa teneur en Fe/Mg et Al (e.g. Volfinger et al., 1980 ; Robert et al., 1993 ; Boukili et al., 2002 ; Daigle, 2015 ; Hammerli et Rubenach, 2018 ; Henry et Daigle, 2018). Certaines études ont évoqué l'existence de corrélations entre certains cations et les teneurs en F et Cl (e.g. Volfinger et al., 1985), notamment avec les effets de « Fe-F avoidance » et « Mg-Cl avoidance » (e.g. Chevychev et al., 2008 ; Aranovich et Safonov, 2018). Ces corrélations sont cependant loin d'être systématiques, et ne sont parfois pas observées (e.g. Siron et al., 2018 ; Hecker et al., 2020). Ces effets cristallochimiques ont été fréquemment décrits analytiquement, en particulier dans les micas et les amphiboles (e.g. Morrison, 1991), mais la quantification par modélisation de leurs impacts énergétiques et de la déformation associée est encore très lacunaire, en particulier dans les autres silicates hydroxylés. Une fois de plus, ce manque de données est d'autant plus important pour le partage des halogènes lourds (Br et I) dont le comportement est particulièrement mal contraint.

Compte tenu de ces éléments, le but principal de cette thèse est de comprendre et de quantifier précisément le partage des halogènes dans des silicates hydroxylés typiques des roches métamorphiques et mantelliques en contexte de subduction. Pour atteindre cet objectif, le manuscrit s'articule autour de deux approches complémentaires permettant d'avoir une compréhension la plus globale possible du partage des halogènes, depuis la roche jusqu'à l'échelle atomique : une approche analytique couplant microsonde électronique (pour les éléments majeurs, F et Cl) et LA-ICP-MS/MS (pour Cl, Br et I), ainsi que la modélisation *ab initio*. Les deux premiers chapitres de la thèse présentent la géochimie des halogènes en zone de subduction et un état de l'art des différentes méthodes d'étude (chapitre 1) ainsi que la cristallochimie des silicates hydroxylés qui font l'objet de l'attention de ce manuscrit (chapitre 2).

La première partie du travail de thèse (chapitres 3 et 4) se concentre sur la modélisation *ab initio* de l'échange halogène – OH au sein de plusieurs silicates hydroxylés. La méthode employée dans cette première approche permet notamment d'accéder au coût énergétique de l'incorporation des halogènes en traces dans les minéraux, dans le but de :

1) contraindre le rôle de la cristallogénie des silicates hydroxylés dans le partage de F, Cl et Br en tant qu'éléments en traces, via une comparaison des coûts énergétiques quantifiés. Le rôle de la cristallogénie est investigué en quantifiant précisément l'impact des interactions entre halogènes et atomes voisins dans de nombreuses structures minérales, ainsi que l'influence de l'encombrement stérique engendré par l'halogène incorporé ;

2) quantifier des coefficients de partage au sein d'assemblages métamorphiques caractéristiques des zones de subduction, depuis le faciès des schistes verts jusqu'à des conditions granulitiques.

La seconde partie de la thèse (chapitres 5 et 6) se concentre sur la mesure *in situ* des halogènes en traces et ultra-traces dans des assemblages minéralogiques. L'objectif de cette partie est double :

1) mettre en place un protocole analytique adapté à la mesure des halogènes en traces par LA-ICP-MS (en association avec de la microsonde électronique), afin de proposer une méthode de mesure *in situ*, rapide, simultanée et en routine de ces éléments en traces (chapitre 5) ;

2) appliquer cette méthode à l'étude des roches métamorphiques et mantelliques provenant du complexe ophiolitique du Mont Albert (Québec, Canada) afin de contraindre le comportement des halogènes dans des assemblages silicatés naturels en zone de subduction et de retracer les interactions fluides-roches durant la mise en place d'une zone de subduction (chapitre 6).

Le dernier chapitre (chapitre 7) constitue une synthèse des résultats, et propose de discuter en parallèle les données obtenues via les deux approches complémentaires.

# Chapitre 1 - Les halogènes en zone de subduction : cycle géochimique et stockage dans les minéraux

---

## 1.1. Cycle géochimique des halogènes en zone de subduction

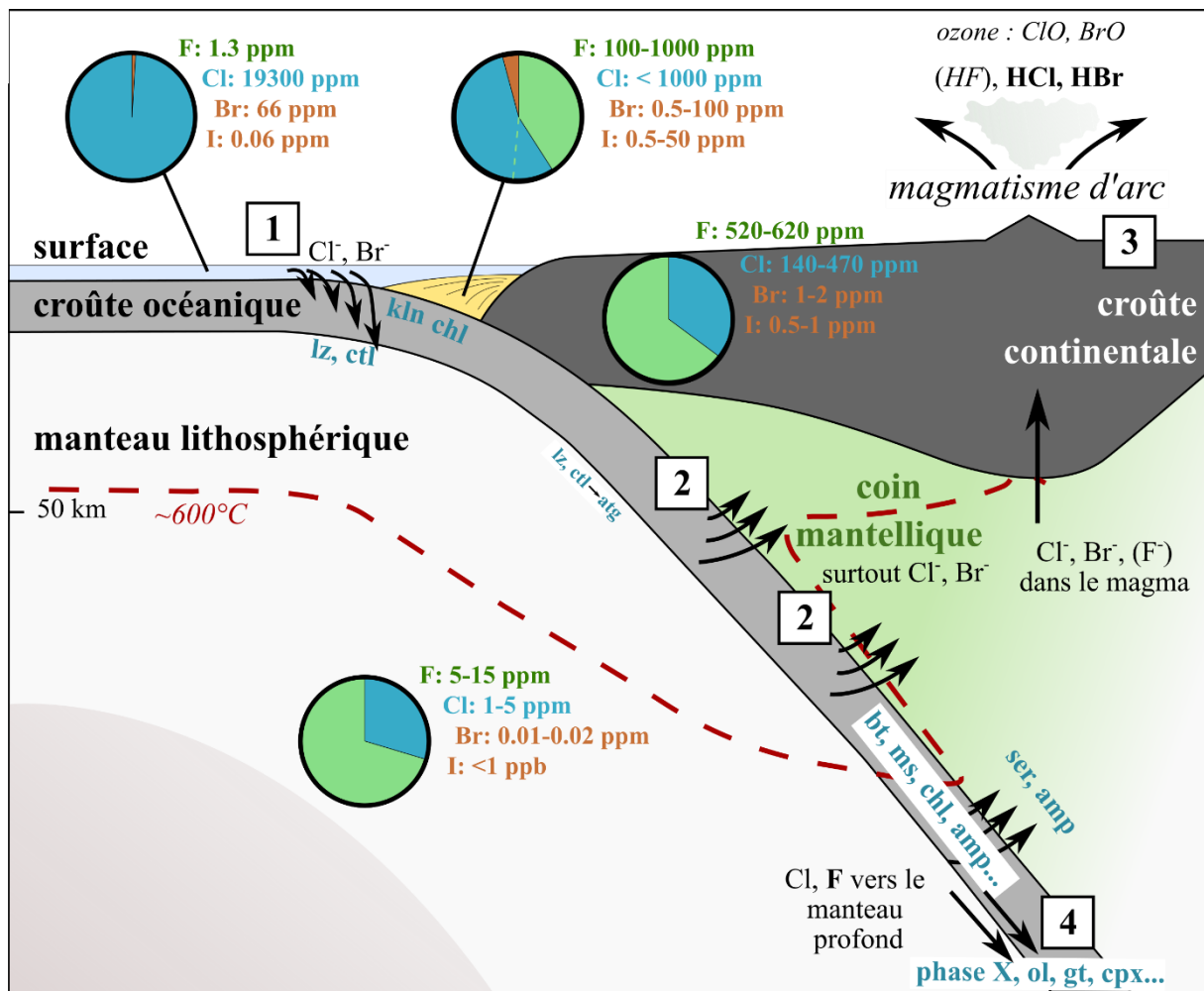
La figure 1.1 illustre de façon très schématique le cycle des halogènes en contexte de subduction. Les teneurs moyennes en F, Cl, Br et I pour les différents réservoirs (eau de mer, sédiments, manteau supérieur et croûte continentale) sont représentées ici par des diagrammes circulaires d'après les données fournies dans le tableau i.

Le cycle profond des halogènes en zone de subduction peut être décrit en plusieurs grandes étapes :

1) Les halogènes, ainsi que d'autres volatils tels que S ou H<sub>2</sub>O, sont incorporés au panneau plongeant via l'action de l'eau de mer et de fluides hydrothermaux.

2) Au cours de la subduction, les conditions de pression et de température augmentent et conduisent à la déshydratation progressive du panneau plongeant. Les phases hydratées et/ou hydroxylées se déstabilisent et libèrent les volatils qu'elles contiennent. L'étude menée par Kodolányi et Pettke (2011) sur les serpentines en zone de subduction ont par exemple montré qu'environ 90 % du Cl était extrait du panneau plongeant suite à la transition chrysotile – antigorite au début de la subduction (dans les 30 premiers km), fertilisant les roches d'avant-arc.

Les halogènes ainsi que d'autres espèces volatiles sont en partie expulsés du panneau plongeant et viennent fertiliser le manteau sus-jacent ou « coin mantellique », initialement dépourvu de minéraux hydratés et/ou hydroxylés (e.g. Straub et Layne, 2003a ; Scambelluri et al., 2004 ; Debret et al, 2014 ; Pagé et Hattori, 2017). Plusieurs études se sont intéressées à la mesure de ces flux d'éléments volatils pour mettre en évidence des interactions géochimiques entre le panneau plongeant et le coin mantellique (e.g. Paquin et al., 2004 ; Sumino et al., 2010 ; Kobayashi et al., 2017). Paquin et al. (2004) a notamment mesuré par SIMS l'enrichissement en Li, Be et B de phases nominalement anhydres de péridotites de haute pression dans les Alpes Suisses (grenat, olivine et pyroxène), détectant jusqu'à 250-300 ppm de B dans le clinopyroxène et l'olivine.



- 1** enrichissement du panneau plongeant en volatils (hydratation)
  - 2** déstabilisation progressive des phases hydratées/hydroxylées du panneau plongeant
  - 3** enrichissement en volatils des roches avant-arc + émission des halogènes via le magmatisme d'arc
  - 4** transport partiel des volatils vers le manteau profond
- ← trajet des volatils (e.g. halogènes)

**Figure 1.1** : Représentation simplifiée du cycle géochimique des halogènes en zone de subduction. Les abréviations utilisées dans cette figure – ainsi que dans tout le manuscrit – pour les minéraux proviennent de Whitney et Evans (2010).

3) Les halogènes qui ne sont pas stockés dans les roches d'avant-arc ou dans le coin mantellique peuvent être recyclés en surface via le volcanisme d'arc. Suite à la déshydratation du panneau plongeant, les gaz produits lors de ce volcanisme sont globalement beaucoup plus riches en volatils que ceux produits lors du volcanisme à l'origine des MORBs ou des OIB (e.g. Debret et al., 2014). Les magmas générés dans les zones de subduction sont notamment enrichis en Cl (e.g. Ito et al., 1983 ; Zellmer et al., 2015). Ils comprennent entre autres environ 10 % de

gaz de soufre, d'halogènes et de carbone (e.g. Zellmer et al., 2015). Les halogènes sont en majorité émis sous forme d'halides HF, HCl, HBr ou HI (e.g. Aiuppa et al., 2005). Des radicaux halogénés peuvent également être présents dans le panache mantellique, contribuant à la destruction de l'ozone (voir notamment Platt et Bobrowski, 2007, avec l'émission et la formation de BrO).

4) Dans le cas particulier des halogènes, Ito et al. (1983) ont montré que la quantité de ces éléments dans le volcanisme d'arc ne correspondait pas au bilan des halogènes entrant en subduction. Plus récemment, plusieurs études ont établi des calculs de bilan de masses démontrant qu'une fraction de Cl n'était pas recyclée en surface malgré son comportement très incompatible, mais était stockée dans le coin mantellique, ou bien restait dans le panneau plongeant pour être entraînée dans le manteau profond (e.g. John et al., 2011 ; Barnes et al., 2018). F reste quant à lui en très grande majorité en profondeur et est relativement peu abondant dans les gaz produits lors du volcanisme d'arc (e.g. Luth, 2003 ; Straub et Layne, 2003b ; John et al., 2011 ; Spandler et Pirard, 2013 ; Zellmer et al., 2015 ; Hecker et al., 2020). Pagé et Hattori (2017) ont ainsi estimé par bilan de masse qu'environ 95 % du F entré en subduction n'était pas recyclé en surface. Les minéraux hydroxylés enrichis en F étant plus stables à haute température (voir 1.2) et les minéraux nominaleme nt anhydres étant capables d'incorporer des halogènes en traces dans leur structure, ils peuvent permettre à F – et dans une moindre mesure aux halogènes plus lourds – d'être transporté et stocké profondément dans le manteau.

## 1.2. Dans quels minéraux les halogènes sont-ils stockés ?

Les espèces volatiles peuvent être transportées, stockées en profondeur et/ou recyclées vers la surface en étant incorporées dans les fluides, au sein du réseau cristallin de certaines phases hôtes, ou encore accumulées dans des inclusions fluides et/ou magmatiques (e.g. Rose-Koga et al., 2014, dans des inclusions magmatiques au sein de cristaux d'olivine). Il ne sera pas question de ces inclusions dans la thèse. Les minéraux hôtes des espèces volatiles en zones de subduction, et plus particulièrement des halogènes, peuvent être réparties en trois grandes catégories : les minéraux hydroxylés et/ou hydratés communs, les minéraux dits accessoires contenant des concentrations élevées en halogènes (cas de l'apatite, voir notamment Teiber et al., 2015), et les minéraux nominaleme nt anhydres ou NAMs (e.g. Mosenfelder et Rossman, 2013a et b dans les pyroxènes ; Roberge et al., 2017, dans la wadsleyite et la ringwoodite). Ce travail est centré sur les silicates hydroxylés, qui incorporent le plus souvent les halogènes en



tant qu'élément en traces ou en concentrations mineures (< 1 wt. %) le plus communément via une substitution simple avec un groupement hydroxyle OH<sup>-</sup>. La cristallographie des minéraux étudiés est présentée en détails dans le chapitre 2.

Parmi les minéraux porteurs d'halogènes majoritairement décrits dans la littérature se trouvent les phyllosilicates - en particulier les micas et les serpentines – ainsi que les amphiboles (Scambelluri et al., 2004 ; Kendrick et al., 2011 ; Debret et al., 2014, 2016 ; Mi et Pan, 2018). Ces minéraux formés abondamment suite à de l'altération hydrothermale (serpentine, chlorite) ou pendant le métamorphisme transportent des quantités non négligeables d'halogènes en subduction. En particulier, les amphiboles et les biotites sont connues pour incorporer aisément les halogènes (dans les roches subduites comme dans les roches magmatiques), notamment F et Cl. Si ces minéraux contiennent généralement F et Cl en traces, l'existence d'amphiboles et de micas contenant davantage d'halogènes que de groupements OH a été décrite à plusieurs reprises dans la littérature (voir notamment Lupulescu et al., 2005, pour la fluoro-pargasite et Gianfagna et al., 2007, pour la fluoro-phlogopite), attestant de l'affinité des halogènes pour ces minéraux.

Lors de la subduction, une fois le champ de stabilité des minéraux stockant les halogènes quitté avec l'augmentation de la température et de la pression, ces phases se déstabilisent et libèrent progressivement les halogènes, en hydratant notamment le coin mantellique à l'aplomb du panneau plongeant (figure 1.1, voir section précédente). Parmi les phases hôtes, les serpentines sont celles ayant le champ de stabilité le plus limité ainsi qu'une grande capacité de stockage, permettant la libération de fluides dès la partie avant-arc du coin mantellique. Les serpentines formées en proche surface peuvent notamment transporter jusqu'à 3.5 wt. % de Cl et 430 ppm de F dans les échantillons décrits par Bernini et al. (2013). Les minéraux serpentiniteux de basse température – la lizardite et le chrysotile – se déstabilisent pour former de l'antigorite vers 300 – 350 °C (Pagé et Hattori, 2017). A cette transition se produit un premier effet de fractionnement chez les halogènes, avec une libération des halogènes lourds vers l'avant-arc et l'arc volcanique sus-jacent, et une importante conservation de F dans le panneau plongeant, plus facile à accommoder par la structure de l'antigorite (Pagé et Hattori, 2017). L'étude expérimentale menée par Ulmer et Trommsdorff (1995) montre notamment que l'antigorite peut être stable jusqu'à environ 720 °C pour 2 GPa, et 590°C pour 6 GPa.

De nombreuses études se sont intéressées aux conditions de stabilité d'autres silicates hydroxylés communément présents dans le panneau plongeant, contribuant potentiellement au stockage et au transport des volatils (voir notamment le travail de synthèse de Luth, 2003).

Schmidt et Poli (1998) montrent par exemple que l'amphibole calcique dans une péridotite peut être stable jusqu'à environ 1000°C pour des pressions comprises entre 2.2 et 3 GPa. La chlorite magnésienne – clinochlore – étudiée par Ulmer et Trommsdorff (1999) est stable jusqu'à 750°C pour 5 GPa et une température maximale d'environ 900°C pour 2 GPa. La phlogopite voit son champ de stabilité atteindre 1150°C pour 6-7 GPa d'après les données de Konzett et Ulmer (1999) dans des péridotites. Dans son article de synthèse, Luth (2003) indique que la phlogopite se déstabilise à partir d'environ 1000°C pour 8 GPa en faveur de l'amphibole potassique (environ 8.5 GPa à 1400°C). Trønnes (1990) montre par ailleurs qu'à haute pression, la déstabilisation de l'amphibole potassique conduit à la formation d'autres phases, dont une autre phase hydroxylée nommée « phase X » à partir d'environ 15 GPa et 1500°C, de formule  $K_4Mg_8Si_8O_{25}(OH)_2$ . Les phases hydroxylées couvrent ainsi un très large champ de stabilité global, permettant un transport bien plus profond des halogènes en subduction (voir également Schmidt et Poli, 1998 ; Spandler et Pirard, 2013 ; Aranovich et Safonov, 2018 ; Klemme et Stalder, 2018).

Plusieurs études ont par ailleurs montré que la présence de F dans les micas et l'amphibole accroît de façon significative leur stabilité thermique. Ainsi, d'après les résultats expérimentaux décrits dans l'article de synthèse d'Aranovich et Safonov (2018), la fluoro-phlogopite est stable jusqu'à environ 1350 °C et la biotite contenant 5 wt. % de F reste stable jusqu'à 1045 °C et 0.9 GPa. Similairement, la trémolite synthétisée par Jenkins et Clare (1990) augmenterait son champ de stabilité thermique d'environ 60°C pour chaque pourcent pondéral de F incorporé.

Si la littérature analytique et expérimentale décrit généralement les amphiboles, les micas et les serpentines comme étant les principaux porteurs d'halogènes parmi les silicates hydroxylés, d'autres espèces pour lesquelles il existe moins de données sont susceptibles de jouer un rôle dans le cycle géochimique de ces volatils en zone de subduction. Le rôle des phyllosilicates ne saurait notamment être restreint aux seuls micas. Certains minéraux sont par exemple susceptibles de jouer un rôle non négligeable dans le stockage des halogènes en conditions de proche surface jusqu'au métamorphisme de bas grade. La kaolinite et la chlorite en sont des exemples, ou encore la pyrophyllite qui est notamment produite en contexte d'altération métasomatique ou lors d'un métamorphisme de bas grade (faciès des schistes verts à début des schistes bleus).

D'autres silicates hydroxylés peuvent contribuer au cycle des halogènes à des profondeurs plus importantes, tels que les épidotes alumineuses (e.g. clinzoïsite), le talc ou la carpholite. Le talc est par exemple un minéral métamorphique stable jusqu'à environ 800°C (Howie et al., 1992),

se formant notamment dans des contextes de métamorphisme bas-grade à haut-grade de roches ultrabasiques (souvent en association avec de la serpentine) ou basiques. Quant à la carpholite, il s'agit d'un minéral abondant dans les roches métapélitiques du faciès schiste bleu, en contexte de haute pression et basse température (e.g. Agard et al., 2005).

Au même titre que les amphiboles, serpentines et micas, ces espèces peuvent être des minéraux hôtes pour les halogènes, et leur prise en compte est potentiellement importante pour comprendre le cycle géochimique de ces éléments.

Les minéraux nominalemt anhydres (NAMs) ont également suscité l'intérêt des géochimistes dans la compréhension du cycle profond des halogènes. Naturellement dépourvus de groupement hydroxyle, ils sont susceptibles d'incorporer des quantités significatives de F et Cl via d'autres mécanismes de substitution (voir chapitre 2 pour plus de détails). Des études expérimentales et des modèles géochimiques (e.g. Beyer et al., 2012 ; Mosenfelder et Rossman, 2013a et b ; Roberge et al., 2017 ; Grützner et al., 2018) ont pu démontrer la capacité de stockage potentiel de minéraux tels que les pyroxènes, ou encore le grenat majorite et les polymorphes haute pression de l'olivine – wadsleyite et ringwoodite –, qui sont des constituants majoritaires de la zone de transition du manteau terrestre située environ entre 400 et 670 km de profondeur (Luth, 2003).

### 1.3. Estimation des coefficients de partage : approche analytique

Les coefficients de partage sont des données cruciales pour contraindre le cycle profond des halogènes. Ils peuvent être mesurés via l'utilisation de différentes méthodes analytiques appliquées aux roches naturelles. Les mesures effectuées sur des roches totales sont actuellement les méthodes permettant d'obtenir les meilleures limites de détection pour les halogènes (e.g. moins de 1 ppm pour Cl et quelques ppb de Br et I par dosage Ar-Ar des halogènes dans les péridotites de Higashi-Akaishi, Japon, par Sumino et al. (2010)). Des mesures par activation neutronique menées par Deruelle et al. (1992) sur des basaltes océaniques ont par exemple déterminé des teneurs extrêmement faibles en iode, entre 3 et 13 ppb. Pour les serpentines, Pagé et al. (2018) ont atteint par exemple jusqu'à 0.03 ppm de Br et I en utilisant la spectroscopie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) en solution, ainsi que 10-100 ppm de F et 360-880 ppm de Cl dans des échantillons similaires un an plus tôt (Pagé et Hattori, 2017). L'un des principaux inconvénients de ces méthodes est leur protocole de préparation, augmentant potentiellement les risques de pertes en halogènes lors de phases de

broyage ou de chauffage lorsque nécessaire, par exemple dans le cas de l'extraction des halogènes par pyrohydrolyse (méthode utilisée par exemple par Pagé et Hattori, 2017). Ces protocoles lourds complexifient grandement l'analyse des halogènes et l'analyse sur roche totale ne permet pas la finesse de l'analyse pétrologique d'une approche *in situ* spatialement résolue. Teiber et al. (2015) ont par exemple procédé à une séparation manuelle des grains d'amphiboles, de biotites et d'apatites, suivi d'étapes de broyage et de chauffage pour mener des analyses par fluorescence des rayons X à réflexion totale (TXRF) du brome (1.5 ppm de Br dans une biotite et 0.4 ppm de Br dans une amphibole). Ces méthodes ne peuvent pas être utilisées simplement en routine pour étudier en détail le partage des halogènes entre les différentes phases minérales d'une lame mince en tenant compte des relations texturales, nécessitant des analyses ponctuelles *in situ* au sein des cristaux. La très faible abondance des halogènes dans les roches classiques rend leur quantification *in situ* encore aujourd'hui difficile (Hammerli et Rubenach, 2018), entravant la mesure de coefficients de partage pour les halogènes dans les silicates hydroxylés, en particulier pour les halogènes lourds pour lesquels les limites de détection sont souvent trop élevées. Les méthodes de mesures ponctuelles utilisées pour l'analyse des halogènes sont entre autres la spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS, e.g. Hughes et al., 2018), la spectroscopie de masse à ablation laser couplée à un plasma inductif (LA-ICP-MS) ou encore la microsonde électronique. Les limites de détection élevées de la microsonde électronique limitent l'application du dosage des halogènes dans les phases minérales à F et Cl, pour des teneurs de plusieurs centaines de ppm de F et environ 40-100 ppm de Cl (e.g. Ekström, 1972 ; Teiber et al., 2015). Ekström (1972) a ainsi mesuré par microsonde électronique des coefficients de distribution du F de 0.5 à 1.1 entre la biotite et l'amphibole calcique. La SIMS propose des limites de détection beaucoup plus basses et permet également l'analyse des halogènes lourds. Bernini et al. (2013) a ainsi étudié par SIMS les équilibres fluides – minéraux dans le système forstérite-enstatite-pyrope-H<sub>2</sub>O. Les analyses menées sur les phases synthétisées par piston-cylindre à 1100°C pour 2.6 GPa ont montré des coefficients de partage fluide/minéral de 10<sup>3</sup>-10<sup>5</sup> pour Cl, contre seulement 1 à 10<sup>2</sup> pour F, mettant en évidence le comportement plus incompatible de Cl. Les analyses par SIMS demandent cependant un protocole de préparation très lourd et limitent l'analyse en routine de ces éléments (Hammerli et Rubenach, 2018). Les effets de matrice sont également beaucoup plus importants que pour d'autres méthodes comme l'ICP-MS (Pagé, 2019). Le manque de standards correctement calibrés est également un problème majeur pour ces méthodes, en particulier pour l'analyse de Br et I. Le LA-ICP-MS est une méthode très efficace d'analyse *in situ*, simultanée, rapide et en routine des éléments traces beaucoup plus aisément accessible, moins coûteuse et

qui a été utilisée pour la mesure ponctuelle des isotopes de Cl, Br et I – F n'étant pas accessible du fait de son énergie d'ionisation trop élevée (voir chapitre 5) – dans les verres et inclusions fluides (Seo et al., 2011 ; Fusswinkel et al., 2018), démontrant le potentiel non négligeable de la méthode. Cependant, les teneurs des verres et inclusions analysés sont très nettement supérieures à celles typiquement rencontrées dans les minéraux hydroxylés des roches métamorphiques. Des mesures ont également été réalisées dans des minéraux, mais ces derniers présentent des teneurs particulièrement riches en Cl et Br (e.g. Ansberque et al. (2019) pour le  $^{35}\text{Cl}$  dans l'apatite). La présence d'interférences sur le signal des halogènes durant les mesures par LA-ICP-MS contribue à augmenter la limite de détection de ces éléments, entravant leur quantification. Pour l'ICP-MS ainsi que pour toutes les autres techniques *in situ* actuelles, les données sur la quantification du partage de Br et I dans les minéraux du panneau plongeant restent extrêmement lacunaires (Zellmer et al., 2015). Un développement analytique de cette méthode est donc nécessaire afin de mesurer les halogènes en traces et *in situ*, et idéalement avec une bonne résolution spatiale, dans les minéraux des roches d'intérêt. Cette étape de développement du LA-ICP-MS appliqué aux halogènes fait partie du travail de cette thèse (chapitre 5).

#### 1.4. Estimation des coefficients de partage : approche expérimentale et synthèses

L'approche expérimentale est très utilisée pour l'estimation des coefficients de partage minéral/liquide magmatique (Bureau et al., 2010 ; Louvel et al., 2020) et entre fluide et phases minérales (Bernini et al., 2013). Chevychelov et al. (2008) ont synthétisé des micas en équilibre avec un melt phonolitique et une phase fluide à  $850^\circ\text{C} - 0.2 \text{ GPa}$ , et ont proposé des valeurs de rapports Cl/F dans la biotite de 0 à 0.5 à partir de 13 synthèses. Westrich (1982) a synthétisé des phlogopites, pargasites et trémolites afin de quantifier les énergies de Gibbs correspondant à l'échange  $\text{F}^- = \text{OH}^-$  entre les phases minérales. Plus récemment, Flemetakis et al. (2021) ont déterminé des coefficients de partage en F et Cl entre amphibole, phlogopite et liquide magmatique, mettant en évidence le comportement beaucoup plus compatible de F dans les minéraux par rapport à Cl. Les études expérimentales ont par ailleurs contribué à mettre clairement en évidence le potentiel des minéraux nominalemt anhydres dans le cycle profond des halogènes (e.g. Roberge et al. (2017) pour les polymorphes de l'olivine, voir la section 1.2). Les synthèses sont également nécessaires pour mettre au point des standards dopés en

halogènes, indispensables pour la calibration des méthodes analytiques telles que la SIMS ou le LA-ICP-MS (e.g. Cadoux et al., 2017, pour des verres synthétiques dopés de 10 ppm à 5000 ppm de Br).

Plusieurs problèmes sont cependant mis en évidence par les auteurs eux-mêmes concernant la synthèse des phases minérales et des phases fluides. Ainsi, Louvel et al. (2020) mettent en garde le lecteur sur les valeurs de coefficients de partage qu'ils proposent pour le brome : les pertes possibles en Br pendant la synthèse, la formation éventuelle de sels ou des incertitudes de détermination de la pression contribuent à accroître la variabilité des valeurs obtenues. Parmi les études destinées à la détermination des coefficients de partage pour les halogènes, peu de données sont disponibles sur le partage en concentrations traces entre deux phases minérales. Les halogènes sont souvent introduits dans le milieu à de fortes concentrations, sous forme de sels comme  $MgCl_2$  ou  $MgF_2$  mis en solution (Bernini et al., 2013 ; Louvel et al., 2020). A des concentrations élevées, les coefficients de partage dépendent de la concentration en halogènes, s'éloignant du comportement des éléments en traces (voir chapitre 3 pour ce point). Enfin, les températures et les pressions employées pour la synthèse des minéraux sont souvent bien différentes des conditions existantes dans le panneau plongeant en zone de subduction (voir les références ci-dessus). L'approche de cette thèse est donc voulue comme un renfort des études expérimentales.

## 1.5. Estimation des coefficients de partage : modélisation

La modélisation de l'incorporation d'éléments en traces en tant que défaut ponctuel dans des structures cristallines permet de quantifier la déformation des cristaux et l'impact énergétique de la substitution modélisée. Un certain nombre d'hypothèses et d'approximations ont été proposées dans la littérature pour ce type de modélisation. En particulier, le modèle de déformation du réseau cristallin – « lattice strain model » - de Blundy et Wood (1994) est une approximation très populaire en modélisation cristallographique. Elle utilise un modèle de sphère dure dans lequel les ions sont représentés comme des sphères chargées avec un rayon ionique donné. Blundy et Wood (1994) ont proposé que le coefficient de partage minéral/liquide magmatique d'un élément en traces était fortement dépendant des variations de rayons ioniques induites par la substitution ainsi que des propriétés élastiques du minéral hôte. L'équation qui en résulte est une référence pour des milliers d'études (e.g. Frei et al., 2009). Cependant, Dubacq et Plunder (2018) ont mis l'accent sur certaines limites du « lattice strain model »,

montrant que l'équation utilisée est erronée (voir aussi Karato, 2016). L'accommodation de la déformation engendrée par l'incorporation du défaut dépend de l'environnement chimique du minéral hôte, et pas uniquement de la différence de rayon entre les ions substitués. Les énergies de relaxation calculées sont ainsi montrées comme étant plus basses dans les minéraux les plus incompressibles, en contradiction avec le « lattice strain model ».

Pour réaliser des calculs sur des systèmes périodiques, différents programmes sont utilisés, tels que CRYSTAL17 (Dovesi et al., 2005 ; Dovesi et al., 2018) ou GULP (Gale et Rohl, 2003). Ces programmes se basent sur la symétrie des structures et considèrent les cristaux périodiques (Gale, 1997 ; Dovesi et al., 2014). GULP est un programme de modélisation atomistique classique qui considère l'énergie comme une somme d'interactions entre charges ponctuelles. Ce code permet entre autres de quantifier la déformation de la maille autour du défaut ou de calculer des coefficients de partage en éléments en traces entre minéraux (Dubacq et Plunder, 2018). Les programmes de calcul *ab initio* tels que CRYSTAL17 présentent des atouts majeurs, avec des modélisations beaucoup plus précises que pour les codes classiques tels que GULP mais au prix d'un coût de calcul très important. Étant capable de quantifier les impacts des éléments traces à l'échelle subatomique, les modélisations constituent un outil très complémentaire de l'approche analytique et des synthèses expérimentales. La modélisation *ab initio* est employée en cristallographie entre autres pour la quantification précise de la déformation des cristaux, étudier la réactivité des minéraux (e.g. Strandh et al., 1997 ; Balan et al., 2001) ou encore le fractionnement isotopique (voir Balan et al. (2019) pour les isotopes du chlore).

Le chapitre 4 du manuscrit présente le travail de modélisation *ab initio* du partage des halogènes via la substitution halogène – OH dans les silicates hydroxylés (Figowy et al., 2021), suivant la même méthodologie que celle proposée dans l'étude de Figowy et al., 2020 (article disponible en annexes, voir également le chapitre 3 de la thèse pour une explication détaillée du protocole).

## Chapitre 2 - Halogènes et cristallographie des minéraux hydroxylés

---

La compréhension du rôle de la cristallographie dans l'incorporation des halogènes est primordiale pour contraindre leur partage dans les minéraux. Dans ce chapitre, il est question de présenter brièvement les mécanismes par lesquels les halogènes peuvent intégrer les minéraux, puis la cristallographie des silicates hydroxylés sera détaillée.

### 2.1. Mécanismes d'incorporation des halogènes dans les minéraux

Les halogènes peuvent être incorporés dans les minéraux via différents mécanismes de substitution, le plus commun et le plus simple étant l'échange homovalent  $X^- = OH^-$  dans les minéraux hydroxylés (avec  $X^- = F^-, Cl^-, Br^-$  ou  $I^-$ ) (e.g. Oberti et al., 1993 ; Robert et al., 1993). Cette substitution est particulièrement aisée dans le cas de  $F^-$ , qui dispose d'un rayon ionique (1.33 Å, d'après Shannon, 1976) très proche de celui du groupement  $OH^-$  (1.35 Å, d'après Shannon, 1976) et d'une charge anionique identique à ce dernier. Bien que beaucoup plus gros et très incompatibles (tableau i), les autres halogènes peuvent également être présents dans les minéraux hydroxylés. L'échange  $X^- = OH^-$  peut également être invoqué dans les minéraux nominalemeent anhydres où  $OH$  peut être présent en tant que défaut ponctuel. D'autres mécanismes de substitution ont été décrits pour les minéraux non hydroxylés, comprenant  $2F^- = CO_3^{2-}$  dans les carbonates (Kendrick, 2018b), ou encore des échanges plus complexes tels que les substitutions couplées  $(Mg, Fe)^{2+} + F^- = Al^{3+} + O^{2-}$  (Armbruster et al., 2006). Des mécanismes d'incorporation hétérovalents ont pu être proposés pour expliquer l'incorporation d'halogènes au sein de minéraux anhydres, comme la substitution  $Al^{3+} + F^- = Si^{4+} + O^{2-}$  dans les pyroxènes (Pagé et al., 2016), ou  $(BO_3F)^4- = SiO_4^{4-}$  dans les borates (Mi et Pan, 2018). Seul le mécanisme  $X^- = OH^-$  sera étudié et modélisé dans ce manuscrit (chapitres 3 et 4).

### 2.2. Cristallographie des silicates hydroxylés

Dans cette section, seule la cristallographie des silicates hydroxylés modélisés dans les chapitres 3 et 4 est présentée. L'approche adoptée dans ces chapitres se limite par ailleurs aux



minéraux hydroxylés dans lesquels les halogènes sont communément incorporés en tant qu'éléments en traces.

Déterminer la configuration la plus stable impose d'évaluer l'état énergétique d'un très grand nombre de structures – toutes, dans l'idéal – dans des mailles suffisamment grandes pour s'affranchir des effets d'ordre à longue distance (e.g. Vinograd et al., 2007 ; Dubacq et al., 2011). Pour ce faire, un algorithme de Métropolis est généralement utilisé, consistant à sélectionner des structures et des configurations à partir d'un tirage aléatoire si elles sont énergétiquement les plus favorables, en prenant en compte l'effet de la température. Dans le cas d'un élément majeur, le nombre de possibilités est extrêmement élevé (voir Dubacq et al., 2011) et cette approche est irraisonnable en termes de coût de calcul avec la méthode de modélisation utilisée dans cette thèse. Ainsi, il ne sera pas question des minéraux accessoires riches en halogènes (e.g. apatite).

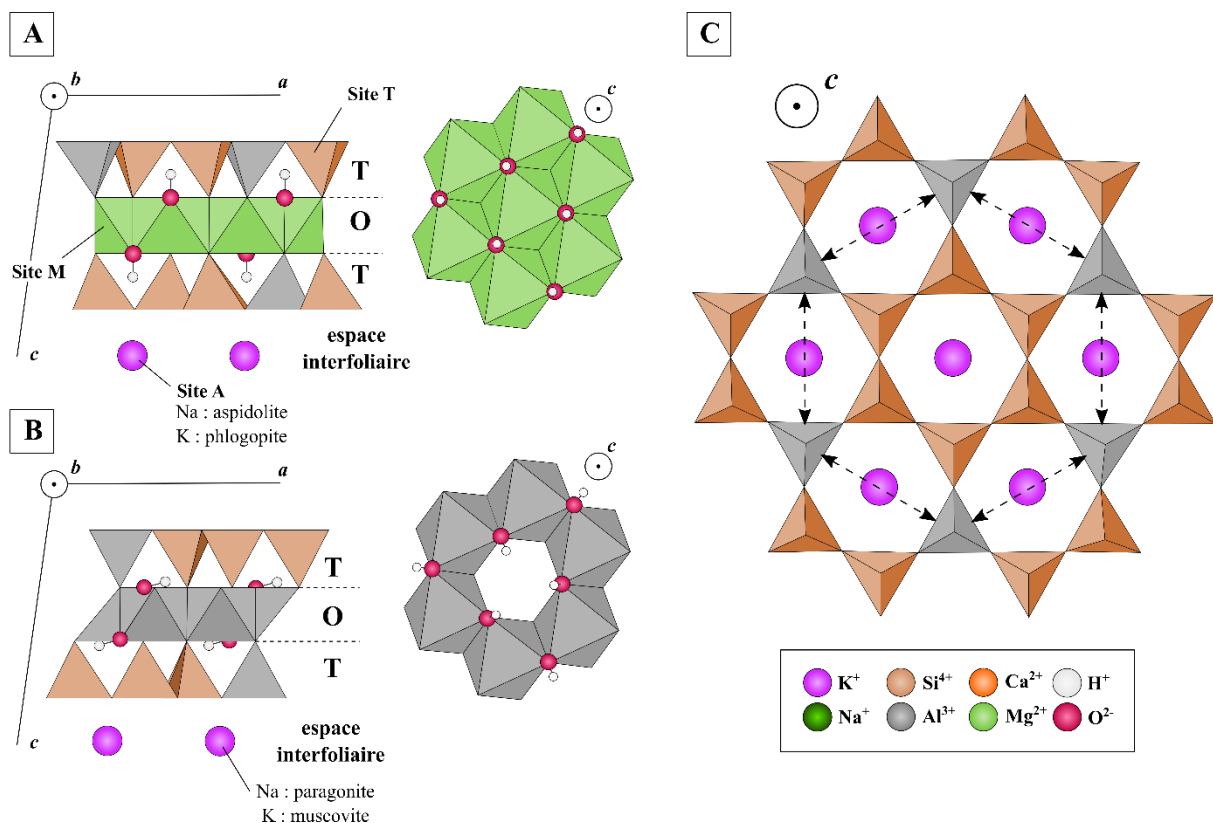
Les figures utilisées dans cette section ont été modifiées d'après Figowy et al. (2021).

### **2.2.1. Mica (feuille T-O-T)**

Les micas (figure 2.1) sont des phyllosilicates hydroxylés dont les feuillets sont composés d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques (feuille T-O-T). Les feuillets sont chargés négativement, cet excès de charge étant compensé par la présence d'un cation dans l'espace interfoliaire (espace séparant les feuillets, mesurant environ 10 Å dans ces minéraux). La formule structurale générale pour un mica est de la forme  $AM_{2-3}T_4O_{10}(OH)_2$ , où A représente l'occupation du site interfoliaire (e.g. K, Na, Ca, Ba), M le site octaédrique (e.g. Al, Mg,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , Mn) et T le site tétraédrique (majoritairement Si ou Al). La distribution de Si et Al au sein de la couche tétraédrique a été modélisée dans le chapitre 4 de la thèse en suivant le modèle dit en « Al avoidance » (e.g. Dove et al., 1996) qui montre que la minimisation de l'énergie de la géométrie du mica passe par l'évitement des liaisons Al-O-Al, conduisant les atomes d'Al à s'éloigner le plus possible les uns des autres. Cette configuration entraîne une répartition optimale des charges dans le feuillet et une distribution régulière des atomes d'Al (figure 2.1C).

Les micas peuvent être répartis en deux groupes selon l'organisation de leurs couches octaédriques. Pour les micas dits trioctaédriques, tous les sites M sont occupés généralement par des cations divalents tels que Mg, Fe ou Mn. Les groupements hydroxyles sont dirigés vers l'espace interfoliaire et sont orientés presque parallèlement à l'axe *c*, formant un angle proche

de 90° avec le plan octaédrique. C'est le cas chez les biotites, par exemple la phlogopite  $\text{KMg}_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (figure 2.1A). Chez les micas dioctaédriques, seuls deux tiers des sites octaédriques sont occupés, le plus souvent par des cations trivalents tels que Al ou Fe. Un tiers des sites est donc vacant chez ces micas, impliquant une asymétrie de répartition des charges au sein du feuillet. Cette géométrie entraîne une déviation des groupements hydroxyles vers les lacunes, qui tendent à se paralléliser davantage au plan octaédrique. La muscovite  $\text{KA}_2\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  en est un exemple (figure 2.1B). Cette différence d'orientation des groupements hydroxyles se retrouve chez tous les autres phyllosilicates trioctaédriques et dioctaédriques présentés dans la suite du chapitre, et a été décrite – en particulier chez les micas – dans de nombreuses études (e.g. Giese, 1975, 1977 ; Bookin et Drits, 1982 ; Munoz, 1984 ; Brigatti et al., 2001 ; Gianfagna et al., 2007).

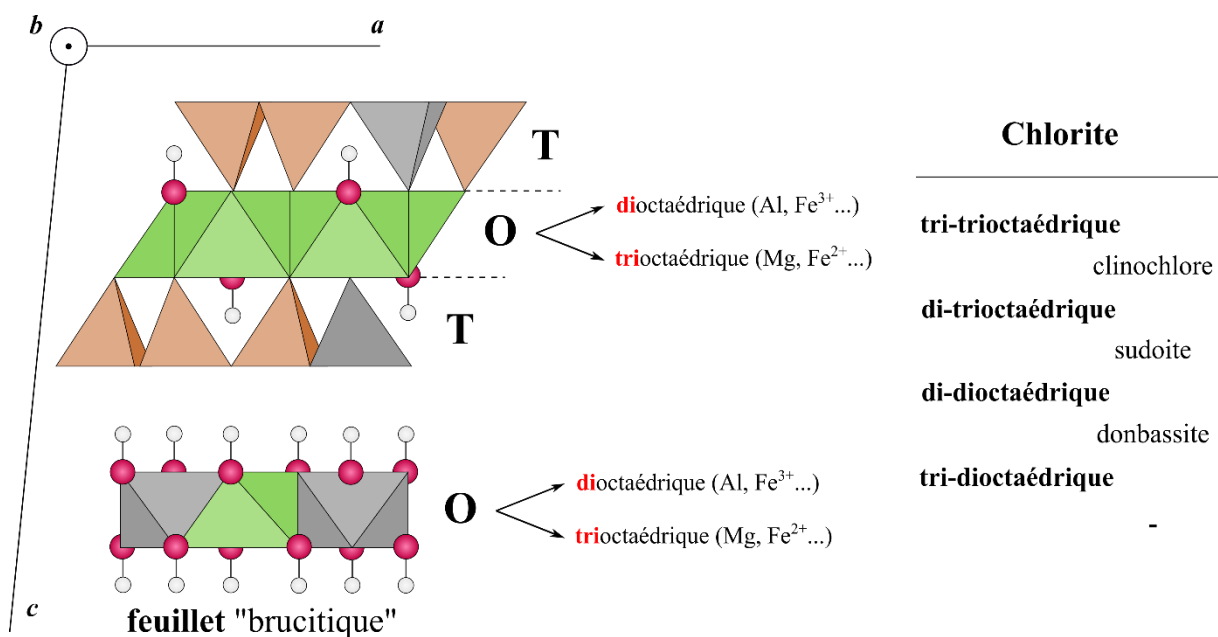


**Figure 2.1** : Représentation simplifiée de la structure des micas. La légende utilisée dans cette figure est identique à celle des figures suivantes dans ce chapitre. A) représentation d'une phlogopite (mica trioctaédrique) selon les axes  $b$  et  $c$  ; B) représentation d'une muscovite (mica dioctaédrique) selon les axes  $b$  et  $c$  ; C) représentation du feuillet tétraédrique d'un mica selon l'axe  $c$ , permettant de visualiser le phénomène de « Al avoidance » au sein des tétraèdres. « T » représente un feuillet tétraédrique et « O » un feuillet octaédrique.

Il existe plusieurs polytypes chez les micas, qui correspondent à des groupes d'espace différents dans le système monoclinique. Les micas modélisés dans le chapitre 4 de la thèse sont la phlogopite ( $\text{KMg}_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , groupe d'espace  $C2/m$ ), l'aspidolite ( $\text{NaMg}_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , groupe d'espace  $C2/m$ ), la muscovite ( $\text{KAl}_2\Box(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , groupe d'espace  $C2/c$ ) et la paragonite ( $\text{NaAl}_2\Box(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , groupe d'espace  $C2/c$ ).

### 2.2.2. Chlorite (feuille *T-O-T-O*)

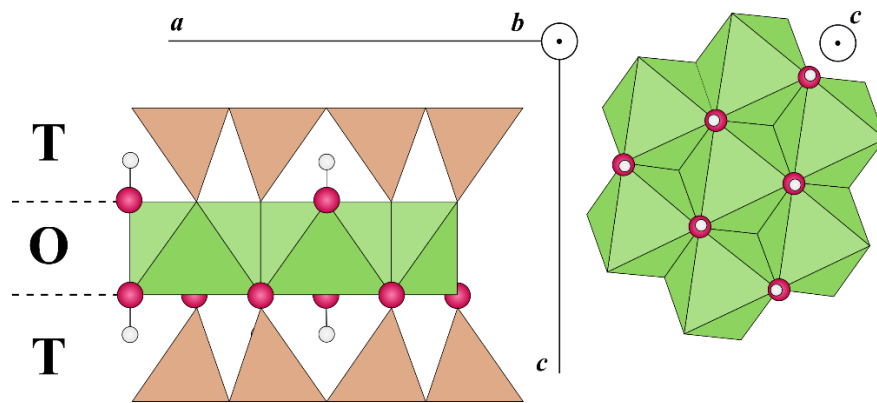
Les chlorites (figure 2.2) sont des phyllosilicates monocliniques comprenant un feuillet de type T-O-T ainsi qu'une couche octaédrique supplémentaire de type brucitique (feuille *T-O-T-O*). Le terme « chlorite » regroupe un ensemble d'espèces minérales qui peuvent être réparties en quatre groupes en fonction de l'occupation des sites octaédriques du feuillet principal et du feuillet brucitique : 1) les chlorites tri-trioctaédriques dont tous les sites octaédriques sont remplis, par exemple par Mg, Fe pour les chamosites, 2) les chlorites di-trioctaédriques, 3) les chlorites di-dioctaédriques, et 4) les chlorites tri-dioctaédriques, dont il n'existe pas de représentant naturel (Masci et al., 2019). Dans le chapitre 4, deux compositions de chlorite sont modélisées : le clinochlore  $\text{Mg}_5\text{Al}(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , groupe d'espace  $C2/m$  et la sudoïte  $\text{Mg}_2\text{Al}_3\Box(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , groupe d'espace  $C2/m$ .



**Figure 2.2** : Représentation simplifiée de la structure des chlorites.

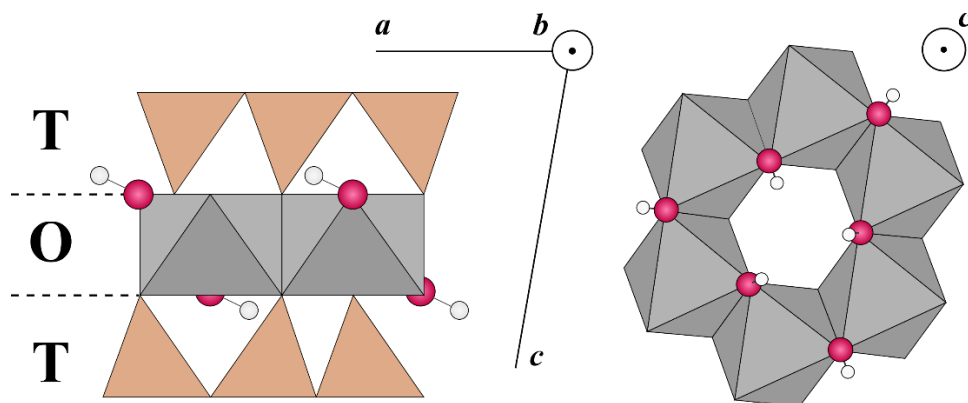
### 2.2.3. Talc et pyrophyllite (feuillelet T-O-T)

Parmi les autres phyllosilicates étudiés lors de cette thèse, le talc (figure 2.3) est un phyllosilicate trioctaédrique, de système cristallin monoclinique (groupe d'espace C2/c ou Cc) ou triclinique (groupe d'espace C-1). Il est caractérisé par un feuillet de type T-O-T comme les micas, avec un espace interfoliaire vacant et des liaisons très faibles entre les feuillets (Howie et al., 1992). Le talc a pour formule  $M_3T_4O_{10}(OH)_2$ , le site octaédrique M étant occupé par Mg (et potentiellement par de petites quantités de Fe) et le site tétraédrique par Si (avec parfois une faible proportion d'Al). Le talc modélisé a pour formule structurale  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ .



**Figure 2.3** : Représentation simplifiée de la structure du talc  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ .

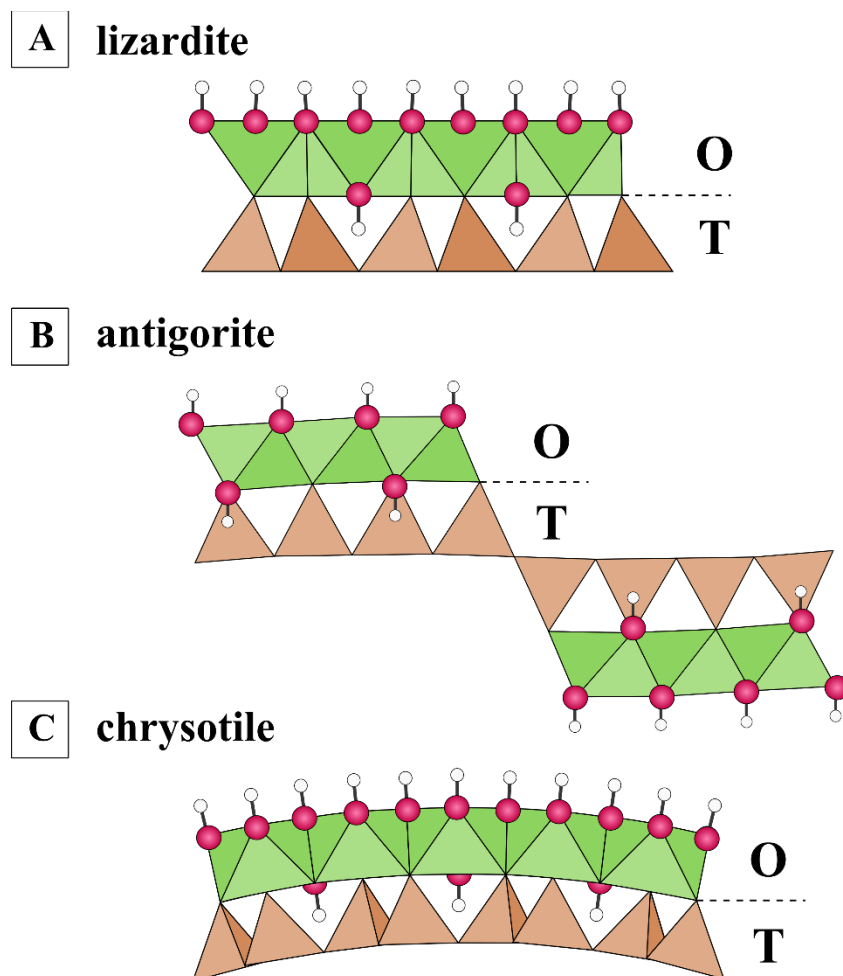
La pyrophyllite (figure 2.4) est un phyllosilicate dioctaédrique monoclinique (groupe d'espace C2/c ou Cc) ou triclinique (groupe d'espace C-1) présentant une structure globale similaire au talc, avec un feuillet T-O-T, un espace interfoliaire vacant et une formule du type  $M_2T_4O_{10}(OH)_2$  – où le site M est occupé par Al (classiquement avec de faibles teneurs observées en Mg, Fe, Ti) et le site T par Si (voire par une très faible proportion de Al). La pyrophyllite modélisée dans le chapitre 4 du manuscrit a pour formule structurale  $Al_2\Box Si_4O_{10}(OH)_2$ .



**Figure 2.4** : Représentation simplifiée de la structure de la pyrophyllite  $Al_2\Box Si_4O_{10}(OH)_2$ .

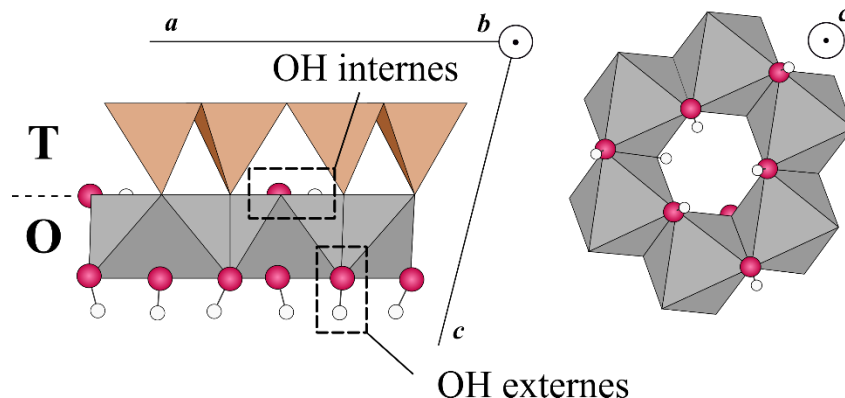
## 2.2.4. Serpentine et kaolinite (feuille T-O)

Les serpentines (figure 2.5) sont des phyllosilicates trioctaédriques dont les feuillets sont constitués d'une couche tétraédrique ainsi que d'une couche octaédrique (feuille T-O), les feuillets étant séparés par un espace interfoliaire vacant mesurant environ 7,2 Å (Howie et al., 1992). Il existe trois quasi-polymorphes de formule proche de  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , dont les structures ont été représentées dans la figure 5 : 1) la lizardite (figure 2.5A), qui présente une structure planaire, 2) l'antigorite (figure 2.5B) qui est caractérisée par des feuillets ondulants et organisés par des alternances périodiques des feuillets T-O, et 3) le chrysotile (figure 2.5C), formant des structures tubulaires enroulées autour de l'axe  $a$ . Dans le chapitre 4, seule la lizardite a été modélisée (système rhomboédrique, groupe d'espace  $P31m$ ). Il est attendu que les différences de structure, reflet d'un arrangement à longue distance, aient un effet négligeable sur la substitution d'un groupement hydroxyle par un halogène.



**Figure 2.5 :** Représentation simplifiée de la structure des trois types de serpentine, de formule  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  A) lizardite : structure planaire, B) antigorite : structure ondulée, C) chrysotile : structure tubulaire.

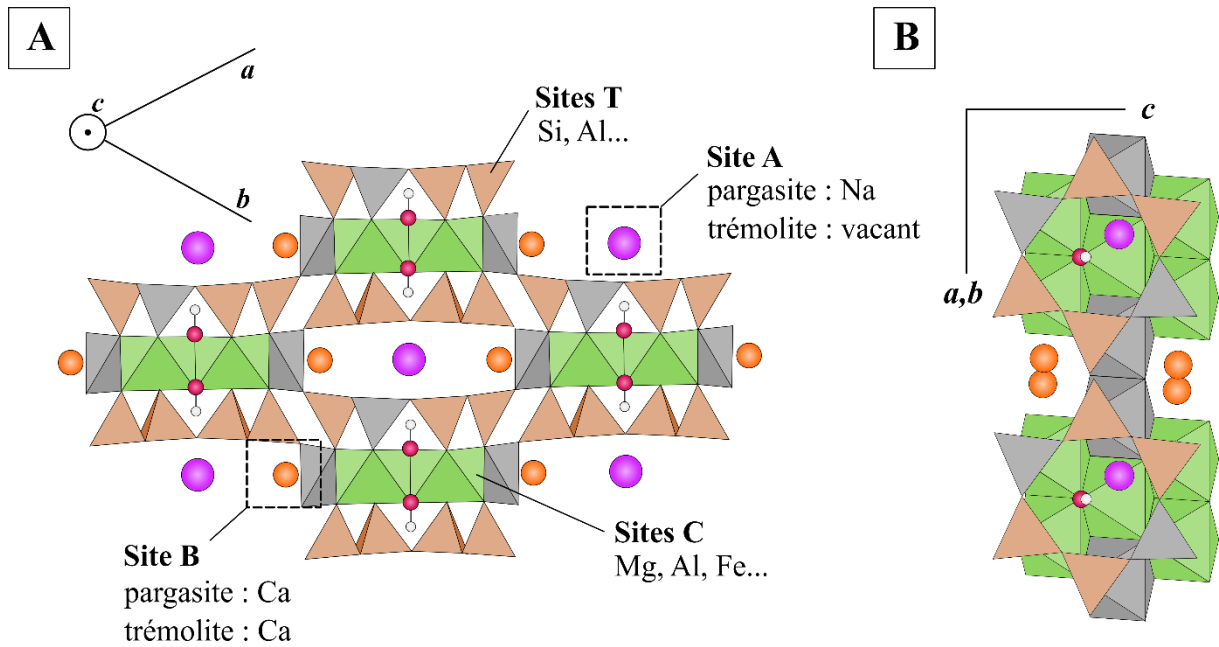
La kaolinite (figure 2.6) est un phyllosilicate dioctaédrique appartenant au groupe d'espace triclinique ou monoclinique, et qui présente une structure similaire à celle de la lizardite avec un feuillet de type T-O et un espace interfoliaire vacant. Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogènes entre les oxygènes basaux des tétraèdres d'un feuillet et les groupements OH de la couche octaédrique du feuillet suivant, notés « externes » dans la figure 2.6. Les autres groupements OH, notés « internes », sont orientés presque parallèlement aux feuillets, en direction de la lacune octaédrique (Howie et al., 1992). Tout comme pour le talc, la pyrophyllite et la serpentine, la chimie de la kaolinite reste proche de celle du pôle pur  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , modélisé dans le chapitre 4 (système triclinique, groupe d'espace C1). Howie et al. (1992) soulignent cependant quelques variations possibles de composition, notamment avec la présence de cations en traces tels que Fe, Mg ou Cr.



**Figure 2.6** : Représentation simplifiée de la structure de la kaolinite  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ .

### 2.2.5. Amphibole

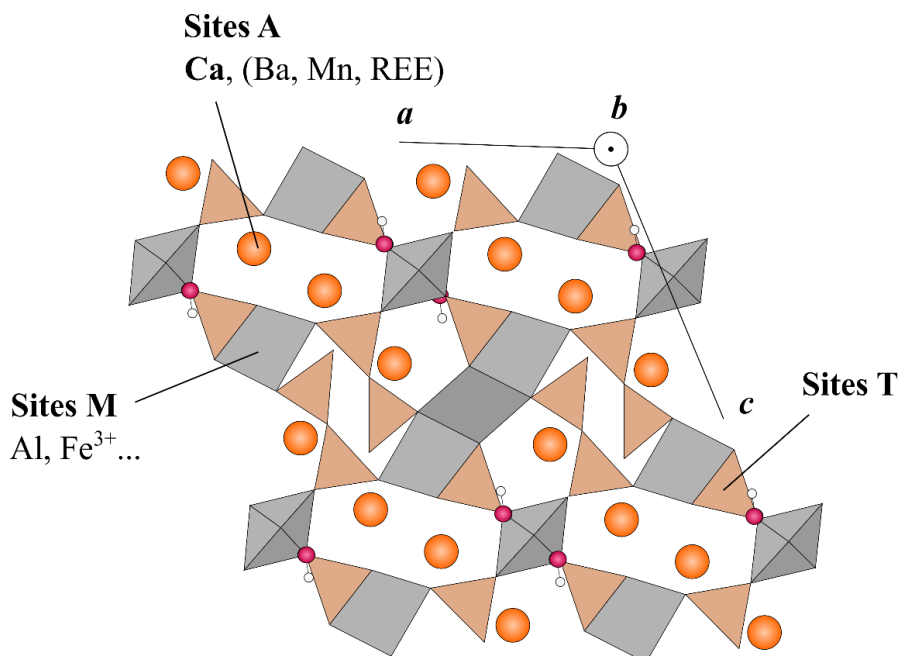
Les amphiboles (figure 2.7) ont pour formule générale  $\text{AB}_2\text{C}_5\text{T}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  (Leake, 1978), où le site A peut être occupé par Na, K ; le site B par Na, Ca ; le site C par des cations divalents ou trivalents comme Mg, Mn, Al ; et le site T généralement par Si, voire Al ou Ti. Dans le chapitre 4, deux amphiboles calciques ont été modélisées : une pargasite  $\text{NaCa}_2(\text{Mg}_4\text{Al})(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  (système monoclinique, groupe d'espace C2/m) et une trémolite  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  (système monoclinique, groupe d'espace C2/m). Leur organisation en chaîne double est similaire. Les groupements OH octaédriques sont dans les deux cas orientés perpendiculairement aux couches octaédriques et tétraédriques. A la différence de la trémolite, la pargasite possède un site A occupé par un Na vers lequel pointe OH.



**Figure 2.7 :** Représentation simplifiée de la structure d'une amphibole calcique. A) Vue selon l'axe  $c$ , B) vue orthogonale aux couches tétraédriques.

### 2.2.6. Epidote

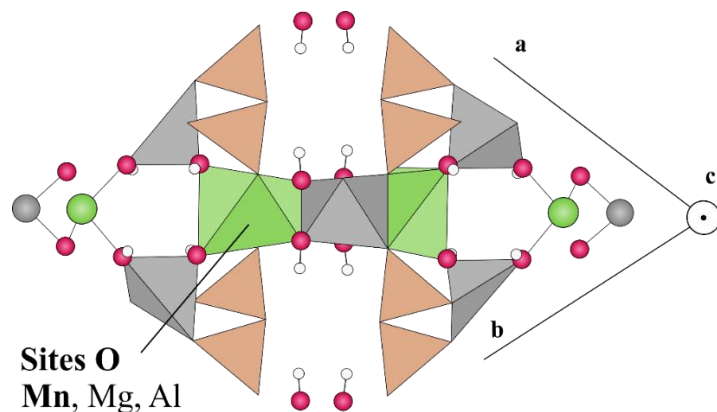
Les épidotes (figure 2.8) sont des sorosilicates hydroxylés, dont la structure est définie par des tétraèdres de silice liés deux à deux par un sommet. Ces minéraux ont une formule générale de la forme  $A_2M_3T_3O_{12}OH$ , où les sites A très larges sont occupés en grande majorité par Ca et parfois par d'autres cations tels que Mn, Ba ou des terres rares (coordinnence VII à IX avec les oxygènes voisins), les sites M majoritairement par des cations trivalents (e.g. Al, Fe) et les sites T par Si (Howie et al., 1992; Yavuz et Yildirim, 2018). La structure générale simplifiée des épidotes est illustrée dans la figure 2.8 en prenant l'exemple de la clinozoïsite  $Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$ . Les deux pôles purs d'épidote modélisés dans le chapitre 4 de cette thèse sont la clinozoïsite  $Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$  (système monoclinique, groupe d'espace P21/m) et l'épidote ferrique désignée sous le nom de pistachite - faisant référence ici à la composition  $Ca_2Fe^{3+}_3Si_3O_{12}(OH)$  (système monoclinique, groupe d'espace P21/m) et non à  $Ca_2Fe^{3+}Al_2Si_3O_{12}(OH)$  - permettant d'évaluer l'influence de la composition des sites M sur l'incorporation des halogènes.



**Figure 2.8** : Représentation simplifiée de la structure d'une épidote de type clinozoïsite  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$  ou pistacite  $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ .

### 2.2.7. Carpholite

La carpholite est un inosilicate manganésifère hydroxylé de formule  $\text{MnAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$ . La figure 2.9 en représente la structure simplifiée en prenant l'exemple d'une magnésiocarpholite, espèce couramment observée dans les roches métamorphiques du faciès des schistes bleus. Les sites OH octaédriques pointent en direction d'un large espace vacant formant une cage. Deux compositions ont été modélisées dans le chapitre 4 : une carpholite *sensu stricto*  $\text{MnAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$  (système orthorhombique, groupe d'espace Ccca) et une magnésiocarpholite  $\text{MgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$  (système orthorhombique, groupe d'espace Ccca).



**Figure 2.9** : Représentation simplifiée de la structure d'une (magnésio)carpholite.







# **APPROCHE 1 :** **MODÉLISATION AB INITIO**

**Chapitre 3 :** Modélisation *ab initio* des éléments en traces

**Chapitre 4 :** Modélisation *ab initio* du partage des halogènes dans les silicates hydroxylés



## Chapitre 3 - Modélisation *ab initio* des éléments en traces

---

### 3.1. Bases théoriques du calcul *ab initio*

#### 3.1.1. Equation de Schrödinger et systèmes multiélectroniques

Les bases théoriques de la modélisation *ab initio* sont issues de la chimie quantique, reposant sur une solution approchée de l'équation de Schrödinger (équation 1) afin de déterminer les propriétés du système, qui peut être par exemple une molécule ou un cristal.

$$H\psi_i = E_i\psi_i \quad (1)$$

Dans cette équation,  $\psi_i$  désigne la fonction d'onde,  $H$  est l'hamiltonien du système et  $E_i$  l'énergie du système (e.g. Sherman, 2016 ; Ozgurel, 2017). Si cette équation peut être résolue dans le cas de l'hydrogène, des approximations sont nécessaires dès lors qu'il est question de systèmes multi-électroniques. On pourra citer par exemple l'approximation de Born-Oppenheimer, selon laquelle les électrons de faible masse s'adaptent instantanément à tout changement de positions des noyaux beaucoup plus lourds (il est donc question de rechercher les énergies et les fonctions d'onde d'électrons se déplaçant dans un potentiel de noyaux statiques). Grâce à ces simplifications mathématiques, la modélisation *ab initio* peut être appliquée à des systèmes complexes en trois dimensions, comme les silicates de cette étude. Il existe plusieurs méthodes possibles – ayant recours à différentes fonctionnelles – permettant d'atteindre cet objectif : 1) la méthode Hartree-Fock (HF), basée sur les fonctions d'onde, 2) la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), basée sur la densité électronique, et 3) l'utilisation de fonctionnelles hybrides. Dans les sous-parties suivantes, il ne sera pas question d'expliquer en détails les bases mathématiques constituant le calcul *ab initio* qui sortent du cadre de cette thèse, mais plutôt de présenter les approches possibles avec ce type de modélisation, les principes physiques sur lesquels elles reposent, ainsi que leurs avantages et inconvénients respectifs.

#### 3.1.2. L'approximation Hartree-Fock (HF)

L'approximation de Hartree permet de décomposer un système multiélectronique en une contribution de plusieurs fonctions d'onde mono-électroniques. Cette simplification est utilisée afin de résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes constitués de plusieurs électrons.

Les équations de Hartree-Fock en constituent une amélioration car elles prennent en compte la répulsion interélectronique entre électrons de même spin. Elles peuvent s'écrire comme montré dans l'équation 2 (voir Sherman, 2016, pour plus de détails sur les équations de Hartree-Fock). Cette expression, écrite pour un système à N électrons, lie l'énergie  $\varepsilon_j$  de chaque orbitale à quatre grands termes physiques : 1) l'énergie cinétique, où  $\Psi_j(r_1)$  désigne les orbitales, 2) le potentiel ion-électron, où Z désigne la charge nucléaire, 3) le potentiel coulombien qui représente la répulsion entre un électron dans l'orbitale  $j$  à la position  $r_1$  et les autres électrons dans les orbitales  $k$  à la position  $r_2$ , et 4) le potentiel d'échange, qui vient corriger la répulsion entre électrons de même spin dans la même orbitale calculée par le terme coulombien lorsque  $j = k$ . Le terme  $\delta(\sigma_j, \sigma_k)$  vaut 1 dans ce cas de figure, et 0 dans tous les autres cas.

$$\varepsilon_j \Psi_j(r_1) = \frac{-1}{2} \nabla^2 \Psi_j(r_1) - \frac{Z}{r_1} \Psi_j(r_1) + \left( \sum_k^N \frac{|\Psi_k(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} dr_2 \right) \Psi_j(r_1) - \left( \sum_k^N \delta(\sigma_j, \sigma_k) \int \frac{\Psi_k^*(r_2) \Psi_j^*(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 \right) \Psi_j(r_1) \quad (2)$$

Les deux derniers termes, bi-électroniques, complexifient le calcul car il est question d'estimer la fonction d'un électron elle-même dépendante des fonctions des autres électrons, également recherchées. Le système est non linéaire, et une solution ne peut être obtenue qu'itérativement. L'une des étapes de calcul est nommée SCF pour « self consistent field » (le champ moyen des électrons doit être en accord avec leur fonction d'onde respective).

Cette approche néglige cependant toujours la corrélation entre électrons de spin opposé, engendrant une surestimation systématique de l'énergie calculée par Hartree-Fock (Sherman, 2016). Les calculs basés sur Hartree-Fock sont adaptés à certaines problématiques, telles que l'estimation des fréquences vibrationnelles d'un minéral, mais cette approche est par exemple lacunaire pour l'étude des réactions chimiques.

### 3.1.3. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (décrite par Hohenberg et Kohn, 1964), l'énergie fondamentale  $E$  d'un système de particules peut s'exprimer en fonction de la densité de particules (équation 3).  $U[\rho(r)]$  représente l'énergie potentielle liée à la répulsion interélectronique,  $T$  l'énergie cinétique, et  $V_{ext}$  un potentiel externe.

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + U[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (3)$$

La densité électronique peut être estimée via les équations de Kohn-Sham (voir Kohn et Sham, 1965, pour plus de détails) qui prennent en compte la contribution de l'énergie potentielle d'interaction électron-noyau, l'énergie cinétique de l'électron, la répulsion interélectronique et le potentiel d'échange-corrélation (Ozgurel, 2017). Ce dernier terme décrit à la fois la répulsion entre électrons de spin opposés (terme de corrélation, exact) et la répulsion entre électrons de même spin (terme d'échange, approximé). Des simplifications sont nécessaires afin d'estimer le potentiel d'échange-corrélation pour les systèmes multiélectroniques.

Il est possible de classer les différents programmes de calcul basés sur la DFT en fonction de l'approximation qu'ils utilisent afin de résoudre ce problème. Dans le cas de l'approximation de la densité locale (LDA, pour « local density approximation »), la densité électronique est considérée comme étant uniforme. En prenant l'exemple de la molécule de H<sub>2</sub>O, Sherman (2016) montre que cette approche fournit des résultats plus proches des données expérimentales qu'avec l'approximation Hartree-Fock. Cette méthode ne considère pas les hétérogénéités de charge dans le système, qui sont prises en compte par l'approximation du gradient généralisé (GGA, pour « generalized gradient approximation », voir par exemple Perdew et al., 1996), une approche plus récente contribuant généralement à améliorer la corrélation entre les résultats expérimentaux et la modélisation *ab initio* des caractéristiques du système (e.g. distances, angles, fréquences) et permettant notamment de modéliser efficacement les liaisons hydrogène (Ozgurel, 2017). Cependant, les approches LDA et GGA présentent le désavantage de fournir une valeur approximative du terme d'échange dans leur terme d'échange-corrélation, ce qui n'est pas le cas dans la méthode Hartree-Fock (Sherman, 2016). L'importance du choix de l'approche utilisée va ainsi dépendre de la nature du système étudié. Une cohérence doit être conservée entre les calculs d'une même étude afin de pouvoir comparer les résultats obtenus.

### ***3.1.4. Fonctionnelles hybrides***

Afin d'améliorer les modèles et d'optimiser les avantages présents dans chaque approche, des correctifs incluant une certaine proportion d'échange Hartree-Fock ont été ajoutés à la fonctionnelle d'échange-corrélation présente dans la DFT. Ces fonctionnelles « hybrides » permettent ainsi de pallier en partie à certains défauts inhérents à l'approche DFT, comme expliqué plus haut. La fonctionnelle B3LYP est l'une d'entre elle (voir Becke, 1993). D'après le tableau fourni par Sherman (2016) comparant la modélisation des distances OH, de l'angle H-O-H et des fréquences vibrationnelles chez la molécule d'eau en phase gazeuse en utilisant

différentes fonctionnelles (Hartree-Fock, LDA, GGA et B3LYP), B3LYP fournit les résultats les plus proches de l'expérimental pour les calculs de distances interatomiques et les angles. Dans le cadre de la thèse, tous les calculs ont été effectués en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP, permettant de modéliser très efficacement les propriétés recherchées (distances interatomiques, angles, volume et énergie). B3LYP est par ailleurs plus simple d'utilisation en employant des bases de données de gaussiennes localisées comme c'est le cas avec le programme CRYSTAL17 qui est le code employé dans la thèse (Pascale et al., 2004 ; Sherman, 2016). Il est néanmoins nécessaire de garder à l'esprit que la comparaison qualitative des différentes fonctionnelles n'est pas simple.

## 3.2. Protocole détaillé

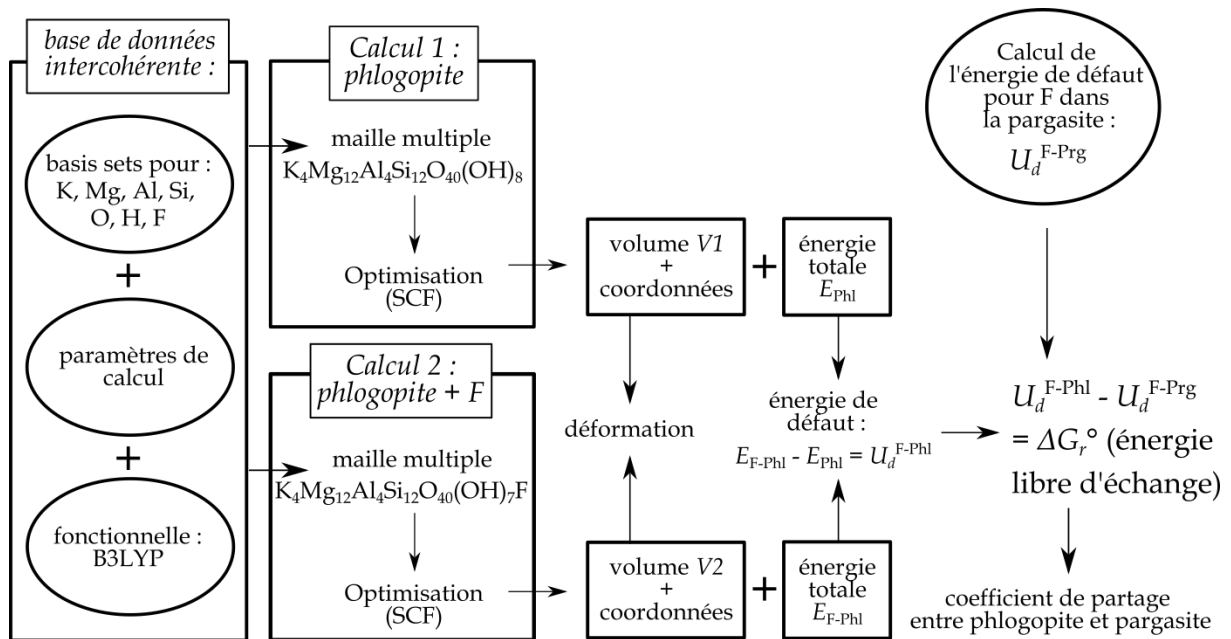
### 3.2.1. Programme de calcul

Les calculs *ab initio* sont réalisés à l'aide du programme CRYSTAL17 (e.g. Dovesi et al., 2018, pour des détails techniques sur le programme). Ce code considère les orbitales atomiques comme des combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes. Il est adapté à l'étude des systèmes périodiques, et permet pour une symétrie imposée 1) de calculer l'énergie totale et les propriétés électroniques (e.g. répartition des charges, spin) d'une structure, 2) de minimiser l'énergie en fonction de la géométrie, correspondant à l'optimisation de la structure, et 3) d'évaluer les modes vibrationnels pour ne retenir que quelques propriétés. CRYSTAL17 a été utilisé pour de nombreuses problématiques en minéralogie, par exemple pour calculer le volume d'excès et l'enthalpie de l'hydrogrossulaire après incorporation d'une molécule d'eau (Lacivita et al., 2015), étudier la structure de la brucite (D'Arco et al., 1993a) ou pour calculer des spectres Raman théoriques de la jadéite (Prencipe et al., 2014). CRYSTAL17 est compatible avec l'utilisation de fonctionnelles hybrides, telles que B3LYP.

### 3.2.2. Approche générale

L'objectif recherché est d'utiliser la modélisation *ab initio* de l'incorporation d'un atome d'halogène (F, Cl ou Br) au sein d'un cristal de silicate hydroxylé, afin de calculer le coût énergétique associé à cette incorporation ainsi que de quantifier la déformation résultante autour de l'halogène et de la structure à l'échelle de la maille. Le coût énergétique est utilisé pour estimer des coefficients de partage pour les halogènes en traces, selon les équations présentées

dans la section 3.3. Pour ce faire, le mécanisme de substitution  $X^- = OH^-$  (avec X un halogène) a été modélisé pour un ensemble de silicates hydroxylés, dont la liste est fournie dans le tableau 3.1 et dont les caractéristiques cristallographiques ont été décrites dans le chapitre 2.



**Figure 3.1 :** Étapes successives (simplifiées) de la modélisation *ab initio* de l'incorporation de F dans la phlogopite à l'aide du programme CRYSTAL17, et du calcul du coefficient de partage de F entre phlogopite et pargasite. Le détail des équations utilisées pour calculer les coefficients de partage est fourni dans le paragraphe 3.3.

Afin de quantifier l'impact énergétique et structural de cette substitution dans les différents silicates, le protocole de modélisation *ab initio* est construit sur plusieurs étapes, schématisées dans la figure 3.1 en prenant l'exemple de la phlogopite. CRYSTAL17 utilise un fichier de départ (ou « input ») pour chaque calcul contenant les informations nécessaires à la modélisation de la structure : 1) les paramètres géométriques spécifiant notamment le groupe d'espace, les coordonnées atomiques de référence, ainsi que la taille de la maille multiple générée, 2) la fonctionnelle utilisée, 3) les orbitales atomiques et leur remplissage pour chaque type d'atome présent dans la maille (ou « basis sets » atomiques, dont les références sont fournies par Figowy et al. (2021), et 4) les paramètres contrôlant le processus SCF (voir chapitre 4) et éventuellement l'optimisation de la géométrie. Pour conserver la cohérence requise afin de pouvoir comparer les résultats, il est nécessaire d'utiliser la même fonctionnelle (en l'occurrence, B3LYP), les mêmes paramètres de calcul et les mêmes « basis sets » atomiques d'un calcul à l'autre. La comparaison des structures calculées aux données expérimentales offre un critère de qualité des résultats (voir chapitre 4).



La durée totale du calcul correspond à un certain nombre d'itérations, incluant un calcul SCF complet pour une géométrie donnée ainsi que le calcul du gradient de l'énergie en fonction des degrés de liberté associés à la symétrie imposée. Durant la procédure SCF, il est question de rechercher la solution d'un système d'équations linéaires dont les coefficients dépendent de la solution. Le premier cycle SCF est le plus long en raison du très mauvais appariement entre coefficients et solution. Le seuil de tolérance sur la variation de l'énergie totale – correspondant au seuil à atteindre pour compléter la procédure SCF – a été fixé à  $10^{-8}$  Ha. Le calcul du gradient de l'énergie va quant à lui permettre d'obtenir une nouvelle géométrie, théoriquement de plus basse énergie que la géométrie précédente. La procédure itérative continue jusqu'à ce que le gradient et les variations d'énergie en fonction de la géométrie satisfassent les critères de convergence (e.g. norme du gradient, de sa composante maximale, changement d'énergie prévu). Une fois le calcul terminé, CRYSTAL17 fournit les coordonnées atomiques optimisées, le volume de la maille, ainsi que l'énergie optimisée totale du système. Deux calculs sont effectués pour chaque minéral et chaque halogène : un dans une maille sans halogène, et l'autre dans une maille contenant un unique halogène à la place d'un groupement OH. Afin de pouvoir diluer l'halogène dans un système de plus grand volume, les calculs ont été réalisés dans des mailles multiples de la maille primitive du système. La figure 3.1 donne l'exemple de la maille multiple générée pour la phlogopite, contenant 88 atomes au lieu de 22 pour la primitive. L'utilisation des mailles multiples permet de se rapprocher davantage d'un comportement d'élément en traces pour l'halogène incorporé (voir le paragraphe 3.2.3.).

La différence entre les géométries de la maille avec halogène et celle sans halogène permet d'avoir accès à la déformation engendrée par la substitution  $X = OH^-$ , où X est un ion halogène, à la fois à l'échelle de la maille et autour du défaut ponctuel. La différence d'énergies entre les mailles avec halogène (notée  $E_{F-Phl}$  dans le cas du fluor, comme indiqué dans la figure 3.1) et sans halogène (notée  $E_{Phl}$ ) permet quant à elle de quantifier le coût énergétique de l'incorporation de l'halogène dans le minéral. Ce coût énergétique correspond à une « énergie de défaut » ( $U_d^{F-Phl}$  dans la figure 3.1) selon la terminologie employée par Allan et al. (2003), exprimée par mole d'halogène dans la réaction d'échange. Le même procédé de calcul est appliqué aux autres minéraux, par exemple la pargasite, pour laquelle on peut donc également calculer une énergie de défaut ( $U_d^{F-Prg}$  dans la figure 3.1). La différence entre les énergies de défaut permet d'estimer une énergie libre de Gibbs pour l'échange  $F^- = OH^-$  entre pargasite et phlogopite, et d'en déduire un coefficient de partage pour l'assemblage théorique contenant ces deux minéraux, selon les formules détaillées dans la section 3.3 traitant du formalisme

thermodynamique. La liste complète des calculs pour chaque structure et chaque halogène, ainsi que les résultats bruts obtenus, sont disponibles en annexes de l'article de Figowy et al. (2021) (chapitre 4, section 4.2).

Le protocole général adopté dans cette thèse pour les halogènes en traces a déjà été appliqué avec succès dans deux études portant sur des échanges cationiques. Dubacq et Plunder (2018) ont ainsi quantifié la déformation de la structure due à l'incorporation d'un défaut cristallin ponctuel et ont calculé des coefficients de partage pour des éléments en traces entre différents minéraux. Plus récemment, l'utilisation de la modélisation *ab initio* a permis de quantifier le partage du chrome en traces dans l'assemblage grenat-clinopyroxène (Figowy et al., 2020, disponible en annexes A4 du manuscrit de thèse).

Les calculs effectués dans le cadre de cette thèse ont été réalisés avec le supercalculateur Occigen (plateforme du CINES).

### ***3.2.3. Comportement d'élément en traces et utilisation des mailles multiples***

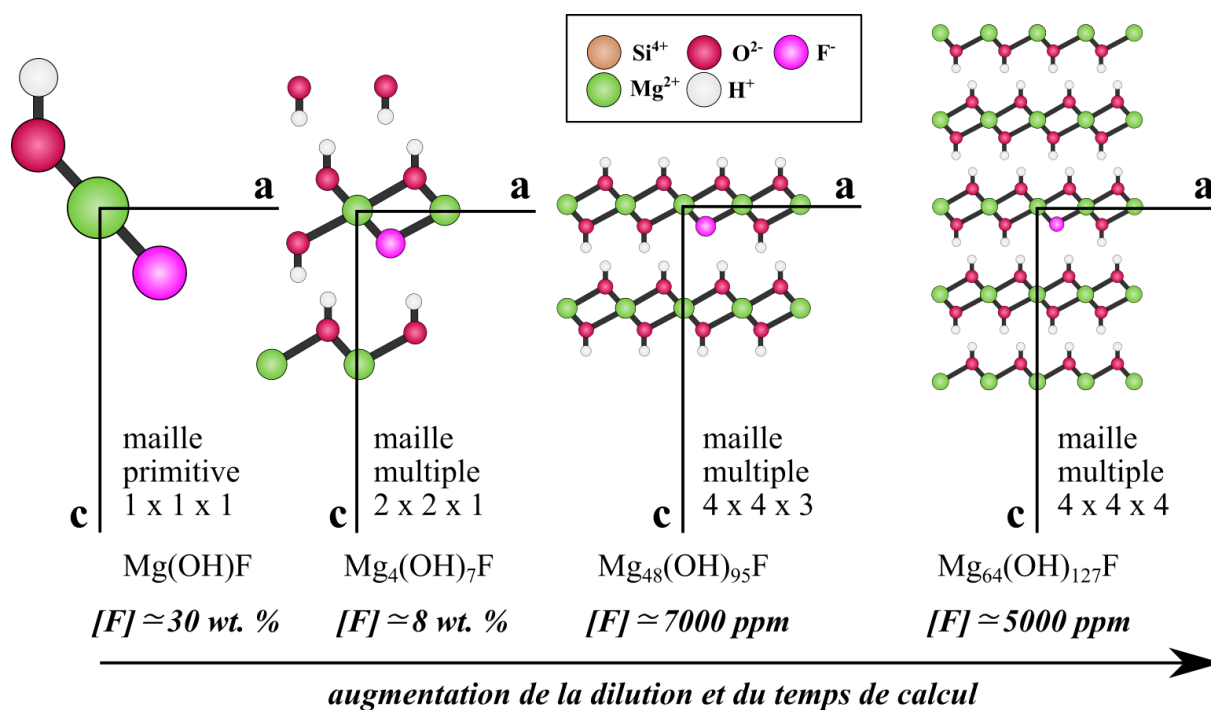
Comme expliqué précédemment, la génération des mailles multiples à partir de la maille primitive de chaque cristal permet de se rapprocher d'un niveau de dilution proche de celui d'un élément en traces. En théorie, un élément présent en tant que défaut ponctuel dans une structure se comporte comme un élément en traces s'il est suffisamment éloigné du défaut voisin le plus proche (ici, dans la maille adjacente) pour que leur champ de déformation respectifs n'interagissent pas l'un avec l'autre. Ce comportement a plusieurs conséquences, d'une importance cruciale pour cette étude. Si la structure modélisée atteint une dilution suffisante en halogène incorporé en tant que défaut ponctuel, alors la déformation à l'échelle de la maille sera négligeable. La déformation est accommodée à proximité du défaut halogène, dans son champ de déformation, sans qu'il interagisse avec le voisin. Par ailleurs, le coût énergétique dû à l'incorporation de l'halogène dans le minéral (l'énergie de défaut) ne doit plus dépendre de la concentration en halogène à partir du seuil d'élément en traces, puisque les halogènes voisins sont suffisamment éloignés les uns des autres pour ne plus interagir. L'implication directe de ce point est que pour des teneurs en traces, les coefficients de partage (calculés à partir du coût énergétique) sont constants et ne sont plus fonction de la concentration en halogènes. Ces conditions peuvent être vérifiées. L'approche calculatoire *ab initio* adoptée ici représente un avantage important par rapports à d'autres études. En effet, dans de nombreuses approches expérimentales, les éléments dont on veut contraindre le partage sont introduits dans le système

à des concentrations très supérieures à celles d'un élément en traces afin de s'affranchir de difficultés analytiques et techniques, ce qui risque de générer des coefficients de partage qui dépendent de la concentration en l'élément étudié. Le calcul représente ici une opportunité supplémentaire de validation de l'approche expérimentale de la détermination des coefficients de partage.

La maille multiple est directement construite à partir de la maille primitive qui est décrite en trois dimensions par ses paramètres de mailles axiaux  $a$ ,  $b$  et  $c$  et angulaires  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$ . Dans toute la suite du manuscrit, les mailles seront représentées selon le modèle  $a \times b \times c$ , la maille  $1 \times 1 \times 1$  symbolisant la maille primitive. La figure 3.2 illustre l'effet de la génération des mailles multiples sur la dilution du défaut halogène dans le cas de l'incorporation de F dans la brucite (de formule structurale  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). L'utilisation d'une maille multiple  $4 \times 4 \times 4$  permet par exemple d'atteindre des concentrations de l'ordre de 5000 ppm contre plus de 8 wt. % pour la petite maille multiple  $2 \times 2 \times 1$ .

L'exemple de la brucite a par ailleurs été utilisé dans Figowy et al. (2021) (voir chapitre 4 de la thèse pour une explication en détails, ainsi que la figure 1 de l'article) afin de montrer que les dimensions des mailles multiples générées permettent effectivement de modéliser des variations de volume de la maille et des variations de coûts énergétiques négligeables à partir d'une certaine concentration en halogène. Les résultats obtenus montrent que le comportement d'élément en traces est modélisé à partir d'un seuil de distance d'environ 9 Å entre deux halogènes, et de 10-12 Å pour Cl et Br. Les mailles multiples utilisées pour les silicates hydroxylés de l'étude permettent d'atteindre cet ordre de grandeur de distance.

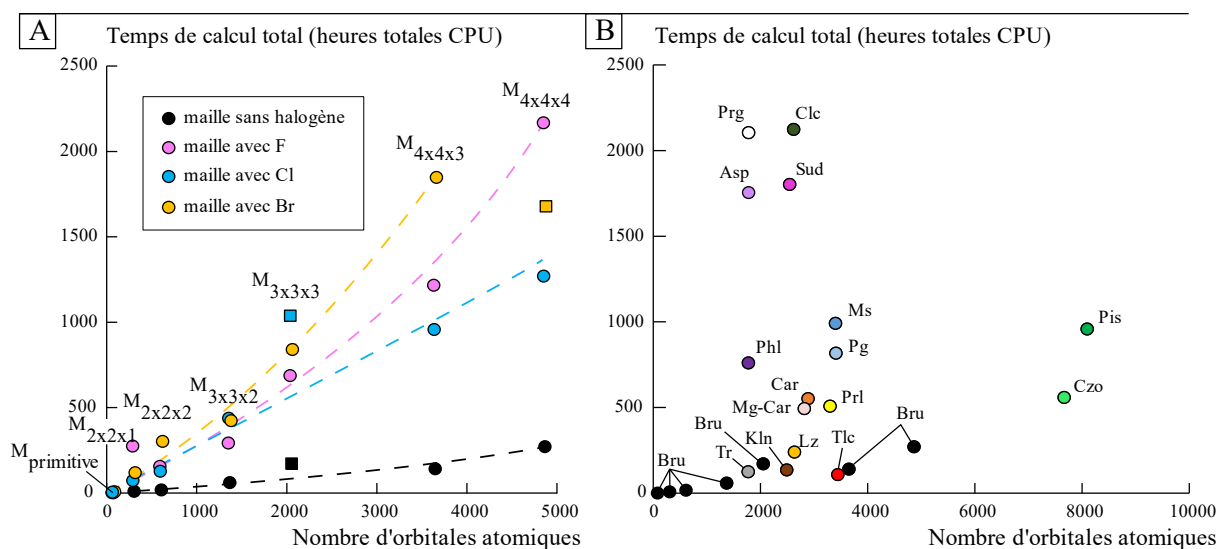
L'utilisation des mailles multiples revêt également une autre utilité pour les biotites (phlogopite, aspidolite) et la pargasite. Ces minéraux possèdent des sites tétraédriques en partie occupés par de l'aluminium, à raison de un Al pour trois Si. Les Al ont été répartis de façon à éviter les liaisons Al-Al et Al-O-Al, favorisant un éloignement optimal entre les atomes de Al dans la maille (« Al-Al avoidance », voir le chapitre 2 et notamment Dove et al., 1996). La maille primitive est trop petite pour reproduire cette distribution atomique, qui nécessite l'utilisation d'une maille multiple.



**Figure 3.2 :** Dilution du défaut ponctuel F au sein de la maille de brucite en fonction de la taille de la maille multiple générée. Les dimensions des mailles sont indiquées selon le format  $a \times b \times c$  où  $a$ ,  $b$  et  $c$  désignent les paramètres de maille axiaux. Les teneurs approximatives en halogène sont indiquées pour chaque maille multiple de brucite.

### 3.2.4. Temps de calcul et contraintes computationnelles

L'une des principales difficultés inhérentes au protocole utilisé dans ce travail est de trouver un compromis entre la taille du système d'étude – directement liée à la dilution de l'halogène dans la maille –, la mémoire de calcul disponible ainsi que le temps nécessaire pour mener à bien le calcul *ab initio*. Pour un même minéral, avec un « input » comportant les mêmes paramètres computationnels et le même « basis set », deux calculs *ab initio* vont présenter des temps de calcul différents en fonction de plusieurs paramètres principaux : 1) la symétrie du système, caractérisée par le nombre d'opérateurs de symétrie, et 2) la taille du système généré, correspondant à l'utilisation d'une maille multiple ou de la maille primitive. Du point de vue computationnel, la taille du système et donc le temps de calcul est directement liée au nombre d'orbitales atomiques dans la maille. Ainsi, l'optimisation d'un système complexe implique un coût de calcul très important, nécessitant de trouver le bon équilibre pour permettre le calcul. Par ailleurs, le temps disponible alloué par les plateformes de supercalculateurs – fourni en CPU ou « central processing unit » - tels que le CINES doit également être pris en compte.



**Figure 3.3 :** Evolution du temps total des calculs *ab initio* (en heures totales CPU) en fonction du nombre d'orbitales atomiques du système. A) Représentation des mailles de brucite, sans halogène (en noir), avec F (en rose), avec Cl (en bleu) et avec Br (en jaune). Les tendances indiquées en pointillées ne prennent pas en compte les trois calculs représentés par des carrés, dont la durée est impactée par d'autres paramètres indépendants du nombre d'orbitales. B) Représentation des mailles multiples sans halogène pour les autres minéraux de l'étude. Les calculs réalisés sur la brucite sans halogène (en noir) ont également été ajoutés pour comparaison.

L'utilisation d'une maille multiple va augmenter le nombre d'atomes du système, et par conséquent le nombre d'orbitales atomiques qui le caractérisent. Plus le nombre d'orbitales atomiques est élevé, plus le temps de calcul est conséquent. La figure 3.3A illustre cette dépendance en représentant la durée totale du calcul en fonction du nombre d'orbitales atomiques pour chaque maille de brucite, avec ou sans incorporation d'un halogène. Les tendances sont indiquées en pointillés, et ne prennent pas en compte les trois calculs symbolisés par des carrés, pour lesquels la durée a été anormalement trop longue (cas des mailles 3 x 3 x 3 sans halogène, en noir, et avec Cl, en bleu) ou trop courte (cas de la maille 4 x 4 x 4 avec Br, en jaune). Pour les calculs sans halogène (en noir), le graphique met en évidence une augmentation de type polynomiale de la durée du calcul en fonction du nombre d'orbitales atomiques. La maille primitive de brucite (5 atomes) converge en environ 1 heure totale CPU (calcul effectué sur 28 processeurs), tandis que la maille multiple 4 x 4 x 4 (320 atomes) converge en un peu plus de 270 heures totales CPU (calcul effectué sur 224 processeurs). La présence d'un halogène dans le système contribue à augmenter la durée du calcul de façon drastique, en particulier pour les mailles multiples. L'incorporation d'un défaut casse en effet la symétrie du cristal, diminue le nombre d'opérateurs de symétrie qui le caractérisent, et accroît

la complexité des calculs matriciels effectués à chaque cycle d'optimisation. La combinaison de l'utilisation de mailles multiples ayant beaucoup d'orbitales atomiques ainsi que le faible nombre d'opérateurs de symétrie va générer un temps de calcul conséquent. A titre d'exemple, il faut plus de 2160 heures totales CPU par processeur pour faire converger la maille multiple 4 x 4 x 4 de brucite en présence de F. Cette valeur a été considérablement réduite en effectuant les calculs en parallèle sur 224 processeurs, mais le temps total disponible sur les plateformes de calculs est fixé (voir paragraphe précédent) et son utilisation doit donc être optimisée pour pouvoir effectuer l'ensemble des modélisations nécessaires à l'étude.

La figure 3.3B représente le temps de calcul total (en heures totales CPU) en fonction du nombre d'orbitales atomiques pour les optimisations des mailles listées dans le tableau 3.1, sans halogène. Les calculs effectués sur les mailles de brucite (Bru) sans halogène correspondent à ceux de la figure 3.3A, en noir. Même en l'absence de la substitution halogène-OH, certaines optimisations nécessitent un temps de calcul important. C'est le cas notamment des systèmes dont certains sites sont occupés de façon hétérogène (e.g. occupation des sites tétraédriques par Si et Al), engendrant des systèmes à très faible symétrie (e.g. pargasite, micas, chlorites). Ainsi, l'optimisation de la maille 1 x 1 x 2 de pargasite qui possède un seul opérateur de symétrie nécessite un temps total de calcul supérieur à 2100 heures CPU, tandis que la maille équivalente de la trémolite – disposant de 8 opérateurs de symétrie – converge en 125 heures CPU. Les mailles utilisées dans ce travail permettent déjà d'atteindre des dilutions très convenables pour se rapprocher d'un comportement d'élément en traces (Figowy et al., 2021). La génération de mailles multiples plus grandes augmenterait certes la dilution de l'halogène après substitution, mais viendrait également accroître le nombre d'orbitales atomiques du système et rendrait la durée et le coût du calcul déraisonnables.

Malgré les prédictions possibles de la durée d'un calcul en fonction de sa symétrie et du nombre d'orbitales atomiques en jeu, certains systèmes présentent de grandes difficultés à converger, en mettant plus de temps pour y parvenir que des mailles multiples plus grandes censées être beaucoup plus longues à optimiser (voir la maille 3 x 3 x 3 de brucite en présence de Cl dans la figure 3.3A, représentée par un carré bleu). La durée du calcul peut être rallongée par de multiples biais mathématiques propres à l'optimisation de chaque système (ces considérations dépassent le cadre de cette thèse et ne seront pas traitées en détails ici).

	groupe d'espace (*)	dimension de la maille multiple générée (a x b x c)	nombre d'atomes	nombre d'OA	opérateurs de symétrie
aspidolite	C2/m	2 x 2 x 1	88	1776	2
phlogopite	C2/m	2 x 2 x 1	88	1772	2
paragonite	C2/c	2 x 2 x 1	168	3408	4
muscovite	C2/c	2 x 2 x 1	168	3400	4
trémolite	C2/m	1 x 1 x 2	82	1768	8
pargasite	C2/m	1 x 1 x 2	84	1778	1
clinochlore	C2/m	2 x 2 x 1	144	2616	4
sudoite	C2/m	2 x 2 x 1	140	2544	4
talc	C-1	2 x 2 x 2	168	3440	16
pyrophyllite	C-1	2 x 2 x 2	160	3296	16
lizardite	P31m	2 x 2 x 2	144	2632	48
kaolinite	C1	2 x 2 x 2	136	2488	8
pistacite	P2 <sub>1</sub> /m	2 x 2 x 2	352	8096	32
clinozoisite	P2 <sub>1</sub> /m	2 x 2 x 2	352	7664	32
carpholite	Ccca	1 x 1 x 2	152	2888	16
Mg-carpholite	Ccca	1 x 1 x 2	152	2816	16

**Tableau 3.1** : Récapitulatif des mailles multiples, ainsi que du nombre d'atomes, d'orbitales atomiques (OA) et d'opérateurs de symétrie pour chaque système. (\*) Le groupe d'espace indiqué correspond à celui de la maille primitive de départ, avant génération de la maille multiple et optimisation des paramètres de maille.

Dans certains cas extrêmes, l'algorithme peut ne pas parvenir à trouver une seule et unique solution satisfaisant tous les critères d'optimisation, même après plusieurs centaines de cycles. Dans le cas de cette étude, ceci peut être causé notamment par la difficulté de stabiliser la position des groupements hydroxyles. Cette situation s'est produite pour l'optimisation des mailles de phlogopite en présence de Br, incorporé dans les sites OH1, OH2 et OH3. Néanmoins, la différence énergétique entre les 100 derniers cycles de calcul est extrêmement faible, conduisant à des variations d'énergie libre calculée de l'ordre de  $10^{-2}$  kJ.mol<sup>-1</sup>, ce qui est négligeable devant d'autres sources d'incertitudes telles que celles causées par l'utilisation de « basis sets » nécessairement différents selon les minéraux (e.g. présence de K dans la phlogopite et la muscovite, absent dans les autres phases).

### 3.3. Formalisme thermodynamique

#### 3.3.1. *Energie de défaut et réaction d'échange*

Les équations proposées ci-dessous ont été écrites en considérant comme exemple un échange  $F^- = OH^-$  entre la phlogopite et la pargasite. Elles sont transposables à l'identique à un échange  $F^- = OH^-$  entre deux autres phases minérales. La méthode employée est celle décrite dans Figowy et al. (2021). L'échange de F entre la phlogopite et la pargasite peut être défini comme dans la réaction R3, en combinant les deux réactions R1 et R2 de partage de F entre le minéral et un fluide métamorphique L. Cette notation, déjà utilisée pour les échanges cationiques, permet de travailler uniquement avec les phases minérales et de s'affranchir de la phase fluide (Blundy et Wood, 1994 ; Dubacq et Plunder, 2018).



Si chaque valeur d'énergie résultant de l'optimisation d'une maille prise séparément n'a aucune signification physique, la différence entre les énergies d'un même système avec et sans halogène permet de quantifier l'énergie de défaut  $U_d$  due à l'incorporation de l'halogène X ( $X = F, Cl, Br$ ) dans le cristal via le mécanisme de substitution  $X^- = OH^-$  (voir la section 3.2). L'équation 4 représente l'énergie de défaut relative à l'incorporation de F dans la pargasite (notée  $U_d^{\text{F-Prg}}$ ) en fonction des énergies totales fournies par CRYSTAL17 après optimisation des mailles de pargasite sans halogène ( $E_{\text{Prg}}$ ) et avec un défaut halogène ( $E_{\text{F-Prg}}$ ). L'équation 5 est l'équivalent dans le cas de la phlogopite.

$$U_d^{\text{F-Prg}} = E_{\text{F-Prg}} - E_{\text{Prg}} \quad (4)$$

$$U_d^{\text{F-Phl}} = E_{\text{F-Phl}} - E_{\text{Phl}} \quad (5)$$

En combinant les équations 4 et 5, et en approximant l'énergie de défaut à une enthalpie, il s'ensuit que la différence entre les deux énergies de défaut équivaut à l'énergie libre de Gibbs de la réaction R3 d'échange  $F^- = OH^-$  entre phlogopite et pargasite (équation 6, voir Dubacq et Plunder, 2018). Il est intéressant de remarquer que la contribution de l'entropie configurationnelle est ici négligeable du fait de l'incorporation d'un seul défaut halogène en



tant qu'élément en traces. L'entropie configurationnelle dans une réaction d'échange impliquant un élément en traces est par définition très faible à nulle.

$$\Delta G_r^\circ_{R3} = U_d^{F-Phl} - U_d^{F-Prg} \quad (6)$$

### 3.3.2. Calcul de coefficients de partage au sein d'assemblages minéralogiques

Le coefficient de partage  $D_X^{Phl/Prg}$  quantifie le partage de l'halogène X (X = F, Cl, Br) entre la phlogopite  $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH,X)_2$  et la pargasite  $NaCa_2Mg_4Al_2(Si_6Al_2)O_{22}(OH,X)_2$  considérées à l'équilibre.  $D_X^{Phl/Prg}$  est calculé en utilisant l'équation 7, où  $x_F^{Phl}$  est la concentration de F par formule structurale dans la phlogopite, et  $x_F^{Prg}$  est la concentration de F par formule structurale dans la pargasite (e.g. Morse, 2015).

$$D_X^{Phl/Prg} = \frac{x_F^{Phl}}{x_F^{Prg}} \quad (7)$$

Le coefficient de partage de F entre pargasite et phlogopite est lié à la constante de réaction K par le ratio des activités entre produits et réactifs de la réaction, comme représenté dans l'équation 8. Dans cette expression,  $a_F^{Phl}$  désigne l'activité du terme « phlogopite » en présence de l'atome de F. Étant donné que l'halogène adopte un comportement d'élément en traces, il est possible d'assimiler les activités à des concentrations, notées  $x$  dans l'équation 8.

$$K = \frac{a_F^{Phl} \times a_{OH}^{Prg}}{a_F^{Prg} \times a_{OH}^{Phl}} \simeq \frac{x_F^{Phl} \times x_{OH}^{Prg}}{x_F^{Prg} \times x_{OH}^{Phl}} = \frac{D_F^{Phl/Prg}}{D_{OH}^{Phl/Prg}} \quad (8)$$

En utilisant l'équation 6 qui exprime l'énergie libre de Gibbs de l'échange en fonction des énergies de défaut, il est possible de lier ces dernières au coefficient de partage de F entre pargasite et phlogopite (équation 9). Les coefficients de partage sont estimés de cette façon pour chaque halogène entre des minéraux à l'équilibre dans des assemblages métamorphiques théoriques dont la liste est fournie dans le tableau 3.2. Dans l'équation 9, R correspond à la constante des gaz parfaits, et la température T est fixée pour chaque assemblage minéralogique.

$$D_F^{Phl/Prg} = \frac{x_{OH}^{Phl}}{x_{OH}^{Prg}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_r^\circ_{R3}}{RT}\right) \quad (9)$$

	Assemblage métamorphique théorique	Température estimée (°C)
<b>haut grade</b>	phlogopite-pargasite-clinozoïsite	700
<b>grade intermédiaire</b>	muscovite-trémolite-paragonite	500
	clinochlore-phlogopite-muscovite	500
	clinochlore-pyrophyllite-muscovite-carpholite	400
<b>bas grade</b>	lizardite-talc	300
	lizardite-kaolinite	200

**Tableau 3.2** : Liste des assemblages modélisés dans l'étude (Figoway et al., 2021), ainsi que les températures utilisées pour calculer les coefficients de partage associés.

Il est nécessaire de prendre en compte la contribution de tous les sites OH des mailles modélisées, qui sont tous susceptibles d'accueillir un atome d'halogène. Par analogie avec l'équation 7, le coefficient de partage molaire de F entre pargasite et phlogopite peut s'exprimer simplement comme le rapport entre le nombre de moles de F dans la pargasite et le nombre de moles de F dans la phlogopite (équation 10). Le terme  $n_F^{Phl}$  correspond à la somme des moles de F dans chacun des sites d'incorporation de la phlogopite (de même pour  $n_F^{Prg}$  dans le cas de la pargasite). Il s'exprime comme la somme des produits de la multiplicité  $m_i$  de chaque site  $i$  par les coefficients de partage calculés site par site, symbolisés par  $nOH_i^{Phl}$  dans l'équation 10.

$$D_F^{Phl/Prg} = \frac{n_F^{Phl}}{n_F^{Prg}} = \frac{\sum_{(i)} m_i \cdot nOH_i^{Phl}}{\sum_{(j)} m_j \cdot nOH_j^{Prg}} \quad (10)$$

Afin de s'affranchir des différences de masses entre les minéraux, des coefficients de partage massiques sont calculés en multipliant les coefficients de partages molaires par le ratio des masses des deux structures. Les coefficients de partage massiques sont classiquement utilisés dans la littérature, à la différence des coefficients de partage molaires, de même que les teneurs en éléments en traces sont exprimées en  $\mu\text{g/g}$ .



## Chapitre 4 - Modélisation *ab initio* du partage des halogènes dans les silicates hydroxylés

---

### 4.1. Contexte, résumé étendu de l'article et précisions

Contraindre la distribution des halogènes au sein des silicates hydroxylés est nécessaire à la compréhension de leur cycle géochimique profond et des interactions entre fluides et roches (voir introduction). Néanmoins, les données actuelles sur le partage de ces éléments sont presque exclusivement limitées à F et Cl dans les micas, les amphiboles et les serpentines (e.g. Westrich, 1982 ; Chevychelov et al., 2008 ; Pagé et al., 2016). Le principal objectif de ce chapitre est de pallier ce manque de données en étudiant le rôle de la cristallographie des silicates hydroxylés dans le partage de F, Cl et Br en tant qu'éléments en traces, et en quantifiant des coefficients de partage au sein d'assemblages métamorphiques caractéristiques des zones de subduction.

Comme présenté dans le chapitre 3, la méthode employée dans l'article consiste à quantifier le coût énergétique de l'échange halogène = OH via la modélisation *ab initio*. L'ion halogène est incorporé comme un défaut ponctuel dans la structure par substitution avec un groupement hydroxyle. On utilise des grandes structures par le biais de mailles multiples (répliques de la maille dans les trois directions de l'espace). L'étude porte sur les phyllosilicates (phlogopite, aspidolite, muscovite, paragonite, clinocllore, sudoite, talc, pyrophyllite, lizardite, kaolinite), amphiboles (pargasite, trémolite), épidotes (clinozoïsite, pistacite) et carpholites (magnésienne et manganésifère) aux compositions idéales (voir le tableau 1 de l'article). L'énergie de chaque structure est optimisée, en premier lieu sans halogène, puis avec l'ion substitué en repartant du résultat précédent, en utilisant un système de calcul itératif réalisé avec le programme de calcul *ab initio* CRYSTAL17 (Dovesi et al., 2014, voir également le chapitre 3 du mémoire pour plus de détails). La différence entre l'énergie calculée pour la maille sans halogène et celle avec halogène correspond au coût énergétique de l'incorporation de l'halogène dans le minéral (« énergie de défaut », Allan et al., 2003). L'extraction des énergies de défaut pour les différentes phases modélisées permet le calcul de coefficients de partage théoriques pour chaque halogène.

La distance nécessaire entre deux halogènes voisins pour modéliser le comportement d'élément en traces a tout d'abord été estimée à l'aide de calculs réalisés sur la brucite  $Mg(OH)_2$ , choisie car sa petite maille permet une cartographie avec plusieurs simulations avant d'atteindre les limites de calcul, à la différence des phyllosilicates ou amphiboles qui ne pourront être répliquées qu'une fois ou deux avant saturation des capacités de calcul. La figure 1 de l'article (1A, 1C, 1E) montre l'enthalpie de la réaction d'incorporation des halogènes dans la brucite (voir réaction R2 de l'article pour l'exemple de F) en fonction de la teneur en halogène (noté X) dans la maille multiple, sous la forme d'un ratio  $X/(X+OH)$ . La distance qui sépare deux halogènes voisins est indiquée sur les graphiques pour chaque maille multiple. Le coût énergétique de l'échange halogène = OH se stabilise à partir d'une distance d'environ 9 Å pour F, et entre 10 Å et 12 Å pour Cl et Br. A partir de ces distances, la variation de volume de la maille engendrée par la substitution halogène = OH est négligeable (figures 1B, 1D, 1F), ce qui indique que le défaut se comporte comme une trace et non comme un majeur. Les résultats obtenus sur la brucite montrent ainsi que l'utilisation de mailles multiples est absolument nécessaire à la modélisation de coûts énergétiques ne dépendant plus de la concentration en halogènes, correspondant au comportement théorique d'un élément en traces. Les mailles multiples utilisées pour modéliser les minéraux dans l'article (tableau 1 et figure 2) ont un volume suffisant pour séparer les défauts halogènes voisins de plus de 10 Å dans les trois directions de l'espace, permettant d'atteindre une dilution satisfaisante des halogènes dans les limites des capacités computationnelles.

La déformation autour du défaut a été modélisée pour deux phyllosilicates (phlogopite et talc, figure 3 de l'article) et pour deux amphiboles (pargasite et trémolite, figure 4 de l'article). Les données consignées dans le tableau ESM 2 fournissent également la déformation à l'échelle de la maille engendrée par l'échange halogène = OH dans la phlogopite, la muscovite, la pargasite, la trémolite, le talc, la pyrophyllite, la kaolinite, la lizardite, le clinochlore, la clinzoïsite et la magnésio-carpholite. L'ensemble des données montre que la déformation est essentiellement localisée autour du défaut, et négligeable à l'échelle de la maille (variation du volume de la maille inférieure à 1% dans la très grande majorité des cas, et inférieure à 2% pour la valeur calculée la plus élevée dans le tableau ESM 2). Le calcul de la déformation à l'échelle de la maille ainsi que les modélisations du coût énergétique dans la brucite décrites précédemment confirment que le protocole utilisé dans cette étude est capable de reproduire un comportement très proche de celui d'un élément en traces pour F, Cl et Br dans les silicates hydroxylés,

permettant de calculer des coefficients de partage dont la dépendance à la concentration en halogènes est négligeable.

La figure 5 de l'article montre l'énergie de défaut associée à l'incorporation de F (5A), Cl (5B) et Br (5C) pour chaque site OH de chaque minéral. Les énergies libres de Gibbs correspondant aux réactions d'échange avec le site OH1 de la phlogopite sont également données en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  (voir la réaction R3 de l'article pour l'exemple de l'échange de F entre phlogopite et pargasite). La variabilité des énergies de défaut pour les échanges halogène = OH modélisés, indépendamment des conditions de pression et de température, montre que la cristalochimie des minéraux hôtes exerce un contrôle important sur l'incorporation des halogènes dans les silicates hydroxylés. La comparaison des énergies libres de Gibbs obtenues pour F, Cl et Br met notamment en évidence le rôle majeur de l'encombrement stérique lié à la différence de rayon ionique entre l'halogène incorporé et le groupement OH : à titre d'exemple, le coût énergétique de l'échange  $\text{F}^- = \text{OH}^-$  entre le site OH1 de la phlogopite et le site unique de la clinozoïsite est d'environ  $60 \text{ kJ.mol}^{-1}$  contre plus de  $250 \text{ kJ.mol}^{-1}$  dans le cas de l'échange  $\text{Br}^- = \text{OH}^-$ .

A l'effet de l'encombrement stérique vient s'ajouter celui des interactions électrostatiques au sein des structures, expliquant les variations du coût énergétique pour un même halogène en fonction des minéraux. L'occupation des sites octaédriques joue un rôle majeur notamment chez les phyllosilicates, les structures trioctaédriques étant largement favorisées lors de l'incorporation d'un halogène devant les structures dioctaédriques (figure 5 de l'article). Cette différence s'explique par la présence de lacunes dans les espèces dioctaédriques, engendrant une déviation de l'orientation du groupement OH qui ne tend donc plus à paralléliser l'axe *c* comme observé pour la plupart des phyllosilicates trioctaédriques (voir chapitre 2 du mémoire et figure 2 de l'article). Les liaisons hydrogène entre le groupement OH et le feuillet sont plus fortes chez les espèces dioctaédriques en raison de cette déviation, rendant le remplacement de OH par un halogène plus difficile qu'en l'absence de lacune octaédrique (e.g. Robert et Kodama, 1988 ; Robert et al., 1993). L'occupation octaédrique joue également un rôle important dans les épidotes et les carpholites, expliquant les différences énergétiques représentées dans la figure 5 de l'article.

Dans les micas, le rôle de la nature de la couche octaédrique vient s'ajouter à l'effet électrostatique engendré par l'alcalin dans l'espace interfoliaire, qui contribue à favoriser encore davantage l'incorporation d'un halogène dans les espèces trioctaédriques (phlogopite et aspidolite). La répulsion engendrée par le  $\text{H}^+$  du groupement OH et le cation interfoliaire est remplacée par une attraction entre l'halogène et le cation interfoliaire après substitution,

promouvant l'échange halogène = OH au sein des micas (e.g. Robert et al., 1993). Cet effet est d'autant plus fort pour les micas trioctaédriques du fait de l'orientation de l'hydroxyle, dirigé vers l'espace interfoliaire (figure 2 de l'article). L'effet de l'attraction entre halogène et cation alcalin est également observable chez les amphiboles, où l'incorporation des halogènes est favorisée chez la pargasite (le groupement hydroxyle pointe vers le site A occupé par  $\text{Na}^+$ ) par rapport à la trémolite (site A vacant).

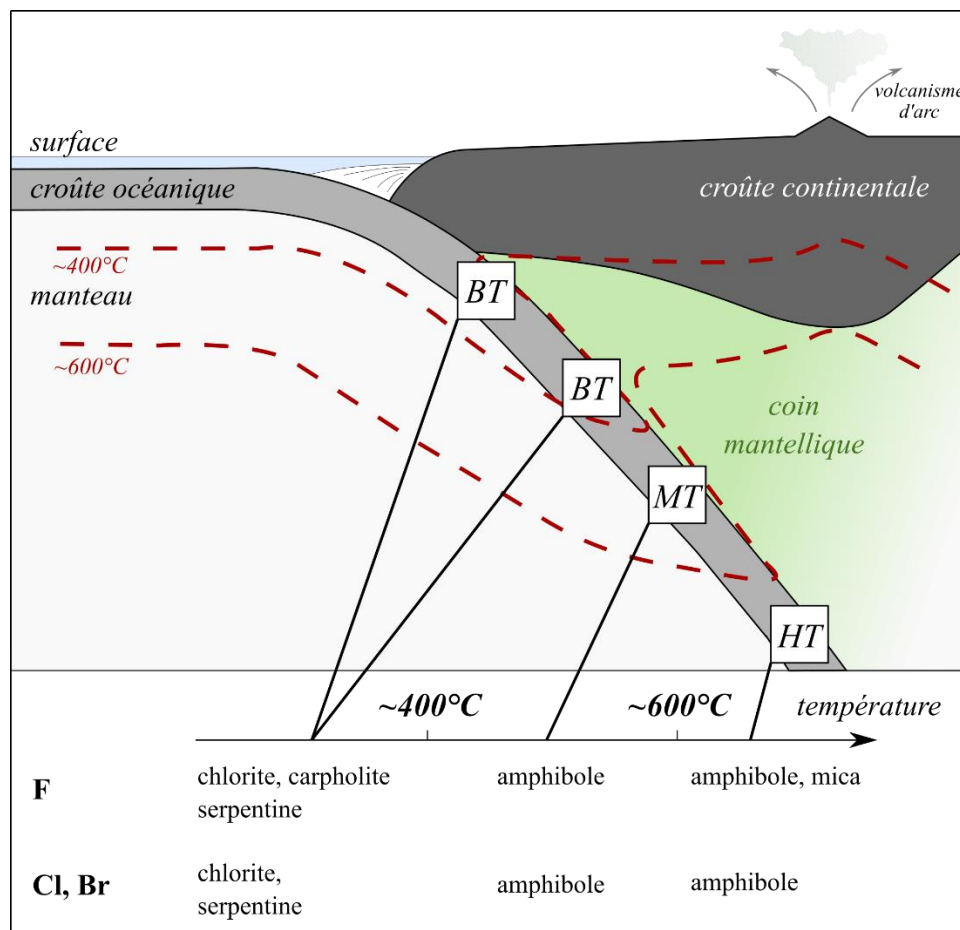
La distribution de Si et Al au sein des sites tétraédriques induit également une séparation en termes de coûts énergétiques entre les différents sites des micas et de la pargasite (figure 5 de l'article). Néanmoins, cet effet est secondaire en comparaison de l'occupation des sites octaédriques.

Les calculs permettent ainsi de quantifier la compétition entre les effets électrostatiques et l'encombrement stérique. La modélisation rend ainsi compte de l'importance des effets électrostatiques dans l'incorporation de F, de la prédominance de l'effet stérique dans le cas de Br et de l'action combinée des deux paramètres pour l'incorporation de Cl. Par extrapolation, l'iode devrait se comporter de façon similaire au brome.

Des coefficients de partage ont ensuite été calculés au sein d'assemblages minéralogiques simplifiés représentant différents grades métamorphiques, depuis les schistes verts jusqu'à des conditions granulitiques (voir tableau 3 et figure 6 de l'article). La figure 4.1 du manuscrit de thèse présente les minéraux considérés à la lumière des résultats de cette étude comme principaux hôtes d'halogènes pour F, Cl et Br en fonction de la température. Cette liste n'est bien entendu pas exhaustive mais restreinte aux phases étudiées ici. Indépendamment de l'halogène considéré, la chlorite et la lizardite sont prédites comme étant les principaux porteurs d'halogènes dans les assemblages de basse température (ainsi que la carpholite, dans une moindre mesure), tandis que la biotite et l'amphibole sont les minéraux les plus enclins à stocker les halogènes pour des températures plus élevées. Ces résultats sont parfaitement cohérents avec ceux présents dans la littérature qui présentent la biotite, l'amphibole et la serpentine comme des hôtes importants pour les halogènes chez les silicates hydroxylés en zone de subduction (e.g. Pagé et Hattori, 2017 ; Mi et Pan, 2018). Les tendances prédites avec les coefficients de partage modélisés sont en accord avec des résultats obtenus par d'autres auteurs (e.g. Evans, 1969 ; Munoz et Ludington, 1977).

Les calculs de coefficients de partage prédisent une variation de la distribution des trois halogènes dans les minéraux des assemblages avec l'augmentation du grade métamorphique. La cristallogénèse des minéraux induit à elle seule un effet de fractionnement entre F et les

halogènes lourds (Cl et Br). F est incorporé plus facilement dans un grand nombre de phases, tandis que Cl et Br sont restreints aux principales phases. Notamment, la cristallisation et la déstabilisation de l'amphibole calcique impactent davantage Cl et Br que F, les halogènes lourds étant plus favorablement incorporés dans la pargasite même en présence de biotite (figure 6A de l'article). Cette différence de comportement entre F et les halogènes lourds en zone de subduction a par ailleurs été décrite dans d'autres études (e.g. Pagé et Hattori, 2017) : alors que Cl et Br sont majoritairement expulsés du panneau plongeant durant la subduction et retrouvés en abondance dans les produits du volcanisme d'arc, F reste en grande partie piégé dans les minéraux du panneau plongeant.



**Figure 4.1** : Principales phases incorporant préférentiellement F, Cl et Br d'après les modélisations des coefficients de partage au sein de plusieurs assemblages minéralogiques (voir la figure 6 et le tableau 5 de l'article) à différentes températures. « BT », « MT » et « HT » correspondent respectivement à basses (< 400 °C), moyennes et hautes (> 600 °C) températures. Les valeurs de températures utilisées pour les calculs des coefficients de partage sont approximatives et reflètent des gammes de valeurs représentatives des assemblages modélisés dans l'article.





## Section 4.2

# Crystal chemistry and partitioning of halogens in hydrous silicates

\* \* \*

Article publié le 12 novembre 2021

chez *Contributions to Mineralogy and Petrology*

<https://doi.org/10.1007/s00410-021-01860-y>

**Sarah Figowy<sup>1</sup>**, Benoît Dubacq<sup>1</sup>, Philippe D'Arco<sup>1</sup>

\* \* \*

<sup>1</sup>Sorbonne Université, CNRS-INSU, Institut des Sciences de la Terre de Paris,  
ISTeP UMR 7193, 75005 Paris, France





# Crystal chemistry and partitioning of halogens in hydrous silicates

Sarah Figowy<sup>1</sup> · Benoît Dubacq<sup>1</sup> · Philippe D'Arco<sup>1</sup>

Received: 16 July 2021 / Accepted: 27 October 2021

© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2021

## Abstract

Understanding how halogens are distributed among usual hydrous silicates in the lithosphere is important to constrain their deep geochemical cycle and fluid-rock interactions in subduction zones. This article presents first-principles modelling of halogen ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ) incorporation in hydrous silicates including mica, chlorite, serpentine, amphibole, epidote and carpholite. The approach allows studying the impact of crystal chemistry on halogen partitioning by quantification of the energetic cost of halogen incorporation in minerals. Calculations are carried out in large systems where halogens are in minor to trace concentrations. Estimations show that F-bearing defects must be separated at least 9 Å from one another to reproduce trace element behaviour, this value increasing to at least 10 Å for Cl and Br. Results highlight the competition between the effects of electrostatic interactions and steric hindrance for incorporation of halogens, where steric hindrance has greater importance for heavy halogens, in particular for Br. Interaction with alkalis is a major control for F incorporation, especially in mica. Other parameters such as octahedral site occupancy, Si/Al ratio of tetrahedral sites and the nature of alkalis in amphibole and mica (K or Na) appear to play subordinate roles. Partition coefficients have been estimated in mineral assemblages in an effort to be representative of subduction zone metamorphism. Results show that pargasite, biotite and lizardite are favoured hosts for all three halogens, followed by clinocllore, tremolite and carpholite. The energetic cost of incorporating halogens into dioctahedral phyllosilicates and epidote is comparatively higher, and partitioning is predicted as unfavourable to these minerals. Fractionation between halogens in subduction zones is predicted by the evolution of mineral assemblages and partition coefficients, a consequence of the influence of crystal chemistry over halogen incorporation in hydrous silicates.

**Keywords** Halogens · Partition coefficient · Crystal chemistry · Ab initio · First-principles calculations · CRYSTAL

## Introduction

Halogens (F, Cl, Br and I) play an important role in Earth's atmosphere, hydrosphere and biosphere, from catalysers of ozone breakdown to vital components of thyroid hormones in humans. The long-term cycle of halogens is profoundly controlled by plate tectonics, as for other volatiles abundantly found in the lithosphere such as water, carbon dioxide and sulfur. A major divergence takes place in subduction zones: volatiles travel back to the surface via arc volcanism or (re-)enter the deep mantle (e.g. Zellmer et al. 2015; Allègre et al. 1977), with vast implications for the

atmosphere, climate, habitability as well as for the rheologic and melting properties of deep rocks. The behaviour of volatiles in subduction zones is multifold and complex, via several competing processes acting on reservoirs in the subducting plate, mantle wedge and crust. Subducted metamorphosed mafic and pelitic rocks carry volatile elements to the deep mantle to various extents (Angiboust and Agard 2010; Smye et al. 2013) depending on variations in stability and volatile content of minerals such as amphibole, lawsonite and phyllosilicates (mostly chlorite, mica and serpentine). Presence of halogens may increase the stability of biotite and amphibole, enhance the transport of metallic elements via complexation (Seward et al. 2014) and alter the pH of subduction fluids (Galvez et al. 2016). In this context, understanding and quantifying the incorporation of halogens in minerals is paramount to modelling their geochemical cycle (see Siron et al. 2018; Barnes et al. 2019) and its effects. Halogens are commonly major components of accessory phases such as apatite and tourmaline, and they are hosted

Communicated by Hans Kepler.

✉ Sarah Figowy  
sarah.figowy@sorbonne-universite.fr

<sup>1</sup> Sorbonne Université, CNRS-INSU, Institut Des Sciences de La Terre de Paris, ISTE P UMR 7193, 75005 Paris, France

in minor to trace amounts in hydrous silicates such as micas, amphibole and serpentine (e.g. Westrich 1982; Chevychev et al. 2008; Pagé et al. 2016; Mi and Pan 2018) that are ubiquitous in the continental and oceanic crust. The overall abundance of hydrous silicates grants them a role in the storage and transport of halogens, especially in subduction zones.

Yet there is little information about halogen partitioning in most hydrous silicates, especially for Br and I (e.g. Hanley and Koga 2018). Most of the current data cover the partitioning of F and to a lesser extent that of Cl in biotite, serpentine and amphibole. Halogens are known to be incorporated into the crystal structure of hydrous silicates through the homovalent exchange  $X^- = OH^-$ , where  $X^- = F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  or  $I^-$  (e.g. Oberti 1993; Robert et al. 1993). As the ionic radius of  $F^-$  is close to that of the hydroxyl group (1.33 Å for  $F^-$  and 1.37 Å for  $OH^-$ , all radii in this article are from Shannon 1976), F is the most compatible halogen in hydrated silicates and often the most abundant in silicates due to terrestrial ratios (for 1 F: ~0.5 Cl, ~ $2.6 \times 10^{-3}$  Br, ~ $5 \times 10^{-4}$  I, after Hanley and Koga 2018). Heavier halogens  $Cl^-$  (1.81 Å),  $Br^-$  (1.96 Å) and  $I^-$  (2.20 Å) are far more incompatible in silicates due to their large ionic radius but are frequently hosted at trace amounts. For example, Teiber et al. (2015) reported up to 1.5 ppm of Br in biotite, and several hundreds of ppb of Br in amphibole.

Halogen uptake in minerals is partly controlled by external factors such as pressure–temperature conditions or fluid composition (Teiber et al. 2015), and partly by crystal chemical parameters. The chemical composition of the host mineral exerts a control over halogen partitioning with fluids (see e.g. the K-Cl correlation of Morrison (1991), in amphibole, and Henry and Dutrow (2011) for F in tourmaline). In mica, the Mg/Fe/Al content of the octahedral sheet modifies F and Cl incorporation (e.g. Volfinger et al. 1985; Robert et al. 1993; Henry and Daigle 2018). Correlations and anti-correlations between major elements with F and Cl have been found in several studies, leading to the hypothesis of Fe-F avoidance and Mg-Cl avoidance (e.g. Chevychev et al. 2008; Aranovich and Safonov 2018), although some authors obtained discordant results (Siron et al. 2018; Heckel et al. 2020), possibly due to threshold effects in halogen concentration (Daigle 2015).

The low abundance of halogens in silicates makes in situ analysis difficult as detection limits are often too high (Hammerli and Rubenach 2018). Bulk analyses may be carried out for F, Cl and Br (see Pagé et al. (2018) for serpentinites) but point analyses are needed to constrain partitioning between minerals. Experimental approaches provided fluid/mineral and melt/mineral partition coefficients for halogens, but data on mineral/mineral partitioning remain scarce (see e.g. Westrich 1982), and halogens are often introduced at concentrations well above natural amounts, with the consequence that strain fields around halogen-bearing sites

interact with each other. The obtained partition coefficients may therefore depend on halogen concentration and not reflect partitioning in natural settings.

First-principles calculation of mineral/fluid partitioning is also difficult as modelling trace elements in fluid phases is very challenging, requiring thermodynamic integration (e.g. Wagner et al. 2017) in systems containing hundreds if not thousands of atoms. Recent modelling studies quantified the partitioning of trace cations between minerals (see Dubacq and Plunder 2018; Figowy et al. 2020) together with the structural strain after exchange reactions. This approach has been selected to study the incorporation of trace amounts of halogens in widespread hydrous silicates and their partitioning, with emphasis on quantifying the influence of crystal chemistry. This has been carried out by 1) comparing the energetic cost of halogen incorporation through  $OH^-$  exchange between minerals and between crystal sites, 2) quantifying the role of site occupancy, ionic interactions and steric hindrance (i.e. the *local* strain induced by the halogen-bearing defect) on halogen distribution, and 3) computing partition coefficients between phases in representative assemblages.

## Protocol: first-principles modelling of exchange reactions

The  $X^- = OH^-$  exchange is modelled using CRYSTAL17. A complete technical description of the program may be found in Dovesi et al. (2005) and Dovesi et al. (2014). The methodology for the study of trace elements is described briefly here and provided in greater details in Dubacq and Plunder (2018) and Figowy et al. (2020). Crystal structures have been optimised using the hybrid B3LYP functional, first in halogen-free minerals, then after exchange of a hydroxyl group with F, Cl or Br. Due to computational limits, iodine has not been modelled here. The ground-state energy was optimised following a self-consistent field algorithm until satisfying a threshold value of  $10^{-8}$  Ha between two cycles of the iterative procedure. A second optimisation procedure was carried out to find the optimal structure, ending when four convergence criteria were satisfied (in arbitrary units of CRYSTAL17): maximum energy gradient (0.00045), RMS gradient (0.0003), maximum atom displacement (0.0018) and associated RMS (0.0012). Details about the CRYSTAL17 keywords are provided in Online Resource 5. The basis sets used here originate from: Nada et al. (1993) for F, Aprà et al. (1993) for Cl, Peintinger et al. (2012) for Br, Dovesi et al. (1983) for H, Valenzano et al. (2006) for O and Ca, Dovesi et al. (1991) for Na, McCarthy and Harrison (1994) for Mg, Catti et al. (1994) for Al, D'Arco et al. (1993) for Si, Civalleri et al. (2003) for K, Towler et al. (1994) for Mn, Catti et al. (1995) for Fe.

The procedure minimises the energy of the system and yields atomic positions as well as cell parameters for each hydrous silicate and their halogen-bearing counterpart. This allows quantification of strain around the halogen-bearing defect, and extraction of the energy difference after the  $X^- = OH^-$  exchange in each phase, expressed per mole of halogen ion and coined “defect energy” as in Allan et al. (2003). Equation 1 yields the defect energy  $U_d^{F-Tlc}$  for incorporation of F in talc where  $E_{F-Tlc}$  is the optimised energetic level of F-bearing talc (i.e. after  $F^- = OH^-$  exchange):

$$U_d^{F-Tlc} = E_{F-Tlc} - E_{Tlc}. \tag{1}$$

Comparing defect energies allows estimating the Gibbs free energy of exchange reactions, as exemplified below for an exchange between talc and pyrophyllite (reaction R1). F-Pr1 and F-Tlc are fluorine-bearing pyrophyllite and talc. This example is selected for simplicity as both phases contain only one independent OH site per formula unit. The expression becomes cumbersome for minerals with multiple independent exchange sites, as discussed further.



The corresponding Gibbs free energy of reaction is assumed equal to the difference between the computed defect energies (see Dubacq and Plunder 2018; Figowy et al. 2020):

$$\Delta G_r^\circ_{R1} = U_d^{F-Tlc} - U_d^{F-Pr1}. \tag{2}$$

It is noted that this procedure does not account for variations of entropy, which are assumed negligible compared to enthalpy variations in exchange reactions for trace elements, and does not depend on pressure or temperature. Pressure dependency is very small over lithospheric depths for any given mineral assemblage. Temperature dependency is included during calculations of the partition coefficient obtained from the Gibbs free energy of reaction through the reaction constant K:

$$K = \frac{x_F^{Tlc} * x_{OH}^{Pr1}}{x_F^{Pr1} * x_{OH}^{Tlc}} = \frac{D_F^{Tlc/Pr1}}{D_{OH}^{Tlc/Pr1}}, \tag{3}$$

$$D_F^{Tlc/Pr1} = \frac{x_{OH}^{Pr1}}{x_{OH}^{Tlc}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_r^\circ_{R1}}{RT}\right), \tag{4}$$

where  $x_F^{Tlc}$  is the fraction of F effectively in talc, and so on. R is the gas constant. It is implicit in these equations that the dilute limit is approached and that mineral end-members have activity coefficient ratios equal to one. For minerals with several independent OH sites such as phlogopite and pargasite, the contribution of each site to the overall partition coefficient is accounted for by summation, after  $X^- = OH^-$  exchange and optimisation are individually

carried out on each site. An example is worked out in the “Halogen partitioning” part.

It is noteworthy that with varying pressure–temperature conditions, different mineral assemblages arise and therefore this procedure provides representative partition coefficients for various metamorphic grades.

At trace amounts, defects are supposed sufficiently far from one another to avoid interaction between their strain fields (see for example Carpenter et al. 2009), leading to a mixing regime where defect energy (and therefore Eq. 3) are independent of concentration. To reproduce trace element behaviour for halogen-bearing defects, the halogen for OH substitutions have been carried out using various supercells built from the primitive cell, generated over the three dimensions (see Table 1). The choice of the largest supercell is dictated by the computational resources and by the converged character of the Gibbs free energy as described in the following section. It is noted that the use of supercells lifts space group constraints, effectively allowing strain around the defect. Supercells are also needed to reproduce “Al avoidance” (see Dove et al. (1996) among others) in ordered minerals such as micas. Al avoidance has been described as effective up to temperatures above the stability field of most phyllosilicates (see e.g. Palin et al. 2001), allowing a more homogeneous distribution of charges. A consequence of the use of supercells is the appearance of independent sites, linked to the loss of space group constraints. For example, in phlogopite, four independent OH-bearing sites are found in the  $2 \times 2 \times 1$  replicate of the original unit cell of Pabst et al. (1955, with only one OH site). This implies testing halogen incorporation in every one of them.

## Results

Table 1 lists cell parameters obtained after optimisation together with experimentally-derived structures. Mineral abbreviations originate from Whitney and Evans (2010), with the addition of “Asp” for aspidolite and “Pis” for the pistacite component of epidote (hereafter referred to as pistacite  $Ca_2Fe^{3+}_3(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$ ).

### Brucite: a test for trace-element behaviour

Brucite has been chosen as a proxy for phyllosilicate structures to evaluate the approximate system size necessary to reach trace-element behaviour. This choice is motivated by the small cell size of brucite, allowing several replications in all directions before being hampered by computational limits.

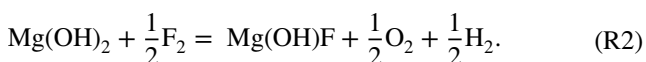
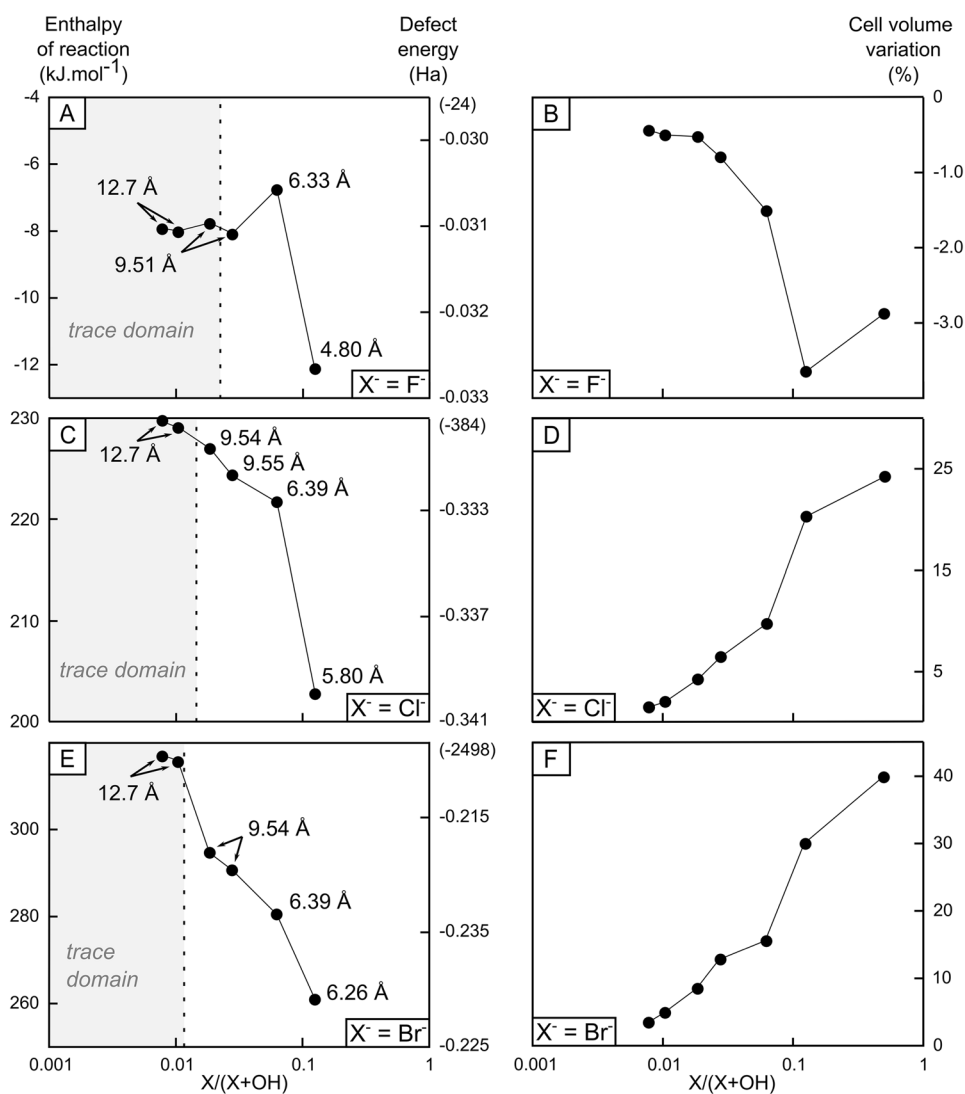
Figure 1 shows the evolution of the enthalpy of reaction R2 as a function of the halogen content in the simulation, written below for F.

**Table 1** Cell parameters and volumes used as inputs (italics>) and results of structure optimisation with CRYSTAL17

Phase	Formula unit	Supercell ( $m \times n \times k$ )	Vol. ( $\text{\AA}^3$ )	a ( $\text{\AA}$ )	b ( $\text{\AA}$ )	c ( $\text{\AA}$ )	$\alpha$ ( $^\circ$ )	$\beta$ ( $^\circ$ )	$\gamma$ ( $^\circ$ )	References
Phlogopite	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$2 \times 2 \times 1$	1038.37	10.72	10.72	10.59	85.26	94.83	60.02	
(Phl)		$2 \times 2 \times 1$	980.41	10.64	10.64	10.16	85	95	60.02	Pabst (1955)
Aspidolite	$\text{NaMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$2 \times 2 \times 1$	1000	10.76	10.69	10.54	90	104.93	59.83	
(Asp)		$2 \times 2 \times 1$	947.07	10.58	10.58	10.12	82.51	97.49	60.02	Banno et al. (2005)
Muscovite	$\text{KAi}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$2 \times 2 \times 1$	1959.27	10.5	10.5	20.66	87.15	92.85	59.81	
(Ms)		$2 \times 2 \times 1$	1866.86	10.39	10.39	20.07	87.12	92.88	59.92	Catti et al. (1989)
Paragonite	$\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$2 \times 2 \times 1$	1835.78	10.41	10.41	19.61	88.95	91.05	59.76	
(Pg)		$2 \times 2 \times 1$	1755.02	10.27	10.27	19.29	87.83	92.17	59.91	Lin and Bailey (1984)
Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$2 \times 2 \times 2$	1950.94	10.69	10.69	20	85.97	95.57	59.98	
(Tlc)		$2 \times 2 \times 2$	1815.10	10.58	10.6	18.92	86.08	94.73	59.94	Perdikakis and Burzlaff (1981)
Pyrophyllite	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$2 \times 2 \times 2$	1830.67	10.49	10.43	19.68	85.73	95.95	59.81	
(Phl)		$2 \times 2 \times 2$	1700.63	10.37	10.32	18.69	85.82	96.21	59.84	Lee and Guggenheim (1981)
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$2 \times 2 \times 2$	1373.37	10.47	10.43	15.06	84.33	99.06	59.85	
(Kln)		$2 \times 2 \times 2$	1314.83	10.34	10.3	14.78	84.22	99.12	59.91	Bish (1993)
Lizardite	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$2 \times 2 \times 2$	1486.90	10.73	10.73	14.91	90	90	120	
(Lz)		$2 \times 2 \times 2$	1486.86	10.73	10.73	14.92	90	90	120	Guggenheim and Zhan (1998)
Clinocllore	$\text{Mg}_5\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$2 \times 2 \times 1$	1431.63	10.73	10.73	14.44	86.79	93.21	60.09	
(Clc)		$2 \times 2 \times 1$	1407.05	10.65	10.65	14.41	86.47	93.53	60.06	Welch and Marshall (2001)
Sudoite	$\text{Mg}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_8$	$2 \times 2 \times 1$	1384.13	10.56	10.56	14.36	87.27	92.73	60.32	
(Sud)		$2 \times 2 \times 1$	1346.86	10.47	10.47	14.29	86.49	93.51	60	Eggleton and Bailey (1967)
Pargasite	$\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	$1 \times 1 \times 2$	934.99	10.32	10.31	10.73	82.95	97.24	57.89	
(Prg)		$1 \times 1 \times 2$	902.82	10.24	10.24	10.56	82.58	97.42	57.76	Welch and Knight (1999)
Tremolite	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	$1 \times 1 \times 2$	940.67	10.39	10.39	10.68	83.13	96.87	57.47	
(Tr)		$1 \times 1 \times 2$	905.43	10.28	10.28	10.55	83	97	57.19	Merfi et al. (2000)
Clinozoisite	$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$	$2 \times 2 \times 2$	3733.05	17.85	11.31	20.52	90	115.67	90	
(Czo)		$2 \times 2 \times 2$	3634.88	17.76	11.17	20.31	90	115.5	90	Dollase (1968)
Pistacite	$\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$	$2 \times 2 \times 2$	3981.83	18.13	11.72	20.87	90	116.17	90	
(Pis)		$2 \times 2 \times 2$	—	—	—	—	—	—	—	
Carpholite	$\text{Mn}^{2+}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$	$1 \times 1 \times 2$	1489.67	12.42	12.42	10.36	90	90	68.81	
(Car)		$1 \times 1 \times 2$	1455.76	12.35	12.35	10.29	90	90	68.17	Banno et al. (2005)
Mg-Carpholite	$\text{MgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$	$1 \times 1 \times 2$	1448.70	12.27	12.27	10.32	90	90	68.83	
(MgCar)		$1 \times 1 \times 2$	1407.66	12.16	12.16	10.22	90	90	68.66	Fuchs et al. (2001)

Factors used to generate supercells along  $a$ ,  $b$  and  $c$  axes of the primitive cell are noted  $m$ ,  $n$  and  $k$ . Inputs are given in italics. Structures originate from the references given in the table

**Fig. 1** Enthalpies of the exchange reaction with OH<sup>-</sup> for F<sup>-</sup> (A), Cl<sup>-</sup> (C) and Br<sup>-</sup> (E) (in kJ.mol<sup>-1</sup>) in brucite shown against halogen concentration. Corresponding defect energies are given on the right-hand side of each graph (in Ha). The shortest distance between two halogen-bearing defects is indicated in Å for each simulation. Cell volume variations compared to brucite are given after exchange of OH<sup>-</sup> for F<sup>-</sup> (B), Cl<sup>-</sup> (D) and Br<sup>-</sup> (F). Each halogen exchange is plotted on a different scale. Note that halogen content (x axis) is plotted on log scale



In reaction R2, Mg(OH)<sub>2</sub> and F-bearing brucite have been optimised as described above. F<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> have been modelled as molecules. The enthalpy of reaction generally increases with increasing dilution, until stabilizing so that the energy difference between two supercells becomes negligible (below 1 kJ.mol<sup>-1</sup>, left of the dotted line). Defect energies reflect this evolution without the need of evaluating the energetic state of F<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in reaction R2. For the F<sup>-</sup>=OH<sup>-</sup> exchange, the enthalpy of reaction appears to stabilize around -8 kJ.mol<sup>-1</sup> with dilution levels where halogen defects are separated from each other by ~9 Å (Fig. 1A). Enthalpies computed for Cl and Br begin to stabilize at higher dilution, corresponding to distances in the range of 10–12 Å (Fig. 1C–E). Convergence of the reaction enthalpies is linked to that of

lattice-scale strain, as approximated by cell volume variations (Fig. 1B, D, F). Ideally, cell strain after incorporation of a trace element would be zero, as for a point defect in an infinitely-large crystal. Convergence is well illustrated by the brucite example: the absolute value of cell strain remains above zero in the most dilute cases for all three halogens, but the remaining energetic variations are very small. These results support application of the method to model trace-element incorporation and to estimate partition coefficients. It is noteworthy that required dilution levels depend on the halogen and on the host mineral because strain fields vary (see Dubacq and Plunder 2018). In any case, the behaviour of halogens in brucite highlights the need for dilution (and therefore using large systems with supercells) to reach a constant enthalpy of reaction and obtain meaningful information for strain around defects corresponding to trace-element behaviour, at the price of increased computational cost. A compromise between high



dilution level and reasonable number of atoms has been necessary for each crystal structure studied below.

## Optimised structures

The Online Resource 1 provides optimised energies and cell parameters for each phase modelled here (see Table 1 for end-members). Each independent OH site has been tested for exchange with halogens. These sites are displayed in Fig. 2 for phlogopite (Fig. 2A), muscovite (Fig. 2B), lizardite (Fig. 2C), kaolinite (Fig. 2D), clinocllore (Fig. 2E), sudoite (Fig. 2F), pargasite (Fig. 2G) and Mg-carpholite (Fig. 2H) to highlight structural characteristics also found in other minerals. The number of minerals allows testing for several crystal chemical parameters, among which steric hindrance, composition of the octahedral layer and that of interlayer space in phyllosilicates. Hereafter, each OH site is labelled with the mineral abbreviation as exponent (i.e. OH1<sup>Kln</sup> is the OH1 site of kaolinite, F-OH1<sup>Kln</sup> after F<sup>-</sup> = OH<sup>-</sup> substitution). Modelled minerals – with the exception of lizardite – display cell volumes slightly larger than experimental ones (Table 1), with volume variations globally lower than 6%. This increase is expected from the use of the B3LYP functional which is known to overestimate cell volumes (e.g. De La Pierre et al. 2016). Talc and pyrophyllite display a volume increase of ~7.5%, due to their structure being easily strained along the *c*-axis. The optimised cell volume of lizardite is surprisingly almost identical to that of the experimental reference (less than 1 ‰ of volume variation).

Phyllosilicates are divided in two groups here: dioctahedral and trioctahedral. In trioctahedral species, three sites out of three are occupied by cations, but only two sites are filled in dioctahedral phyllosilicates, the last site being vacant. This causes a deviation of the OH orientation in dioctahedral phyllosilicates, which tends to parallel the octahedral plane, pointing towards the vacancy, whereas OH is almost perpendicular to the sheet plane in trioctahedral sheets (compare e.g. Figure 2A, B). This difference has been described in previous studies (see Giese 1975, 1977; Bookin and Drits 1982; Munoz 1984, among others).

Micas (Fig. 2A, B) are T-O-T phyllosilicates with a positively charged interlayer space containing K<sup>+</sup> (muscovite and phlogopite) or Na<sup>+</sup> (paragonite and aspidolite). Selected space groups C2/m and C2/c correspond to the experimentally well-constrained 1M and 2M1 polytypes (e.g. Giese 1977), the most abundant in natural trioctahedral and dioctahedral micas, respectively. Each supercell of mica includes four independent OH sites. Due to Al avoidance, OH4<sup>Phl</sup> and OH3<sup>Ms</sup> are located between six Si atoms, whereas other OH groups are neighboured by four Si and two Al atoms.

Lizardite and kaolinite (Fig. 2C, D) are T-O phyllosilicates with empty interlayer space. In lizardite, OH2<sup>Lz</sup> is oriented towards the octahedral layer, OH1<sup>Lz</sup> points towards the interlayer space. Kaolinite has four independent OH sites as the octahedral vacancy deviates hydroxyl groups. OH1<sup>Kln</sup> is in the T-O sheet, and the three others are pointing toward the interlayer.

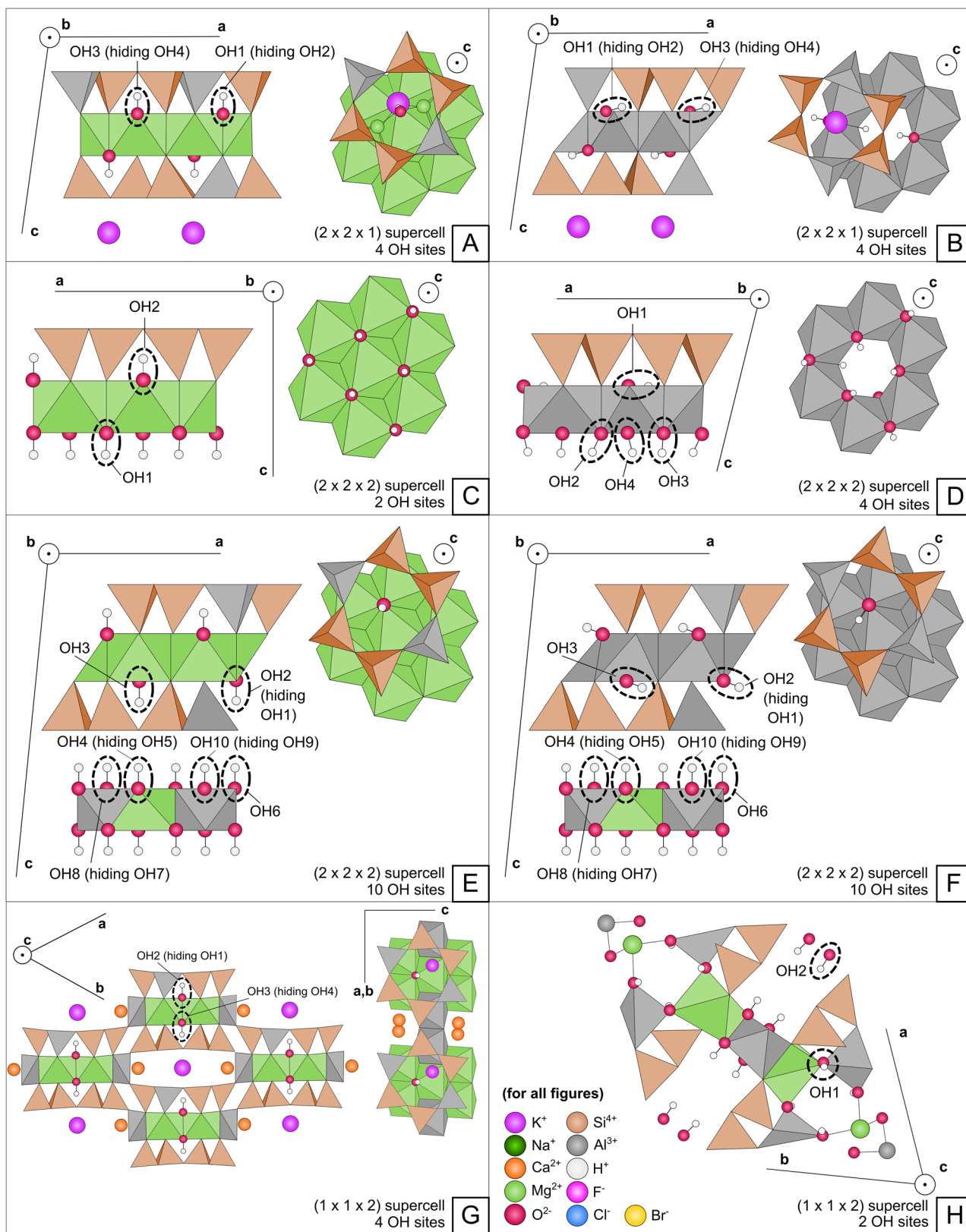
Talc and pyrophyllite are T-O-T phyllosilicates with a non-charged interlayer space and only one OH site. OH1<sup>Tlc</sup> is oriented toward the interlayer space, whereas OH1<sup>Prl</sup> is pointing toward the octahedral vacancy.

Chlorite is a T-O-T-O phyllosilicate where the mica-like T-O-T sheet encloses a brucite-like layer. Two chlorite types have been considered: a tri-trioctahedral clinocllore (Fig. 2E) and a di-trioctahedral sudoite (Fig. 2F), both with ten independent OH sites. The first three are located in the T-O-T sheet, and the others belong to the interlayer brucite-like sheet.

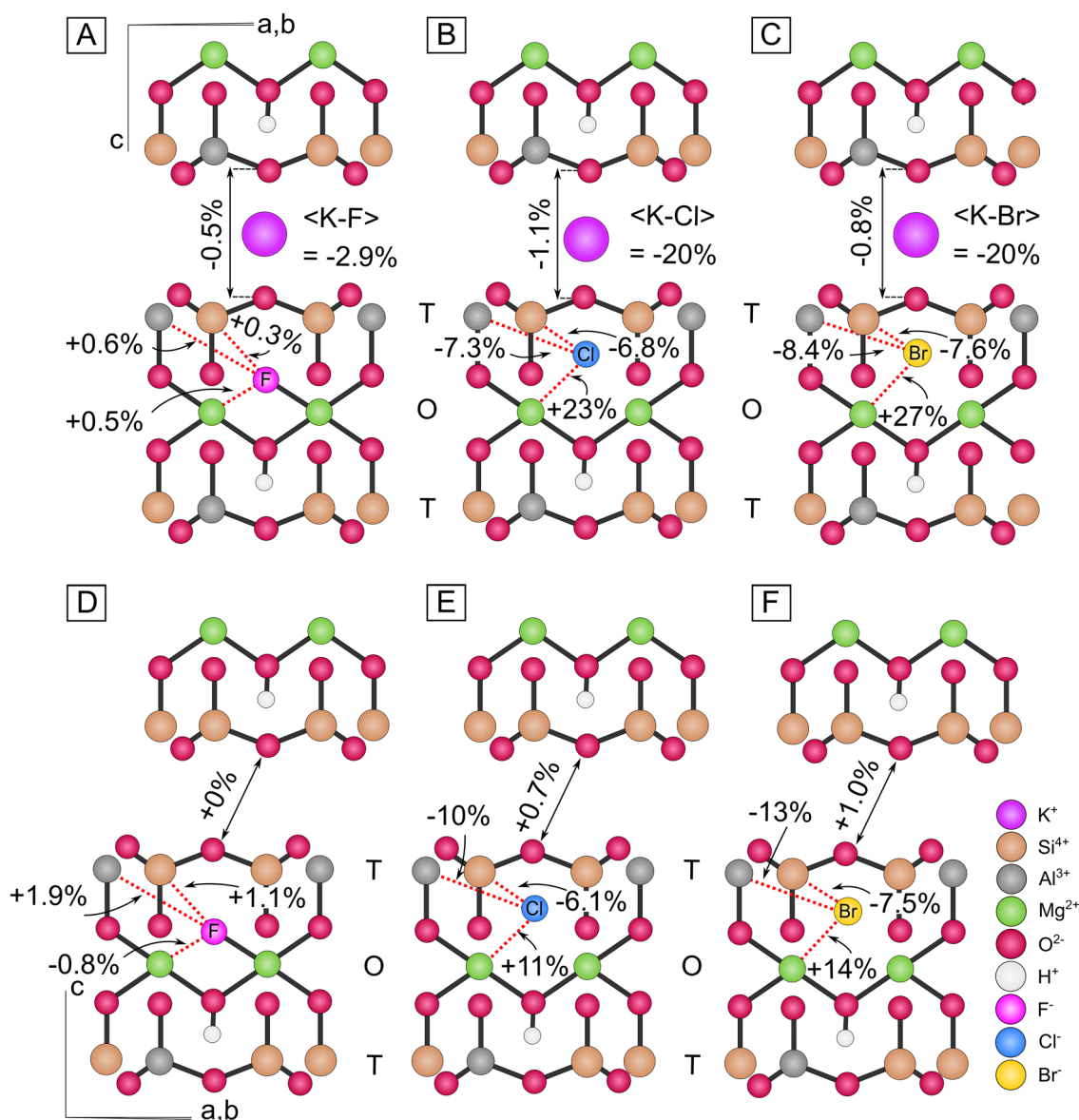
Two amphibole types, pargasite (Fig. 2G) and tremolite, have been included in the modelling. In amphibole, OH groups are oriented towards the A-site, almost perpendicularly to the octahedral and tetrahedral planes. The A-site is occupied by Na in pargasite, but vacant in tremolite. One out of four tetrahedral sites in pargasite is occupied by Al. This leads to four independent OH sites: OH1<sup>Prg</sup>, OH2<sup>Prg</sup> and OH4<sup>Prg</sup> are neighboured by four Si and two Al atoms, whereas OH3<sup>Prg</sup> is only surrounded by Si atoms. Tremolite has higher symmetry with tetrahedral sites fully occupied by Si<sup>4+</sup> and only one independent OH site.

Epidote is a sorosilicate with the formula A<sub>2</sub>M<sub>3</sub>[T<sub>2</sub>O<sub>7</sub>][TO<sub>4</sub>]O(OH), where A-sites are mostly filled with Ca, less commonly by Mn, Ba or rare earths. M-sites are occupied by trivalent cations and T-sites mostly by Si. There is only one OH site, bridging tetrahedral and octahedral sites. The structures of clinozoisite and pistacite have been selected, the main difference between the two is that Fe<sup>3+</sup> in pistacite replaces Al of clinozoisite. As no structure refinement was available for pistacite, the structure of clinozoisite in which all Al have been replaced by Fe<sup>3+</sup> has been used as geometrical guess.

Carpholite is an inosilicate with ideal formula MnSi<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>, and two large OH sites in a cage structure. OH1<sup>Car</sup> is bonded to 1 Al and 1 Mn, and OH2<sup>Car</sup> is bonded to 2 Al and 1 Mn. Mg-carpholite MgSi<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub> shows the same structure and is abundantly found in metapelite of the blueschist facies, exposed to high-pressure and low-temperature conditions (see Agard et al. 2005). Both minerals have been modelled here.



**Fig.2** Optimised structures of hydrous silicates displaying several independent OH exchange sites. **A** phlogopite, **B** muscovite, **C** lizardite, **D** kaolinite, **E** clinocllore, **F** sudoite, **G** pargasite, **H** Mg-carpholite. Epidotes are not shown here because they have only one independent OH site



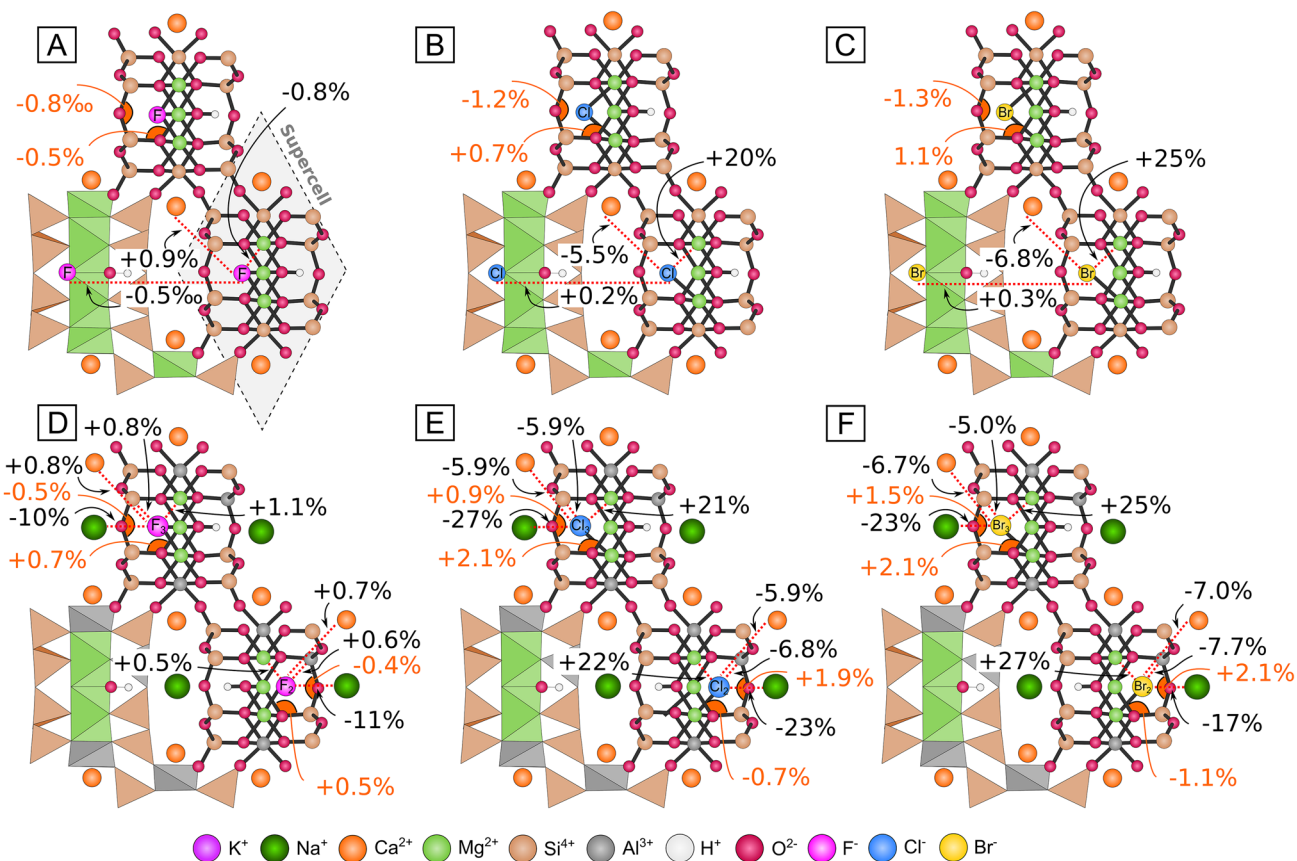
**Fig.3** Local strain after halogen incorporation in phlogopite (A, B, C) and talc (D, E, F), in terms of displacement of the halogen from the OH1 site and interatomic distance variations

## Strain

Halogen-bearing defects must be diluted to reproduce trace element behaviour. In such ideal system, the strain induced by halogen incorporation should be localised around the defect, and the strain at the scale of the cell should be of zero, as for the brucite case (Fig. 1).

The Online Resource 2 displays strain at cell scale due to halogen incorporation. Structures are deformed with both axial and angular strain, below 3‰ for all phases in the case of  $F^- = OH^-$  exchange. For Cl and Br, the strain on *a* and *b* axes is smaller than 1%. The largest strains affect the *c* axis for  $OH4^{Kln}$  (1.5‰ for Cl=OH exchange and 1.2‰

for Br=OH exchange) and for  $OH2^{Lz}$  (1.8‰ for Br=OH exchange). Angular strains are limited too, mostly below 2%. In all cases, strain at cell-scale is very small, consistently with results in brucite. In pargasite, the distance between two defect-bearing OH sites is modified by  $\sim -0.8$ ‰ for F, +0.1–0.2‰ for Cl and +0.3–0.4‰ for Br, whereas it is of  $\sim -0.5$ ‰ for F, +0.2‰ for Cl and +0.3‰ for Br in tremolite. Most of the strain is accommodated in the direct environment of the defect and interactions between the strain fields around halogen defects appear all but negligible. The main message of these results is that the limited strain at cell scale is consistent with trace element modelling.



**Fig. 4** Local strain in tremolite after **A** F uptake, **B** Cl uptake, **C** Br uptake, and in pargasite after **(D)** F uptake, **E** Cl uptake and **F** Br uptake. Results for pargasite are given for several substitutions, even

though each is calculated independently. Strain is indicated in % for distances (in black) and for angles (in orange)

Figure 3 displays the computed *local* strain (in %) due to halogen incorporation in phlogopite (3A, 3B, 3C) and in talc (3D, 3E, 3F). The interlayer distance variation between two oxygen atoms is also indicated, as well as the  $\langle K-X \rangle$  distance variation in phlogopite, with X the halogen.

Angular strain is very small in phlogopite and talc. For the  $F^- = OH^-$  exchange, bond strain is small, with F–Si, F–Al and F–Mg distances slightly larger than the original OH–Si, OH–Al and OH–Mg distances in phlogopite (from +0.3%, +0.6% and +0.5%, respectively). The disturbance is larger in talc, with an increase of  $\sim +1.1\%$  and +1.9% for F–Si and F–Al, and a decrease of  $-0.8\%$  for F–Mg. For both minerals, the heavier the halogen, the larger the local strain. Distances between Cl or Br and tetrahedral cations are smaller than with the original OH site, with comparable decreases in phlogopite and talc. Conversely, the distance between Cl or Br and Mg is larger than the original, from +11% (Cl) and +14% (Br) up to +23% (Cl) and +27% (Br) in phlogopite. Cl and Br are displaced away from the octahedral sheet towards the interlayer space.

The main difference between halogen incorporation in talc and phlogopite is observed along the *c* axis. The

interlayer space increases slightly due to Cl and Br incorporation in talc, but not for F. In phlogopite, the interlayer space decreases slightly for all halogens. The distance between K and Cl or Br decreases by  $-20\%$ .

Figure 4 displays the strain around halogen defects in tremolite (4A, 4B, 4C) and pargasite (4D, 4E, 4F). For pargasite, only strains around  $OH2^{Prg}$  (surrounded by Si and tetrahedral Al, bottom of Fig. 4D, E, F) and  $OH3^{Prg}$  (surrounded by Si only, top of Fig. 4D, E, F) are compared here for readability. There is no clear difference in strain between these two sites. As for talc and phlogopite, the local strain depends on the nature of the incorporated halogen. In tremolite, the Ca–F distance is 0.9% longer than the original Ca–O distance, whereas the F–Mg bond is shorter (Fig. 4A). In pargasite, where the A-site is occupied by Na, the Ca–F distance is similarly larger, but the F–Mg distance is 1.1% longer than O–Mg (Fig. 4D). The Na–F length is 11% smaller than the original Na–O, a larger value than for K–F strain in phlogopite (Fig. 3A).

For the  $Cl^- = OH^-$  exchange (Fig. 4B, E), strain is larger, as in talc and phlogopite. The distance between the oxygen of the OH site and Mg is increased similarly in both

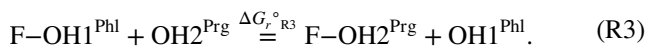


amphiboles by  $\sim +20\%$  after Cl incorporation. The Cl atom is displaced from the OH site, slightly more so in pargasite than in tremolite. The Ca–Cl distance is smaller than the original, by  $-5.9\%$  in pargasite and  $-5.5\%$  in tremolite. In pargasite, the distance between Na and the halogen-filled OH site is strongly reduced by  $-27\%$  in OH3<sup>Prg</sup>, and  $-23\%$  in OH2<sup>Prg</sup>.

For the  $\text{Br}^- = \text{OH}^-$  exchange (Fig. 4C, F), strain is systematically larger. The distance between Mg and the halogen-filled OH site increases identically by  $+25\%$  in tremolite and pargasite after Br incorporation. The Ca–Br distance is smaller than the original Ca–O distance, also similarly in both amphiboles. Angular strain is limited, showing slight differences of  $\pm 1\%$  between OH3<sup>Prg</sup> and OH2<sup>Prg</sup> local environment. Interestingly, the distance decrease between Na and the incorporation site in pargasite is less important than in the case of Cl uptake. Compared with phyllosilicates, the accommodation of strain in amphiboles is less anisotropic.

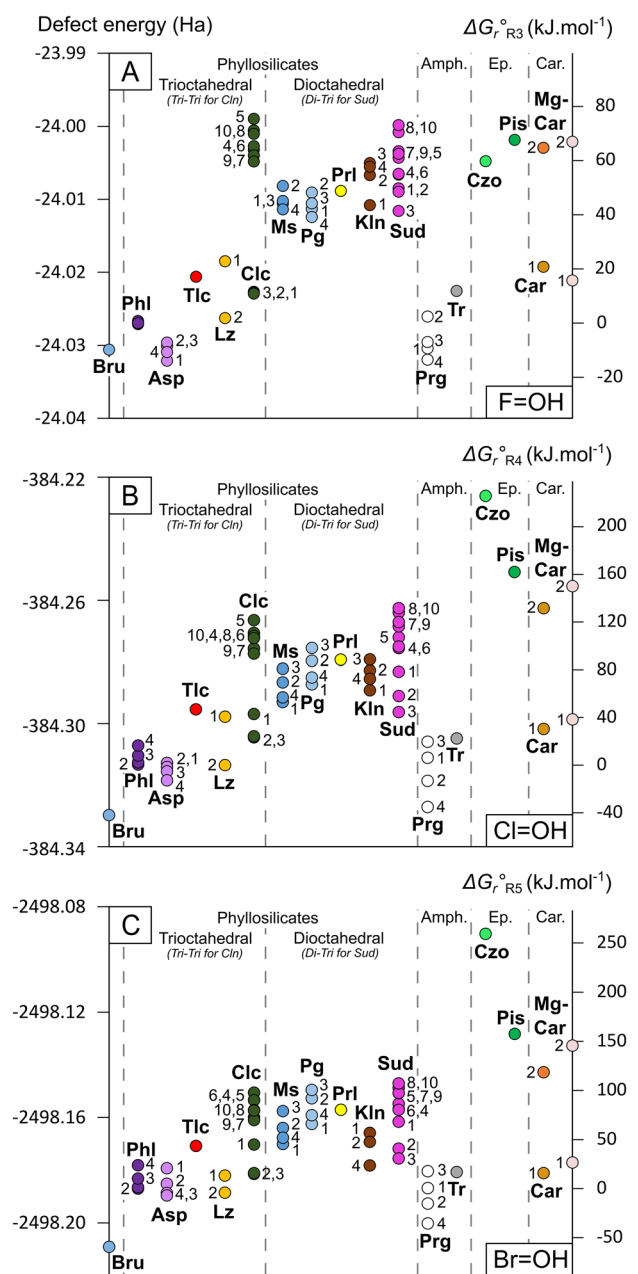
### Gibbs free energy of $\text{X}^- = \text{OH}^-$ exchanges

Figure 5 shows the differences in defect energies for all structures. The Gibbs free energy corresponding to the  $\text{X}^- = \text{OH}^-$  exchange reactions between the OH1<sup>Phl</sup> site of phlogopite and each independent site of every mineral is shown on the right-hand side (in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). For example, reaction R3 corresponds to the halogen exchanges between OH1<sup>Phl</sup> and OH2<sup>Prg</sup>. These reactions can be directly transposed to other sites, other structures and other halogens ( $\Delta G_{r,R4}^\circ$  for the  $\text{Cl}^- = \text{OH}^-$  exchange,  $\Delta G_{r,R5}^\circ$  for the  $\text{Br}^- = \text{OH}^-$  exchange).



A positive value for the Gibbs energy of reaction in Fig. 5 designates OH1<sup>Phl</sup> as the favoured host site for halogen, and inversely a negative value shows the other site is energetically more favourable. A large absolute value for the Gibbs energy of reaction implies a large partition coefficient, due to the exponential dependency in Eq. 4. Figure 5 allows rapid comparison between all phases.

The Gibbs free energy associated with the  $\text{F}^- = \text{OH}^-$  substitution per site and normalised to phlogopite (Fig. 5A) ranges from  $\sim -13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  for the OH4<sup>Prg</sup> of pargasite to more than  $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  in pistacite and several sites of chlorite and carpholite end-members. Sites of aspidolite and pargasite—with the exception of OH2<sup>Prg</sup>—display negative values lower than  $-1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , the lowest being for OH4<sup>Prg</sup> ( $-13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Independent sites in a single mineral may display large energy differences. This spread is limited in micas ( $\leq 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), larger in pargasite, kaolinite and lizardite ( $\sim 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and very large for clinochlore (more than  $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  between sites of the T-O-T sheet



**Fig. 5** Defect energy (in Ha) for the exchange of  $\text{OH}^-$  by **A**  $\text{F}^-$ , **B**  $\text{Cl}^-$  and **C**  $\text{Br}^-$ . Numbers indicate OH sites. On the right-hand side, Gibbs free energy of reactions refer to exchange with the OH1 site of phlogopite (in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). They correspond to the difference between the defect energy of OH1<sup>Phl</sup> and other sites

and of the brucite-like sheet) and carpholite (around  $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  between the two sites). The energy difference is also important in sudoite, but the T-O-T sites are not substantially favoured as in clinochlore. There is a strong difference between dioctahedral and trioctahedral phyllosilicates. Trioctahedral layers show lower defect energies than the dioctahedral ones. Differences between K- and Na-bearing micas are small, but larger in biotite than in white micas. For the

amphibole group, the sites of pargasite are systematically preferred to those of tremolite. In epidote, incorporation of F is very costly, with clinozoisite slightly favoured over pistacite. Carpholite and Mg-carpholite yield comparable results, with their OH1 site strongly favoured over OH2.

Figure 5B shows the computations for the  $\text{Cl}^- = \text{OH}^-$  exchange. The general trends described above for F are also observed. However, energy differences between sites in a single phase appear globally larger for Cl and Br than for F. There is a  $\sim 250 \text{ kJ.mol}^{-1}$  gap between the most ( $\text{OH4}^{\text{Prg}}$ ) and the least ( $\text{OH1}^{\text{Czo}}$ ) favourable sites for Cl uptake. Trioctahedral phyllosilicates globally show lower defect energies than dioctahedral ones, but this is less clear-cut than for the  $\text{F}^- = \text{OH}^-$  exchange, especially for clinocllore and sudoite. Incorporation of Cl in  $\text{OH4}^{\text{Asp}}$ ,  $\text{OH3}^{\text{Asp}}$ ,  $\text{OH4}^{\text{Prg}}$  and  $\text{OH2}^{\text{Prg}}$  is favoured over  $\text{OH1}^{\text{Phl}}$ . Pargasite shows the lowest defect energy for Cl incorporation, as for F. Interestingly, clinozoisite shows higher defect energy than pistacite for Cl uptake, in opposite direction to F.

Figure 5C displays the results for the  $\text{Br}^- = \text{OH}^-$  exchange. The difference between the most ( $\text{OH4}^{\text{Prg}}$ ) and the least ( $\text{OH1}^{\text{Czo}}$ ) favourable sites is larger than for the two other exchanges, reaching  $\sim 300 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , and energetic differences between independent sites are also larger than for Cl and F. The previously observed gap between trioctahedral and dioctahedral phyllosilicates is not clear, with sites of sudoite and kaolinite having lower defect energies than  $\text{OH1}^{\text{Tlc}}$  and similar to that of  $\text{OH4}^{\text{Phl}}$ .  $\text{OH2}^{\text{Lz}}$  is also slightly favoured over  $\text{OH1}^{\text{Phl}}$ . Differences between defect energies of phlogopite sites amount to  $\sim 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  for Br uptake, ten times larger than for F. For clinocllore, the gap between the T-O-T sheet and the brucite-like sheet is smaller than for the  $\text{Cl}^- = \text{OH}^-$  and  $\text{F}^- = \text{OH}^-$  exchanges ( $\sim 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  here against  $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  for Cl and F uptake).

In summary, these results show that the energetic cost of the incorporation of halogens depends on the mineral structure, on the mineral composition and on the site of incorporation. Trends and differences between sites and between crystals holding for F are not necessarily observed for heavier halogens.

## Crystal chemical controls over halogen distribution

### The role of steric hindrance

Steric hindrance is an obvious control on halogen uptake, due to the size difference between OH and halogen species. As expected, computations indicate that strain globally increases with halogen size. The importance of steric hindrance for Cl and Br uptake is clear (Figs. 3 and 4), as shown

by the deviation of Cl and Br from the original OH site. Strain is accommodated by the direct environment of the defect site, including deformation and tilting of tetrahedral and octahedral sites. This strain dependency on halogen size is observed in all minerals modelled here, and strain patterns reflect incorporation of defect cations (see e.g. Juhin et al. 2008; Angel et al. 2012; Figoway et al. 2020).

Steric hindrance amounts to energetic cost, as shown in Fig. 5. As an example, Br incorporation is similarly easy in the large cage-like OH1 site of carpholite as in the OH sites of phlogopite. In contrast, the energetic cost of halogen incorporation in epidote is very high and increases strongly with steric hindrance, consequently epidote does not accommodate any halogen easily in its OH site.

### Halogens in phyllosilicates

The phyllosilicate group includes well-known halogen-bearing minerals such as phlogopite. Figure 5 highlights that halogen incorporation is not driven solely by steric hindrance (see the evolution of defect energies). Phyllosilicates share comparable structures, but defect energies are very different, even for the same halogen. This section aims at disentangling competing effects of structure and composition of the host mineral and of hosted halogen over their incorporation.

### Effect of octahedral vacancies

An important difference between phyllosilicates is the occupancy of the octahedral layer, which induces a difference in OH orientation (see “Optimised structures” above). The occupancy of the octahedral sheet exerts a strong control on F uptake in T-O, T-O-T and T-O-T-O phyllosilicates, independently from the interlayer charge. Trioctahedral layers of phyllosilicates are systematically favoured over dioctahedral layers for F incorporation (Fig. 5A). F favours muscovite/paragonite for dioctahedral phyllosilicates and phlogopite/aspidolite for trioctahedral phyllosilicates.

The Online Resources 3 and 4 are used to compare the geometry of OH groups and their neighbouring tetrahedra in phyllosilicates studied here to the compilation by Ceccarelli et al. (1981) who reported the neutron geometry of non-linear hydrogen bonded systems (see also Nyfeler and Armbruster (1998) for hydrogen bonds in silicates). The difference of orientation of the OH group in dioctahedral and trioctahedral phyllosilicates supports stronger hydrogen interactions in dioctahedral phyllosilicates than in trioctahedral ones.

The role of the octahedral sheet occupancy over F uptake has been discussed by several authors who also considered hydrogen interactions (Robert and Kodama 1988; Robert et al. 1993). In dioctahedral phyllosilicates, the local charge deficiency due to the vacancy causes polarisation of the OH

group, with hydrogen bonding between the hydroxyl and the nearest tetrahedron (towards which the OH group is pointing, compare Fig. 2A, B). In trioctahedral phyllosilicates, the OH group is rather acting as a point charge without hydrogen bonding with the neighbouring tetrahedron. The hydrogen bond in dioctahedral phyllosilicates increases the energetic cost of F substitution. The energy difference (Fig. 5) between di- and trioctahedral phyllosilicates clearly supports this point and helps quantifying this effect.

### Effect of tetrahedral occupancy and Si/Al ordering

The influence of Si = Al substitution on F incorporation in dioctahedral and trioctahedral micas has been discussed by Robert et al. (1993). They proposed that the distribution of Si and Al in tetrahedra around the OH site creates local heterogeneities of charges, influencing the strength of hydrogen bonds between OH and the tetrahedra. In agreement, Fig. 5 shows that the Si-Al distribution has an influence on halogen uptake. Results for phlogopite, aspidolite, muscovite and paragonite display small energetic differences between the independent OH sites for the same phase. The only difference between these sites is the occupancy of the surrounding tetrahedra, either by Al or Si.

The tetrahedral occupancy does not seem to influence F incorporation in phlogopite, where the defect energy of the four OH sites are very similar. This is not so in muscovite and paragonite where the OH4 site (surrounded by two Al and four Si) is favoured.

For Cl and Br uptake, steric hindrance overprints the effect of the tetrahedral site occupancy. Cl and Br behave similarly in each mica and appear equivalently influenced by tetrahedral occupancy changes. The distribution of Si and Al in tetrahedra influences Cl and Br uptake in phlogopite to a small extent, OH4 being less favourable for both. In dioctahedral micas, the OH3 site (only surrounded by Si atoms) is also systematically less favourable. Interestingly, the opposite behaviour is observed in aspidolite, where the incorporation of Cl and Br is favoured when tetrahedra are only occupied by Si. This suggests that the control of Si/Al distribution on halogen uptake in these phases is complex in that composition and structural changes have cumulative and competing effects.

Overall, the effect of tetrahedral occupancy appears limited in comparison with that of the composition of octahedral sites and steric hindrance caused by the halogen, which are larger in magnitude.

### Electrostatic interactions with alkalis

The presence and nature of interlayer alkalis have been shown to be important for halogen uptake in phyllosilicates (e.g. Robert et al. 1993). It is intimately linked to the

orientation of OH groups. Halogens are predicted to favour trioctahedral over dioctahedral mica (Fig. 5). This is partly explained by electrostatic interactions between OH and the alkali in the interlayer space. In trioctahedral mica, the OH group is almost pointing towards the alkali, inducing a  $H^+ - K^+$  or  $H^+ - Na^+$  repulsion. This effect is much weaker in dioctahedral mica due to the higher distance between OH and the alkali. During the halogen = OH substitution, the repulsive interaction in trioctahedral mica is replaced by attraction between the alkali and the halogen, making halogen uptake very favourable in these structures. This stabilization is limited in dioctahedral mica, where halogen incorporation is also made difficult due to vacancies (see “Effect of octahedral vacancies” above). The effects of hydrogen bonding in the T-O-T layer and of interaction with interlayer alkali are cumulative in mica, both related to the OH orientation. This point has also been described experimentally by Robert et al. (1993) in potassic mica.

The effect of the nature of the alkali cation has been tested by comparing results on potassic and sodic micas.  $K^+$  and  $Na^+$  ions have the same charge but differ by their ionic radius, of 1.39 Å for  $Na^+$  against 1.64 Å for  $K^+$ . Defect energy computations of phlogopite and aspidolite display quantifiable differences ( $\sim 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$  for F incorporation into  $OH1^{Phl}$  and  $OH1^{Asp}$ , Fig. 5A), attesting to the role of the interlayer space composition. These differences are small but larger than those induced by Si/Al ordering.

The small difference may be explained by steric hindrance: for example, the incorporation of Cl and Br in the OH4 site of dioctahedral micas induces a small increase of the volume of the neighbouring alkali site, respectively of  $\sim +1\%$  vol. and  $+1.6\%$  vol. in muscovite, against  $+2.5\%$  vol. and  $+2.8\%$  vol. in paragonite. The K–O distances also follow this trend, most of them being slightly stretched after Cl or Br incorporation. The site volume increase is easier near the larger  $K^+$  ion than near  $Na^+$ , promoting incorporation of heavier halogens in muscovite. In paragonite, the interlayer site undergoes a slightly larger dilatation after Cl and Br incorporation than the interlayer site of muscovite, which may decrease the ionic bond strength between the alkali and the anions of the sheets. In the case of F, the volume of the alkali site displays a small contraction, of  $-0.4\%$  in muscovite and  $-0.5\%$  in paragonite. This tends to favour paragonite. The example suggests that the incorporation of halogens at trace amounts – especially Cl and Br – may depend on the Na/K ratio in micas.

## Halogens in amphibole

### Effect of tetrahedral and octahedral occupancy

When incorporating F, Cl or Br in pargasite, there are clearly differences between OH sites in terms of defect energies.

These differences may be related to the Si/Al distribution in tetrahedra. The absence of tetrahedral Al in the neighbourhood of OH3 does not seem to impact F and Cl uptake, but in the case of Br, OH3 is the least favoured site for substitution. The OH4 site, which is favoured over all sites of pargasite for all halogens, is surrounded by four Si and two Al atoms. The gap between the four sites of pargasite is globally larger than in mica, suggesting that the effect of Si/Al distribution is greater in amphibole than in mica.

### Electrostatic interactions with alkalis and alkaline earths

As for mica, electrostatic attraction between halogens and alkalis appears important in amphibole. Tremolite and pargasite contain Ca in their structure. In addition, Na occupies the A-site of pargasite. The OH groups in amphiboles are generally pointing towards the Na<sup>+</sup> cation, the hydrogen atom being ~3 Å from the alkali. The incorporation of halogen suppresses the H<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup> repulsion and replaces it by attraction between Na and the halogen anion. This provides an explanation as to why pargasite has lower defect energies than tremolite, which does not contain Na. The energy difference between pargasite and tremolite decreases with the radius of the incorporated halogen due to steric hindrance. Ca is found in both amphiboles; however, the OH sites are far from Ca (more than 5 Å) and not oriented towards it. This suggests that its role in halogen incorporation is negligible compared to that of Na.

## Halogens in carpholite

### Local electrostatic interactions

The two sites of carpholite show large differences in defect energies (Fig. 5A). In the case of F, the difference may be explained by electrostatic interactions. The OH1 site is adjacent to one Al and one Mn or Mg, whereas the OH2 site is adjacent to two Al and one Mn or Mg. Substitution of OH1 by F requires breaking two bonds contrary to the case of OH2, which may promote the incorporation of F into the former site. In addition, Fuchs et al. (2001) showed that the OH2 site of Mg-carpholite forms hydrogen bonds with surrounding oxygen atoms, unlike OH1. As in micas, the presence of hydrogen bonds may disadvantage even more the F=OH2 substitution. All these parameters are probably at play for Cl and Br incorporation, and superimposed to steric hindrance, leading to huge energetic differences between the two sites.

### The role of octahedral occupancy

The main difference between carpholite and its Mg-equivalent is octahedral occupancy. Focusing on the OH1 site

(which has the lowest defect energy), the difference in defect energies is ~5 kJ.mol<sup>-1</sup> for F and 10 kJ.mol<sup>-1</sup> for Cl and Br. F is more favourably hosted in Mg-carpholite, Cl and Br in carpholite. This is explained as for mica: the OH1 site of carpholite is more strained than that of Mg-carpholite, promoting Cl and Br incorporation in carpholite. These results show that the incorporation of halogens in carpholite may slightly depend on the Mg/Mn ratio of the mineral.

### The role of octahedral occupancy in epidotes

Clinzoisite and pistacite are computed as very unfavourable hosts for halogen incorporation, with large defect energies (Fig. 5) and clinzoisite showing the highest defect energies for Cl and Br. Differences between the two probably arise from the nature of the octahedral cation, although the difference in energetic cost is remarkably large, especially in the case of Cl and Br. This is explained by the high sensitivity of epidote to steric hindrance, in structures where halogens are globally unwelcome.

Cl and Br are behaving similarly, with pistacite being a less unfavourable host. F prefers clinzoisite. This points to easier incorporation near Fe<sup>3+</sup> sites ( $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$ ), slightly larger than Al sites ( $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.535 \text{ \AA}$ ), and therefore more prone to deformation. Differences appear small but comparison may be made with garnet: Dubacq and Plunder (2018) have shown that limited increase of the octahedral site of pyrope by incorporation of a few percent of grossular component leads to increasing Sr partitioning by orders of magnitude. It remains that clinzoisite and pistacite are unlikely halogen hosts.

## Halogen partitioning

The set of minerals used above allows evaluating the partitioning of halogens into mineral assemblages representative of subduction zone metamorphic grades. These assemblages remain simplistic as they are restricted to end-member compositions and do not include iron-bearing minerals, but allow first-order observations with vast implications.

### Halogen partitioning between sites

Defect energies and Gibbs energies of reactions are translated into partition coefficients, crystal site per crystal site, with Eq. 4. For phases with several OH sites, exchange reactions are written between the sites of the mineral and between minerals. This is equivalent to reciprocal solid solutions.

Table 2 displays partition coefficients between the OH1 site of each selected mineral and the other independent sites. A value above 1 shows that the OH1 site of the

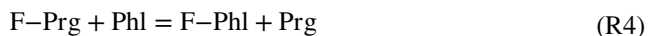


mineral is favoured for halogen incorporation. The partition coefficients between sites of a same mineral – at a given temperature – may differ by orders of magnitude, due to the combination of crystal chemical effects described above, depending on the mineral and on the incorporated halogen.

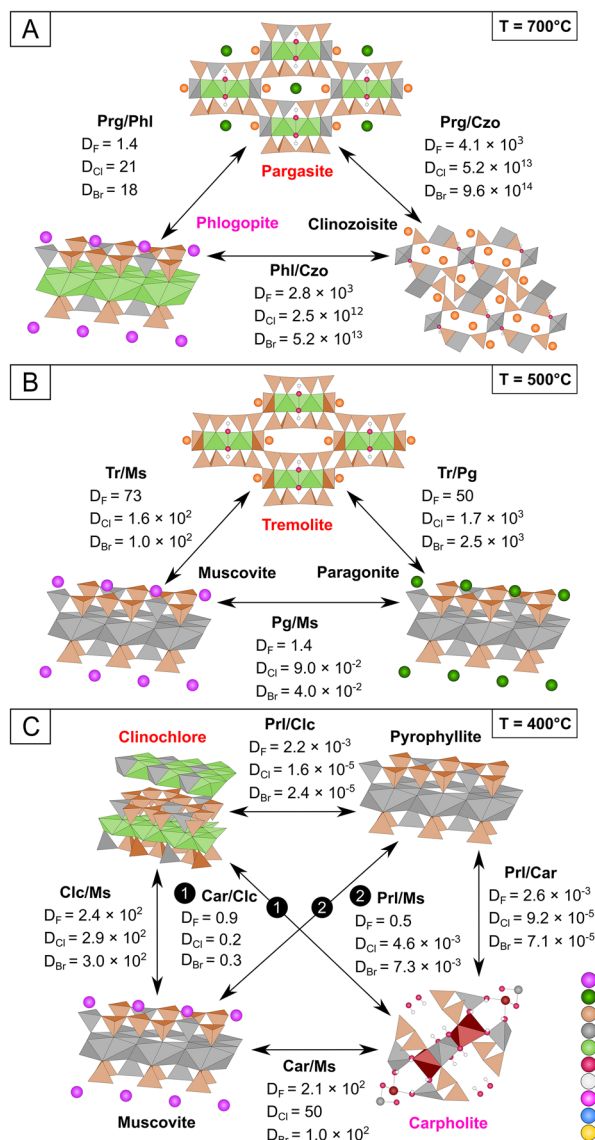
In potassic mica, the difference between OH sites is limited compared with the other minerals of Table 2. The OH sites of phlogopite are almost equivalent for F uptake, but the OH4 site is clearly disadvantaged in the case of Cl ( $K^{Phl}_{OH1/OH4} = 7.3$ ) and Br ( $K^{Phl}_{OH1/OH4} = 18$ ). OH sites of muscovite appear globally more heterogeneous, OH1<sup>Ms</sup> and OH4<sup>Ms</sup> being clearly favoured over OH2<sup>Ms</sup> and OH3<sup>Ms</sup>, especially for Cl and Br uptake. In lizardite, the affinity of halogens for OH2<sup>Lz</sup> – between Si-filled tetrahedra – translates as almost all of Cl being distributed in OH2<sup>Lz</sup> rather than OH1<sup>Lz</sup>, with a partition coefficient of  $5.2 \cdot 10^{-4}$ . To a lesser extent, this is also the case in kaolinite for F and Cl incorporation. In pargasite, partition coefficients indicate large differences between OH sites even in the case of F, with a value of 4.1 for the OH1<sup>Prg</sup>-OH2<sup>Prg</sup> exchange, in favour of OH1<sup>Prg</sup>. The strongest differences in partition coefficients are computed for the Cl=OH substitution, where OH1<sup>Prg</sup> is clearly disadvantaged, reaching up to  $10^{-3}$ . In Mg-carpholite, the difference between OH sites is spectacular. The case of clinochlore highlights the differences between incorporation in the T-O-T layer or in the gibbsite-like layer. The OH1<sup>Clc</sup>, OH2<sup>Clc</sup> and OH3<sup>Clc</sup> sites of the T-O-T layer are systematically very favoured by halogens, with a gap of more than two orders of magnitude compared to the OH sites of the brucite-like layer. The largest partition coefficients are computed for Cl, up to almost  $10^6$  in favour of OH1<sup>Clc</sup>.

These highly variable partition coefficients underline the importance of assessing the respective contribution of each site to calculate a partition coefficient between minerals – far away from averaging site-by-site partition coefficients.

The partition coefficient for halogen exchange between minerals with several sites is obtained through summation of individual (site-by-site) partition coefficients. This is exemplified for partitioning between phlogopite and pargasite (reaction R4) which have four independent OH sites in the supercells.



The molar partition coefficient  $D_F^{Phl/Prg}$  is defined as the ratio between  $n_F^{Phl}$  the number of moles of F in phlogopite and  $n_F^{Prg}$  that of pargasite (Eq. 5, see also Morse 2015, for definitions).  $n_F^{Phl}$  is the sum of moles of F in each OH site of phlogopite, with occupation statistics calculated from defect energies with site-by-site partition coefficients (Eqs. 1–4), multiplied by the multiplicity  $m_i$  of each  $i$  site (Eq. 5).  $n_F^{Prg}$  is computed similarly over  $j$  sites in the following:



**Fig. 6** Mass partition coefficients computed for three assemblages at different temperatures: **A** pargasite – phlogopite – clinzoisite (700 °C), **B** tremolite – muscovite – paragonite (500 °C) and **C** muscovite – clinzoisite – pyrophyllite – Mg-carpholite (400 °C). Red labels show the favoured host of halogens in each assemblage, magenta labels show minerals of secondary importance

$$D_F^{Phl/Prg} = \frac{n_F^{Phl}}{n_F^{Prg}} = \frac{\sum_{(i)} m_i \cdot n_{OH_i}^{Phl}}{\sum_{(j)} m_j \cdot n_{OH_j}^{Prg}} \tag{5}$$

Mass partition coefficients are obtained from their molar equivalents after multiplication by the ratio of masses. It is noteworthy that this correction is important as the mass ratio may differ from 1 depending on the composition and selected anionic basis (~0.5 for that of O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> phlogopite and O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub> pargasite).

## Halogen partitioning between hydrous silicates

The partitioning of halogens has been estimated for three representative mineral assemblages of distinct metamorphic grades in Fig. 6: pargasite – phlogopite – clinzoisite (ca. 700 °C, granulitic facies), tremolite – muscovite – paragonite (ca. 500 °C, greenschist facies) and clinochlore – pyrophyllite – Mg-carpholite – muscovite (ca. 400 °C, low-temperature blueschist facies). Corresponding exchange reactions and associated mass partition coefficients are indicated in Fig. 6 for each halogen. In Table 3, three assemblages are added for medium to low temperature conditions: clinochlore – phlogopite – muscovite (ca. 500 °C, low-grade metamorphism), talc – lizardite (ca. 300 °C) and lizardite – kaolinite (ca. 200 °C). These assemblages allow identifying the main hosts for F, Cl and Br at different metamorphic grades. Comparison to partition coefficients derived from experiments or natural samples is favourable but remains qualitative for four reasons: i) data are sparse, ii) calculations are carried out for end-members and the effect of solid solutions such as Tschermak exchange in chlorite, mica and amphibole cannot be estimated straightforwardly, iii) natural and experimental assemblages may contain halogens in concentrations above the dilute limit, where partition coefficients become concentration-dependent, iv)  $\text{Fe}^{2+}$  could not be included in the simulations. All these points are opportunities for future research.

### Varying mineral assemblages with metamorphic conditions

The pargasite – phlogopite – clinzoisite assemblage (Fig. 6A) indicates that F partitions slightly in favour of pargasite, with a mass partition coefficient of 1.4 between both minerals. Cl and Br displays respective  $D^{\text{Prg/Phl}}$  partition coefficients of ~21 and 18 in favour of the amphibole, showing pargasite is favoured over phlogopite. Clinzoisite shows very low partition coefficients for Cl and Br, showing that essentially it does not incorporate any halogen in this assemblage. Ekström (1972) measured F partition coefficients ranging from 0.5 to 1.1 between calcic amphibole and biotite from metamorphic iron ores in Sweden (at temperatures of ~530 °C). The partition coefficient for F estimated here of ~1.4 between pargasite and phlogopite appears realistic, considering uncertainties associated with temperature estimations and with the composition dependency.

All three halogens show systematic preference for tremolite when equilibrated with muscovite and paragonite (Fig. 6B), more so for heavy halogens than for F ( $D_{\text{F}}^{\text{Tr/Ms}} = 73$  and  $D_{\text{F}}^{\text{Tr/Pg}} = 50$  in favour of tremolite). The small differences in partition coefficients between paragonite and muscovite reflect the effect of the interlayer cation.

The lower grade clinochlore – pyrophyllite – muscovite – Mg-carpholite assemblage (Fig. 6C) shows that clinochlore is the favoured host for all three halogens. The computed partition coefficient indicates that F is almost equally distributed between clinochlore and Mg-carpholite, whereas partitioning of heavier halogens is more strongly in favour of clinochlore ( $D_{\text{Cl}}^{\text{Car/Clc}} = 0.2$  and  $D_{\text{Br}}^{\text{Car/Clc}} = 0.3$ ). Dioctahedral phyllosilicates (muscovite and pyrophyllite) are clearly less attractive to halogens.

In the clinochlore – phlogopite – muscovite assemblage (Table 3), phlogopite is favoured over the other two minerals. F and Br appear more likely hosted by clinochlore. Cl partitions preferentially into biotite, but smaller quantities may be stored into clinochlore ( $D_{\text{Cl}}^{\text{Phl/Clc}} = 36$ ). Again the dioctahedral phyllosilicate (here muscovite) is clearly disadvantaged. Evans (1969) measured F and Cl amount in coexisting muscovite and biotite in high-temperature metamorphic conditions (along the sillimanite – orthoclase isograd). The corresponding partition coefficient is ~5 in favour of the trioctahedral mica. Munoz and Ludington (1977) determined experimentally a constant of reaction of ~40 for the  $\text{F}^- = \text{OH}^-$  exchange between phlogopite and muscovite (in favour of phlogopite), independently of temperature. Our calculations also indicate phlogopite as the favoured phase, but with a larger  $D_{\text{F}}^{\text{Phl/Ms}}$  partition coefficient (see Table 3). This difference may originate from the composition of the natural samples of Evans (1969) with significant iron content, especially in biotite (average XMg of biotite ~40, against XMg above 50 for muscovite), as high Mg/Fe ratio is known to ease F incorporation in micas (e.g. Ramberg 1952; Volfinger et al. 1985). According to Teiber et al. (2015) who measured ~105 ppm Br in biotite, it is also able to store Br in subduction zones.

In the low-temperature lizardite – talc assemblage (Table 3), Cl and Br are stored in serpentine but almost not in talc. F partitions more favourably into lizardite, but the relatively small partition coefficient ( $D_{\text{F}}^{\text{Lz-Tlc}} = 16$ ) suggests that some F may be found in talc. The role of serpentine in hosting halogens has been demonstrated by several studies (e.g. John et al. 2011; Bernini et al. 2013; Pagé et al. 2018). Pagé et al. (2018) measured the concentrations of F, Cl, Br and I in serpentine and underlined their crucial role in transporting halogens in subduction zones.

In the near-surface lizardite – kaolinite assemblage (Table 3), all three halogens are clearly incorporated into lizardite. Interestingly, the partition coefficient is much smaller for Br than for Cl and F, reflecting differences in steric hindrance between trioctahedral and dioctahedral phyllosilicates. As a consequence, in the context of alteration, kaolinite may store small amounts of Br.

To summarize briefly, pargasitic amphibole, biotite and lizardite appear as important hosts for all halogens, in agreement with previous studies. Clinochlore also appears as a

**Table 2** Partition coefficients between the OH1 site and the other sites in a single mineral. Computed partition coefficients are given for a representative temperature at which minerals are stable

	700 °C	500 °C	300 °C	300 °C	400 °C	700 °C	400 °C
	Phlogo- pite	Muscovite	Lizardite	Kaolinite	Clinochlore	Pargasite	Mg-Carpholite
<b>F=OH exchange</b>							
OH2	1.2	2.7	$4.0 \times 10^{-2}$	9.5	0.5	4.1	$7.5 \times 10^3$
OH3	1.1	1.2		24	0.9	1.3	
OH4	1.1	0.7		18	$9.1 \times 10^3$	0.6	
OH5					$3.3 \times 10^4$		
OH6					$1.1 \times 10^4$		
OH7					$3.2 \times 10^3$		
OH8					$1.6 \times 10^4$		
OH9					$2.1 \times 10^3$		
OH10					$1.3 \times 10^4$		
<b>Cl=OH exchange</b>							
OH2	1.3	13	$5.2 \times 10^{-4}$	35	$1.4 \times 10^{-2}$	0.3	$6.4 \times 10^8$
OH3	2.5	81		$2.5 \times 10^2$	$3.4 \times 10^{-2}$	3.9	
OH4	7.3	1.8		8	$1.2 \times 10^5$	$2.1 \times 10^{-2}$	
OH5					$7.7 \times 10^5$		
OH6					$2.2 \times 10^5$		
OH7					$1.1 \times 10^4$		
OH8					$7.2 \times 10^4$		
OH9					$4.9 \times 10^3$		
OH10					$5.1 \times 10^4$		
<b>Br=OH exchange</b>							
OH2	1.2	12	$8.5 \times 10^{-2}$	0.1	$2.7 \times 10^{-3}$	0.2	$1.1 \times 10^9$
OH3	3.5	$1.7 \times 10^2$			$6.2 \times 10^{-3}$	8	
OH4	18	2.6		$1.0 \times 10^{-3}$	$2.8 \times 10^3$	$1.3 \times 10^{-2}$	
OH5					$5.1 \times 10^3$		
OH6					$2.6 \times 10^3$		
OH7					64		
OH8					$2.3 \times 10^2$		
OH9					39		
OH10					$2.1 \times 10^2$		

likely host for the three halogens to a lesser extent. Carpholite and tremolite seem to store some halogens at low-grade metamorphism conditions, especially in the case of F. Talc may incorporate some F but no heavier halogens if serpentine, biotite or pargasite are present. Generally, dioctahedral phyllosilicates and epidote appear poor hosts for halogens, regardless of temperature. Dioctahedral mica is an exception as it may store F, especially in the absence of trioctahedral phyllosilicates (e.g. Evans 1969; Munoz and Ludington 1977).

### Fractionation of halogens during subduction

The partition coefficients given above reflect the predicted distribution of small amount of halogens in predefined mineral assemblages, absolute values are not accessed and cannot be assessed with this method. Yet it is noteworthy

that the equilibrium modelling shown here with increasing metamorphic grade predicts fractionation of halogens (in the sense of modification of the F/Cl/Br ratios of assemblages) among minerals due to steric hindrance and electrostatic effects, especially between F and heavier halogens. This implies deviation from original F/Cl/Br ratios of fluids at equilibrium with evolving mineral assemblages, and fluid expulsion will show evolving halogen ratios. Overall, F is predicted to be more homogeneously distributed among silicates than heavier halogens, as several hydrous silicates may act as minor carriers of F, such as Mg-carpholite and talc. In addition, increasing metamorphic grade, leading to crystallization of amphibole, will affect F much less than Br and Cl which will partition into amphibole even in the presence of biotite.

These results are consistent with previous work on the geochemical cycle of halogens in subduction, which

**Table 3** Mass partition coefficients computed for three theoretical assemblages at different temperatures: clinocllore – phlogopite – muscovite (500 °C), lizardite – talc (300 °C) and lizardite – kaolinite (200 °C)

	$D^{\text{Phl/Clc}}$	$D^{\text{Phl/Ms}}$	$D^{\text{Clc/Ms}}$
Assemblage D: Clc-Phl-Ms—500 °C			
F	7.1	$8.1 \times 10^2$	$1.2 \times 10^2$
Cl	36	$5.1 \times 10^3$	$1.4 \times 10^2$
Br	9.4	$1.4 \times 10^3$	$1.5 \times 10^2$
Assemblage E: Lz-Tlc—300 °C			
	$D^{\text{Lz/Tlc}}$		
F	16		
Cl	$1.5 \times 10^4$		
Br	$1.3 \times 10^4$		
Assemblage F: Lz-Kln—200 °C			
	$D^{\text{Lz/Kln}}$		
F	$2.6 \times 10^4$		
Cl	$9.7 \times 10^6$		
Br	$9.0 \times 10^2$		

described strong differences between the geochemical behaviour of F and that of Cl, Br and I. Due to their incompatible behaviour, most of the heavy halogens are sent back to the surface via arc volcanism processes (e.g. Ito et al. 1983; Spandler and Pirard 2013; Zellmer et al. 2015; Hecker et al. 2020; Louvel et al. 2020). Subducted Cl may also be partly kept in the slab and transported deeper in the mantle (see John et al. 2011; Barnes et al. 2019). In contrast, most of the subducted F is trapped in the slab, in mica, amphibole and serpentine (Luth 2003; Spandler et Pirard 2013; Zellmer et al. 2015; Hecker et al. 2020; Louvel et al. 2020). Pagé et al. (2017) estimated that ~95% of subducted F was not recycled at the surface. This is consistent with the greater compatibility of F in hydrous silicates calculated here, and with the restricted number of minerals effectively incorporating Cl and Br: amphibole destabilization will have stronger effect on heavier halogens.

The overruling effect of steric hindrance over Br also suggests fractionation between Cl and Br during prograde metamorphism, although on a smaller scale than between F and heavier halogens. The storage of Cl in hydrous silicates is estimated as much easier in pargasite and biotite at high temperature, and in lizardite, carpholite and tremolite at lower metamorphic grade. In these assemblages, Br appears slightly more enriched in kaolinite and chlorite, but in all minerals tested here Br is hard to incorporate due to steric hindrance, whereas electrostatic interactions have relatively larger competing effects for Cl. This translates into varying distribution of Br and Cl

during metamorphism reactions, and higher affinity of Br for fluids.

## Conclusions and perspectives

This work uses first-principles computations to investigate the importance of crystal chemical parameters on F, Cl and Br incorporation in hydrous silicates, and provides a framework with worked examples to estimate partition coefficients for halogens at trace amounts.

Distances between defects above ~10 Å allow reproducing trace behaviour (for Cl and Br, this value being at least 9 Å for F). This is a measure of the strain field around halogen-bearing defects, above which strain computed at cell scale becomes negligible.

Steric hindrance and electrostatic interactions between ions are major controls over halogen distribution between minerals. The incorporation of F, Cl or Br appears highly dependent on octahedral site occupancy in all minerals modelled here. In amphibole and mica, the alkali content is also an important parameter due to attractive interactions with halogens. The distribution of Si and Al in tetrahedral sites may also influence halogen uptake to a lesser extent, by disturbing the charge repartition in the host mineral, in turn modifying the electrostatic behaviour of OH groups. The importance of steric hindrance is dominant for heavy halogens.

Estimated partition coefficients in representative mineral assemblages in the KNaCaMnMFe<sup>3+</sup>ASH system give pargasitic amphibole, biotite and lizardite as likely hosts for halogens in subduction zones, consistently with previous work. Pargasite appears as the most favourable hydrous silicate for Cl and Br storage. Clinocllore, tremolite and carpholite come second. Dioctahedral phyllosilicates and epidote are generally unlikely to store halogens with the exception of F in muscovite.

This modelling provides evidence for fractionation between F and heavier halogens, consistently with geochemistry and volcanology studies. Differences in partition coefficients are also observed between Cl and Br, but on a smaller scale than for F. At subduction zone scale, this is consistent with the similar behaviour of Cl and Br.

Comparison of calculated partition coefficients with literature values is favourable but remains qualitative, offering research perspectives, among which modelling of Fe<sup>2+</sup>-rich minerals is important as studies have highlighted the role of Fe<sup>2+</sup> on F and Cl uptake in mica (e.g. Ramberg 1952; Volfinger et al. 1985; Morrison 1991; Boukili et al. 2002; Chevychelov et al. 2008). In addition, the potential role of minor or trace elements (e.g. Li, Be, B, REE) on halogen incorporation, possibly through joined incorporation with halogens, could be quantified using the method described here.



Future research efforts should include modelling of iodine to better understand its incorporation in silicates, as measurements remain very sparse (see e.g. the work of Pagé et al. (2018) on serpentines) and the partitioning of iodine between mica, serpentine, and/or amphibole is unknown.

Eventually, addition of other minerals to the dataset presented here will allow more realistic modelling of halogen partitioning into subduction-zone rocks. This includes lawsonite, an important carrier of volatiles (see e.g. Cook-Kollars et al. 2014; Lefeuvre et al. 2020) which was not modelled here due to its molecular water content, and anhydrous silicates where halogens are incorporated via coupled substitutions such as in sphene:  $\text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-} = \text{F}^{-} + \text{Al}^{3+}$ .

**Supplementary Information** The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s00410-021-01860-y>.

**Acknowledgements** The authors are indebted to the MeSU (Sorbonne Université) and CINES calculation centres. Benoît Villemant, Étienne Balan and Olivier Namur are thanked for fruitful discussions. Two anonymous reviewers are gratefully acknowledged for their constructive comments.

**Funding** The present work has been funded by the Tellus SYSTER programs of CNRS-INSU and by ISTE P. Computing time was awarded on the MeSU (Sorbonne Université) and CINES calculation centres.

**Availability of data and material** Not applicable.

**Code availability** Not applicable.

## Declarations

**Conflict of interest** The authors have no financial or proprietary interests in any material discussed in this article.

## References

- Agard P, Labrousse L, Elvevold S, Løvlie C (2005) Discovery of Paleozoic Fe-Mg carpholite in Motalafjella, Svalbard Caledonides: a milestone for subduction-zone gradients. *Geology* 33(10):761–764. <https://doi.org/10.1130/G21693.1>
- Allan NL, Du Z, Lavrentiev MY, Blundy JD, Purton JA, van Westrenen W (2003) Atomistic simulation of mineral–melt trace-element partitioning. *Phys Earth Planet Inter* 139(1–2):93–111. [https://doi.org/10.1016/S0031-9201\(03\)00147-X](https://doi.org/10.1016/S0031-9201(03)00147-X)
- Allègre CJ, Treuil M, Minster JF, Minster B, Albarède F (1977) Systematic use of trace element in igneous process. *Contrib Miner Pet* 60(1):57–75. <https://doi.org/10.1007/BF00372851>
- Angel RJ, Sochalski-Kolbus LM, Tribaudino M (2012) Tilts and tetrahedra: the origin of the anisotropy of feldspars. *Am Miner* 97(5–6):765–778. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4011>
- Angiboust S, Agard P (2010) Initial water budget: The key to detaching large volumes of eclogitized oceanic crust along the subduction channel? *Lithos* 120(3–4):453–474. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2010.09.007>
- Aprà E, Causa M, Prencipe M, Dovesi R, Saunders VR (1993) On the structural properties of NaCl. An *ab initio* study of the B1–B2 phase transition. *J Phys Condens Matter* 5:2969–2976
- Aranovich L, Safonov O (2018) Halogens in high-grade metamorphism. In: Harlov DE, Aranovich L (eds) *The role of halogens in terrestrial and extraterrestrial geochemical processes: surface, crust, and mantle*. Springer, Berlin, pp 713–757. [http://link.springer.com/https://doi.org/10.1007/978-3-319-61667-4\\_11](http://link.springer.com/https://doi.org/10.1007/978-3-319-61667-4_11)
- Banno Y, Miyawaki R, Kogure T, Matsubara S, Kamiya T, Yamada S (2005) Aspidolite, the Na analogue of phlogopite, from Kasugamura, Gifu Prefecture, central Japan: description and structural data. *Mineral Mag* 69(6):1047–1057. <https://doi.org/10.1180/0026461056960307>
- Barnes JD, Penniston-Dorland SC, Bebout GE, Hoover W, Beaudoin GM, Agard P (2019) Chlorine and lithium behavior in metasedimentary rocks during prograde metamorphism: a comparative study of exhumed subduction complexes (Catalina Schist and Schistes Lustrés). *Lithos* 336–337:40–53. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.03.028>
- Bernini D, Wiedenbeck M, Dolejš D, Keppler H (2013) Partitioning of halogens between mantle minerals and aqueous fluids: implications for the fluid flow regime in subduction zones. *Contrib Miner Petrol* 165(1):117–128. <https://doi.org/10.1007/s00410-012-0799-4>
- Bish DL (1993). Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K. *Clays Clay Miner* 41(6):738–744. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410613>
- Bookin AS, Drits VA (1982) Factors affecting orientation of OH-vectors in micas. *Clays Clay Miner* 30(6):415–421. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1982.0300603>
- Boukili B, Holtz F, Bény JM (2002) Fe-F and Al-F avoidance rule in ferrous-aluminous (OH, F) biotites. *Schweiz Mineral Petrog Mitt* 82:549–559. <https://doi.org/10.5169/seals-62380>
- Carpenter MA, McKnight REA, Howard CJ, Zhou Q, Kennedy BJ, Knight KS (2009) Characteristic length scale for strain fields around impurity cations in perovskites. *Phys Rev B* 80(21):214101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.214101>
- Catti M, Ferraris G, Ivaldi G (1989) Thermal strain analysis in the crystal structure of muscovite at 700 °C. *Eur J Mineral* 1:625–632. <https://doi.org/10.1127/ejm/1/5/0625>
- Catti M, Valerio G, Dovesi R, Causà M (1994) Quantum-mechanical calculations of the solid-state equilibrium  $\text{MgO} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 = \text{MgAl}_2\text{O}_4$  (spinel) versus pressure. *Phys Rev B* 49:14179–14187. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14179>
- Catti M, Valerio G, Dovesi R (1995) Theoretical study of electronic, magnetic, and structural properties of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematite). *Phys Rev B* 51:7441–7450. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.7441>
- Ceccarelli C, Jeffrey GA, Taylor R (1981) A survey of OH...O hydrogen bond geometries determined by neutron diffraction. *J Mol Struct* 70:255–271. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(81\)80112-3](https://doi.org/10.1016/0022-2860(81)80112-3)
- Chevychelov VY, Botcharnikov RE, Holtz F (2008) Experimental study of fluorine and chlorine contents in mica (biotite) and their partitioning between mica, phonolite melt, and fluid. *Geochemistry Int* 46(11):1081–1089. <https://doi.org/10.1134/S0016702908110025>
- Civalleri B, Ferrari AM, Llundell M, Orlando R, Merawa M, Ugliengo P (2003) Cation selectivity in alkali-exchanged chabazite: an *ab initio* periodic study. *Chem Mater* 15:3996–4004. <https://doi.org/10.1021/cm0342804>
- Cook-Kollars J, Bebout GE, Collins NC, Angiboust S, Agard P (2014) Subduction zone metamorphic pathway for deep carbon cycling: I. Evidence from HP/UHP metasedimentary rocks. *Italian Alps Chem Geol* 386:31–48. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.07.013>

- D'Arco P, Sandrone G, Dovesi R, Orlando R, Saunders VR (1993) A quantum mechanical study of the perovskite structure type of  $\text{MgSiO}_3$ . *Phys Chem Miner* 20:407–414. <https://doi.org/10.1007/BF00203110>
- Daigle NM (2015) Chlorine enrichment of hydrous minerals in Archean granulite facies ironstone from the Beartooth Mountains, Montana, USA: Implications for high-grade metamorphic fluids. Master's Theses, Louisiana State University, 1188. [https://digitallcommons.lsu.edu/gradschool\\_theses/1188](https://digitallcommons.lsu.edu/gradschool_theses/1188)
- De La Pierre M, Demichelis R, Dovesi R (2016) Vibrational spectroscopy of minerals through *ab initio* methods. In: Kubicki JD (ed) *Molecular modeling of geochemical reactions: an introduction*. John Wiley and Sons, UK, pp 341–374
- Dollase WA (1968) Refinement and comparison of the structures of zoisite and clinozoisite. *Am Mineral* 53(11–12):1882–1898
- Dove MT, Thayaparam S, Heine V, Hammonds KD (1996) The phenomenon of low Al-Si ordering temperatures in aluminosilicate framework structures. *Am Mineral* 81(3–4):349–362. <https://doi.org/10.2138/am-1996-3-409>
- Dovesi R, Ermondi E, Ferrero E, Pisani C, Roetti C (1983) Hartree-Fock study of lithium hydride with the use of a polarizable basis set. *Phys Rev B* 29:3591–3600. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.3591>
- Dovesi R, Roetti C, Freyria Fava C, Prencipe M, Saunders VR (1991) On the elastic properties of lithium and potassium oxide. An *Ab Initio* Study. *Chem Phys* 156:11–19. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(91\)87032-Q](https://doi.org/10.1016/0301-0104(91)87032-Q)
- Dovesi R, Orlando R, Civalleri B, Roetti C, Saunders VR, Zicovich-Wilson C (2005) CRYSTAL: a computational tool for the *ab initio* study of the electronic properties of crystals. *Z Kristallogr Cryst Mater* 220(5–6):571–573. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.571.65065>
- Dovesi R, Orlando R, Erba A, Zicovich-Wilson MC, Civalleri B, Casassa SM, Maschio L, Ferrabone M, De La Pierre M, D'Arco P, Noel Y, Causà M, Rérat M, Kirtman B (2014) CRYSTAL14: a program for the *ab initio* investigation of crystalline solids. *Int J Quantum Chem* 114:1287–1317. <https://doi.org/10.1002/qua.24658>
- Dubacq B, Plunder A (2018) Controls on trace element distribution in oxides and silicates. *J Petrol* 59(2):233–256. <https://doi.org/10.1093/petrology/egy027>
- Eggleton RA, Bailey SW (1967) Structural aspects of dioctahedral chlorite. *Am Mineral* 52(5–6):673–689
- Ekström TK (1972) The distribution of fluorine among some coexisting minerals. *Contr Mineral Petrol* 34(3):192–200. <https://doi.org/10.1007/BF00373291>
- Evans BW (1969) Chlorine and fluorine in micas of pelitic schists from the sillimanite-orthoclase isograd. *Maine Am Mineral* 54(7–8):1209–1211
- Figowy S, Dubacq B, Noël Y, D'Arco P (2020) Partitioning of chromium between garnet and clinopyroxene: first-principle modelling versus metamorphic assemblages. *Eur J Mineral* 32(4):387–403. <https://doi.org/10.5194/ejm-32-387-2020>
- Fuchs Y, Mellini M, Memmi I (2001) Crystal-chemistry of magnesio-carpholite: controversial X-ray diffraction, Mossbauer, FTIR and Raman results. *Eur J Mineral* 13(3):533–543. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2001/0013-0533>
- Galvez ME, Connolly JAD, Manning CE (2016) Implications for metal and volatile cycles from the pH of subduction zone fluids. *Nature* 539(7629):420–424. <https://doi.org/10.1038/nature20103>
- Giese RF (1975) The effect of F/OH substitution on some layer-silicate minerals. *Z Kristallogr Cryst Mater* 141(1–2):138–144. <https://doi.org/10.1524/zkri.1975.141.1-2.138>
- Giese RF (1977) The influence of hydroxyl orientation, stacking sequence, and ionic substitutions on the interlayer bonding of micas. *Clays Clay Miner* 25(2):102–104. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1977.0250205>
- Guggenheim S, Zhan W (1998) Effect of temperature on the structures of lizardite-1T and lizardite-2H. *Can Mineral* 36(6):1587–1594
- Hammerli J, Rubenach M (2018) The role of halogens during regional and contact metamorphism. In: Harlov DE, Aranovich L (eds) *The role of halogens in terrestrial and extraterrestrial geochemical processes: surface, crust, and mantle*. Springer, Berlin, pp 649–712. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-61667-4\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-319-61667-4_10)
- Hanley JJ, Koga TK (2018) Halogens in terrestrial and cosmic geochemical systems: abundances, geochemical behaviors, and analytical methods. In: Harlov DE, Aranovich L (eds) *The role of halogens in terrestrial and extraterrestrial geochemical processes: surface, crust, and mantle*. Springer, Berlin, pp 21–121. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-61667-4\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-61667-4_2)
- Hecker JG, Marks MAW, Wenzel T, Markl G (2020) Halogens in amphibole and mica from mantle xenoliths: implications for the halogen distribution and halogen budget of the metasomatized continental lithosphere. *Am Mineral* 105:781–794. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7174>
- Henry DJ, Daigle NM (2018) Chlorine incorporation into amphibole and biotite in high-grade iron-formations: interplay between crystallography and metamorphic fluids. *Am Mineral* 103(1):55–68. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6143>
- Henry DJ, Dutrow BL (2011) The incorporation of fluorine in tourmaline: internal crystallographic controls or external environmental influences? *Can Mineral* 49(1):41–56. <https://doi.org/10.3749/canmin.49.1.41>
- Ito E, Harris DM, Anderson AT Jr (1983) Alteration of oceanic crust and geologic cycling of chlorine and water. *Geochim Cosmochim Acta* 47(9):1613–1624. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90188-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90188-6)
- John T, Scambelluri M, Frische M, Barnes JD, Bach W (2011) Dehydration of subducting serpentinite: implications for halogen mobility in subduction zones and the deep halogen cycle. *Earth Planet Sci Lett* 308(1–2):65–76. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.05.038>
- Juhin A, Calas G, Cabaret D, Galois L, Hazemann JL (2008) Structural relaxation around substitutional  $\text{Cr}^{3+}$  in pyrope garnet. *Am Mineral* 93(5–6):800–805. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2823>
- Lee JH, Guggenheim S (1981) Single crystal X-ray refinement of pyrophyllite-1Tc. *Am Mineral* 66(3–4):350–357
- Lefevre B, Agard P, Verlaquet A, Dubacq B, Plunder A (2020) Massive formation of lawsonite in subducted sediments from the Schistes Lustrés (W. Alps): implications for mass transfer and decarbonation in cold subduction zones. *Lithos* 370:105629. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105629>
- Lin C, Bailey SW (1984) The crystal structure of paragonite-2M1. *Am Mineral* 69(1–2):122–127
- Louvel M, Cadoux A, Brooker RA, Proux O, Hazemann JL (2020) New insights on Br speciation in volcanic glasses and structural controls on halogen degassing. *Am Mineral* 105(6):795–802. <https://doi.org/10.1017/S1431927620013495>
- Luth RW (2003) Mantle volatiles - distribution and consequences. In: Carlson RW (ed) *Treatise on Geochemistry*, vol 2. Elsevier, Oxford, pp 319–361
- McCarthy MU, Harrison NM (1994) *Ab initio* determination of the bulk properties of MgO. *Phys Rev B* 49:8574–8582. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.8574>
- Merli M, Ungaretti L, Oberti R (2000) Leverage analysis and structure refinement of minerals. *Am Mineral* 85(3–4):532–542. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0415>
- Mi JX, Pan Y (2018) Halogen-rich minerals: Crystal chemistry and geological significances. In: Harlov DE, Aranovich L (eds) *The role of halogens in terrestrial and extraterrestrial geochemical*

- processes: surface, crust, and mantle. Springer, Berlin, pp 123–184. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-61667-4\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-61667-4_3)
- Morrison J (1991) Compositional constraints on the incorporation of Cl into amphiboles. *Am Mineral* 76(11–12):1920–1930
- Morse SA (2015) Linear partitioning in binary solutions: a review with a novel partitioning array. *Am Mineral* 100(5–6):1021–1032. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2011.11.010>
- Munoz JL, Ludington S (1977) Fluorine-hydroxyl exchange in synthetic muscovite and its application to muscovite-biotite assemblages. *Am Mineral* 62(3–4):304–308
- Munoz JL (1984) F-OH and Cl-OH exchange in mica with application to hydrothermal ore deposits. In: Bailey SW (ed) *Reviews in Mineralogy: Micas*. Rev mineral 13 Mineral Soc Am, Virginia, pp 469–493. <https://doi.org/10.1515/9781501508820-015>
- Nada R, Catlow CRA, Pisani C, Orlando R (1993) An *ab initio* Hartree-Fock perturbed-cluster study of neutral defect in LiF. *Model Simul Mat Sci Eng* 1:165–187
- Nyfelner D, Armbruster T (1998) Silanol groups in minerals and inorganic compounds. *Am Mineral* 83(1–2):119–125. <https://doi.org/10.2138/am-1998-1-211>
- Oberti R (1993) The mechanism of Cl incorporation in amphibole. *Am Mineral* 78(7–8):746–752
- Pabst A (1955) Redescription of the single layer structure of the micas. *Am Mineral* 40(11–12):967–974
- Pagé L, Hattori K (2017) Tracing halogen and B cycling in subduction zones based on obducted, subducted and forearc serpentinites of the Dominican Republic. *Sci Rep* 7(1):17776. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18139-7>
- Pagé L, Hattori K, de Hoog JCM, Okay AI (2016) Halogen (F, Cl, Br, I) behaviour in subducting slabs: a study of lawsonite blueschists in western Turkey. *Earth Planet Sci Lett* 442:133–142. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.02.054>
- Pagé L, Hattori K, Guillot S (2018) Mantle wedge serpentinites: A transient reservoir of halogens, boron, and nitrogen for the deeper mantle. *Geology* 46(10):883–886. <https://doi.org/10.1130/G45204.1>
- Palin EJ, Dove MT, Redfern SAT, Bosenick A, Sainz-Diaz CI, Warren MC (2001) Computational study of tetrahedral Al–Si ordering in muscovite. *Phys Chem Mineral* 28(8):534–544. <https://doi.org/10.1007/s002690100184>
- Peintinger MF, Vilela Oliveira D, Bredow T (2012) Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. *J Comput Chem* 34(6):451–459. <https://doi.org/10.1002/jcc.23153>
- Perdikatsis B, Burzlaff H (1981) Strukturverfeinerung am Talk  $Mg_3[(OH)_2Si_4O_{10}]$ . *Z Kristallogr Cryst Mater* 156(3–4):177–186. <https://doi.org/10.1524/zkri.1981.156.3-4.177>
- Ramberg H (1952) Chemical bonds and distribution of cations in silicates. *J Geol* 60(4):331–355. <https://doi.org/10.1086/625982>
- Robert JL, Kodama H (1988) Generalization of the correlations between hydroxyl-stretching wavenumbers and composition of micas in the system  $K_2O$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$ : a single model for trioctahedral and dioctahedral micas. *Am J Sci* 288:196–212
- Robert JL, Beny JM, Ventura GD, Hardy M (1993) Fluorine in micas: crystal-chemical control of the OH-F distribution between trioctahedral and dioctahedral sites. *Eur J Mineral* 5(1):7–18. <https://doi.org/10.1127/ejm/5/1/0007>
- Seward TM, Williams-Jones AE, Migdisov AA (2014) The chemistry of metal transport and deposition by ore-forming hydrothermal fluids. In: Holland HD and Turekian KK (eds) *Treatise on geochemistry*, vol 13. Elsevier, Oxford, pp 29–57. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01102-5>
- Shannon RD (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr A* 32(5):751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Siron G, Baumgartner L, Bouvier AS (2018) Significance of OH, F and Cl content in biotite during metamorphism of the Western Adamello contact aureole. *Contrib to Mineral Petrol* 173(8):1–19. <https://doi.org/10.1007/s00410-018-1491-0>
- Smye AJ, Warren CJ, Bickle MJ (2013) The signature of devolatilisation: extraneous  $40Ar$  systematics in high-pressure metamorphic rocks. *Geochim Cosmochim Acta* 113:94–112. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.03.018>
- Spandler C, Pirard C (2013) Element recycling from subducting slabs to arc crust: a review. *Lithos* 170:208–223. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.02.016>
- Teiber H, Scharrer M, Marks MAW, Arzamastsev AA, Wenzel T, Markl G (2015) Equilibrium partitioning and subsequent re-distribution of halogens among apatite–biotite–amphibole assemblages from mantle-derived plutonic rocks: complexities revealed. *Lithos* 220:221–237. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.02.015>
- Towler MD, Allan NL, Harrison NM, Saunders VR, Mackrodt WC, Aprà E (1994) *Ab initio* study of MnO and NiO. *Phys Rev B* 50:5041–5054. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.5041>
- Valenzano L, Torres FJ, Doll K, Pascale F, Zicovich-Wilson CM, Dovesi R (2006) *Ab initio* study of the vibrational spectrum and related properties of crystalline compounds; the case of  $CaCO_3$  calcite. *Z Phys Chem* 220:893–912. <https://doi.org/10.1524/zpch.2006.220.7.893>
- Volfinger M, Robert JL, Vielzeuf D, Neiva AMR (1985) Structural control of the chlorine content of OH-bearing silicates (micas and amphiboles). *Geochim Cosmochim Acta* 49(1):37–48. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90189-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90189-9)
- Wagner J, Haigis V, Künzel D, Jahn S (2017) Trace element partitioning between silicate melts—A molecular dynamics approach. *Geochim Cosmochim Acta* 205:245–255. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.02.017>
- Welch MD, Knight KS (1999) A neutron powder diffraction study of cation ordering in high-temperature synthetic amphiboles. *Eur J Mineral* 11(2):321–332. <https://doi.org/10.1127/ejm/11/2/0321>
- Welch MD, Marshall WG (2001) High-Pressure Behavior of Clinocllore. *Am Mineral* 86(11–12):1380–1386. <https://doi.org/10.2138/am-2001-11-1206>
- Westrich HR (1982) F-OH exchange equilibria between mica-amphibole mineral pairs. *Contrib to Mineral Petrol* 78(3):318–323. <https://doi.org/10.1007/BF00398926>
- Whitney DL, Evans BW (2010) Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Am Mineral* 95(1):185–187. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3371>
- Zellmer GF, Edmonds M, Straub SM (2015) Volatiles in subduction zone magmatism. *Geol Soc Spec Publ* 410(1):1–17. <https://doi.org/10.1144/SP410.13>

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

## Electronic supplementary material (ESM 1-4) to “Crystal chemistry and partitioning of halogens in hydrous silicates” by Figowy, S; Dubacq, B & D’Arco, P, Contributions to Mineralogy and Petrology

**ESM 1:** Minimised energy, defect energy (in Ha), cell volume (in Å<sup>3</sup>) and optimised axial (in Å) and angular (in °) cell parameters for all structures computed in this study. Variations of cell parameters and volumes - labelled Δ - are also provided.

Phase / Site	Formula	Defect	Supercell ( <i>m</i> × <i>n</i> × <i>k</i> )	Energy (Ha)	Ed (Ha)	V (Å <sup>3</sup> )	ΔV (Å <sup>3</sup> )	Cell parameters						Cell parameters variations (in %)					
								a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Δa	Δb	Δc	Δα	Δβ	Δγ
Phl	K <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>8</sub>	--	2 × 2 × 1	-12864.841	-	1038.368	-	10.719	10.715	10.585	85.257	94.828	60.022	-	-	-	-	-	-
OH1 <sup>Phl</sup>	K <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> F	F	2 × 2 × 1	-12888.869	-24.028	1035.696	-0.26	10.718	10.715	10.563	85.265	94.998	60.034	-0.01	-0.01	-0.21	0.01	0.18	0.02
OH2 <sup>Phl</sup>	K <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> F	F	2 × 2 × 1	-12888.868	-24.027	1035.808	-0.25	10.720	10.715	10.557	85.263	94.764	60.014	0.01	0.00	-0.27	0.01	-0.07	-0.01
OH3 <sup>Phl</sup>	K <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> F	F	2 × 2 × 1	-12888.868	-24.027	1035.626	-0.26	10.718	10.717	10.557	85.321	94.891	60.016	-0.01	0.02	-0.27	0.08	0.07	-0.01
OH4 <sup>Phl</sup>	K <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> F	F	2 × 2 × 1	-12888.869	-24.027	1035.929	-0.23	10.720	10.717	10.561	85.171	94.834	60.022	0.01	0.01	-0.23	-0.10	0.01	0.00
OH1 <sup>Phl</sup>	K <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-13249.154	-384.313	1044.439	0.58	10.769	10.765	10.557	85.222	95.331	60.098	0.47	0.47	-0.27	-0.04	0.53	0.13
OH2 <sup>Phl</sup>	K <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-13249.154	-384.313	1044.376	0.58	10.785	10.770	10.538	85.169	94.817	59.947	0.62	0.51	-0.44	-0.10	-0.01	-0.12
OH3 <sup>Phl</sup>	K <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-13249.152	-384.310	1044.376	0.58	10.770	10.780	10.540	85.362	95.002	59.971	0.48	0.60	-0.43	0.12	0.18	-0.09
OH4 <sup>Phl</sup>	K <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-13249.148	-384.307	1045.362	0.67	10.778	10.776	10.553	84.900	94.882	60.013	0.55	0.56	-0.31	-0.42	0.06	-0.01
OH1 <sup>Phl</sup>	K <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-15363.028	-2498.187	1048.805	1.01	10.781	10.778	10.552	85.462	94.863	60.123	0.58	0.58	-0.31	0.24	0.04	0.17
OH2 <sup>Phl</sup>	K <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-15363.028	-2498.186	1046.660	0.80	10.806	10.786	10.535	84.819	94.606	59.909	0.81	0.65	-0.48	-0.51	-0.23	-0.19
OH3 <sup>Phl</sup>	K <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-15363.024	-2498.183	1048.684	0.99	10.781	10.796	10.595	85.060	95.816	59.966	0.59	0.75	0.10	-0.23	1.04	-0.09
OH4 <sup>Phl</sup>	K <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-15363.019	-2498.178	1048.375	0.96	10.792	10.791	10.527	85.436	94.520	60.002	0.69	0.71	-0.55	0.21	-0.32	-0.03
Ms	K <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>16</sub>	--	2 × 2 × 1	-24805.833	-	1959.266	-	10.502	10.502	20.656	87.153	92.847	59.809	-	-	-	-	-	-
OH1 <sup>Ms</sup>	K <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> F	F	2 × 2 × 1	-24829.844	-24.011	1958.350	-0.05	10.497	10.503	20.655	87.160	92.843	59.793	-0.04	0.01	0.00	0.01	0.00	-0.03
OH2 <sup>Ms</sup>	K <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> F	F	2 × 2 × 1	-24829.842	-24.009	1958.573	-0.04	10.499	10.505	20.655	87.177	92.858	59.779	-0.03	0.03	-0.01	0.03	0.01	-0.05



OH3 <sup>Ms</sup>	K <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> F	F	2 × 2 × 1	-24829.844	-24.011	1958.200	-0.05	10.497	10.504	20.654	87.144	92.833	59.783	-0.04	0.02	-0.01	-0.01	-0.01	-0.04
OH4 <sup>Ms</sup>	K <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> F	F	2 × 2 × 1	-24829.845	-24.012	1958.124	-0.06	10.498	10.503	20.652	87.172	92.861	59.794	-0.04	0.01	-0.02	0.02	0.01	-0.03
OH1 <sup>Ms</sup>	K <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-25190.126	-384.293	1967.795	0.44	10.546	10.518	20.620	87.178	92.886	59.844	0.42	0.16	-0.18	0.03	0.04	0.06
OH2 <sup>Ms</sup>	K <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-25190.120	-384.287	1967.515	0.42	10.536	10.520	20.622	87.203	92.903	59.890	0.33	0.18	-0.17	0.06	0.06	0.14
OH3 <sup>Ms</sup>	K <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-25190.115	-384.282	1968.353	0.46	10.540	10.525	20.624	87.175	92.889	59.843	0.37	0.22	-0.16	0.03	0.04	0.06
OH4 <sup>Ms</sup>	K <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-25190.124	-384.291	1967.470	0.42	10.536	10.525	20.622	87.176	92.881	59.843	0.33	0.22	-0.16	0.03	0.04	0.06
OH1 <sup>Ms</sup>	K <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-27304.003	-2498.170	1971.571	0.63	10.557	10.525	20.626	87.108	92.854	59.848	0.52	0.22	-0.15	-0.05	0.01	0.07
OH2 <sup>Ms</sup>	K <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-27303.997	-2498.164	1971.349	0.62	10.545	10.526	20.630	87.136	92.879	59.909	0.42	0.23	-0.13	-0.02	0.03	0.17
OH3 <sup>Ms</sup>	K <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-27303.991	-2498.158	1972.793	0.69	10.553	10.534	20.627	87.132	92.869	59.856	0.49	0.30	-0.14	-0.02	0.02	0.08
OH4 <sup>Ms</sup>	K <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-27304.001	-2498.168	1971.346	0.62	10.547	10.533	20.627	87.143	92.873	59.848	0.43	0.30	-0.14	-0.01	0.03	0.07
Asp	Na <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>8</sub>	--	2 × 2 × 1	-11114.477	-	1000.000	-	10.758	10.687	10.539	90.000	104.933	59.835	-	-	-	-	-	-
OH1 <sup>Asp</sup>	Na <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> F	F	2 × 2 × 1	-11138.509	-24.033	991.571	-0.84	10.708	10.707	10.453	81.744	98.970	60.113	-0.46	0.19	-0.82	-9.17	-5.68	0.46
OH2 <sup>Asp</sup>	Na <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> F	F	2 × 2 × 1	-11138.507	-24.031	992.118	-0.79	10.705	10.706	10.451	81.394	98.317	60.066	-0.49	0.18	-0.83	-9.56	-6.31	0.39
OH3 <sup>Asp</sup>	Na <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> F	F	2 × 2 × 1	-11138.507	-24.030	992.447	-0.76	10.711	10.700	10.451	81.965	98.812	60.060	-0.43	0.12	-0.84	-8.93	-5.83	0.38
OH4 <sup>Asp</sup>	Na <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> F	F	2 × 2 × 1	-11138.508	-24.031	992.535	-0.75	10.714	10.701	10.455	81.818	98.786	60.061	-0.41	0.13	-0.80	-9.09	-5.86	0.38
OH1 <sup>Asp</sup>	Na <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-11498.790	-384.313	1004.037	0.40	10.774	10.770	10.489	81.451	99.162	60.108	0.14	0.78	-0.48	-9.50	-5.50	0.46
OH2 <sup>Asp</sup>	Na <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-11498.791	-384.314	1002.725	0.27	10.764	10.770	10.487	81.221	99.029	60.130	0.06	0.78	-0.50	-9.75	-5.63	0.49
OH3 <sup>Asp</sup>	Na <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-11498.792	-384.316	1001.690	0.17	10.782	10.760	10.470	81.939	99.681	60.104	0.22	0.68	-0.66	-8.96	-5.01	0.45
OH4 <sup>Asp</sup>	Na <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-11498.795	-384.318	1000.878	0.09	10.766	10.751	10.478	81.781	99.687	60.245	0.07	0.60	-0.58	-9.13	-5.00	0.69
OH1 <sup>Asp</sup>	Na <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-13612.656	-2498.179	1011.267	1.13	10.838	10.791	10.421	91.970	104.726	59.704	0.75	0.97	-1.13	2.19	-0.20	-0.22
OH2 <sup>Asp</sup>	Na <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-13612.662	-2498.185	1009.588	0.96	10.824	10.802	10.396	92.535	104.642	59.630	0.62	1.08	-1.36	2.82	-0.28	-0.34
OH3 <sup>Asp</sup>	Na <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-13612.665	-2498.189	1002.945	0.29	10.814	10.797	10.254	92.892	103.182	59.656	0.52	1.03	-2.71	3.21	-1.67	-0.30
OH4 <sup>Asp</sup>	Na <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-13612.666	-2498.190	1006.118	0.61	10.810	10.751	10.520	85.497	103.276	60.267	0.49	0.60	-0.19	-5.00	-1.58	0.72
Pg	Na <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>16</sub>	--	2 × 2 × 1	-21305.133	-	1835.783	-	10.413	10.413	19.610	88.949	91.051	59.759	-	-	-	-	-	-
OH1 <sup>Pg</sup>	Na <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>7</sub> F	F	2 × 2 × 1	-21329.144	-24.012	1834.126	-0.09	10.406	10.416	19.608	89.059	91.215	59.734	-0.07	0.02	-0.01	0.12	0.18	-0.04

OH2 <sup>Pg</sup>	Na <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>7</sub> F	F	2 × 2 × 1	-21329.142	-24.009	1835.406	-0.02	10.409	10.418	19.611	89.037	91.103	59.723	-0.04	0.05	0.00	0.10	0.06	-0.06
OH3 <sup>Pg</sup>	Na <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>7</sub> F	F	2 × 2 × 1	-21329.144	-24.011	1833.141	-0.14	10.405	10.414	19.605	88.972	91.199	59.723	-0.08	0.01	-0.03	0.03	0.16	-0.06
OH4 <sup>Pg</sup>	Na <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>7</sub> F	F	2 × 2 × 1	-21329.145	-24.013	1833.812	-0.11	10.407	10.412	19.606	88.920	91.085	59.744	-0.06	-0.01	-0.02	-0.03	0.04	-0.02
OH1 <sup>Pg</sup>	Na <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>7</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-21689.420	-384.287	1853.488	0.96	10.475	10.440	19.617	89.021	90.317	59.797	0.59	0.26	0.03	0.08	-0.81	0.06
OH2 <sup>Pg</sup>	Na <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>7</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-21689.412	-384.280	1852.033	0.89	10.458	10.441	19.618	89.193	90.657	59.871	0.43	0.27	0.04	0.27	-0.43	0.19
OH3 <sup>Pg</sup>	Na <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>7</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-21689.408	-384.276	1855.983	1.10	10.467	10.450	19.637	89.304	90.471	59.793	0.52	0.36	0.14	0.40	-0.64	0.06
OH4 <sup>Pg</sup>	Na <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>7</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-21689.418	-384.285	1855.932	1.10	10.465	10.454	19.625	89.595	90.555	59.834	0.50	0.39	0.07	0.73	-0.55	0.13
OH1 <sup>Pg</sup>	Na <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>7</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-23803.295	-2498.162	1859.199	1.28	10.494	10.445	19.628	88.827	89.925	59.811	0.78	0.31	0.09	-0.14	-1.24	0.09
OH2 <sup>Pg</sup>	Na <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>7</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-23803.285	-2498.153	1856.417	1.12	10.468	10.448	19.625	89.185	90.635	59.899	0.53	0.34	0.08	0.27	-0.46	0.23
OH3 <sup>Pg</sup>	Na <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>7</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-23803.282	-2498.150	1863.851	1.53	10.487	10.464	19.651	89.385	90.228	59.817	0.71	0.49	0.21	0.49	-0.90	0.10
OH4 <sup>Pg</sup>	Na <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>7</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-23803.292	-2498.159	1859.045	1.27	10.470	10.466	19.629	89.719	90.809	59.825	0.54	0.51	0.10	0.87	-0.27	0.11
Prg	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Mg <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> )O <sub>44</sub> (OH) <sub>4</sub>	--	1 × 1 × 2	-13182.401	-	934.992	-	10.325	10.310	10.731	82.948	97.237	57.889	-	-	-	-	-	-
OH1 <sup>Prg</sup>	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Mg <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> )O <sub>44</sub> (OH) <sub>3</sub> F	F	1 × 1 × 2	-13206.432	-24.031	932.752	-0.24	10.311	10.302	10.735	82.969	97.139	57.784	-0.13	-0.08	0.04	0.02	-0.10	-0.18
OH2 <sup>Prg</sup>	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Mg <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> )O <sub>44</sub> (OH) <sub>3</sub> F	F	1 × 1 × 2	-13206.428	-24.026	932.723	-0.24	10.310	10.302	10.743	82.899	97.170	57.761	-0.14	-0.08	0.12	-0.06	-0.07	-0.22
OH3 <sup>Prg</sup>	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Mg <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> )O <sub>44</sub> (OH) <sub>3</sub> F	F	1 × 1 × 2	-13206.431	-24.030	933.892	-0.12	10.321	10.302	10.741	83.019	97.150	57.743	-0.03	-0.08	0.10	0.09	-0.09	-0.25
OH4 <sup>Prg</sup>	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Mg <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> )O <sub>44</sub> (OH) <sub>3</sub> F	F	1 × 1 × 2	-13206.434	-24.032	933.507	-0.16	10.310	10.310	10.744	82.901	97.087	57.722	-0.14	0.01	0.13	-0.06	-0.15	-0.29
OH1 <sup>Prg</sup>	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Mg <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> )O <sub>44</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	Cl	1 × 1 × 2	-13566.716	-384.315	942.373	0.79	10.337	10.341	10.794	83.220	96.948	57.480	0.12	0.30	0.59	0.33	-0.30	-0.71
OH2 <sup>Prg</sup>	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Mg <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> )O <sub>44</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	Cl	1 × 1 × 2	-13566.720	-384.319	942.098	0.76	10.356	10.335	10.798	83.055	96.925	57.378	0.31	0.24	0.63	0.13	-0.32	-0.88
OH3 <sup>Prg</sup>	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Mg <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> )O <sub>44</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	Cl	1 × 1 × 2	-13566.712	-384.311	942.378	0.79	10.346	10.322	10.808	83.208	96.939	57.449	0.21	0.12	0.72	0.31	-0.31	-0.76
OH4 <sup>Prg</sup>	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Mg <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> )O <sub>44</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	Cl	1 × 1 × 2	-13566.728	-384.327	942.201	0.77	10.336	10.341	10.806	83.067	96.962	57.445	0.11	0.30	0.71	0.14	-0.28	-0.77
OH1 <sup>Prg</sup>	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Mg <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> )O <sub>44</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	Br	1 × 1 × 2	-15680.588	-2498.187	946.061	1.18	10.348	10.360	10.807	83.262	96.907	57.428	0.23	0.49	0.71	0.38	-0.34	-0.80
OH2 <sup>Prg</sup>	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Mg <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> )O <sub>44</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	Br	1 × 1 × 2	-15680.594	-2498.193	945.054	1.08	10.373	10.351	10.798	83.043	96.919	57.382	0.47	0.40	0.63	0.11	-0.33	-0.88
OH3 <sup>Prg</sup>	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Mg <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> )O <sub>44</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	Br	1 × 1 × 2	-15680.582	-2498.180	946.437	1.22	10.357	10.337	10.825	83.237	96.883	57.442	0.31	0.26	0.88	0.35	-0.36	-0.77
OH4 <sup>Prg</sup>	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Mg <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> )O <sub>44</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	Br	1 × 1 × 2	-15680.601	-2498.200	945.693	1.14	10.350	10.350	10.821	83.100	96.951	57.442	0.24	0.39	0.84	0.18	-0.29	-0.77
Tr	Ca <sub>4</sub> Mg <sub>10</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>44</sub> (OH) <sub>4</sub>	--	1 × 1 × 2	-12961.057	-	940.668	-	10.386	10.386	10.679	83.129	96.871	57.474	-	-	-	-	-	-

OH1 <sup>Tr</sup>	Ca <sub>4</sub> Mg <sub>10</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>44</sub> (OH) <sub>3</sub> F	F	1 × 1 × 2	-12985.080	-24.023	939.087	-0.17	10.381	10.381	10.673	83.128	96.872	57.458	-0.05	-0.05	-0.05	0.00	0.00	-0.03
OH1 <sup>Tr</sup>	Ca <sub>4</sub> Mg <sub>10</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>44</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	Cl	1 × 1 × 2	-13345.362	-384.305	947.033	0.68	10.409	10.409	10.713	83.221	96.779	57.332	0.22	0.22	0.32	0.11	-0.09	-0.25
OH1 <sup>Tr</sup>	Ca <sub>4</sub> Mg <sub>10</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>44</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	Br	1 × 1 × 2	-15459.237	-2498.181	949.644	0.95	10.418	10.418	10.728	83.246	96.754	57.286	0.30	0.30	0.46	0.14	-0.12	-0.33
Pr1	Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>16</sub>	--	2 × 2 × 2	-20382.233	-	1830.672	-	10.492	10.428	19.678	85.725	95.952	59.807	-	-	-	-	-	-
OH1 <sup>Phl</sup>	Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> F	F	2 × 2 × 2	-20406.242	-24.009	1829.700	-0.05	10.493	10.423	19.679	85.737	95.966	59.787	0.01	-0.05	0.01	0.01	0.01	-0.03
OH1 <sup>Phl</sup>	Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 2	-20766.512	-384.279	1843.470	0.70	10.512	10.461	19.705	85.844	96.015	59.839	0.19	0.32	0.14	0.14	0.07	0.05
OH1 <sup>Phl</sup>	Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> Br	Br	2 × 2 × 2	-22880.390	-2498.157	1848.825	0.99	10.522	10.472	19.720	85.910	96.049	59.846	0.28	0.43	0.22	0.22	0.10	0.06
Tlc	Mg <sub>12</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>8</sub>	--	2 × 2 × 2	-21306.160	-	1950.937	-	10.687	10.691	20.004	85.973	95.565	59.981	-	-	-	-	-	-
OH1 <sup>Tlc</sup>	Mg <sub>12</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> F	F	2 × 2 × 2	-21330.181	-24.021	1950.941	0.00	10.685	10.689	20.018	85.980	95.683	59.982	-0.02	-0.02	0.07	0.01	0.12	0.00
OH1 <sup>Tlc</sup>	Mg <sub>12</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 2	-21690.455	-384.295	1957.627	0.34	10.700	10.705	20.033	86.022	95.775	59.984	0.12	0.13	0.14	0.06	0.22	0.00
OH1 <sup>Tlc</sup>	Mg <sub>12</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> Br	Br	2 × 2 × 2	-23804.331	-2498.171	1960.470	0.49	10.705	10.710	20.046	86.035	95.818	59.983	0.16	0.17	0.21	0.07	0.26	0.00
Kln	Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>32</sub>	--	2 × 2 × 2	-13952.124	-	1373.372	-	10.473	10.428	15.057	84.331	99.058	59.850	-	-	-	-	-	-
OH1 <sup>Kln</sup>	Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 2	-13976.135	-24.011	1371.699	-0.12	10.478	10.420	15.041	84.150	98.804	59.815	0.05	-0.07	-0.11	-0.21	-0.26	-0.06
OH2 <sup>Kln</sup>	Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 2	-13976.131	-24.007	1372.918	-0.03	10.461	10.422	15.072	84.273	99.042	59.900	-0.11	-0.06	0.10	-0.07	-0.02	0.08
OH3 <sup>Kln</sup>	Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 2	-13976.129	-24.005	1373.464	0.01	10.465	10.427	15.084	84.252	99.124	59.830	-0.07	-0.01	0.18	-0.09	0.07	-0.03
OH4 <sup>Kln</sup>	Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 2	-13976.130	-24.006	1373.927	0.04	10.472	10.419	15.062	84.381	98.897	59.839	-0.01	-0.08	0.04	0.06	-0.16	-0.02
OH1 <sup>Kln</sup>	Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 2	-14336.413	-384.289	1377.059	0.27	10.490	10.464	15.010	84.019	98.790	59.913	0.16	0.35	-0.31	-0.37	-0.27	0.11
OH2 <sup>Kln</sup>	Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 2	-14336.406	-384.283	<i>1391.521</i>	1.32	10.488	10.441	15.241	84.535	99.200	59.676	0.15	0.13	1.22	0.24	0.14	-0.29
OH3 <sup>Kln</sup>	Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 2	-14336.403	-384.279	<i>1396.141</i>	1.66	10.495	10.411	15.360	83.936	99.586	59.901	0.21	-0.16	2.02	-0.47	0.53	0.08
OH4 <sup>Kln</sup>	Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 2	-14336.409	-384.285	<i>1399.692</i>	1.92	10.465	10.436	15.280	86.101	99.796	59.919	-0.08	0.08	1.48	2.10	0.74	0.12
OH1 <sup>Kln</sup>	Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 2	-16450.290	-2498.166	1380.580	0.52	10.497	10.477	15.019	84.025	98.828	59.933	0.23	0.47	-0.25	-0.36	-0.23	0.14
OH2 <sup>Kln</sup>	Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 2	-16450.293	-2498.169	1401.854	2.07	10.495	10.446	15.304	83.525	97.895	59.695	0.21	0.17	1.64	-0.96	-1.17	-0.26
OH4 <sup>Kln</sup>	Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 2	-16450.302	-2498.178	<i>1415.345</i>	3.06	10.448	10.440	15.229	88.806	98.112	59.945	-0.24	0.12	1.15	5.31	-0.96	0.16
Lz	Mg <sub>24</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>32</sub>	--	2 × 2 × 2	-14876.014	-	1486.896	-	10.730	10.730	14.912	90	90	120	-	-	-	-	-	-
OH1 <sup>Lz</sup>	Mg <sub>24</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 2	-14900.032	-24.019	1486.866	0.00	10.728	10.729	14.916	89.923	90.154	119.997	-0.02	-0.01	0.03	-0.09	0.17	0

OH2 <sup>Lz</sup>	Mg <sub>24</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 2	-14900.040	-24.027	1483.750	-0.21	10.726	10.726	14.893	90	90	120	-0.04	-0.04	-0.12	0	0	0
OH1 <sup>Lz</sup>	Mg <sub>24</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 2	-15260.311	-384.298	1504.893	1.21	10.743	10.749	15.046	89.622	90.757	119.982	0.12	0.18	0.9	-0.42	0.84	-0.01
OH2 <sup>Lz</sup>	Mg <sub>24</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 2	-15260.327	-384.314	1485.660	-0.08	10.745	10.745	14.859	90	90	120	0.13	0.13	-0.35	0	0	0
OH1 <sup>Lz</sup>	Mg <sub>24</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 2	-17374.196	-2498.182	1518.936	2.15	10.745	10.751	15.185	89.273	91.455	119.983	0.14	0.19	1.84	-0.81	1.62	-0.01
OH2 <sup>Lz</sup>	Mg <sub>24</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 2	-17374.202	-2498.189	1488.219	0.09	10.752	10.752	14.864	90	90	120	0.20	0.20	-0.32	0	0	0
Clc	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>32</sub>	--	2 × 2 × 1	-14857.559	-	1431.633	-	10.728	10.728	14.443	86.790	93.210	60.087	-	-	-	-	-	-
OH1 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 1	-14881.582	-24.023	1430.737	-0.1	10.726	10.726	14.439	86.791	93.209	60.090	-0.02	-0.02	-0.03	0.00	0.00	0.00
OH2 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 1	-14881.582	-24.023	1431.235	0.0	10.725	10.725	14.447	86.779	93.230	60.084	-0.03	-0.02	0.03	-0.01	0.02	-0.01
OH3 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 1	-14881.582	-24.023	1430.558	-0.1	10.724	10.724	14.439	86.793	93.207	60.097	-0.03	-0.03	-0.02	0.00	0.00	0.02
OH4 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 1	-14881.562	-24.004	1428.613	-0.2	10.726	10.726	14.422	86.769	93.231	60.060	-0.01	-0.01	-0.15	-0.02	0.02	-0.04
OH5 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 1	-14881.558	-23.999	1430.112	-0.1	10.727	10.729	14.435	86.596	93.167	60.055	0.00	0.01	-0.05	-0.22	-0.05	-0.05
OH6 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 1	-14881.562	-24.003	1428.703	-0.2	10.727	10.727	14.420	86.771	93.229	60.067	-0.01	-0.01	-0.16	-0.02	0.02	-0.03
OH7 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 1	-14881.563	-24.004	1429.694	-0.1	10.726	10.727	14.426	86.649	93.080	60.092	-0.01	-0.01	-0.12	-0.16	-0.14	0.01
OH8 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 1	-14881.560	-24.001	1429.813	-0.1	10.727	10.728	14.418	86.623	92.903	60.108	-0.01	0.01	-0.17	-0.19	-0.33	0.03
OH9 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 1	-14881.564	-24.005	1429.929	-0.1	10.725	10.727	14.430	86.618	93.077	60.096	-0.02	-0.01	-0.09	-0.20	-0.14	0.02
OH10 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 1	-14881.560	-24.001	1429.832	-0.1	10.726	10.731	14.424	86.457	92.920	60.085	-0.01	0.03	-0.13	-0.38	-0.31	0.00
OH1 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-15241.855	-384.297	1438.816	0.5	10.761	10.761	14.426	86.807	93.193	60.085	0.31	0.31	-0.12	0.02	-0.02	0.00
OH2 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-15241.863	-384.304	1437.672	0.4	10.754	10.762	14.425	86.819	93.185	60.055	0.25	0.33	-0.13	0.03	-0.03	-0.05
OH3 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-15241.863	-384.304	1437.802	0.4	10.756	10.756	14.423	86.805	93.195	60.115	0.27	0.27	-0.14	0.02	-0.02	0.05
OH4 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-15241.830	-384.272	1439.808	0.6	10.749	10.749	14.484	86.487	93.513	60.089	0.20	0.20	0.29	-0.35	0.32	0.00
OH5 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-15241.825	-384.266	1441.992	0.7	10.752	10.759	14.499	86.135	93.421	60.083	0.23	0.29	0.39	-0.75	0.23	-0.01
OH6 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-15241.829	-384.271	1440.535	0.6	10.751	10.751	14.484	86.475	93.525	60.115	0.22	0.22	0.29	-0.36	0.34	0.05
OH7 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-15241.834	-384.276	1438.641	0.5	10.749	10.763	14.432	86.381	92.458	60.069	0.20	0.33	-0.08	-0.47	-0.81	-0.03
OH8 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-15241.830	-384.272	1440.329	0.6	10.749	10.767	14.431	86.321	92.206	60.118	0.20	0.36	-0.08	-0.54	-1.08	0.05
OH9 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-15241.836	-384.277	1439.248	0.5	10.746	10.763	14.442	86.374	92.506	60.076	0.17	0.33	0.00	-0.48	-0.76	-0.02

OH10 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-15241.831	-384.272	1440.327	0.6	10.750	10.773	14.438	86.065	92.170	60.052	0.21	0.43	-0.04	-0.84	-1.12	-0.06
OH1 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-17355.729	-2498.170	1441.969	0.7	10.771	10.771	14.430	86.802	93.198	60.086	0.40	0.40	-0.09	0.01	-0.01	0.00
OH2 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-17355.740	-2498.181	1440.341	0.6	10.762	10.774	14.426	86.819	93.190	60.049	0.32	0.44	-0.12	0.03	-0.02	-0.06
OH3 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-17355.740	-2498.181	1440.508	0.6	10.765	10.765	14.424	86.802	93.198	60.128	0.35	0.35	-0.13	0.01	-0.01	0.07
OH4 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-17355.712	-2498.153	1447.773	1.1	10.756	10.756	14.561	86.255	93.745	60.095	0.26	0.26	0.82	-0.62	0.57	0.01
OH5 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-17355.709	-2498.151	1448.497	1.2	10.758	10.765	14.562	85.943	93.692	60.094	0.28	0.35	0.83	-0.98	0.52	0.01
OH6 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-17355.712	-2498.153	1447.847	1.1	10.757	10.757	14.558	86.220	93.780	60.118	0.27	0.27	0.79	-0.66	0.61	0.05
OH7 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-17355.718	-2498.160	1445.110	0.9	10.756	10.770	14.474	86.093	91.943	60.059	0.27	0.40	0.22	-0.80	-1.36	-0.05
OH8 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-17355.716	-2498.157	1446.287	1.0	10.756	10.772	14.473	86.036	91.742	60.110	0.26	0.42	0.21	-0.87	-1.57	0.04
OH9 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-17355.720	-2498.161	1445.795	1.0	10.753	10.770	14.485	86.099	92.014	60.070	0.24	0.39	0.29	-0.80	-1.28	-0.03
OH10 <sup>Clc</sup>	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-17355.716	-2498.157	1446.736	1.1	10.756	10.779	14.485	85.817	91.724	60.042	0.26	0.48	0.29	-1.12	-1.59	-0.08
Sud	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>32</sub>	--	2 × 2 × 1	-14395.597	-	1384.134	-	10.556	10.556	14.363	87.274	92.726	60.317	-	-	-	-	-	-
OH1 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 1	-14419.606	-24.009	1383.004	-0.1	10.549	10.549	14.362	87.258	92.742	60.375	-0.06	-0.06	-0.01	-0.02	0.02	0.10
OH2 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 1	-14419.607	-24.009	1383.111	-0.1	10.550	10.549	14.363	87.277	92.753	60.369	-0.06	-0.07	0.00	0.00	0.03	0.09
OH3 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 1	-14419.609	-24.012	1383.016	-0.1	10.550	10.550	14.363	87.287	92.713	60.350	-0.06	-0.06	0.00	0.02	-0.01	0.05
OH4 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 1	-14419.604	-24.007	1380.903	-0.2	10.554	10.554	14.339	87.296	92.704	60.284	-0.02	-0.02	-0.17	0.03	-0.02	-0.05
OH5 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 1	-14419.601	-24.004	1381.542	-0.2	10.554	10.554	14.346	87.174	92.589	60.270	-0.01	-0.01	-0.12	-0.12	-0.15	-0.08
OH6 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 1	-14419.604	-24.007	1380.845	-0.2	10.554	10.554	14.337	87.324	92.676	60.284	-0.02	-0.02	-0.18	0.06	-0.05	-0.05
OH7 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 1	-14419.602	-24.005	1381.589	-0.2	10.553	10.553	14.342	87.117	92.584	60.329	-0.03	-0.02	-0.14	-0.18	-0.15	0.02
OH8 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 1	-14419.599	-24.001	1382.263	-0.1	10.554	10.557	14.346	86.916	92.456	60.319	-0.01	0.01	-0.12	-0.41	-0.29	0.00
OH9 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 1	-14419.602	-24.004	1381.396	-0.2	10.554	10.554	14.339	87.120	92.583	60.324	-0.01	-0.02	-0.17	-0.18	-0.15	0.01
OH10 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	2 × 2 × 1	-14419.598	-24.000	1381.930	-0.2	10.555	10.555	14.337	87.079	92.431	60.340	-0.01	-0.01	-0.18	-0.22	-0.32	0.04
OH1 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-14779.881	-384.283	1393.214	0.7	10.596	10.596	14.359	87.311	92.689	60.222	0.38	0.38	-0.03	0.04	-0.04	-0.16
OH2 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-14779.889	-384.291	1392.595	0.6	10.594	10.603	14.355	87.341	92.712	60.163	0.36	0.45	-0.06	0.08	-0.02	-0.25
OH3 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-14779.894	-384.296	1392.921	0.6	10.595	10.595	14.357	87.372	92.628	60.208	0.38	0.38	-0.04	0.11	-0.11	-0.18

OH4 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-14779.873	-384.276	1389.280	0.4	10.574	10.574	14.372	87.124	92.876	60.322	0.18	0.18	0.06	-0.17	0.16	0.01
OH5 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-14779.869	-384.272	1389.947	0.4	10.575	10.576	14.376	87.020	92.627	60.307	0.18	0.19	0.09	-0.29	-0.11	-0.02
OH6 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-14779.873	-384.275	1389.624	0.4	10.574	10.574	14.369	87.221	92.779	60.339	0.17	0.17	0.04	-0.06	0.06	0.04
OH7 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-14779.866	-384.269	1393.736	0.7	10.575	10.590	14.386	86.699	91.971	60.324	0.18	0.32	0.16	-0.66	-0.81	0.01
OH8 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-14779.861	-384.264	1394.714	0.8	10.579	10.602	14.379	86.357	91.623	60.299	0.22	0.44	0.12	-1.05	-1.19	-0.03
OH9 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-14779.865	-384.267	1392.991	0.6	10.579	10.591	14.373	86.611	91.857	60.310	0.22	0.34	0.07	-0.76	-0.94	-0.01
OH10 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-14779.860	-384.263	1393.845	0.7	10.579	10.594	14.364	86.633	91.601	60.367	0.22	0.36	0.01	-0.73	-1.21	0.08
OH1 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-16893.759	-2498.162	1396.886	0.9	10.611	10.611	14.359	87.362	92.638	60.198	0.52	0.52	-0.03	0.10	-0.09	-0.20
OH2 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-16893.769	-2498.172	1395.673	0.8	10.606	10.618	14.353	87.384	92.670	60.135	0.47	0.59	-0.07	0.13	-0.06	-0.30
OH3 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-16893.773	-2498.176	1395.892	0.8	10.608	10.608	14.355	87.397	92.603	60.189	0.50	0.50	-0.06	0.14	-0.13	-0.21
OH4 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-16893.754	-2498.157	1396.549	0.9	10.579	10.579	14.444	86.941	93.059	60.328	0.22	0.22	0.56	-0.38	0.36	0.02
OH5 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-16893.752	-2498.155	1397.320	1.0	10.579	10.580	14.448	86.873	92.870	60.315	0.22	0.23	0.60	-0.46	0.15	0.00
OH6 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-16893.755	-2498.157	1396.968	0.9	10.579	10.579	14.442	87.019	92.981	60.342	0.22	0.22	0.55	-0.29	0.28	0.04
OH7 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-16893.748	-2498.151	1400.911	1.2	10.584	10.598	14.437	86.249	91.366	60.321	0.26	0.40	0.51	-1.17	-1.47	0.01
OH8 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-16893.746	-2498.149	1400.964	1.2	10.586	10.609	14.423	86.071	91.118	60.291	0.29	0.51	0.42	-1.38	-1.73	-0.04
OH9 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-16893.748	-2498.151	1399.578	1.1	10.587	10.599	14.419	86.240	91.276	60.304	0.29	0.41	0.39	-1.18	-1.56	-0.02
OH10 <sup>Sud</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-16893.745	-2498.147	1400.066	1.2	10.586	10.599	14.410	86.317	91.119	60.365	0.29	0.41	0.33	-1.10	-1.73	0.08
Czo	Ca <sub>32</sub> Al <sub>48</sub> Si <sub>48</sub> O <sub>192</sub> (OH) <sub>16</sub>	--	2 × 2 × 2	-62893.256	-	3733.055	-	17.848	11.309	20.520	90	115.670	90	-	-	-	-	-	-
OH1 <sup>Czo</sup>	Ca <sub>32</sub> Al <sub>48</sub> Si <sub>48</sub> O <sub>192</sub> (OH) <sub>15</sub> F	F	2 × 2 × 2	-62917.261	-24.005	3733.499	0.01	17.840	11.313	20.529	90	115.690	90	-0.05	0.03	0.04	0	0.02	0
OH1 <sup>Czo</sup>	Ca <sub>32</sub> Al <sub>48</sub> Si <sub>48</sub> O <sub>192</sub> (OH) <sub>15</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 2	-63277.482	-384.226	3745.654	0.34	17.847	11.339	20.555	90	115.782	90	-0.01	0.27	0.17	0	0.10	0
OH1 <sup>Czo</sup>	Ca <sub>32</sub> Al <sub>48</sub> Si <sub>48</sub> O <sub>192</sub> (OH) <sub>15</sub> Br	Br	2 × 2 × 2	-65391.346	-2498.090	3751.815	0.50	17.860	11.345	20.575	90	115.855	90	0.07	0.32	0.27	0	0.16	0
Ps	Ca <sub>32</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>48</sub> Si <sub>48</sub> O <sub>192</sub> (OH) <sub>16</sub>	--	2 × 2 × 2	-111905.179	-	3981.833	-	18.129	11.724	20.875	90	116.169	90	-	-	-	-	-	-
OH1 <sup>Ps</sup>	Ca <sub>32</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>48</sub> Si <sub>48</sub> O <sub>192</sub> (OH) <sub>15</sub> F	F	2 × 2 × 2	-111929.181	-24.002	3981.224	-0.02	18.119	11.727	20.879	90	116.181	90	-0.05	0.03	0.02	0	0.01	0
OH1 <sup>Ps</sup>	Ca <sub>32</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>48</sub> Si <sub>48</sub> O <sub>192</sub> (OH) <sub>15</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 2	-112289.429	-384.251	3993.275	0.29	18.144	11.739	20.886	90	116.152	90	0.09	0.13	0.05	0	-0.01	0
OH1 <sup>Ps</sup>	Ca <sub>32</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>48</sub> Si <sub>48</sub> O <sub>192</sub> (OH) <sub>15</sub> Br	Br	2 × 2 × 2	-114403.307	-2498.128	3998.283	0.41	18.159	11.739	20.899	90	116.170	90	0.17	0.13	0.12	0	0.00	0
Car	Mn <sup>2+</sup> <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (OH) <sub>32</sub>	--	1 × 1 × 2	-16155.900	-	1448.701	-	12.272	12.272	10.316	90	90	68.830	-	-	-	-	-	-
OH1 <sup>Car</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	1 × 1 × 2	-16179.921	-24.022	1447.926	-0.05	12.270	12.266	10.318	89.987	90.045	68.815	-0.01	-0.05	0.02	-0.01	0.05	-0.02

OH2 <sup>Car</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	1 × 1 × 2	-16179.902	-24.003	1447.349	-0.09	12.254	12.277	10.316	90.010	90.013	68.840	-0.14	0.04	0.00	0.01	0.01	0.01
OH1 <sup>Car</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	1 × 1 × 2	-16540.198	-384.299	1456.262	0.52	12.341	12.266	10.324	90.071	89.898	68.727	0.56	-0.04	0.07	0.08	-0.11	-0.15
OH2 <sup>Car</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	1 × 1 × 2	-16540.155	-384.255	1458.320	0.66	12.260	12.358	10.346	90.159	90.049	68.484	-0.09	0.71	0.29	0.18	0.05	-0.50
OH1 <sup>Car</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	1 × 1 × 2	-18654.077	-2498.177	1458.634	0.69	12.348	12.272	10.328	90.143	89.873	68.746	0.63	0.00	0.12	0.16	-0.14	-0.12
OH2 <sup>Car</sup>	Mn <sup>2+</sup> <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	1 × 1 × 2	-18654.032	-2498.133	1463.254	1.00	12.271	12.393	10.353	90.140	90.024	68.351	-0.01	0.99	0.35	0.16	0.03	-0.70
MgCar	Mg <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (OH) <sub>32</sub>	--	1 × 1 × 2	-16155.900	-	1448.701	-	12.272	12.272	10.316	90	90	68.830	-	-	-	-	-	-
OH1 <sup>MgCar</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	1 × 1 × 2	-16179.921	-24.022	1447.926	-0.05	12.270	12.266	10.318	89.987	90.045	68.815	-0.01	-0.05	0.02	-0.01	0.05	-0.02
OH2 <sup>MgCar</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (OH) <sub>31</sub> F	F	1 × 1 × 2	-16179.902	-24.003	1447.349	-0.09	12.254	12.277	10.316	90.010	90.013	68.840	-0.14	0.04	0.00	0.01	0.01	0.01
OH1 <sup>MgCar</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	1 × 1 × 2	-16540.198	-384.299	1456.262	0.52	12.341	12.266	10.324	90.071	89.898	68.727	0.56	-0.04	0.07	0.08	-0.11	-0.15
OH2 <sup>MgCar</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	Cl	1 × 1 × 2	-16540.155	-384.255	1458.320	0.66	12.260	12.358	10.346	90.159	90.049	68.484	-0.09	0.71	0.29	0.18	0.05	-0.50
OH1 <sup>MgCar</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	1 × 1 × 2	-18654.077	-2498.177	1458.634	0.69	12.348	12.272	10.328	90.143	89.873	68.746	0.63	0.00	0.12	0.16	-0.14	-0.12
OH2 <sup>MgCar</sup>	Mg <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	Br	1 × 1 × 2	-18654.032	-2498.133	1463.254	1.00	12.271	12.393	10.353	90.140	90.024	68.351	-0.01	0.99	0.35	0.16	0.03	-0.70
Bru	Mg(OH) <sub>2</sub>	--	1 × 1 × 1	-351.901	-	43.003	-	3.178	3.178	4.917	90	90	120	-	-	-	-	-	-
OH1 <sup>Bru</sup>	Mg(OH)F	F	1 × 1 × 1	-375.926	-24.026	41.764	-2.88	3.141	3.141	4.888	90	90	120	-1.16	-1.16	-0.59	0	0	0
OH1 <sup>Bru</sup>	Mg(OH)Cl	Cl	1 × 1 × 1	-736.224	-384.323	53.438	24.27	3.455	3.455	5.168	90	90	120	8.73	8.73	5.10	0	0	0
OH1 <sup>Bru</sup>	Mg(OH)Br	Br	1 × 1 × 1	-2850.105	-2498.204	60.123	39.81	3.545	3.545	5.526	90	90	120	11.54	11.54	12.37	0	0	0
Bru	Mg <sub>4</sub> (OH) <sub>8</sub>	--	2 × 2 × 1	-1407.607	-	171.697	-	6.348	6.348	4.920	90	90	120	-	-	-	-	-	-
OH1 <sup>Bru</sup>	Mg <sub>4</sub> (OH) <sub>7</sub> F	F	2 × 2 × 1	-1431.639	-24.033	165.437	-3.65	6.308	6.308	4.801	90.011	89.982	120.001	-0.63	-0.64	-2.41	0.01	-0.02	0.00
OH1 <sup>Bru</sup>	Mg <sub>4</sub> (OH) <sub>7</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 1	-1791.947	-384.340	206.603	20.33	6.415	6.415	5.796	90	90	120	1.06	1.06	17.82	0	0	0
OH1 <sup>Bru</sup>	Mg <sub>4</sub> (OH) <sub>7</sub> Br	Br	2 × 2 × 1	-3905.837	-2498.230	223.069	29.92	6.417	6.417	6.256	90	90	120	1.08	1.08	27.15	0	0	0
Bru	Mg <sub>8</sub> (OH) <sub>16</sub>	--	2 × 2 × 2	-2815.213	-	344.067	-	6.349	6.349	9.855	90	90	120	-	-	-	-	-	-
OH1 <sup>Bru</sup>	Mg <sub>8</sub> (OH) <sub>15</sub> F	F	2 × 2 × 2	-2839.244	-24.031	338.857	-1.51	6.331	6.331	9.762	90	90	120	-0.29	-0.29	-0.94	0	0	0
OH1 <sup>Bru</sup>	Mg <sub>8</sub> (OH) <sub>15</sub> Cl	Cl	2 × 2 × 2	-3199.546	-384.333	377.532	9.73	6.387	6.387	10.688	90	90	120	0.59	0.59	8.45	0	0	0
OH1 <sup>Bru</sup>	Mg <sub>8</sub> (OH) <sub>15</sub> Br	Br	2 × 2 × 2	-5313.436	-2498.223	397.406	15.50	6.388	6.388	11.244	90	90	120	0.61	0.61	14.10	0	0	0
Bru	Mg <sub>18</sub> (OH) <sub>36</sub>	--	3 × 3 × 2	-6334.231	-	774.481	-	9.522	9.522	9.863	90	90	120	-	-	-	-	-	-

OH1 <sup>Bru</sup>	Mg <sub>18</sub> (OH) <sub>35</sub> F	F	3 × 3 × 2	-6358.262	-24.031	768.297	-0.80	9.509	9.509	9.812	90	90	120	-0.14	-0.14	-0.52	0	0	0
OH1 <sup>Bru</sup>	Mg <sub>18</sub> (OH) <sub>35</sub> Cl	Cl	3 × 3 × 2	-6718.563	-384.332	824.391	6.44	9.546	9.546	10.447	90	90	120	0.25	0.25	5.92	0	0	0
OH1 <sup>Bru</sup>	Mg <sub>18</sub> (OH) <sub>35</sub> Br	Br	3 × 3 × 2	-8832.450	-2498.219	873.359	12.77	9.543	9.543	11.075	90	90	120	0.22	0.22	12.28	0	0	0
Bru	Mg <sub>27</sub> (OH) <sub>54</sub>	--	3 × 3 × 3	-9501.346	-	1161.721	-	9.522	9.522	14.795	90	90	120	-	-	-	-	-	-
OH1 <sup>Bru</sup>	Mg <sub>27</sub> (OH) <sub>53</sub> F	F	3 × 3 × 3	-9525.377	-24.031	1155.575	-0.53	9.513	9.513	14.744	90	90	120	-0.09	-0.09	-0.34	0	0	0
OH1 <sup>Bru</sup>	Mg <sub>27</sub> (OH) <sub>53</sub> Cl	Cl	3 × 3 × 3	-9885.677	-384.331	1210.899	4.23	9.538	9.538	15.370	90	90	120	0.16	0.16	3.89	0	0	0
OH1 <sup>Bru</sup>	Mg <sub>27</sub> (OH) <sub>53</sub> Br	Br	3 × 3 × 3	-11999.564	-2498.218	1259.700	8.43	9.536	9.536	15.996	90	90	120	0.15	0.15	8.12	0	0	0
Bru	Mg <sub>48</sub> (OH) <sub>96</sub>	--	4 × 4 × 3	-16891.282	-	2065.239	-	12.696	12.696	14.795	90	90	120	-	-	-	-	-	-
OH1 <sup>Bru</sup>	Mg <sub>48</sub> (OH) <sub>95</sub> F	F	4 × 4 × 3	-16915.313	-24.031	2054.761	-0.51	12.688	12.688	14.738	90	90	120	-0.06	-0.06	-0.38	0	0	0
OH1 <sup>Bru</sup>	Mg <sub>48</sub> (OH) <sub>95</sub> Cl	Cl	4 × 4 × 3	-17275.612	-384.330	2106.664	2.01	12.708	12.708	15.062	90	90	120	0.10	0.10	1.81	0	0	0
OH1 <sup>Bru</sup>	Mg <sub>48</sub> (OH) <sub>95</sub> Br	Br	4 × 4 × 3	-19389.491	-2498.210	2165.934	4.88	12.708	12.708	15.487	90	90	120	0.09	0.09	4.68	0	0	0
Bru	Mg <sub>64</sub> (OH) <sub>128</sub>	--	4 × 4 × 4	-22521.709	-	2753.667	-	12.696	12.696	19.726	90	90	120	-	-	-	-	-	-
OH1 <sup>Bru</sup>	Mg <sub>64</sub> (OH) <sub>127</sub> F	F	4 × 4 × 4	-22545.740	-24.031	2741.383	-0.45	12.690	12.690	19.657	90	90	120	-0.05	-0.05	-0.35	0	0	0
OH1 <sup>Bru</sup>	Mg <sub>64</sub> (OH) <sub>127</sub> Cl	Cl	4 × 4 × 4	-22906.039	-384.330	2794.043	1.47	12.705	12.705	19.987	90	90	120	0.07	0.07	1.32	0	0	0
OH1 <sup>Bru</sup>	Mg <sub>64</sub> (OH) <sub>127</sub> Br	Br	4 × 4 × 4	-25019.918	-2498.209	2847.673	3.41	12.705	12.705	20.370	90	90	120	0.07	0.07	3.26	0	0	0



**ESM 2:** Cell parameters variations (in ‰ for F uptake, in % for Cl and Br incorporation) in optimised structures.

Site	Supercell ( $m \times n \times k$ )	Formula	$\Delta$ cell volume ( $\text{\AA}^3$ )	$\Delta a$ (‰)	$\Delta b$ (‰)	$\Delta c$ (‰)	$\Delta \alpha$ (‰)	$\Delta \beta$ (‰)	$\Delta \gamma$ (‰)
<b>F = OH exchange</b>									
OH1 <sup>Phl</sup>	$2 \times 2 \times 1$	$\text{K}_4\text{Mg}_{12}\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_7\text{F}$	-2.57	-0.05	-0.06	-2.10	0.10	1.80	0.21
OH1 <sup>Ms</sup>	$2 \times 2 \times 1$	$\text{K}_8\text{Al}_{24}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}(\text{OH})_{15}\text{F}$	-0.47	-0.42	0.13	-0.04	0.08	-0.04	-0.26
OH1 <sup>Prg</sup>	$1 \times 1 \times 2$	$\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Mg}_8\text{Al}_2(\text{Si}_{12}\text{Al}_4)\text{O}_{44}(\text{OH})_3\text{F}$	-2.40	-1.32	-0.77	0.39	0.25	-1.01	-1.83
OH4 <sup>Prg</sup>	$1 \times 1 \times 2$	$\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Mg}_8\text{Al}_2(\text{Si}_{12}\text{Al}_4)\text{O}_{44}(\text{OH})_3\text{F}$	-1.59	-1.39	0.06	1.25	-0.57	-1.54	-2.89
OH1 <sup>Tr</sup>	$1 \times 1 \times 2$	$\text{Ca}_4\text{Mg}_{10}\text{Si}_{16}\text{O}_{44}(\text{OH})_3\text{F}$	-1.68	-0.48	-0.48	-0.52	-0.01	0.01	-0.27
OH1 <sup>Pg</sup>	$2 \times 2 \times 1$	$\text{Na}_8\text{Al}_{24}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}(\text{OH})_{15}\text{F}$	-0.90	-0.73	0.24	-0.12	1.23	1.80	-0.42
OH1 <sup>Tlc</sup>	$2 \times 2 \times 2$	$\text{Mg}_{24}\text{Si}_{32}\text{O}_{80}(\text{OH})_{15}\text{F}$	0.00	-0.18	-0.21	0.74	0.09	1.23	0.01
OH1 <sup>PrI</sup>	$2 \times 2 \times 2$	$\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{80}(\text{OH})_{15}\text{F}$	-0.53	0.10	-0.47	0.07	0.13	0.14	-0.35
OH1 <sup>Kln</sup>	$2 \times 2 \times 2$	$\text{Al}_{16}\text{Si}_{16}\text{O}_{40}(\text{OH})_{31}\text{F}$	-1.22	0.48	-0.74	-1.06	-2.15	-2.56	-0.59
OH4 <sup>Kln</sup>	$2 \times 2 \times 2$	$\text{Al}_{16}\text{Si}_{16}\text{O}_{40}(\text{OH})_{31}\text{F}$	0.40	-0.06	-0.81	0.36	0.59	-1.63	-0.18
OH1 <sup>Lz</sup>	$2 \times 2 \times 2$	$\text{Mg}_{24}\text{Si}_{16}\text{O}_{40}(\text{OH})_{31}\text{F}$	-0.02	-0.20	-0.10	0.30	-0.90	1.70	0
OH2 <sup>Lz</sup>	$2 \times 2 \times 2$	$\text{Mg}_{24}\text{Si}_{16}\text{O}_{40}(\text{OH})_{31}\text{F}$	-2.12	-0.40	-0.40	-1.20	0	0	0
OH2 <sup>Clc</sup>	$2 \times 2 \times 1$	$\text{Mg}_{20}\text{Si}_{12}\text{Al}_8\text{O}_{40}(\text{OH})_{31}\text{F}$	-0.28	-0.25	-0.19	0.27	-0.13	0.21	-0.06

OH4 <sup>Clc</sup>	2 × 2 × 1	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> F	-2.11	-0.14	-0.14	-1.47	-0.25	0.23	-0.44
OH1 <sup>Czo</sup>	2 × 2 × 2	Ca <sub>32</sub> Al <sub>48</sub> Si <sub>48</sub> O <sub>192</sub> (OH) <sub>15</sub> F	0.12	-0.46	0.32	0.43	0	0.17	0
OH1 <sup>MgCar</sup>	1 × 1 × 2	Mg <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (OH) <sub>31</sub> F	-0.54	-0.14	-0.46	0.16	-0.15	0.50	-0.21
OH2 <sup>MgCar</sup>	1 × 1 × 2	Mg <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (OH) <sub>31</sub> F	-0.93	-1.40	0.40	0.00	0.11	0.14	0.15
<b>Cl = OH exchange</b>			<b>Δ cell volume (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>Δa (%)</b>	<b>Δb (%)</b>	<b>Δc (%)</b>	<b>Δα (%)</b>	<b>Δβ (%)</b>	<b>Δγ (%)</b>
OH1 <sup>Phl</sup>	2 × 2 × 1	K <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> Cl	0.58	0.47	0.47	-0.27	-0.04	0.53	0.13
OH1 <sup>Ms</sup>	2 × 2 × 1	K <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> Cl	0.44	0.42	0.16	-0.18	0.03	0.04	0.06
OH1 <sup>Prg</sup>	1 × 1 × 2	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Mg <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> )O <sub>44</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	0.79	0.12	0.30	0.59	0.33	-0.30	-0.71
OH4 <sup>Prg</sup>	1 × 1 × 2	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Mg <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> )O <sub>44</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	0.77	0.11	0.30	0.71	0.14	-0.28	-0.77
OH1 <sup>Tr</sup>	1 × 1 × 2	Ca <sub>4</sub> Mg <sub>10</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>44</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	0.68	0.22	0.22	0.32	0.11	-0.09	-0.25
OH1 <sup>Pg</sup>	2 × 2 × 1	Na <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> Cl	0.96	0.59	0.26	0.03	0.08	-0.81	0.06
OH1 <sup>Tlc</sup>	2 × 2 × 2	Mg <sub>24</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> Cl	0.34	0.12	0.13	0.14	0.06	0.22	0.00
OH1 <sup>Prl</sup>	2 × 2 × 2	Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> Cl	0.70	0.19	0.32	0.14	0.14	0.07	0.05
OH1 <sup>Kln</sup>	2 × 2 × 2	Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	0.27	0.16	0.35	-0.31	-0.37	-0.27	0.11

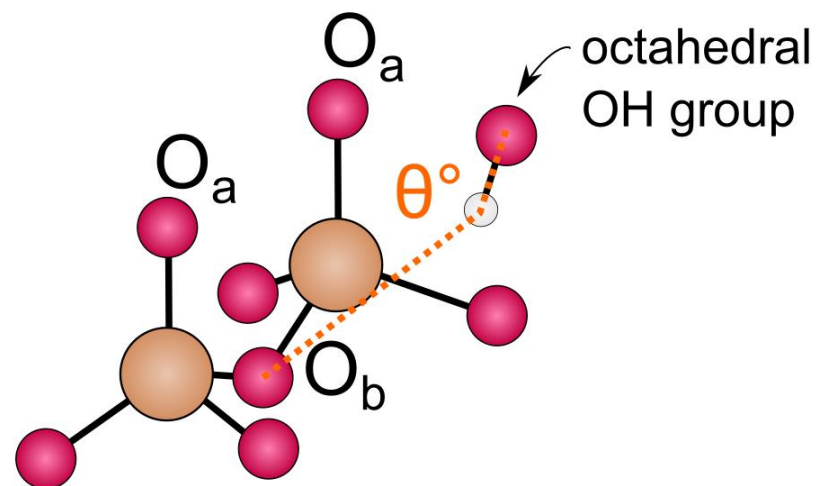
OH4 <sup>Kln</sup>	2 × 2 × 2	Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	1.92	-0.08	0.08	1.48	2.10	0.74	0.12
OH1 <sup>Lz</sup>	2 × 2 × 2	Mg <sub>24</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	1.21	0.12	0.18	0.90	-0.42	0.84	-0.01
OH2 <sup>Lz</sup>	2 × 2 × 2	Mg <sub>24</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	-0.08	0.13	0.13	-0.35	0	0	0
OH2 <sup>Clc</sup>	2 × 2 × 1	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	0.42	0.25	0.33	-0.13	0.03	-0.03	-0.05
OH4 <sup>Clc</sup>	2 × 2 × 1	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	0.57	0.20	0.20	0.29	-0.35	0.32	0.00
OH1 <sup>Czo</sup>	2 × 2 × 2	Ca <sub>32</sub> Al <sub>48</sub> Si <sub>48</sub> O <sub>192</sub> (OH) <sub>15</sub> Cl	0.34	-0.01	0.27	0.17	0	0.10	0
OH1 <sup>MgCar</sup>	1 × 1 × 2	Mg <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	0.52	0.56	-0.04	0.07	0.08	-0.11	-0.15
OH2 <sup>MgCar</sup>	1 × 1 × 2	Mg <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (OH) <sub>31</sub> Cl	0.66	-0.09	0.71	0.29	0.18	0.05	-0.50
<b>Br = OH exchange</b>			<b>Δ cell volume (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>Δa (%)</b>	<b>Δb (%)</b>	<b>Δc (%)</b>	<b>Δα (%)</b>	<b>Δβ (%)</b>	<b>Δγ (%)</b>
OH1 <sup>Phl</sup>	2 × 2 × 1	K <sub>4</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>7</sub> Br	1.01	0.58	0.58	-0.31	0.24	0.04	0.17
OH1 <sup>Ms</sup>	2 × 2 × 1	K <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> Br	0.63	0.52	0.22	-0.15	-0.05	0.01	0.07
OH1 <sup>Prg</sup>	1 x 1 x 2	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Mg <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> )O <sub>44</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	1.18	0.23	0.49	0.71	0.38	-0.34	-0.80
OH4 <sup>Prg</sup>	1 × 1 × 2	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Mg <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> )O <sub>44</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	1.14	0.24	0.39	0.84	0.18	-0.29	-0.77
OH1 <sup>Tr</sup>	1 × 1 × 2	Ca <sub>4</sub> Mg <sub>10</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>44</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	0.95	0.30	0.30	0.46	0.14	-0.12	-0.33
OH1 <sup>Pg</sup>	2 × 2 × 1	Na <sub>8</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> Br	1.28	0.78	0.31	0.09	-0.14	-1.24	0.09

OH1 <sup>Tlc</sup>	2 × 2 × 2	Mg <sub>24</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> Br	0.49	0.16	0.17	0.21	0.07	0.26	0.00
OH1 <sup>Prl</sup>	2 × 2 × 2	Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>80</sub> (OH) <sub>15</sub> Br	0.99	0.28	0.43	0.22	0.22	0.10	0.06
OH1 <sup>Kln</sup>	2 × 2 × 2	Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	0.52	0.23	0.47	-0.25	-0.36	-0.23	0.14
OH4 <sup>Kln</sup>	2 × 2 × 2	Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	3.06	-0.24	0.12	1.15	5.31	-0.96	0.16
OH1 <sup>Lz</sup>	2 × 2 × 2	Mg <sub>24</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	2.15	0.14	0.19	1.84	-0.81	1.62	-0.01
OH2 <sup>Lz</sup>	2 × 2 × 2	Mg <sub>24</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	0.09	0.20	0.20	-0.32	0	0	0
OH2 <sup>Clc</sup>	2 × 2 × 1	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	0.61	0.32	0.44	-0.12	0.03	-0.02	-0.06
OH4 <sup>Clc</sup>	2 × 2 × 1	Mg <sub>20</sub> Si <sub>12</sub> Al <sub>8</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	1.13	0.26	0.26	0.82	-0.62	0.57	0.01
OH1 <sup>Czo</sup>	2 × 2 × 2	Ca <sub>32</sub> Al <sub>48</sub> Si <sub>48</sub> O <sub>192</sub> (OH) <sub>15</sub> Br	0.50	0.07	0.32	0.27	0	0.16	0
OH1 <sup>MgCar</sup>	1 × 1 × 2	Mg <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	0.69	0.63	0.00	0.12	0.16	-0.14	-0.12
OH2 <sup>MgCar</sup>	1 × 1 × 2	Mg <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (OH) <sub>31</sub> Br	1.00	-0.01	0.99	0.35	0.16	0.03	-0.70

**ESM 3:** Geometry of the bond between the hydroxyl group and the neighbouring tetrahedral oxygens (Oa and Ob).

		$\theta$ angle (°)	H --- Oa/Ob distance (Å)	OH bond length (Å)
muscovite	Oa	134	2.83	0.963
	Ob	<b>155</b>	<b>2.47</b>	
sudoite	Oa	131	2.95	0.961
	Ob	<b>166</b>	<b>2.59</b>	
kaolinite	Oa	140	2.71	0.967
	Ob	130	2.91	
pyrophyllite	Oa	132	2.83	0.962
	Ob	<b>161</b>	<b>2.50</b>	
phlogopite	Oa	75	3.24	0.960
	Ob	115	3.2	
clinochlore	Oa	75	3.23	0.962
	Ob	115	3.29	
lizardite	Oa	74	3.22	0.961
	Ob	117	2.97	
talc	Oa	74	3.22	0.963
	Ob	116	2.9	

**ESM 4:** Geometry of the bond between the hydroxyl group and the neighbouring tetrahedral oxygens ( $O_a$  and  $O_b$ ).  $\theta$  is the OH-O angle corresponding to the hydrogen bond.





### 4.3. Perspectives du chapitre

L'un des points manquants dans la modélisation de l'article est la contribution de  $\text{Fe}^{2+}$ . Cet ion possède une configuration électronique en  $[\text{Ar}](3d)^6$ . Dans le cas d'un état commun haut spin, un électron présentant un spin « up » doit être positionné sur une des orbitales d, chacune d'entre elles étant occupée par un électron avec un spin « down ». Cette situation est problématique, en particulier pour les minéraux de symétrie élevée (cubique) car les orbitales d ( $T_{2g}$ ) sont équivalentes. Le nombre de solutions possibles est rapidement important et les énergies souvent très proches les unes des autres : il devient alors très difficile, voire impossible, d'obtenir des solutions cohérentes et comparables d'un calcul à l'autre.

Dans le cas de  $\text{Fe}^{2+}$ , il y a beaucoup de solutions possibles, et la procédure SCF peut facilement se perdre, en particulier en essayant d'optimiser de grands systèmes. Il est possible de prendre en compte le fer divalent dans les calculs *ab initio* dans des systèmes ferro-magnésiens simples, par exemple dans les spinelles (Dutta et Mandal, 2012) ou les pérovskites (Bengston et al., 2008).

Dans le cas des composés étudiés par Figowy et al. (2021), la taille des systèmes et leur composition chimique plus complexe rend la gestion de  $\text{Fe}^{2+}$  beaucoup plus critique. La grande complexité de la modélisation *ab initio* de  $\text{Fe}^{2+}$  a restreint les calculs de cet article à des compositions simplifiées ne contenant pas de fer divalent.  $\text{Fe}^{2+}$  est néanmoins communément trouvé en tant qu'élément majeur dans de nombreux silicates hydroxylés (e.g. biotites, chlorites, amphiboles), et plusieurs études ont pu montrer son importance dans l'incorporation de F et Cl au sein de phases minérales telles que les micas ou les amphiboles (e.g. Ramberg, 1952 ; Volfinger et al., 1985 ; Chevychelov et al., 2008). Au lieu d'utiliser de grandes mailles de silicates hydroxylés ferreux – qui sont par ailleurs souvent des composés métastables – il serait possible de tester l'influence de  $\text{Fe}^{2+}$  sur l'incorporation des halogènes au sein d'une maille de brucite, qui reste le système le plus simple modélisé dans cette étude.

Les résultats obtenus pourraient ainsi être enrichis ultérieurement en se concentrant sur l'influence du fer divalent dans le partage des halogènes, en prenant en compte les configurations « haut-spin » et « bas-spin » dans les modèles.

Le problème lié à la gestion des états magnétiques par le programme de calcul n'est par ailleurs pas réservé au  $\text{Fe}^{2+}$  (même s'il représente la principale source d'entrave dans le cadre de l'étude de minéraux ferro-magnésiens). On citera par exemple l'ion manganèse qui peut exister dans de nombreux états de valence.



Des assemblages métamorphiques plus complets peuvent également être considérés en ajoutant des phases minérales hydroxylées présentes en zone de subduction, telles que la lawsonite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ , caractéristique du faciès des schistes bleus. Ce minéral a en effet été montré comme un potentiel porteur de F et de Cl en traces dans les roches métamorphiques (e.g. Debret et al. (2016) a par exemple mesuré environ 40-50 ppm de F et 65-70 ppm de Cl dans des lawsonites d'un métagabbro des Schistes Lustrés, Alpes occidentales). L'incorporation des halogènes pourrait alors être modélisée dans les différents sites OH de ce minéral.

En parallèle, des mécanismes de substitution couplés potentiels peuvent être testés dans les minéraux nominalemt anhydres. Certains de ces mécanismes ont été présentés dans le chapitre 2 de la thèse (e.g. Armbruster et al., 2006 ; Pagé et al., 2016 ; Kendrick, 2018b). Plusieurs études sur assemblages naturels ou minéraux synthétiques ont pu montrer l'importance non négligeable de ces minéraux dans le transport des halogènes en traces jusque dans la zone de transition (voir Roberge et al. (2017) pour le stockage de F dans la wadsleyite et la ringwoodite, polymorphes de haute pression de l'olivine). La comparaison des coûts énergétiques pour un même mécanisme de substitution dans des minéraux tels que le grenat, le pyroxène ou l'olivine permettrait de déterminer des coefficients de partage pour les halogènes et de déterminer dans quelle(s) phase(s) anhydre(s) ces derniers sont plus favorablement incorporés.

Il n'existe par ailleurs pratiquement aucune donnée sur le partage de l'iode en traces dans ces minéraux. Il est nécessaire d'ajouter à la présente étude une modélisation *ab initio* de l'incorporation de l'iode dans les silicates hydroxylés, permettant d'identifier les principales espèces hôtes au sein d'assemblages métamorphiques, ainsi que d'étudier l'influence de la cristalochimie sur l'incorporation de cet élément. S'il est attendu que l'encombrement stérique soit le paramètre dominant le partage de l'iode en raison de sa différence de rayon ionique avec le groupement hydroxyle remplacé (2.20 Å contre 1.37 Å d'après Shannon, 1976), le calcul des énergies de défaut permettrait également de quantifier l'importance des interactions électrostatiques. La quantification des coefficients de partage théoriques au sein d'assemblages métamorphiques simplifiés contribuerait à pallier le manque actuel de données géochimiques sur le comportement de l'iode en zone de subduction. Ces données doivent par la suite être comparées à celles déjà obtenues pour les autres halogènes, notamment Br.

The background of the slide features a repeating pattern of molecular structures, likely representing a crystal lattice or a network of atoms and bonds, rendered in a light gray color against a darker gray background.

## **APPROCHE 2 :**

## **ANALYSE IN SITU**

**Chapitre 5 :** Quantification analytique des halogènes –  
protocole et développement

**Chapitre 6 :** Quantification analytique des halogènes –  
application au complexe ophiolitique du Mont Albert  
(Québec, Canada)

## Chapitre 5 - Quantification analytique des halogènes – protocole et développement

---

Le second volet de la thèse consiste à améliorer un protocole de mesure ponctuelle, simultanée, *in situ* et « en routine » des halogènes F, Cl, Br et I dans des minéraux et de l'appliquer à une étude de cas sur des roches métamorphiques et mantelliques, dans le but d'utiliser les halogènes comme traceurs des interactions fluides-roches à l'interface des plaques en zone de subduction (voir chapitre 6 pour l'étude de cas). La mesure des halogènes est effectuée en combinant deux méthodes, la microsonde électronique (éléments majeurs, F, Cl) et la spectrométrie de masse à ablation laser LA-ICP-MS (éléments en traces, Cl, Br, I). Comme expliqué en introduction et dans le chapitre 1, un développement analytique est nécessaire pour la mesure des halogènes par LA-ICP-MS. Plusieurs problèmes sont fréquemment rencontrés (e.g. Seo et al., 2011 ; Colucci et al., 2018) : 1) les énergies d'ionisation élevées de F, Cl, Br et I qui complexifient considérablement leur détection, rendant impossible l'ionisation de F dans le plasma d'Ar de l'ICP-MS (voir le tableau i en introduction, et également Ansberque et al., 2019), 2) les nombreuses interférences possibles avec les rapports masse/charge des isotopes  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$  et  $^{127}\text{I}$  qui dégradent les rapports signal/bruit des halogènes, en particulier aux très faibles concentrations, 3) les concentrations très faibles, notamment en Br et I (< 1-10 ppm), qui nécessitent d'optimiser les limites de détection, et 4) le manque de standards bien quantifiés aux concentrations proches de 1 ppm, en particulier pour l'iode.

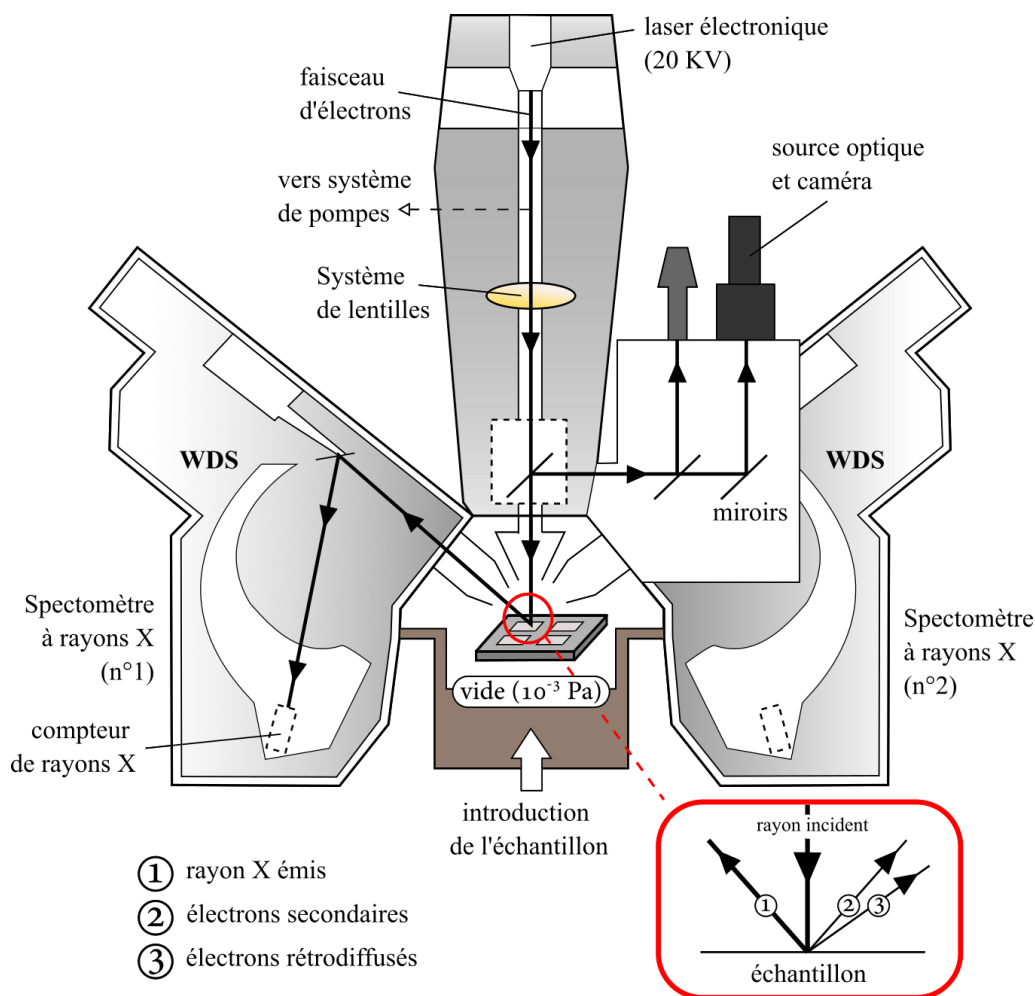
Ce chapitre porte sur le protocole analytique mis en place pour quantifier les halogènes. Les deux méthodes utilisées – microsonde électronique et LA-ICP-MS - sont décrites, ainsi que les standards utilisés pour effectuer les calibrations. L'accent est mis tout particulièrement sur la gestion des interférences isobariques au LA-ICP-MS, et un protocole de calibration est proposé pour les halogènes dans la continuité du travail en cours d'écriture de Villemant et al. (in prep.) dont le manuscrit est disponible en annexes (A5) du mémoire de thèse. Les calibrations obtenues ont été utilisées dans le chapitre suivant pour quantifier en *in situ* ces éléments dans des minéraux naturels.

## 5.1. Analyse des éléments majeurs, F et Cl : microsonde électronique

### 5.1.1. Principe de fonctionnement

La microsonde électronique est principalement utilisée pour quantifier les éléments majeurs avec une grande précision (classiquement de l'ordre de 1 % de la valeur mesurée), ainsi que des éléments en traces (avec des limites de détection cependant plus élevées qu'avec des techniques analytiques dédiées à cet usage telles que la SIMS ou l'ICP-MS). Il est possible de réaliser des analyses ponctuelles (*in situ*) non destructives sur la surface des échantillons, ainsi que des cartographies chimiques élémentaires mettant en évidence d'éventuelles zonations au sein des cristaux.

La figure 5.1 représente un schéma simplifié d'une microsonde électronique munie de spectromètres à dispersion de longueur d'onde (ou WDS, pour « wavelength-dispersive spectrometer »). Lors d'une analyse à la microsonde électronique, un faisceau d'électrons est émis avec une tension élevée (15-20 kV pour les analyses ponctuelles de cette étude). Le faisceau d'électrons émis passe par une anode qui accélère les électrons sous vide (environ  $10^{-3}$  Pa), puis dans un système de lentilles qui focalisent les électrons en direction de l'échantillon ciblé, avec une taille de faisceau pouvant être inférieure à 1  $\mu\text{m}$  dans des conditions classiques d'analyse. Les électrons interagissent avec l'échantillon, causant l'émission de différents rayons comprenant des rayons X, des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés. Les rayons X émis suite à cette interaction sont ensuite détectés par un ou plusieurs spectromètres qui séparent les rayons en fonction des longueurs d'onde. Chaque élément contenu dans l'échantillon dispose d'un spectre (composé d'une raie principale et de raies secondaires) qui lui est propre et va donc être identifié et quantifié. L'intensité des pics dépend de la concentration de l'élément dans l'échantillon ciblé et de nombreux autres facteurs tels que l'auto-absorption du rayonnement X par la matrice (« effets de matrice »). Dans un même temps, la détection des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires va permettre de visualiser l'échantillon. La procédure de réduction et de traitement des données ponctuelles est traditionnellement celle de Pouchou et Pichoir (1991), nommée « PAP », et le lecteur intéressé est renvoyé au livre « Electron Probe Quantitation » par Heinrich et Newbury (1991) pour plus de détails.



**Figure 5.1** : Représentation schématique d'une microsonde électronique dotée de spectromètres à dispersion de longueur d'onde (d'après le site internet de Cameca et Skoog et al., 2017).

### 5.1.2. *Éléments analysés et standards*

Les mesures ponctuelles ainsi que les cartographies chimiques sont réalisées à l'aide d'une microsonde électronique SX-Five de la plateforme CAMPARIS (ISTeP, Sorbonne Université, Paris) munie de 5 spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS). Les protocoles d'analyse ponctuelle et de cartographie élémentaire ont été optimisés pour la quantification des halogènes. Des limites de détection respectives d'environ 80-100 ppm et 20-30 ppm ont été atteintes pour F et Cl. Les limites de détection pour Br et I sont trop élevées avec cette méthode pour permettre de les quantifier dans des silicates hydroxylés naturels. Les conditions analytiques sont de 40 nA et de 20 kV pour les analyses ponctuelles. Les standards albite (Na), diopside (Mg, Si, Ca), orthoclase (Al, K),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Fe),  $\text{MnTiO}_3$  (Mn, Ti),  $\text{CaF}_2$  (F) et scapolite (Cl) ont été utilisés pour la calibration des éléments analysés. Pour les cartographies chimiques,

une intensité de 199 nA a été fixée afin de maximiser la détection des halogènes. Les cartes ont ensuite été traitées via le logiciel Matlab.

### ***5.1.3. Avantages et inconvénients dans l'analyse des halogènes***

Le principal avantage de la microsonde électronique dans le cadre de cette étude est d'accéder à la quantification de F, ce dernier étant inaccessible au LA-ICP-MS utilisant Ar comme gaz ionisateur en raison de l'énergie d'ionisation trop élevée de F (Ansberque et al., 2019 ; Villemant et al., in prep.). Néanmoins, des précautions doivent être prises afin de quantifier F dans les échantillons. Les éléments sont détectés et séparés en fonction des longueurs d'onde qui caractérisent leur spectre de rayons X. Dans certains cas, il existe des interférences spectrales entre les raies, qui peuvent perturber fortement la quantification des éléments. Parmi les potentielles interférences spectrales à risque dans cette étude, la raie  $K\alpha$  au 1<sup>er</sup> ordre de F est interférée en mode WDS par la raie  $K\alpha$  au 8<sup>ème</sup> ordre de Cr. Afin de s'affranchir de cette interférence qui rajoute un signal inexistant en F dans les minéraux enrichis en Cr (e.g. spinelle), des PHA (ou « pulse height analysis ») ont été appliqués. Le faisceau a par ailleurs été défocalisé à 20  $\mu\text{m}$  pour diminuer sa densité électronique et ainsi préserver davantage certaines phases fragiles dans les échantillons.

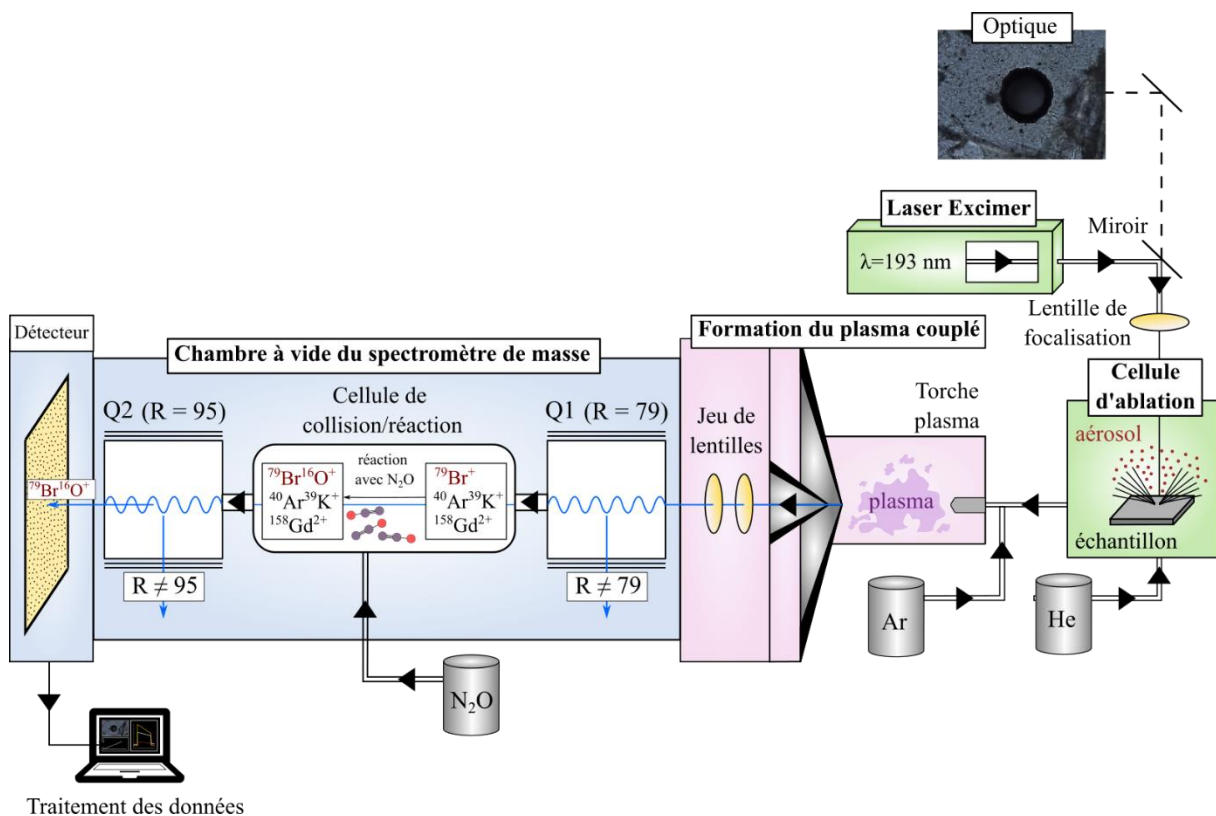
## **5.2. Analyse des éléments en traces, Cl, Br et I : spectromètre de masse à ablation laser**

### ***5.2.1. Spectromètre de masse à ablation laser (Cl, Br, I) : principe***

La spectrométrie de masse à ablation laser est une méthode permettant de réaliser des analyses *in situ*, particulièrement efficace pour quantifier les éléments en traces. Cette méthode est dite destructrice en raison de l'ablation d'une partie de l'échantillon par un laser.

La figure 5.2 représente schématiquement le principe de fonctionnement du spectromètre de masse à ablation laser. Le dispositif se sépare en deux parties, l'ICP-MS en lui-même où est généré le plasma à haute température, et une partie contenant le dispositif d'ablation laser et les échantillons. Lors d'une analyse, le laser vient ablater l'échantillon en présence d'un gaz dit porteur (He) qui transporte le matériel ablaté en direction de l'ICP-MS. Le matériel est ensuite ionisé à très haute température (près de 10 000°C) par une torche à plasma d'argon et envoyé

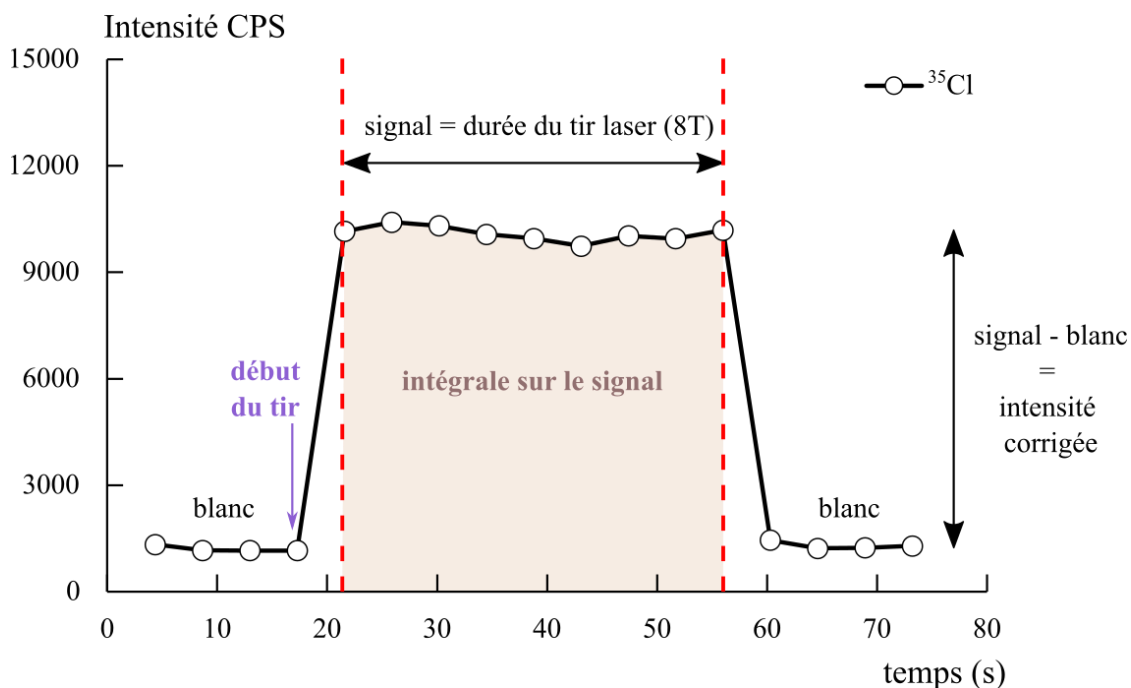
vers les cellules de l'ICP-MS. Un système de lentilles sert à focaliser le signal avant l'entrée dans le spectromètre de masse. Les ICP-MS sont constitués de quadropôles (notés Q) qui séparent les isotopes ionisés en fonction de leur rapport masse/charge, permettant une sélection des espèces à détecter. L'ICP-MS classique (mode MS) utilise un seul quadropôle Q2 pour sélectionner les isotopes ainsi qu'une cellule de collision/réaction disposée avant le quadropôle. L'ICP-MS/MS fait intervenir deux quadropôles Q1-Q2 encadrant la cellule de collision/réaction afin d'optimiser la séparation des isotopes. L'ajout d'un quadropôle réduit la sensibilité mais augmente fortement la sélectivité (résolution en masse/charge), aboutissant à une amélioration du rapport signal/bruit. La cellule de collision/réaction située entre les deux quadropôles permet si besoin de rajouter un gaz (e.g. N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) réagissant plus ou moins efficacement avec les espèces qui ont pu traverser Q1. Cette sélectivité chimique va s'ajouter à la sélection sur les rapports masse/charge (opérée par les quadropôles) en provoquant des réactions qui créent ou éliminent des espèces de comportement chimique très différent de celui de l'élément que l'on souhaite analyser. Un exemple concret est détaillé ci-après avec <sup>79</sup>Br.



**Figure 5.2 :** Principe de fonctionnement simplifié du LA-ICP-MS/MS en prenant l'analyse de l'isotope <sup>79</sup>Br comme exemple.

Le principe de fonctionnement d'un ICP-MS/MS est résumé dans la figure 5.2 pour l'analyse du  $^{79}\text{Br}$ . Le premier quadropôle – noté Q1 – va sélectionner le rapport R masse/charge 79, permettant d'exclure les éléments de rapport masse/charge différent de 79. Cette sélection s'accompagne d'un problème majeur : Q1 sélectionne en plus de  $^{79}\text{Br}$  tous les interférents de même rapport masse/charge que cet halogène, appelés interférents isobariques. Ces interférents peuvent être des éléments ou des complexes se formant dans le plasma (tableau 5.1) : on citera, par exemple, le complexe  $^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}^+$  ou  $^{158}\text{Gd}^{2+}$ , qui ont tous deux un rapport masse/charge de 79. La présence de ces interférents va augmenter l'intensité du signal reçu et fausser la quantification de  $^{79}\text{Br}$ . Cet effet est particulièrement fort dans le cas où l'on cherche à quantifier des éléments très faiblement concentrés et au faible rapport signal/bruit, comme c'est le cas des halogènes. Les éléments sélectionnés par Q1 passent ensuite dans la cellule dite de collision/réaction. Elle peut contenir un gaz de collision (e.g. He) qui permet de détruire ou ralentir par collision les espèces de grande dimension (e.g. ArK) ou un gaz de réaction (e.g.  $\text{N}_2\text{O}$ ) qui modifie les espèces sélectionnées par Q1 par réaction chimique. Par exemple, dans le cas du  $^{79}\text{Br}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  va réagir avec l'halogène pour former un complexe  $^{79}\text{BrO}^+$  de masse 95. Le quadropôle Q2 placé après la cellule de collision/réaction va opérer une dernière sélection, cette fois-ci sur le rapport masse/charge 95. Cette sélection va donc permettre d'exclure les interférents isobariques de rapport masse/charge 79 ayant passé Q1. Dans le cas d'un mode en simple quadropôle (MS et non MS/MS), Q1 est neutre et la discrimination en masse est moins efficace. Il est également possible d'utiliser l'ICP-MS/MS sans gaz dans la cellule – dit mode « no gas » – et d'utiliser Q2 à la même masse que Q1 pour effectuer deux sélections successives du rapport masse/charge 79 et ainsi limiter au maximum le passage des interférents au rapport masse/charge proches de 79. Le même principe peut être appliqué aux autres halogènes en utilisant les sélections sur les masses correspondantes. Les masses analysées sont fournies dans les tableaux de l'annexe A3 pour les modes « no gas » et  $\text{N}_2\text{O}$  respectivement. La double séparation en mode MS/MS va permettre d'accroître significativement la qualité de l'analyse en réduisant les interférences (Sugiyama et Nakano, 2014 ; Villemant et al., in prep). Villemant et al. (in prep.) mettent en évidence l'efficacité du mode MS/MS par rapport au mode MS simple (voir le paragraphe 5.3.1 du mémoire pour une discussion sur ce point).





**Figure 5.3** : Représentation schématique d'un spectre de  $^{35}\text{Cl}$  obtenu au LA-ICP-MS/MS. L'intensité du signal est donnée en coups par seconde et est représenté en fonction du temps (en secondes). « T » représente ici une période d'acquisition.

La figure 5.3 représente l'allure générale d'un spectre obtenu après analyse au LA-ICP-MS/MS, donnant l'intensité du signal (en coups par seconde) en fonction du temps (en secondes). L'intervalle entre chaque point du spectre correspond à une période de temps T durant laquelle les éléments sélectionnés sont mesurés successivement. Le spectre est divisé en trois parties : 1) le blanc avant le tir laser, 2) le signal pendant le tir laser et l'ablation de l'échantillon, et 3) le second blanc mesuré après ablation. La durée de l'acquisition du spectre est fonction de plusieurs paramètres analytiques tels que le temps de comptage de chaque élément. L'intégrale du signal est corrigée de l'intensité moyenne du blanc (les deux blancs sont moyennés) : c'est cette intensité exprimée en CPS (ou coups par seconde) qui est utilisée pour déterminer les concentrations.

### 5.2.2. Interférences isobariques sur les halogènes

Le tableau 5.1 résume les principales interférences isobariques sur les halogènes. Les interférents sont essentiellement des espèces qui se forment dans le plasma et non des interférents isobariques de même masse et de même charge qui sont rares pour les isotopes des halogènes. On peut les classer en plusieurs groupes : 1) les complexes poly-atomiques qui se forment avec l'argon ou d'autres espèces dans le plasma, 2) des oxydes se formant également

dans le plasma, et 3) des espèces doublement chargées. Par exemple, dans le cas de  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{158}\text{Gd}^{2+}$  qui a un rapport masse/charge de 79. On peut fortement réduire la formation d'oxydes et de doublement chargés lors du réglage initial de l'ICP-MS/MS. La production de poly-atomiques est difficilement améliorable par réglages techniques (Ar est évidemment un élément très largement dominant dans le plasma). Villemant et al. (in prep.) proposent une liste d'éléments et complexes interférents sur  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$  et  $^{127}\text{I}$  ainsi que leurs contributions respectives sur l'intensité des signaux.

Atome	Isotope	Exemples d'interférents
Cl	35	$^{70}\text{Ge}^{2+}$ , $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{16}\text{O}^{19}\text{F}^+$
Cl	37	$^{74}\text{Ge}^{2+}$ , $^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$ , $^{18}\text{O}^{19}\text{F}^+$
Br	79	$^{158}\text{Gd}^{2+}$ , $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$ , $^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}^+$
Br	81	$^{162}\text{Dy}^{2+}$ , $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$
I	127	$^{92}\text{Zr}^{35}\text{Cl}^+$ , $^{87}\text{Rb}^{40}\text{Ar}^+$ , $^{87}\text{Sr}^{40}\text{Ar}^+$ , $^{91}\text{Zr}^{36}\text{Ar}^+$

**Tableau 5.1** : Liste des espèces interférant sur les masses des halogènes (d'après Villemant et al., in prep.). D'autres espèces peuvent interférer les mesures, seules les principales sont listées ici.

Dans le cas du  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{18}\text{O}$  a une abondance très faible (environ 0,2 % de l'oxygène total) et le complexe  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$  est donc rare dans le plasma. Par ailleurs,  $^{70}\text{Ge}^{2+}$  est peu abondant dans les minéraux étudiés. La contribution de ces interférents sur le signal de la masse 35 reste donc faible, comme montré dans le tableau 3 de Villemant et al. (in prep.). La seule exception est la contribution de l'interférent  $^{16}\text{OF}^+$ , les deux isotopes constituant ce complexe étant très abondants. Etant donné qu'il n'est pas possible de mesurer F au LA-ICP-MS, il n'y a pas de moyen de quantifier la contribution spécifique de cet interférent. Par conséquent, la contribution totale des interférents de  $^{35}\text{Cl}$  devra être prise en compte via la méthode décrite 5.4.3. Par ailleurs,  $^{37}\text{Cl}$  ne peut pas être mesuré en raison de son interférence isobarique avec le complexe  $^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$  qui masque totalement le signal du  $^{37}\text{Cl}$ , l'argon étant utilisé comme gaz plasmagène. Les principaux interférents du  $^{79}\text{Br}$  sont le  $^{39}\text{K}^+$  (via le complexe  $^{39}\text{K}^{40}\text{Ar}^+$ ) et le  $^{158}\text{Gd}^{2+}$  en raison de sa double charge. La contribution de K est très importante (classiquement 35 % du signal d'après Villemant et al., in prep.), et pose une contrainte analytique majeure en particulier pour les micas qui ont des teneurs en K très supérieures à celles de Br, empêchant de le quantifier correctement dans ces minéraux. Ce problème est également présent avec les amphiboles, dans une moindre mesure que pour les micas en raison de leur composition plus sodique que potassique dans les échantillons de l'étude. Les verres standards utilisés pour la

calibration ont par ailleurs des teneurs en K non négligeables, la contribution de cet élément doit par conséquent absolument être prise en compte après l'étape de calibration (voir paragraphe 5.4). Le  $^{158}\text{Gd}^{2+}$  est également une terre rare abondante dans les grenats.

Le  $^{81}\text{Br}$  est sujet à deux interférences polyatomiques importantes en raison de l'utilisation de Ar comme gaz ionisateur :  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{ArH}^+$  sur la masse 81 et  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$  sur la masse voisine 80 (dont le pic empiète partiellement sur celui de la masse 81 à cause du phénomène de « tailing » décrit par Villemant et al., in prep). Ce problème est partiellement amélioré grâce à la double sélection en masse (mode MS/MS ; voir paragraphe 5.3.1). L'espèce doublement chargée  $^{162}\text{Dy}^{2+}$  contribue par ailleurs de façon importante au signal sur la masse 81 (entre environ 3 et 7.5 % d'après le tableau 3 de Villemant et al., in prep) et Dy est une terre rare abondante dans certains silicates tels que les grenats.

Le  $^{127}\text{I}$  est sujet à plusieurs interférences polyatomiques dont les principales ont été répertoriées dans le tableau 5.1. Prises individuellement, leurs contributions sont faibles du fait de la nécessité de former des complexes polyatomiques (e.g.  $^{40}\text{Ar}^{87}\text{Sr}^+$ ), mais l'impact de la somme de toutes les contributions d'interférents a potentiellement un impact non négligeable sur le signal de I, qui est généralement très faiblement concentré dans les silicates.

### ***5.2.3. Eléments analysés et choix des standards***

Les isotopes stables de Cl, Br et I sont analysés au LA-ICP-MS/MS Agilent 8900 Triple Quad (voir McCurdy et al., 2012a et b) – dit LA-ICP-MS "QQQ" – appartenant à la plateforme ALIPP6 (ISTeP, Sorbonne Université, Paris). Dans le cas du chlore, seul l'isotope  $^{35}\text{Cl}$  est analysé pour les raisons évoquées dans la section précédente. Pour le brome, les deux isotopes présentent des abondances équivalentes et sont analysés simultanément. L'iode n'a qu'un seul isotope stable qui est donc analysé :  $^{127}\text{I}$ . En supplément des halogènes, les isotopes des éléments communément majeurs dans les silicates sont analysés ( $^{23}\text{Na}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{39}\text{K}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ), ainsi que les terres rares ( $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{158}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{162}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{172}\text{Yb}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ) et d'autres éléments en traces ( $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{238}\text{Th}$ ,  $^{254}\text{U}$ ). Les masses listées correspondent aux isotopes mesurés en mode « no gas ». Pour les séances réalisées avec le gaz de réaction  $\text{N}_2\text{O}$ , les mêmes isotopes ont été sélectionnés et ont été analysés, selon leur affinité réactionnelle avec  $\text{N}_2\text{O}$ , à même masse qu'en mode « no gas » ou à la masse  $n+16$  après réaction (voir les deux tableaux en annexe A3 du manuscrit). Les isotopes  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{181}\text{Ta}$  et  $^{208}\text{Pb}$  n'ont été mesurés que

pour les séries d'analyses menées en présence du gaz de réaction  $N_2O$ , sur des scapolites, grenats, biotites, muscovites, amphiboles, serpentines, orthopyroxènes et olivines.

Les standards utilisés afin de réaliser les calibrations comprennent des verres volcaniques naturels de référence internationale USGS à la composition basaltique (BHVO-2G, BCR-2G, BIR-1G) ou rhyolitique (RGM-1 ou LGM en étalon interne, ATHO-V – verre naturel du standard ATHO) et des verres standards internes de composition rhyolitique (LIP, CO-5, M77-12). Parmi ces standards, seuls LGM, LIP, CO-5, ATHO-V et M77-12 ont été utilisés pour la calibration de Br, les teneurs en Br des standards basaltiques étant trop incertaines. A ces standards se rajoutent les échantillons synthétiques de Cadoux et al. (2017) comprenant cinq verres andésitiques (A10, A50, A100, A500 et A1000) et cinq verres rhyodacitiques (RD10, RD50, RD100, RD500 et RD5000) dont les teneurs en Br comprises entre environ 10 ppm et 5000 ppm ont été calibrées par activation neutronique et SIMS (Cadoux et al., 2017). Les teneurs en I des standards internationaux et internes sont mal connues et restreintes à des gammes de concentrations extrêmement basses (inférieures à environ 200 ppb). Deux échantillons synthétiques fournies par Emma Waters (Manchester University) ont été utilisés (EW1-STD1 et EW2-STD1), aux concentrations en I supérieures à 50 ppm. Ces verres permettent de pallier en partie les lacunes analytiques pour mesurer I, mais l'absence de standards entre 200 ppb et environ 50 ppm d'iode ne permet pas de calibrer cet élément sans une très forte incertitude. Les compositions de référence utilisées pour les standards sont fournies dans le tableau 5.2.

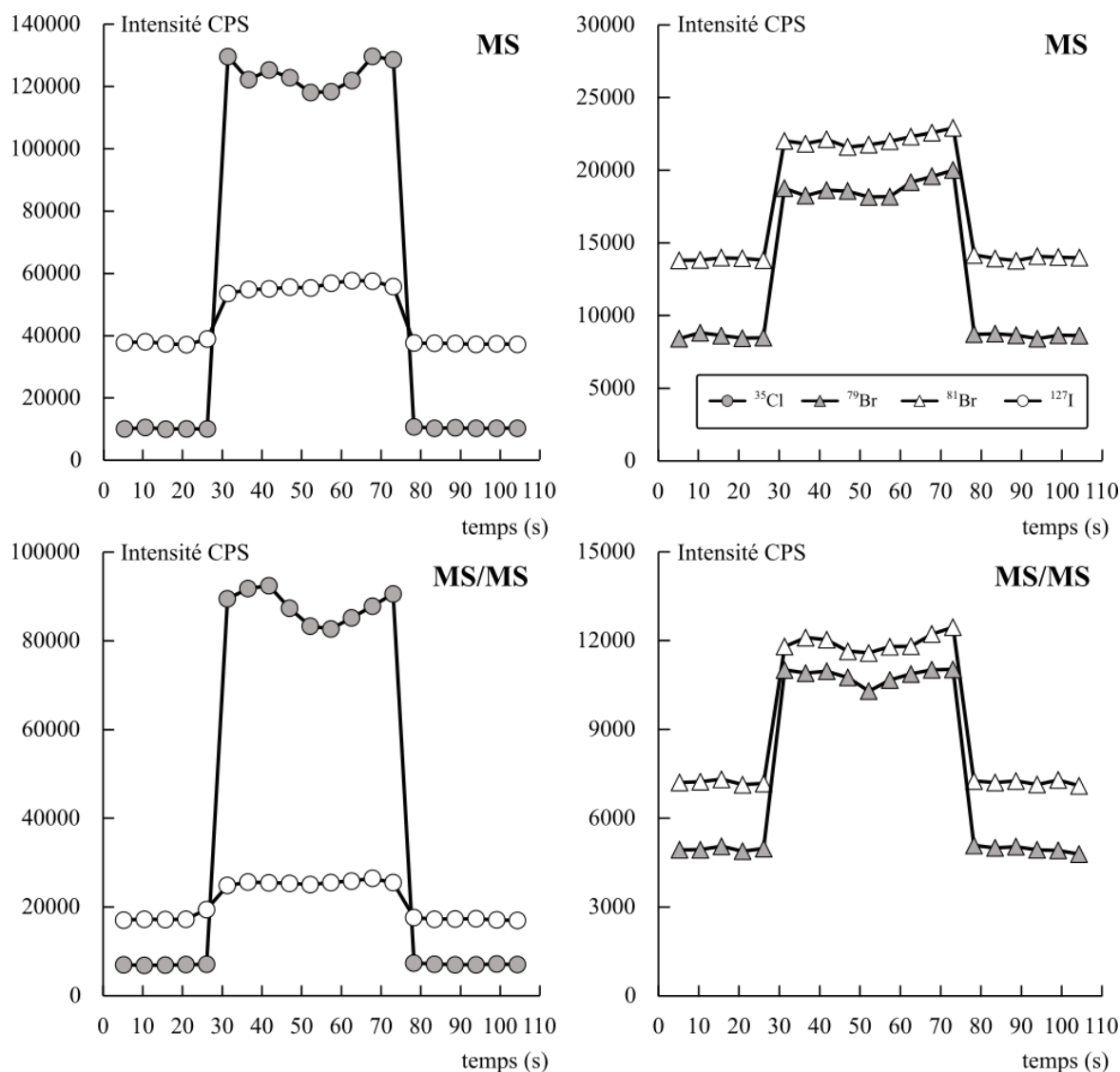
	BHVO-2G	BIR 1G	ATHO	BCR 2G	M77	CO5	LGM	LIP	EW1 STD2	EW3 STD1	EW1 STD1	A10	RD10	A50	RD50	A100	RD100	A500	RD500	A1000	RD5000
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2.44	1.89	4.21	3.34	3.51	5.17	4.19	4.01	3.01	1.75	3.14	3.58	3.81	3.61	3.80	3.70	3.63	3.61	3.85	3.73	4.06
<b>FeO</b>	10.85	10.13	3.24	12.15	1.01	4.44	1.63	1.51	11.73	8.51	11.69	6.91	1.70	6.80	3.04	6.17	2.53	5.40	2.51	6.57	0.72
<b>SiO<sub>2</sub></b>	50.86	48.52	76.51	55.42	77.46	74.00	74.83	76.12	45.49	45.61	45.56	56.69	69.38	57.74	68.88	57.58	67.75	57.16	68.72	57.54	68.37
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.50	0.04	2.65	1.79	5.05	4.45	4.29	5.13	0.78	0.03	0.72	1.51	2.85	1.47	2.73	1.55	2.72	1.49	2.77	1.51	2.85
<b>MgO</b>	7.22	9.56	0.08	3.51	0.12	0.01	0.26	0.04	5.95	9.40	5.76	2.50	0.60	2.55	0.67	2.52	0.63	2.53	0.65	2.56	0.65
<b>MnO</b>	0.15	0.22	0.11	0.17	0.03	0.18	0.03	0.05	0.20	0.16	0.22	0.17	0.11	0.18	0.10	0.17	0.10	0.18	0.13	0.16	0.11
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13.71	15.81	12.36	13.57	13.09	9.71	13.97	13.21	14.35	15.10	13.90	15.09	14.03	15.48	14.10	15.52	13.98	15.46	14.20	15.48	14.38
<b>CaO</b>	11.09	12.98	1.58	6.90	0.82	0.18	1.20	0.72	9.61	12.82	9.50	5.77	1.99	5.80	2.21	5.70	2.13	5.89	2.12	5.72	2.18
<b>TiO<sub>2</sub></b>	2.68	1.43	0.24	2.19	0.17	0.27	0.31	0.09	3.14	0.77	2.94	1.14	0.38	1.19	0.42	1.25	0.42	1.27	0.43	1.27	0.41
<b>SO<sub>2</sub></b>	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.06	0.06	0.05	0.00	0.04	0.04	0.06	0.00	0.04	0.05
<b>F</b>	551	85	490	549	473	2957	483	1537	780	3217	3656	249	228	264	264	233	340	358	343	355	365
<b>Cl</b>	84	22	611	98	781	1698	594	3425	646	5016	4304	726	736	731	749	745	840	958	922	915	911
<b>Br</b>	0.19	0.01	2.505	0.09	3.27	6.78	2.73	11.21	117	1624.2	952	10.1	10.13	49.7	51.8	99	100	497	478	1081	5350
<b>I</b>	0.009	0.003	0.067	0.017	0.147	0.161	0.215	0.185	74	51.9	77.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**Tableau 5.2** : Concentrations de référence pour les standards (en wt. % d'oxydes et en ppm pour F, Cl, Br et I). « l.d. » signifie que la valeur est sous la limite de détection. Les concentrations en I des échantillons de Cadoux et al. (2017) sont inconnues.

### 5.3. Conditions analytiques au LA-ICP-MS/MS

#### 5.3.1. MS/MS vs MS

Comme expliqué plus haut, le mode MS/MS permet d'opérer une double seconde sélection sur les rapports masse/charge et donc d'avoir une meilleure discrimination par rapport au mode MS. La figure 5.4 illustre l'effet de cette sélection sur l'intensité du signal (en CPS, coups par seconde) en fonction du temps (secondes) pour le standard LIP. Il est intéressant de noter que les rapports signal/bruit ne sont que très peu impactés, malgré le fait que la sélectivité soit plus importante. La perte de signal global ne détériore donc pas significativement le rapport signal/bruit (voir également Villemant et al., in prep.).



**Figure 5.4 :** Spectres LA-ICP-MS en  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$  et  $^{127}\text{I}$  obtenus sur LIP, en modes MS et MS/MS.

La comparaison des signaux aux masses 35, 79, 81 et 127 entre les modes LA-ICP-MS et LA-ICP-MS/MS a été discutée par Villemant et al. (in prep., voir figure 1a de l'article). Les résultats présentés dans cet article montrent que le mode MS/MS permet de s'affranchir de l'interférence polyatomique  $^{40}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}^+$  et de celle de  $^{36}\text{Ar}^+$  qui empiètent sur les signaux voisins de  $^{81}\text{Br}$  et  $^{35}\text{Cl}$  (« tailing effects »). D'après ces observations, la présence de la seconde sélection opérée par le système MS/MS contribue ainsi à garantir une meilleure qualité globale du signal (Villemant et al., in prep.) qu'avec un système MS simple pour l'analyse de ces masses, malgré la diminution globale de l'intensité du signal total reçu.

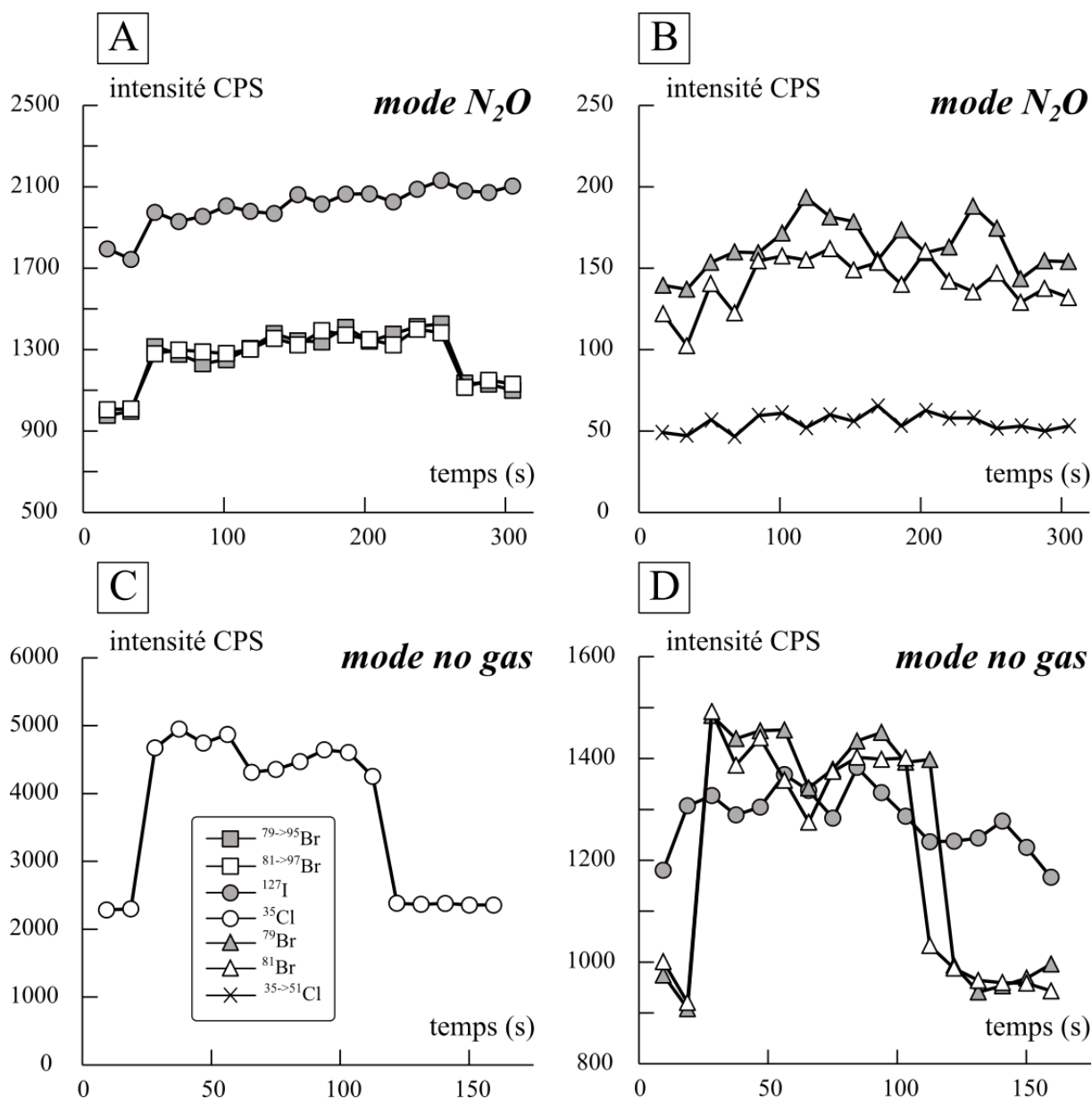
Tous ces arguments s'orientent largement en faveur de l'utilisation du mode MS/MS pour la quantification des halogènes.

### 5.3.2. Gaz de réaction vs mode « no gas »

Dans un premier temps, des tests comparatifs ont été effectués dans le but d'évaluer l'utilité de l'emploi d'un gaz de réaction dans l'analyse des halogènes en LA-ICP-MS/MS. De nombreux gaz réactionnels peuvent être utilisés :  $\text{H}_2$  qui forme des hydrures  $\text{XH}$  et  $\text{XH}_2$ ,  $\text{O}_2$  qui forme des oxydes  $\text{XO}$ ,  $\text{XO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  qui est également oxydant ou encore  $\text{NH}_3$  qui forme des ions ammonium souvent complexes. Ces analyses ont été menées sur les verres standards ainsi que sur quelques échantillons de minéraux. Seul  $\text{N}_2\text{O}$  a été choisi comme gaz de réaction, les essais menés en utilisant  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  n'ayant pas permis d'obtenir des spectres exploitables. Il sera nécessaire de tester à nouveau les gaz  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  dans de futures analyses.

La figure 5.5 compare les spectres obtenus sur le verre standard A10 en mode  $\text{N}_2\text{O}$  (figures 5.5A-B) et « no gas » (figures 5.5C-D) pour les masses 35, 79, 81, 127 et les masses des espèces oxydées ( $\text{X}^{16}\text{O}^+$ ) après réaction avec le gaz pour  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{79}\text{Br}$  et  $^{81}\text{Br}$ , à savoir 51, 95 et 97. L'utilisation de  $\text{N}_2\text{O}$  va engendrer une diminution attendue de l'intensité du signal par rapport au mode « no gas », en raison de la sélection opérée par les quadropôles Q1 et Q2 successivement sur deux masses différentes (79 puis 95 dans l'exemple du  $^{79}\text{Br}$ ) et à cause de la réaction elle-même qui conduit à de fortes variations d'énergie cinétique des espèces ionisées. Cette diminution de l'intensité du signal est cependant également associée à une diminution des interférences isobariques, comme expliqué précédemment avec la comparaison des modes MS/MS et MS. La figure 5.5B montre clairement que le signal sur les masses 79 et 81 est presque entièrement perdu, avec un mauvais rapport signal/bruit. Les isotopes de Br sont oxydés par  $\text{N}_2\text{O}$  et il est possible de quantifier leurs signaux respectifs sur les masses 95 et 97

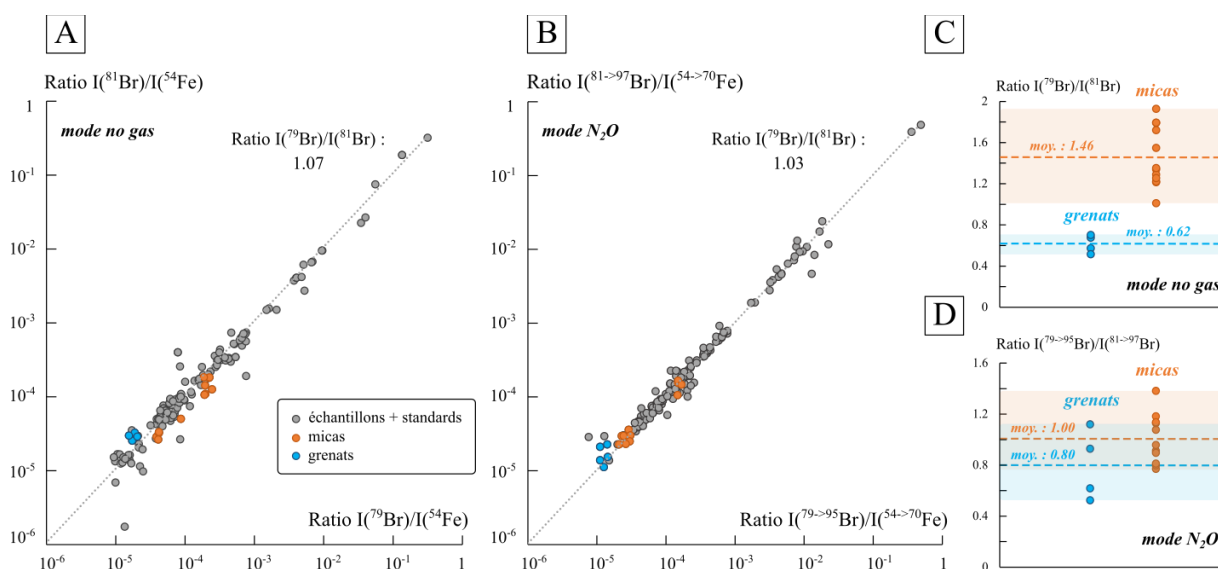
qui correspondent aux espèces  $^{79}\text{Br}^{16}\text{O}^+$  et  $^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^+$  (figure 5.5A). Par ailleurs, les signaux du Cl (masse 35 pour  $^{35}\text{Cl}$  et 51 pour l'espèce  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ ) sont inexploitable (figure 5.5B). Cela signifie que l'utilisation du gaz de réaction  $\text{N}_2\text{O}$  dans les conditions analytiques choisies ici ne permet pas la mesure de Cl. L'iode peut toujours être mesuré à la masse 127 (figure 5.5A).



**Figure 5.5 :** Spectres LA-ICP-MS/MS obtenus sur le verre A10. A) intensités en  $^{127}\text{I}$ ,  $^{79-95}\text{Br}$  et  $^{81-97}\text{Br}$  en fonction du temps (mode  $\text{N}_2\text{O}$ ), B) intensités en  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$  et  $^{35-51}\text{Cl}$  en fonction du temps (mode  $\text{N}_2\text{O}$ ), C) intensité en  $^{35}\text{Cl}$  en fonction du temps (mode « no gas »), D) intensités en  $^{127}\text{I}$ ,  $^{79}\text{Br}$  et  $^{81}\text{Br}$  en fonction du temps (mode « no gas »).



Les interférences isobariques les plus gênantes dans les échantillons de la thèse sont celles portant sur Br, en particulier  $^{39}\text{K}^+$ . La figure 5.6 compare les rapports isotopiques en Br pour les standards, micas et grenats en mode « no gas » (figure 5.6A) et  $\text{N}_2\text{O}$  (figure 5.6B), en représentant en ordonnées l'intensité en  $^{81}\text{Br}$  normalisée à l'intensité en  $^{54}\text{Fe}$  (intensités respectives aux masses 95 et 70 pour le mode  $\text{N}_2\text{O}$ ) et en abscisses l'intensité en  $^{79}\text{Br}$  normalisée à celle de  $^{54}\text{Fe}$  (intensités respectives aux masses 97 et 70 pour le mode  $\text{N}_2\text{O}$ ). La normalisation des intensités en Br à celles de l'élément de référence permet de s'affranchir des biais dus à l'efficacité d'ablation pouvant varier légèrement entre chaque point. Le rapport isotopique naturel de Br étant d'environ 1.03 (rapport d'abondances naturelles  $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ , voir le tableau i en introduction), il est attendu que les intensités montrées dans les graphiques s'alignent sur une droite 1:1, représentée en pointillés sur les graphiques 5.6A et 5.6B. Ce comportement est observé dans les deux cas qui montrent des rapports isotopiques moyens très satisfaisants, la résolution étant légèrement améliorée dans le mode  $\text{N}_2\text{O}$ .



**Figure 5.6** : Comparaison des ratios isotopiques du Br entre les modes  $\text{N}_2\text{O}$  et « no gas ». A) Mode « no gas » : intensité en  $^{81}\text{Br}$  normalisée au  $^{54}\text{Fe}$  en fonction de l'intensité en  $^{79}\text{Br}$  normalisée au  $^{54}\text{Fe}$ , B) Mode  $\text{N}_2\text{O}$  : intensité en  $^{81}\text{Br}$  (masse 97 après réaction) normalisée au  $^{54}\text{Fe}$  (masse 70) en fonction de l'intensité en  $^{79}\text{Br}$  (masse 95) normalisée au  $^{54}\text{Fe}$  (masse 70), C) variabilité des ratios isotopiques mesurés pour Br chez les micas et les grenats en mode « no gas », D) variabilité des ratios isotopiques mesurés pour Br chez les micas et les grenats en mode  $\text{N}_2\text{O}$ .

Les micas (en orange) et les grenats (en bleu) ont été mis à part en raison de leur forte teneur en certains éléments interférents, à savoir  $^{39}\text{K}^+$  chez les micas, et  $^{162}\text{Dy}^{2+}$  chez les grenats qui est plus concentré que  $^{158}\text{Gd}^{2+}$  (contribuant à augmenter artificiellement les intensités sur la

masse 81). Ce problème, difficilement observable directement sur les graphiques 5.6A et 5.6B, est représenté dans les graphiques 5.6C (« no gas ») et 5.6D (N<sub>2</sub>O), qui montrent la variabilité des rapports isotopiques mesurés pour les grenats et les micas dans les deux sets d'analyses. La valeur moyenne du rapport est indiquée en pointillés, ainsi que l'étendue de la gamme des valeurs (en orange pour les micas et en bleu pour les grenats dans chaque graphique). Dans le mode « no gas », on observe une ségrégation nette entre grenats et micas du fait des effets d'interférences, avec un rapport isotopique moyen apparent <sup>79</sup>Br/<sup>81</sup>Br de 1.46 pour les micas contre 0.62 pour les grenats. L'utilisation du gaz N<sub>2</sub>O permet de lisser ces différences (rapport isotopique moyen de 1 dans les micas contre 0.8 dans les grenats), ce qui traduit une diminution de la contribution des interférences isobariques grâce à l'usage du gaz de réaction. Il est néanmoins intéressant de noter que ces interférences ne sont pas intégralement supprimées avec N<sub>2</sub>O, ce qui est notamment visible avec les grenats dont le rapport isotopique est encore en moyenne plus bas que la valeur attendue.

Ces tests permettent de soulever deux points très importants pour la suite de l'étude : 1) l'utilisation de N<sub>2</sub>O permet de s'affranchir d'une partie des interférences isobariques indésirables sur Br, et 2) la correction des interférences isobariques (après acquisition des données) est nécessaire, en particulier en mode « no gas » pour les échantillons pauvres en Br et contenant beaucoup d'éléments interférents. On notera que si les standards contiennent des interférents, la correction devra être effectuée en amont ou pendant la calibration. Cette correction doit aussi être appliquée dans la mesure du possible pour <sup>35</sup>Cl et <sup>127</sup>I. Le protocole de correction et de calibration est présenté en détails dans le paragraphe 5.4.

### ***5.3.3. Paramètres laser et plasma***

Des tests sur le standard LIP ont été effectués en mode « no gas » afin de voir les effets éventuels de plusieurs paramètres tels que la puissance du laser, la largeur du faisceau et le temps de comptage. Ces paramètres n'influencent pas de façon critique le rapport signal/bruit obtenu. La puissance du laser n'a donc pas été trop augmentée afin de ne pas nuire à la qualité d'ablation des phases les plus fragiles (e.g. micas). L'augmentation de la largeur du spot d'analyse contribue à ablater plus de matériel et donc augmente l'intensité du signal reçu. Le bruit augmentant également, ce paramètre n'influence donc pas non plus de façon notable le rapport signal/bruit. La largeur du spot, en moyenne de 50 µm, a été adaptée en fonction de la phase minérale analysée (jusqu'à environ 30 µm pour les petites phases).

Deux exemples de listes des paramètres choisis pour des analyses menées en mode « no gas » (4 sets d'analyses) et en mode N<sub>2</sub>O (4 sets d'analyses) sont fournis dans les tableaux disponibles en annexes du manuscrit (annexe A3). Les paramètres laser et plasma peuvent varier d'une séance à l'autre afin d'optimiser les conditions analytiques pour chaque séance. Les masses analysées sont les mêmes pour toutes les séances « no gas » d'une part et N<sub>2</sub>O d'autre part.

## 5.4. Calibration des halogènes

La calibration des halogènes a été effectuée en prenant en compte la contribution des interférences sur le signal, potentiellement importante dans les minéraux qui contiennent très peu d'halogènes. Les paragraphes ci-dessous détaillent le protocole mis en place afin de calibrer <sup>35</sup>Cl, <sup>79</sup>Br, <sup>81</sup>Br et <sup>127</sup>I. Ces calibrations ont toutes été établies en mode MS/MS.

### 5.4.1. Cas du <sup>79</sup>Br

Le nombre de moles  $n_{79}$  de <sup>79</sup>Br ablatées lors de l'analyse peut s'exprimer simplement comme le produit de la concentration en Br à la masse 79 dans l'échantillon (notée  $C_{79}$ ) et du volume ablaté  $V_{ab}$  (équation 11). Une expression similaire est déduite pour l'élément de référence, ici <sup>54</sup>Fe (équation 12).

$$n_{79} = C_{79} \times V_{ab} \quad (11)$$

$$n_{54} = C_{54} \times V_{ab} \quad (12)$$

L'intensité  $I_{79}^{C*}$  du signal à la masse 79, corrigée du bruit de fond, est liée au nombre de moles ablatées  $n_{79}$  par un coefficient d'efficacité  $k_{79}$ . Ce coefficient traduit la sensibilité d'analyse pour la masse sélectionnée, ici 79, avec une valeur comprise entre 0 et 1. Une valeur égale à 1 traduit une correspondance parfaite entre le nombre de moles ablatées et l'intensité mesurée à la masse 79. Au produit  $n_{79} \times k_{79}$  s'ajoute la contribution à l'intensité du signal des interférents du brome à la masse 79, notée  $b_{79}$ . On peut donc exprimer l'intensité à la masse 79 comme dans l'équation 13. L'équation 14 traduit une expression similaire dans le cas de l'élément de référence <sup>54</sup>Fe. Comme il s'agit d'un élément majeur, la contribution  $b_{54}$  des interférents de Fe à la masse 54 est négligeable, et l'expression de l'intensité du signal à la masse 54 peut se simplifier en ne considérant que la contribution du <sup>54</sup>Fe.

$$I_{79}^{C*} = n_{79} \times k_{79} + b_{79} \quad (13)$$

$$I_{54}^{C*} = n_{54} \times k_{54} + b_{54} \approx n_{54} \times k_{54} \quad (14)$$

La contribution  $b_{79}$  des interférents à la masse 79 peut s'écrire comme une combinaison linéaire des contributions respectives de chaque interférent, à savoir  $^{39}\text{K}$  et  $^{158}\text{Gd}$ , auxquelles s'ajoute un bruit résiduel  $b_{\text{res}}$  tenant compte des éventuelles interférences secondaires restantes (équation 15). Les contributions de  $^{39}\text{K}$  et  $^{158}\text{Gd}$  s'expriment comme le produit de leur concentration par leur coefficient d'efficacité et le volume ablaté.

$$b_{79} = C_{39} \times k_{39} \times V_{\text{ab}} + C_{158} \times k_{158} \times V_{\text{ab}} + b_{\text{res}} \times V_{\text{ab}} \quad (15)$$

Il est donc possible d'exprimer le rapport des intensités  $I_{79}^{C*}$  et  $I_{54}^{C*}$  de la façon suivante :

$$\frac{I_{79}^{C*}}{I_{54}^{C*}} = \frac{C_{79} \times k_{79} + C_{39} \times k_{39} + C_{158} \times k_{158} + b_{\text{res}}}{C_{54} \times k_{54}}, \quad (16)$$

ce qui conduit à une expression de la concentration  $C_{79}$  en  $^{79}\text{Br}$  en fonction de l'intensité  $I_{79}^{C*}$  :

$$C_{79} = \frac{k_{54}}{k_{79}} \times \frac{I_{79}^{C*}}{I_{54}^{C*}} C_{54} - \frac{C_{39} \times k_{39} + C_{158} \times k_{158} + b_{\text{res}}}{k_{79}}. \quad (17)$$

Dans cette expression, les termes  $k_{39}$ ,  $k_{79}$ ,  $k_{158}$ ,  $k_{54}$  et  $b_{\text{res}}$  ne sont pas directement connus. Dans le cas des biotites, muscovites et orthoses, les concentrations en Br et Gd sont très faibles devant la teneur en K. Il est donc possible de simplifier l'équation 17 comme dans l'équation 18.

$$\frac{I_{79}^{C*}}{I_{54}^{C*}} = \frac{C_{39} \times k_{39}}{C_{54} \times k_{54}}. \quad (18)$$

En posant  $k_{54} = 1$  (efficacité d'ablation parfaite pour l'élément de référence  $^{54}\text{Fe}$ ), il est possible d'estimer la pente  $k_{39}$  par une régression linéaire entre  $\frac{I_{79}^{C*}}{I_{54}^{C*}}$  et  $\frac{C_{54}}{C_{39}}$ , en utilisant les mesures effectuées sur ces minéraux (micas et orthoses) au cours de chaque séance.

Les paramètres inconnus restants -  $b_{\text{res}}$ ,  $k_{79}$  et  $k_{158}$  - peuvent être estimés à partir des standards, en minimisant l'écart entre la concentration en  $^{79}\text{Br}$  connue (de référence) et celle calculée à partir de l'équation 17. Cette étape est effectuée en utilisant un algorithme de calcul itératif. Les valeurs de  $b_{\text{res}}$ ,  $k_{79}$  et  $k_{158}$  permettant d'obtenir la meilleure calibration (plus faible somme des valeurs absolues des différences relatives entre les concentrations connues et calculées) en  $^{79}\text{Br}$  sont sélectionnées pour la calibration. Les valeurs optimales de ces paramètres sont ainsi estimées pour chaque séance de mesures au LA-ICP-MS, dans des conditions analytiques données.

Il est à noter que les contributions respectives des interférents  $^{158}\text{Gd}^{2+}$  et  $^{39}\text{K}^+$  ne sont prises en compte qu'en mode « no gas ». Dans le cas de l'utilisation du gaz de réaction  $\text{N}_2\text{O}$ , seul  $b_{\text{res}}$  est conservé dans le dernier terme de l'équation 17 pour les éventuelles interférences résiduelles. Ceci est également valable pour la calibration de  $^{81}\text{Br}$  en mode  $\text{N}_2\text{O}$ .

#### 5.4.2. Cas du $^{81}\text{Br}$

La contribution des interférents  $b_{81}$  sur la masse 81 peut s'écrire comme dans l'équation 19, sur le même modèle que l'équation 15 dans le cas de  $^{79}\text{Br}$ . L'isotope  $^{40}\text{K}$  est beaucoup moins abondant que  $^{39}\text{K}$  et son effet d'interférence (via le complexe  $^{40}\text{K}^{41}\text{Ar}^+$ ) est bien moins important. Cet isotope n'a pas été mesuré et sa contribution a été prise en compte dans le terme  $b_{\text{res}}$ . La contribution de l'élément  $^{162}\text{Dy}^{2+}$  (de concentration  $C_{162}$ ) sur le signal à la masse 81 a été prise en compte séparément du fait de sa potentielle importance chez les grenats.

$$b_{81} = C_{162} \times k_{162} \times V_{\text{ab}} + b_{\text{res}} \times V_{\text{ab}} \quad (19)$$

La concentration en  $^{81}\text{Br}$  peut donc être estimée :

$$C_{81} = \frac{k_{54}}{k_{81}} \times \frac{I_{81}^{C*}}{I_{54}^{C*}} \times C_{54} - \frac{C_{162} \times k_{162} + b_{\text{res}}}{k_{81}}. \quad (20)$$

#### 5.4.3. Cas du $^{35}\text{Cl}$

Les éléments et complexes interférents sur la masse 35 n'ont pas été mesurés individuellement. Leur impact sur le signal du  $^{35}\text{Cl}$  est moins important que dans le cas des deux isotopes de Br car Cl est beaucoup plus concentré dans les échantillons. Seules les potentielles interférences résiduelles seront donc prises en compte avec le terme  $b_{\text{res}}$  (équation 22). Cette équation est donc utilisée à la fois pour le mode « no gas » et pour le mode  $\text{N}_2\text{O}$ .

$$b_{35} = b_{\text{res}} \times V_{\text{ab}} \quad (21)$$

$$C_{35} = \frac{k_{54}}{k_{35}} \times \frac{I_{35}^{C*}}{I_{54}^{C*}} C_{54} - \frac{b_{\text{res}}}{k_{35}} \quad (22)$$

#### 5.4.4. Cas du $^{127}\text{I}$

$^{127}\text{I}$  est calibré suivant exactement le même modèle que pour  $^{35}\text{Cl}$  (équation 22). Le manque de valeurs de référence pour I ne permet pas d'obtenir une calibration précise.

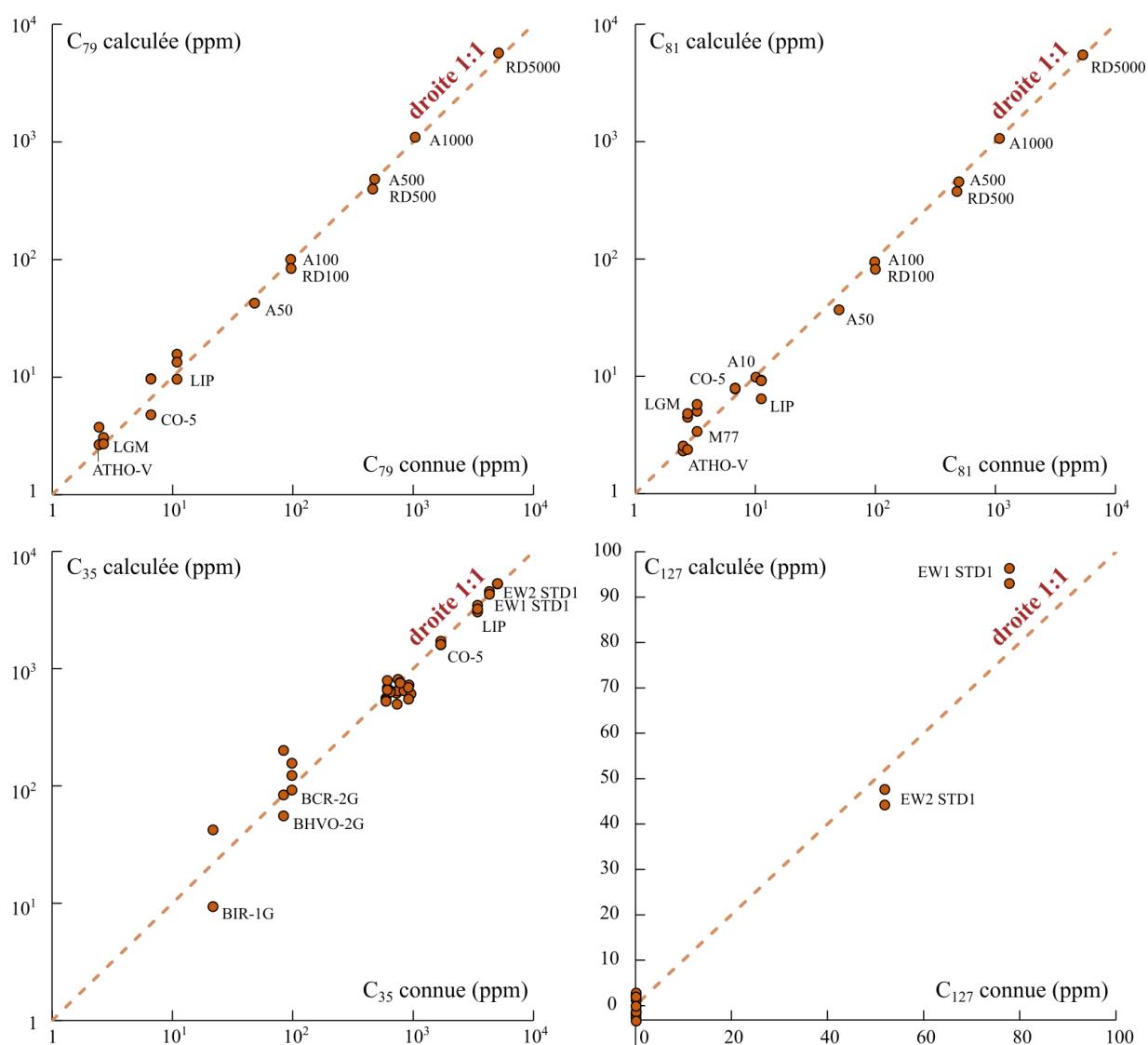
$$C_{127} = \frac{k_{54}}{k_{127}} \times \frac{I_{127}^{C^*}}{I_{54}^{C^*}} \times C_{54} - \frac{b_{res}}{k_{127}} \quad (23)$$

#### 5.4.5. Calibrations obtenues et comparaison entre N<sub>2</sub>O et « no gas »

Suivant le protocole détaillé dans les paragraphes précédents, des exemples de calibrations de <sup>35</sup>Cl, <sup>79</sup>Br, <sup>81</sup>Br et <sup>127</sup>I sont présentés dans les figures 5.7 (mode « no gas ») et 5.8 (mode N<sub>2</sub>O). Ces calibrations seront systématiquement comparées à celles obtenues par Villemant et al. (in prep.) en mode MS/MS « no gas ». Chaque graphique de la figure 5.7 correspond à la calibration d'un halogène, et représente la concentration calculée (obtenue à partir des équations 17, 20, 22 ou 23 selon l'élément) en fonction de la concentration connue de référence pour chaque standard (tableau 5.2). La calibration ayant été effectuée en minimisant l'écart entre la concentration calculée et la concentration de référence, les points doivent idéalement s'aligner selon une droite 1:1, représentée en pointillés sur chaque graphique.

Dans le cas du Br, Villemant et al. (in prep.) proposent des calibrations obtenues sur d'autres séances d'analyses. Les calibrations de cet article ont été réalisées avec des standards internationaux et internes ainsi que des échantillons synthétiques sous forme de pastilles. La limite de quantification a été estimée vers 10 ppm (tableau 7 de Villemant et al (in prep)). Dans la présente étude (figure 5.7), les calibrations en Br donnent des résultats très satisfaisants depuis des concentration de plusieurs milliers de ppm jusqu'à une limite estimée à environ 1 ppm. Les standards les plus pauvres (les verres basaltiques BHVO-2G, BIR-1G et BCR-2G) n'ont pas été intégrés à la calibration par choix en raison de la forte incertitude sur leur valeur de référence. Le tableau 5.3 donne quelques exemples de recalculs des concentrations de quatre verres standards après application du protocole de calibration et correction des interférents. Les verres ont été choisis pour évaluer la qualité de la calibration dans différentes gammes de concentrations (de 2-4 ppm pour M77 et LGM, 10-12 ppm pour LIP et 100 ppm pour A100). Pour chaque exemple, la moyenne des mesures des séances est indiquée (sauf pour A100 en mode « no gas », qui n'a été mesuré qu'une seule fois par séance) ainsi que l'écart-type associé. <sup>79</sup>Br et <sup>81</sup>Br montrent des résultats comparables, et tous deux très proches des valeurs de référence. Ces résultats ainsi que ceux décrits par Villemant et al. (in prep.) démontrent que le LA-ICP-MS/MS en mode « no gas » est tout à fait adapté à la quantification de Br jusqu'à environ 1 ppm.

Pour Cl, Villemant et al. (in prep.) proposent une calibration avec une limite de détection de l'ordre de 40 ppm, et une limite de quantification à 10% d'environ 100 ppm. Les données obtenues dans la présente thèse permettent de quantifier Cl jusqu'à des valeurs aux alentours de 20-30 ppm, un ordre de grandeur comparable à celui de la microsonde électronique. Dans le tableau 5.3, les valeurs calculées pour les standards sont très proches des valeurs référencées. A nouveau, les résultats obtenus dans les deux études montrent l'applicabilité du LA-ICP-MS/MS pour la quantification de Cl jusqu'à des teneurs de quelques dizaines de ppm.

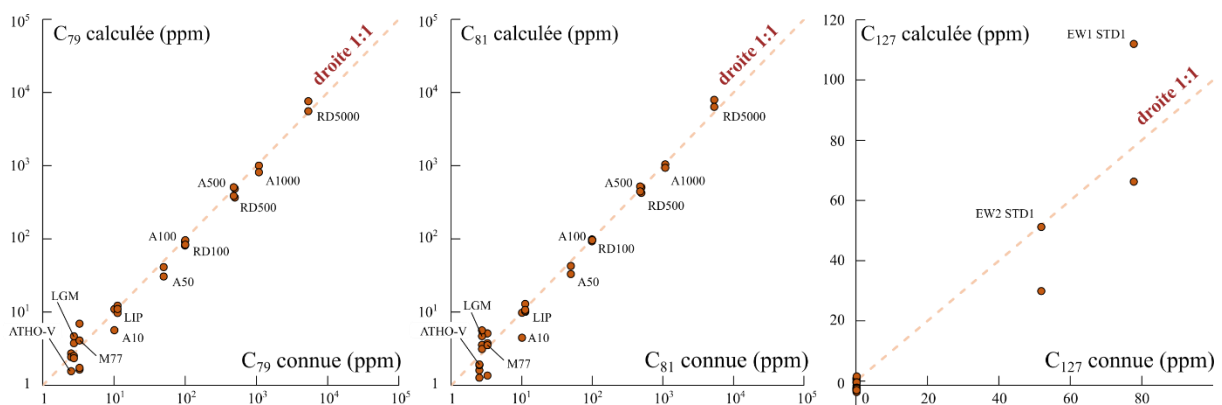


**Figure 5.7 :** Calibration des halogènes  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$ ,  $^{35}\text{Cl}$  et  $^{127}\text{I}$  en mode « no gas », représentées avec la concentration calculée (en ppm) en fonction de la concentration de référence (en ppm).

Le cas de I est de loin le plus complexe. Une première tentative de calibration est proposée par Villemant et al. (in prep.) avec des standards internationaux et internes, ainsi que deux pastilles

enrichies en iode (voir figure 7 de l'article en annexe A5 du manuscrit). Dans les données de la présente thèse, les standards LIP, LGM, M77 et CO-5 ont été utilisés ainsi que des verres synthétiques fournis par Emma Waters (voir tableau 5.2 pour les concentrations). Comme expliqué précédemment, l'absence de standards référencés entre 200 ppb et environ 50 ppm donne une très grande incertitude sur la quantification de cet élément. Qui plus est, les valeurs des verres standards (tableau 5.2) sont restreintes à une gamme de très faibles valeurs et sont très mal contraintes. Si la quantification d'échantillons naturels est difficilement accessible avec ces deux exemples de calibrations, ces dernières montrent clairement qu'il est possible de mesurer I au LA-ICP-MS/MS via le protocole décrit dans ce mémoire. Une estimation du contenu en I pourra être proposée pour les échantillons les plus riches en halogènes, notamment les serpentines. Néanmoins, ce travail ne constitue qu'une première étape ; il sera nécessaire ultérieurement de procéder à d'autres synthèses expérimentales afin de fournir de nouveaux standards dans une gamme de concentrations plus large.

Les résultats décrits pour le mode « no gas » sont ensuite comparés avec les calibrations obtenues avec le gaz de réaction N<sub>2</sub>O (figure 5.8 et tableau 5.3). Les calibrations obtenues en Br avec N<sub>2</sub>O sont tout à fait comparables à celles précédemment décrites pour le mode « no gas ». Dans le cas de <sup>127</sup>I, les mêmes problèmes de valeurs de référence s'appliquent.



**Figure 5.8** : Calibration des halogènes <sup>79</sup>Br, <sup>81</sup>Br et <sup>127</sup>I (intensités mesurées respectivement aux masses 95, 97 et 127) en mode N<sub>2</sub>O représentées avec la concentration calculée (en ppm) en fonction de la concentration de référence (en ppm).

Au vu des résultats, les deux modes d'analyse (« no gas » et N<sub>2</sub>O) donnent des résultats cohérents. Le mode N<sub>2</sub>O permet de s'affranchir d'une partie des corrections d'interférences par rapport au mode « no gas » mais ne permet pas de mesurer <sup>35</sup>Cl d'après notre étude. A condition d'appliquer les corrections d'interférences, la mise en place d'analyses en routine de Cl, Br (et I) en mode « no gas » est plus simple, moins coûteuse et permet de comparer les mesures avec



la microsonde électronique via la quantification de Cl. Dans le chapitre suivant qui portera sur l'application de ce protocole à une étude de cas sur roches naturelles, les analyses ont été réalisées en mode « no gas » pour 4 sets de données et N<sub>2</sub>O pour 4 sets de données.

	LGM		M77		LIP		A100	
<b>Littérature (concentrations en ppm)</b>								
Cl	594		781		3425		745	
Br	2.73		3.27		11.21		99	
<b>Mode « no gas » (concentrations en ppm)</b>								
Mesures :	3		3		3		1	
	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type
Cl	543	16.6	743	27.9	3254	209	647	-
<sup>79</sup> Br	2.52	0.61	5.99	0.28	12.9	2.97	98.1	-
<sup>81</sup> Br	3.85	1.34	3.79	1.23	8.41	1.56	92.9	-
<b>Mode N<sub>2</sub>O (concentrations en ppm)</b>								
Mesures :	4		4		4		2	
	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type
Cl	-	-	-	-	-	-	-	-
<sup>79</sup> Br	3.89	1.05	4.73	2.18	11.19	1.21	87.9	8.3
<sup>81</sup> Br	3.65	0.74	3.51	1.57	10.95	1.36	96	3.92

**Tableau 5.3** : Comparaison des concentrations moyennes calculées (en ppm) et des écarts-types associés entre les modes « no gas » et N<sub>2</sub>O pour les standards M77, LGM, LIP et A100.

## 5.5. Calibration des autres éléments en traces

Les autres éléments en traces mesurés dans cette étude ne sont pas sujets à des interférences ayant un effet important sur leur quantification. Leur concentration – qui sera noté  $C_X$  dans cet exemple – peut donc être directement exprimée ainsi :

$$C_X = \frac{k_{54}}{k_X} \times \frac{I_X^{C^*}}{I_{54}^{C^*}} \times C_{54}. \quad (24)$$

L'expression traduit une relation linéaire simple entre  $C_X$  et  $\frac{I_X^{C^*}}{I_{54}^{C^*}} \times C_{54}$ . La valeur de  $k_X$  peut être calculée en utilisant le même algorithme de calcul itératif permettant de minimiser l'écart entre concentrations calculées et connues décrit dans la section précédente.



## Chapitre 6 - Quantification analytique des halogènes – application

---

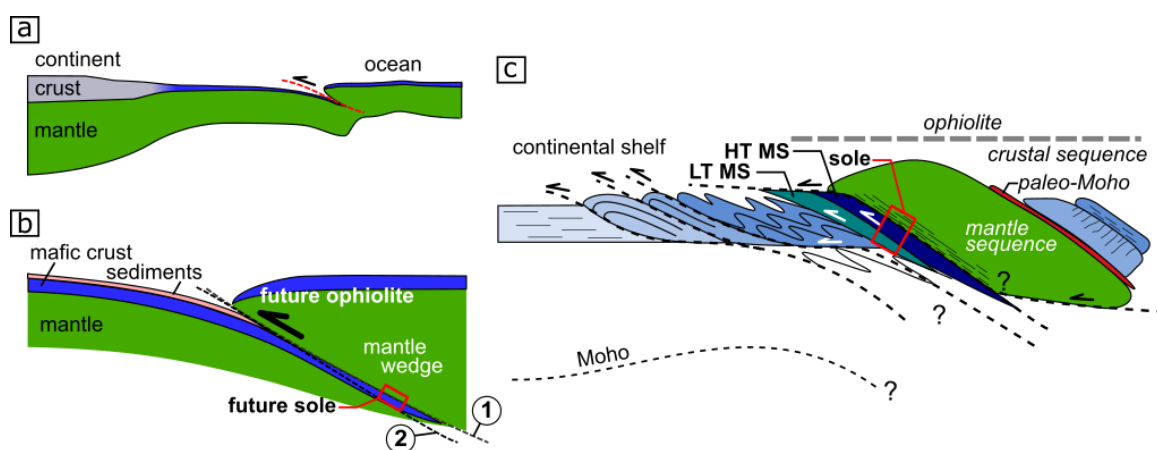
### 6.1. Zone d'étude et objectifs

L'objectif de ce travail est double. D'une part, il est question d'appliquer le protocole d'analyse des halogènes au LA-ICP-MS/MS précédemment décrit en association avec la microsonde électronique à une étude de cas sur roches naturelles, afin de tester cette approche pour quantifier *in situ* et simultanément ces éléments volatils dans les silicates de roches métamorphiques et mantelliques. D'autre part, la quantification des halogènes en association avec la mesure des autres éléments en traces (terres rares, LILE...) et des majeurs va permettre de contribuer à l'étude des interactions fluides-roches au cours des étapes précoces de la subduction et de l'obduction du complexe ophiolitique du Mont Albert, et notamment de contrôler l'évolution de la composition du fluide lors de la refertilisation du coin mantellique.

#### 6.1.1. Semelles ophiolitiques

Les semelles ophiolitiques correspondent à des portions de l'interface entre panneau plongeant et coin mantellique, conservées à la base de l'ophiolite après sa mise en place, constituant un témoin précieux de l'histoire de la zone de subduction (e.g. Williams et Smith, 1973 ; Hacker, 1991 ; Agard et al., 2016, 2020). Ces semelles sont constituées par l'empilement de trois unités représentées dans la figure 6.1 au cours de la mise en place de la zone de subduction (figure 6.1C, rectangle rouge). Ces unités peuvent être réparties en deux groupes : 1) une unité supérieure mantellique très déformée (jusqu'à des conditions ultra-mylonitiques), vestige de l'ancien coin mantellique, et 2) deux unités principalement mafiques provenant de la croûte océanique, vestiges de l'ancien panneau plongeant métamorphisé, accrêtées à la péridotite sus-jacente. Ces unités d'ancienne croûte océanique forment la semelle métamorphique, et présentent un gradient métamorphique décroissant en s'éloignant de la péridotite (e.g. Dubacq et al., 2019). La semelle métamorphique et la péridotite ont été couplées l'une à l'autre durant une transition rhéologique ayant lieu au front du panneau plongeant, lors de la mise en place du système de subduction, immédiatement avant l'obduction (e.g. Agard et al., 2016).

Des exemples de ces semelles ont été documentés à travers le monde, notamment pour l’ophiolite de Semail en Oman, Iran (Soret et al., 2017 ; Prigent et al., 2018a et b), le complexe ophiolitique du Mont Albert au Québec, Canada (Dubacq et al., 2019) en Turquie orientale (Plunder et al., 2016) ou encore en Nouvelle-Calédonie (Soret et al., 2016). L’analyse des éléments capables de tracer les fluides tels que les volatils dans les roches des semelles métamorphiques et des roches mantelliques de l’ophiolite a notamment permis de mettre en évidence que la refertilisation du coin mantellique, originellement anhydre, trouve sa source dans l’émission de fluides métamorphiques en provenance du panneau plongeant sous-jacent, ce dernier étant représenté en surface par les roches de la semelle métamorphique (e.g. Ishikawa et al., 2005 ; Soret et al., 2016 ; Prigent et al., 2018a et b). Quantifier les halogènes dans ces roches et leur distribution dans les minéraux qui les composent constitue donc une démarche importante pour reconstituer l’histoire des semelles ophiolitiques en zone de subduction.



**Figure 6.1** : Coupes simplifiées représentant la formation de la semelle ophiolitique lors de la mise en place de la subduction (figure provenant de Dubacq et al., 2019). A) initiation de la subduction intra-océanique, B) représentation de l’interface entre le panneau plongeant (future semelle métamorphique) et le coin mantellique (futur cœur péridotitique de l’ophiolite), et C) représentation du complexe ophiolitique après obduction. La semelle est indiquée par le rectangle rouge. « HT MS » correspond à la partie de la semelle métamorphique affectée par du métamorphisme de haute température, tandis que « LT MS » correspond à la partie de la semelle métamorphique affectée par du métamorphisme de basse température.

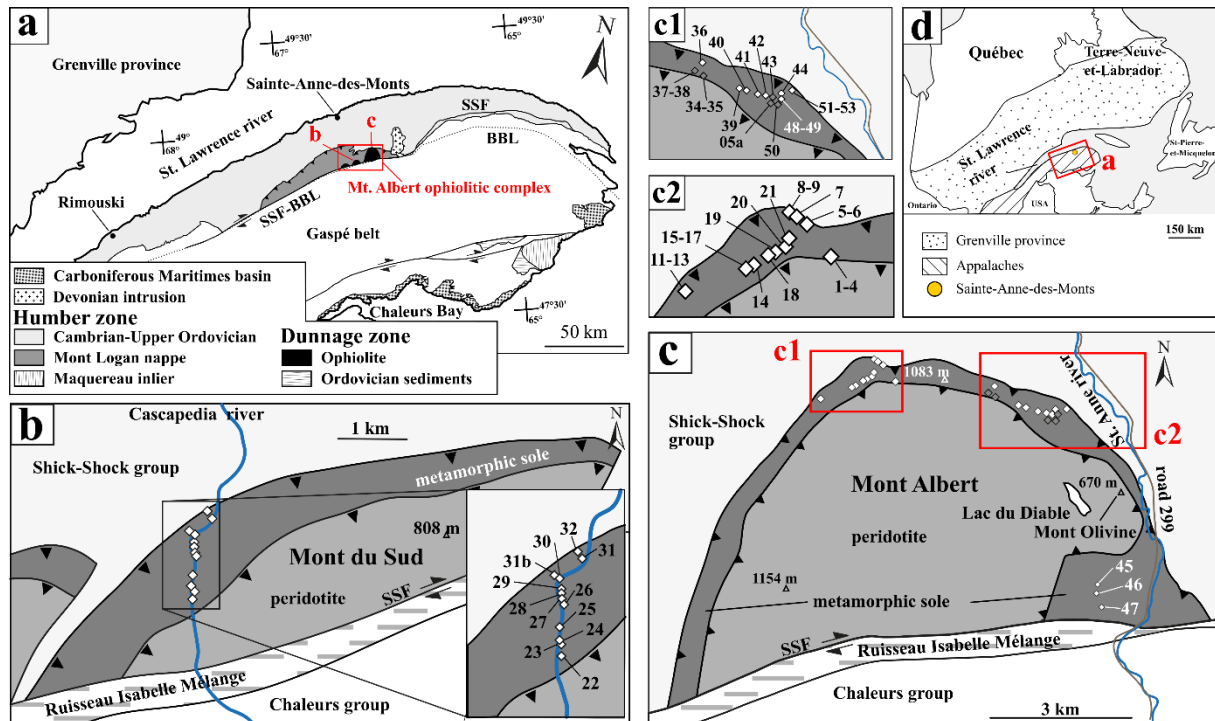
### 6.1.2. La Péninsule Gaspésienne

Le complexe du Mont Albert (province de Québec, Canada) est situé à l’extension septentrionale de la chaîne des Appalaches située à l’Est de l’Amérique du Nord (figure 6.2D). Cette chaîne se met en place durant l’orogénèse taconienne au Cambrien-Ordovicien. La figure 6.2A représente la péninsule gaspésienne située au Nord de la chaîne des Appalaches, qui

comprend plusieurs zones : la zone de Humber, la Ceinture de Gaspé, la zone de Dunnage et le Bassin des Maritimes.

- la zone de Humber (Cambro-Ordovicien) présente une unité turbiditique ainsi que des roches sédimentaires et basaltiques affectées par un faible métamorphisme (allant jusqu'au faciès des schistes verts). Cette zone correspond à la paléo-marge passive du continent Laurentia.

- la Ceinture de Gaspé (Ordovicien-Dévonien) est constituée de roches sédimentaires.



**Figure 6.2 :** Cartes géologiques de la région du complexe ophiolitique du Mont Albert (Dubacq et al., 2019). Les nombres correspondent aux numéros des échantillons récupérés dans la semelle métamorphique dans l'étude de Dubacq et al. (2019). A) Péninsule de Gaspé. Le rectangle rouge indique l'emplacement du complexe ophiolitique du Mont Albert. B) Ophiolite du Mont du Sud. Le cœur péridotitique du massif est indiqué en gris clair, et sa semelle métamorphique en gris foncé. C) Ophiolite du Mont Albert. Le cœur péridotitique du massif est indiqué en gris clair, et sa semelle métamorphique en gris foncé. Deux zooms sont montrés sur la semelle métamorphique du Mont Albert (C1 et C2) afin de visualiser l'échantillonnage mené (Dubacq et al., 2019). D) Carte simplifiée de la zone d'étude.

- la zone de Dunnage (Ordovicien) comprend des roches d'origine volcanique ainsi que des ophiolites, et est interprétée comme un vestige de l'océan Iapetus (Beaudin, 1984 ; Dubacq et al., 2019). Ces ophiolites sont actuellement conservées sous forme de klippes, regroupant notamment le Mont du Sud (figure 6.2B), le Mont Paul et le Mont Albert (figure 6.2C). Ces trois massifs font partie du complexe du Mont Albert, séparé de la ceinture de Gaspé par la

grande faille dextre de Shick-Shock (SSF). Le cœur de ces massifs ophiolitiques est constitué de péridotites, ce dernier présentant à sa base un ensemble de roches métamorphiques de nature majoritairement metabasitique – « l’amphibolite du Diable » – qui constituent la semelle métamorphique du complexe ophiolitique (voir également la figure 6.1). Dans l’exemple du Mont Albert (figure 6.2C), la semelle métamorphique des amphibolites du Diable (en gris foncé) est séparée du cœur péridotitique (en gris clair) par la faille du Mont Albert.

### ***6.1.3. L’ophiolite du Mont Albert et sa semelle métamorphique***

D’âge Ordovicien, l’ophiolite du Mont Albert (Figure 6.2C) forme une klippe située à environ 35 km au sud-est de Sainte-Anne-des-Monts (figure 6.2A). Comme expliqué ci-dessus, tout comme pour l’ophiolite du Mont du Sud (Figure 6.2B), l’ophiolite du Mont Albert est constituée de deux parties : un cœur péridotite (en gris clair sur la figure 6.2C) et une semelle métamorphique accolée à la péridotite, constituée de roches surnommées « l’amphibolite du Diable », en gris foncé sur la figure 6.2C (O’Beirne-Ryan et al., 1990 ; Dubacq et al., 2019). Sur le terrain, le massif péridotitique est caractérisé par de la toundra et la semelle métamorphique est recouverte d’une forêt dense, entraînant un affleurement discontinu des roches qui la composent (Dubacq et al., 2019).

La péridotite du Mont Albert est principalement de nature harzburgitique, et comprend également quelques dunites. Elle est traversée par une serpentinitisation intense qui se retrouve dans de nombreux échantillons récoltés sur le terrain. Les roches ultramafiques de l’ophiolite sont caractérisées par un gradient de déformation passant par plusieurs stades successifs : 1) tectonite porphyroclastique, 2) protomylonite (vers 900 °C), 3) mylonite, et 4) ultramylonite (vers 750 °C). Les températures proposées proviennent des données thermométriques sur orthopyroxène acquises par Lefeuvre dans son mémoire de master 2 (non publié). Les termes choisis pour décrire l’intensité de la déformation ont été utilisés par Lefeuvre d’après la classification de Linckens (2011).

Comme décrit dans la section 6.1.1 pour les semelles métamorphiques en général, « l’amphibolite du Diable » est majoritairement constituée de roches basiques présentant un métamorphisme décroissant en partant de la péridotite. Les conditions métamorphiques évoluent depuis des conditions granulitiques jusqu’au faciès des schistes verts sur une centaine de mètres. Les roches de la zone de bas grade métamorphique (faciès des schistes verts) ont été exposées à des conditions d’environ 450-550°C pour 0.3-0.6 GPa d’après Dubacq et al. (2019).

Le pic métamorphique atteint par les roches de la zone de haut grade (amphibolitique à granulitique) a été estimé à 850°C et 1 GPa par Dubacq et al. (2019).

#### ***6.1.4. Approche et sélection des échantillons***

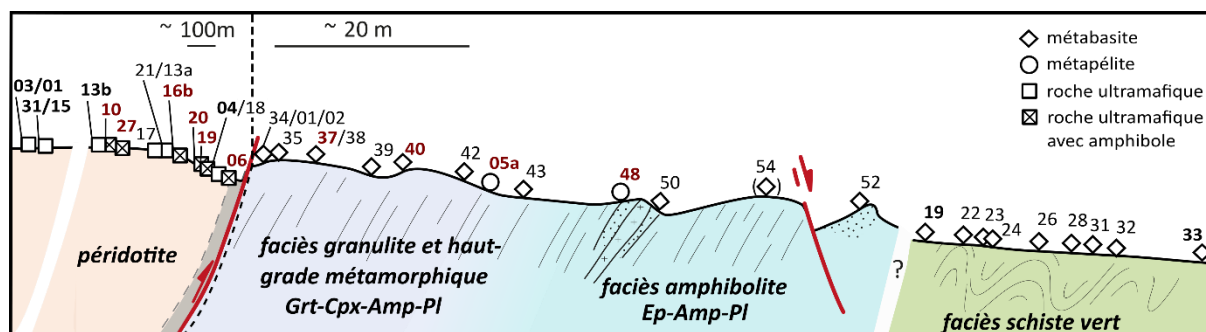
Le choix du Mont Albert est tout à fait adapté à cette application, les complexes ophiolitiques constituant les seuls témoins directs de l'interface entre le panneau plongeant (l'actuelle semelle métamorphique) et l'ancien coin mantellique (l'actuel massif péridotitique). Par ailleurs, encore peu de données existent sur l'histoire métamorphique du complexe du Mont Albert (e.g. Gagnon et Jamieson, 1986 ; O'Beirne-Ryan et al., 1990 ; Dubacq et al., 2019). Ces travaux se concentrent essentiellement sur l'analyse des éléments majeurs et non des traces, entravant l'analyse pétrologique. La quantification des éléments en traces et en particulier des halogènes en tant que traceurs des interactions fluides-roches est nécessaire afin de reconstituer l'histoire géologique du Mont Albert, et d'un point de vue plus global pour contraindre le comportement des halogènes en zone de subduction, à l'interface entre panneau plongeant et coin mantellique.

Ce travail vient en complément de l'étude de Dubacq et al. (2019) centrée sur les roches de la semelle métamorphique du Mont Albert, et du mémoire de master 2 de Lefevre (non publié) sur les péridotites du Mont Albert. La figure 6.3 présente une vue schématique en coupe de la zone d'étude, comprenant la péridotite et la semelle métamorphique du Mont Albert. Les échantillons indiqués sur la coupe comprennent l'ensemble des roches de la semelle métamorphique étudiées par Dubacq et al. (2019) ainsi que les péridotites du mémoire de master 2 de Lefevre.

Dans le cadre de la thèse, qui reste focalisée sur la quantification des halogènes, seuls certains échantillons ont été sélectionnés, et sont indiqués en gras dans la figure 6.3. Tous les échantillons de la thèse ont été analysés à la microsonde électronique, tandis que seuls ceux en rouge ont été également analysés au LA-ICP-MS/MS. Après observation au microscope optique, les échantillons ont été analysés à la microsonde électronique (éléments majeurs, F, Cl) et au LA-ICP-MS/MS (éléments traces, Cl, Br, I) en suivant le protocole précédemment détaillé dans le chapitre 5. Des analyses représentatives pour chaque phase sont disponibles en annexes A1 (microsonde électronique) et A2 (LA-ICP-MS/MS) du manuscrit de thèse. L'analyse des minéraux au LA-ICP-MS/MS a été effectuée en prenant soin d'éviter les inclusions fluides visibles au microscope optique ainsi que les inclusions minérales

éventuellement présentes. L'analyse des profils d'ablation permet de vérifier la présence éventuelle d'inclusions isolées, fluides ou minérales, lors de l'ablation.

Il est à noter qu'en raison de la forte incertitude subsistant pour la quantification de I, seuls les résultats obtenus sur F, Cl et Br ont été discutés. Des teneurs représentatives en I obtenues sur les silicates analysés sont cependant également disponibles en annexes (annexe A2).



**Figure 6.3 :** Coupe schématique de la péridotite et de la semelle métamorphique du Mont Albert. Les nombres correspondent aux échantillons de la semelle métamorphique récupérés par Dubacq et al. (2019) et aux échantillons de péridotite récupérés par Lefeuvre (non publié). Les metabasites, métapélites et roches ultramafiques sont respectivement représentées par des losanges, ronds et carrés. Les carrés cochés indiquent la présence d'amphibole dans les échantillons concernés. Les numéros en gras (en noir ou en rouge) correspondent aux échantillons sélectionnés dans le cadre de la thèse, ceux en rouge ayant été analysés au LA-ICP-MS/MS.

## 6.2. Echantillons de la semelle métamorphique

Les échantillons analysés dans cette étude sont décrits ci-dessous et listés dans le tableau 6.1. Dans cette section, l'accent est mis sur une description détaillée des échantillons analysés lors de la thèse (voir également Dubacq et al., 2019).

	Type	Amp	Grt	Cpx	Bt	Ms	Chl	Ep	autres phases
MA1419	métabasite	X						X	Pl, Qz, Cal
MA1433	métabasite	X						X	Pl, Qz, Cal
MA1437	métabasite	X	X	X				X	Pl, Spn, Ap
MA1440	métabasite	X	X	X					Pl
MA1505A	métapélite		X		X	X	X		Scp, Qz, Pl, Std, Sil
MA1448	métapélite		X		X	X	X		Pl, Qz, Ky

**Tableau 6.1 :** Minéralogie des échantillons de métabasite et de métapélite de la semelle métamorphique du Mont Albert. Tous les échantillons présentent également des oxydes en proportions variables. Les abréviations utilisées pour les minéraux proviennent de Whitney et Evans (2010) sauf pour le staurotide (Std). Ceci est valable pour tout le reste de ce chapitre.

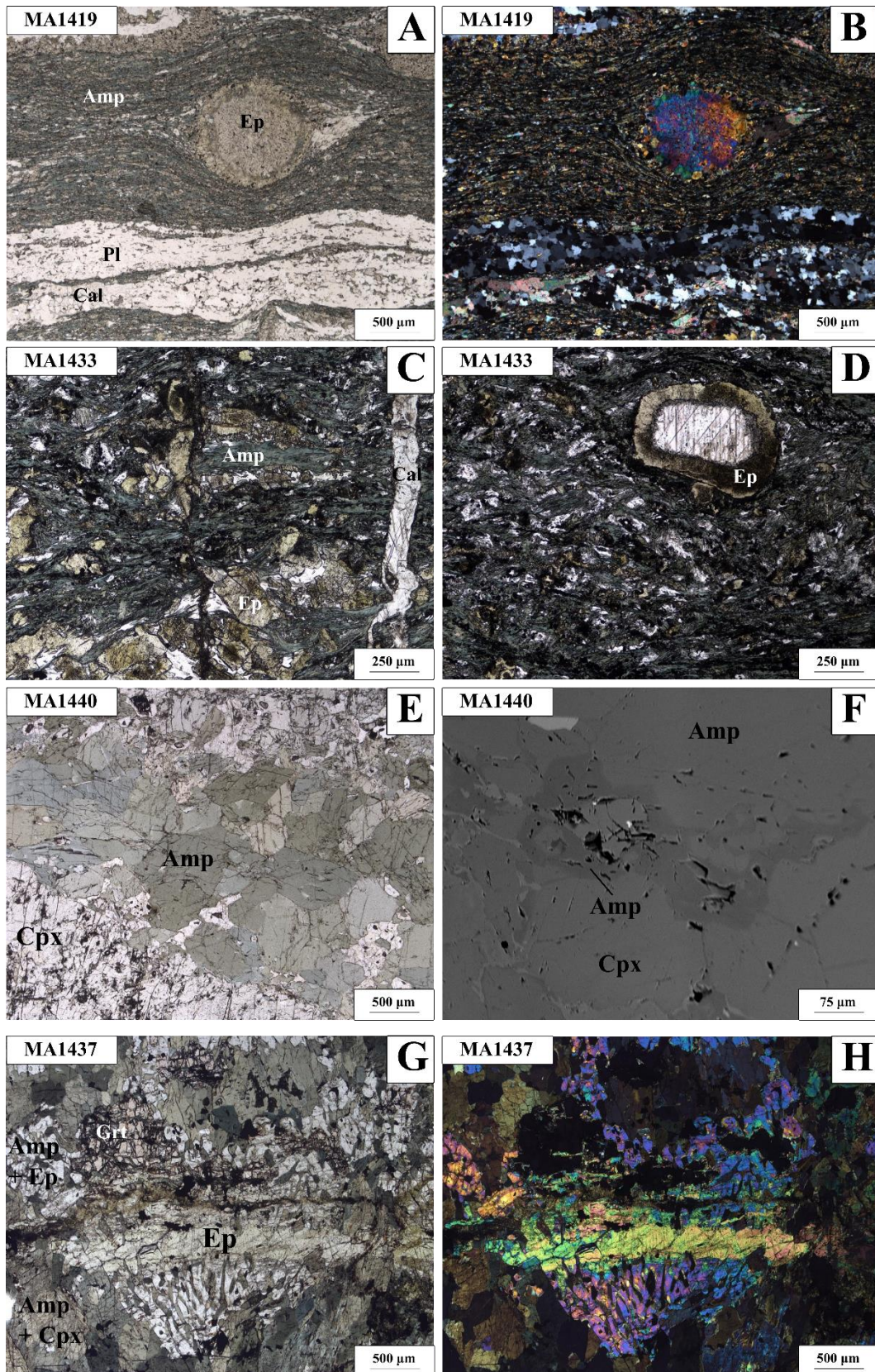


### **6.2.1. Métabasites de la semelle métamorphique**

Quatre échantillons de métabasites ont été sélectionnés dans cette étude. Les échantillons MA1419 et MA1433 sont représentatifs des métabasites les plus éloignées du contact avec la péridotite, affectées par un métamorphisme de bas grade, du faciès des schistes verts au début du faciès amphibolite. Les échantillons MA1440 et MA1437 proviennent quant à eux de la zone de métamorphisme de haut grade.

L'échantillon MA1419 (figure 6.4A pour le mode LPNA et 6.4B pour le mode LPA) est marqué par une foliation intense, caractérisée par une alternance de lits de minéraux blancs (albite, quartz, calcite) et de lits de phases ferromagnésiennes (amphibole, épidote). Les cristaux d'amphiboles vertes (environ 60-70% de l'échantillon) se présentent sous la forme de cristaux aciculaires syn-cinématiques très fins, longs d'une centaine de micromètres. Les épidotes se présentent le plus souvent sous la forme de phénocristaux arrondis ante-cinématiques pouvant atteindre une taille millimétrique, dont les bords sont constitués d'un agrégat de cristaux d'épidotes d'une taille inférieure à 100  $\mu\text{m}$ . Les ombres de pression autour des épidotes peuvent présenter de petits cristaux d'épidote ainsi que des plages de calcite. Les bancs de minéraux blancs sont majoritairement constitués de plages de quartz et de plagioclase (environ 80-90 %) et de calcite.

L'échantillon MA1433 (figures 6.4C-D) est constitué des mêmes phases minérales que l'échantillon précédent. Les amphiboles vertes composent une grande partie de la roche (environ 50 %), et se présentent sous la forme de sections allongées d'une centaine de  $\mu\text{m}$ . Les cristaux d'amphibole et d'albite (environ 30-40 % de l'échantillon) décrivent une schistosité. L'épidote se présente soit sous la forme de prismes verdâtres de 100-200  $\mu\text{m}$ , soit en tant que porphyroclastes sphériques ante-cinématiques partiellement altérés, d'une taille parfois supérieure à 500  $\mu\text{m}$ . La calcite dans cet échantillon s'organise en plages ou forme de gros cristaux isolés de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ , présentant une couronne d'épidote sur les bords. Des veines de calcite viennent également recouper localement la schistosité. Des oxydes ferro-titanés ont pu être observés dans les deux échantillons.



**Figure 6.4 :** Métabasites de la semelle métamorphique. A-B) Images de microscopie optique (A : LPNA et B : LPA) de l'échantillon MA1419, montrant une foliation définie par des amphiboles et des minéraux blancs (calcite+plagioclase), ainsi qu'un porphyroclaste d'épidote. C) Image de microscopie optique en mode LPNA de l'échantillon MA1433, montrant des

cristaux d'amphiboles de couleur verte et d'épidote vert clair recoupées par une veine de calcite. D) Image de microscopie optique en mode LPNA de l'échantillon MA1433, montrant un gros cristal de calcite auréolé par de l'épidote. E) Image de microscopie optique en mode LPNA de l'échantillon MA1440, montrant une bande majoritairement constituée d'amphiboles vert foncé entourée par deux bandes de clinopyroxènes vert clair. F) Image au microscope électronique à balayage de l'échantillon MA1440, montrant un exemple d'amphibole (en gris foncé) en bordure des amphiboles vertes et des clinopyroxènes. G-H) Images de microscopie optique (G : LPNA et H : LPA) de l'échantillon MA1437, montrant plusieurs symplectites à épidote-amphibole-grenat-plagioclase, ainsi qu'une veine d'épidote vert clair recoupant horizontalement l'une des symplectites.

L'échantillon MA1440 (figures 6.4E-F) est très majoritairement constitué d'une succession de lits d'amphibole vert foncé (environ 45-50 %) et de lits de clinopyroxène vert clair (environ 45-50 %). Les amphiboles se présentent sous la forme de grands cristaux craquelés mesurant d'une centaine de  $\mu\text{m}$  jusqu'à plusieurs mm. Des oxydes sont parfois présents en inclusions dans ces phénocristaux. Des plages d'amphibole ont également été repérées au microscope électronique à balayage (figure 6.4F) en bordure des clinopyroxènes et des grands cristaux d'amphibole. Les clinopyroxènes sont regroupés sous forme de prismes trapus de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  à pluri-millimétriques et sont associés à du plagioclase très altéré. Ce dernier forme des agrégats sombres constitués d'un mélange de plusieurs phases minérales micrométriques telles que la margarite, l'albite ou le natrolite (Dubacq et al., 2019). Du grenat a pu être observé de façon sporadique dans cet échantillon au sein des bancs de clinopyroxènes.

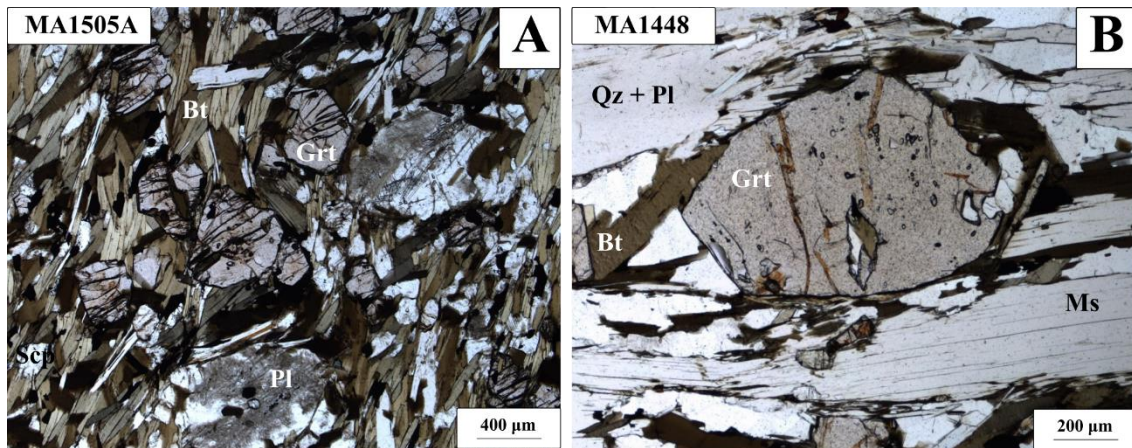
L'échantillon MA1437 (figures 6.4G-H) est également constitué en grande majorité par de grands cristaux d'amphibole vert foncé (environ 50 %) et de clinopyroxène vert pâle (environ 20 %). Des cristaux de grenats très craquelés (environ 5-10 % de la lame) pouvant atteindre une taille millimétrique sont également présents. Des symplectites sont visibles en abondance dans cet échantillon, impliquant deux ou plus de phases parmi clinopyroxène, amphibole, grenat, épidote et plagioclase. La figure 6.4G (6.4H en mode LPA) présente par exemple plusieurs symplectites amphibole-épidote-clinopyroxène, et une autre impliquant grenat, clinopyroxène et amphibole. Deux types d'épidote (15-20 % de la lame) sont observables dans l'échantillon : le premier est souvent trouvé au sein de symplectites avec de l'amphibole et/ou du grenat, formant des cristaux verts d'une centaine de  $\mu\text{m}$ , tandis que le second est constitué par des épidotes vert clair tardives se présentant sous forme de veines recoupant les symplectites. Du sphène et de l'apatite ont également été trouvés dans la lame. Des inclusions fluides ont pu être observées à la microscopie optique dans les grenats.



## 6.2.2. *Métapelites de la semelle métamorphique*

Deux métapelites ont été étudiées dans le cadre de cette thèse. L'échantillon MA1505A (figure 6.5A) est très riche en grenat (environ 30 % de la lame) qui se présente sous la forme de cristaux automorphes à sub-automorphes allant jusqu'à plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ . Ces grenats sont très craquelés et montrent des inclusions fluides visibles au microscope optique, ainsi que des inclusions variées de minéraux (e.g. biotite, oxydes, plagioclase). Les biotites sont très abondantes dans l'échantillon, constituant environ 40 % de la lame. Elles se présentent sous forme de baguettes de quelques centaines de  $\mu\text{m}$  de long et décrivent une schistosité. Les muscovites, beaucoup plus rares que les biotites, présentent un habitus similaire et sont tardives, recoupant fréquemment la schistosité. De la scapolite est présente sporadiquement sous forme de grandes plages (environ 10 % de la lame). Du plagioclase très altéré est également visible, formant de grandes plages parfois millimétriques. Quelques cristaux automorphes tardifs (par rapport à la foliation principale) de staurotide ont pu être observés, présentant parfois des inclusions d'oxydes ferro-titanés, ainsi que de la sillimanite tardive. Les estimations thermobarométriques de Dubacq et al. (2019) sur l'assemblage grenat + biotite + muscovite + plagioclase + quartz + sillimanite donne un pic de métamorphisme aux alentours de  $690 \pm 27^\circ\text{C}$  et  $0.85 \pm 0.1$  GPa pour cet échantillon.

L'échantillon MA1448 (figure 6.5B) diffère du précédent en particulier par son absence totale de scapolite. La foliation est principalement définie par des minéraux blancs (plagioclase, quartz), des biotites et des muscovites. Le plagioclase et le quartz (environ 30 % de la lame) forment des plages, le quartz présentant une extinction roulante. La biotite, beaucoup moins abondante que dans l'échantillon MA1505A (environ 10 % de la lame), se présente en baguette de quelques centaines de  $\mu\text{m}$ . Certains cristaux de biotite montrent une altération en chlorite. La muscovite est abondante et forme ici de grandes plaques (plus de 200-300  $\mu\text{m}$  de large pour certaines sections), présentant parfois des inclusions d'oxydes, de plagioclase ou de quartz. Les grenats (environ 10-15 % de la lame) forment de grands cristaux isolés ante-cinématiques parfois millimétriques et très pœcilitiques, incluant de nombreux minéraux (e.g. mica, plagioclase, quartz, oxydes), ainsi que des inclusions fluides. De la biotite est souvent trouvée en bordure de ces grenats. Des prismes isolés de disthène bleuté aux clivages caractéristiques pouvant mesurer plus de 300  $\mu\text{m}$  sont également observés dans cette lame, parfois inclus dans de la muscovite ou du grenat. De la sillimanite a été décrite par Dubacq et al. (2019), qui proposent également une estimation thermométrique du pic de métamorphisme à  $615 \pm 65^\circ\text{C}$  et  $1.2 \pm 0.4$  GPa.



**Figure 6.5** : Métapelites de la semelle métamorphique. A) Image de microscopie optique en mode LPNA de l'échantillon MA1505A, montrant des cristaux isolés de grenat, des baguettes de biotite ainsi que des plages partiellement altérées de plagioclase et quelques plages blanches de scapolite. B) Image de microscopie optique en mode LPNA de l'échantillon MA1448, montrant un grenat avec des inclusions de biotite et de quartz/plagioclase, ainsi que des inclusions fluides. Des micas (biotite + muscovite) et des minéraux blancs (quartz + plagioclase) contournent le grenat et suivent la foliation.

### 6.3. Echantillons péridotitiques

Cette section se consacre à la description des échantillons mantelliques du Mont Albert. Le tableau 6.2 présente la minéralogie simplifiée des échantillons sélectionnés dans cette étude parmi ceux récupérés sur le terrain lors du mémoire de master 2 de Lefeuvre (non publié).

	Type	Déformation	Amp	Ser	Cpx	Opx	Ol	Spl	Chl
MA1510	harzburgite	tectonite porphyroclastique	X	X	X	X	X	X	
MA1512	harzburgite	tectonite porphyroclastique		X		X	X	X	
MA1515	dunite	tectonite porphyroclastique		X			X	X	
MA1513B	harzburgite	protomylonite		X	X	X	X	X	
MA1516B	harzburgite	protomylonite	X		X	X	X	X	
MA1519	harzburgite	protomylonite	X		X	X	X	X	X
MA1520	harzburgite	protomylonite			X	X	X	X	
MA1503	harzburgite	mylonite		X			X	X	X
MA1506	harzburgite	mylonite	X	X	X	X	X	X	
MA1527	harzburgite	ultramylonite	X	X	X	X	X	X	
MA1501	chromitite	-		X				X	
MA1431	chromitite	-						X	X

**Tableau 6.2** : Minéralogie des échantillons de roches ultramafiques de l'ophiolite du Mont Albert. Tous les échantillons présentent également des oxydes en proportions variables. Les échantillons sélectionnés comprennent neuf harzburgites, une dunite et deux chromitites. Les harzburgites et les dunites sont ici classés selon le degré de déformation qui les affecte.

La description détaillée de la mise en place de la déformation du manteau ne sera néanmoins pas l'objet de cette thèse, l'accent étant mis ici sur l'étude des minéraux hydroxylés présents dans ces roches. Une présentation rapide des phases hydroxylées observées dans les échantillons est tout d'abord effectuée dans la première sous-section. La sous-section suivante propose une description des échantillons mantelliques construite en proposant des exemples sélectionnés afin d'illustrer chacun des stades de déformation.

### ***6.3.1. Roches ultramafiques : phases hydroxylées et refertilisation***

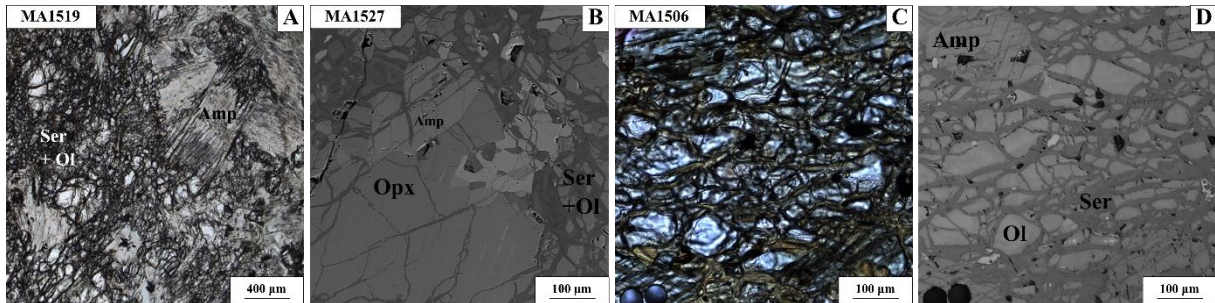
Les harzburgites du Mont Albert présentent toutes des minéralogies comparables, comprenant des clinopyroxènes, orthopyroxènes, olivines et spinelles comme phases anhydres. Quelques dunites sont également observées parmi les péridotites. Certaines roches (voir tableau 6.2) montrent également des traces d'interactions avec des fluides, se manifestant en particulier par la présence d'amphibole et/ou d'une serpentinisation plus ou moins intense selon les échantillons, voire par de la chloritisation.

Ces amphiboles se forment à haute température dans les roches du coin mantellique, à partir de 900 °C environ jusqu'à moins de 600 °C pendant la mise en place de l'ophiolite. Par analogie avec d'autres études sur des semelles ophiolitiques ayant fait des observations similaires dans les roches du manteau (e.g. Prigent et al., 2018a, pour la semelle d'Oman), ces amphiboles sont interprétées comme étant des produits de la refertilisation du coin mantellique par des fluides provenant de l'ancien panneau plongeant sous-jacent, dont les phases hydroxylées se déstabilisent pendant le métamorphisme. Néanmoins, il n'existe aucune donnée concrète sur les éléments en traces dans les roches mantelliques de la semelle du Mont Albert antérieurement à cette thèse, et cette hypothèse doit donc encore être vérifiée. Généralement très difficiles à détecter au microscope optique, les amphiboles des roches mantelliques de l'ophiolite du Mont Albert sont davantage visibles au microscope optique à balayage. Elles peuvent se présenter sous différentes formes, illustrées par des exemples dans la figure 6.6 :

1) en sections basales (ou en plaques) isolées dans la matrice, d'une taille variant entre moins de 100 µm pour la plupart d'entre elles à plusieurs centaines de µm pour certains spécimens (figures 6.6C-D). Certaines sections présentent le double clivage à 120°. Elles sont généralement très craquelées et ont quelques inclusions d'oxydes. Elles sont plus aisément détectables dans les échantillons très serpentinisés tels que MA1506.

2) en bordure des pyroxènes, se formant probablement aux dépens de ces derniers (figure 6.6B). Elles se présentent en sections comparables à celles observées dans la matrice.

3) en groupe de prismes aciculaires, très facilement identifiables et très abondants dans l'échantillon MA1519 (figure 6.6A). Ces baguettes présentent une taille souvent supérieure à 400-500  $\mu\text{m}$ .



**Figure 6.6 :** Exemples d'amphiboles présentes dans les harzburgites. A) Image de microscopie optique en mode LPNA de l'échantillon MA1519, montrant des cristaux tardifs de trémolite. B) Image MEB de l'échantillon MA1527, montrant un exemple d'amphibole en bordure d'un pyroxène. C-D) Image de microscopie optique en mode LPNA de l'échantillon MA1506 (C) associée à une image MEB (D), montrant un cristal d'amphibole aux deux clivages à  $120^\circ$  baignant dans la matrice polyminérale serpentinisée majoritairement composée d'olivine.

L'autre minéral hydroxylé principal de ces roches est la serpentine. Le degré de serpentinitisation est très variable selon les échantillons, allant de pratiquement inexistante (e.g. échantillon MA1516B, MA1520) à représentant plus de 50 % de la lame (e.g. MA1527). Lorsqu'elle est présente, la serpentine est très pervasive et vient s'infiltrer dans les porphyroclastes de pyroxène et les cristaux d'amphibole. Elle peut également former de grandes veines pluri-millimétriques traversant les échantillons (voir l'exemple de MA1506 dans la section suivante, figure 6.9). Cette serpentinitisation est très clairement tardive dans l'histoire de l'ophiolite, et s'est produite sous  $600^\circ\text{C}$  après la fin de la déformation des roches du manteau d'après les données thermométriques proposées par Lefeuvre dans son mémoire.

D'autres silicates hydroxylés ont pu être observés de façon plus marginale dans certaines roches. De la chlorite chromifère (nommée kammérérite et étudiée par Masci et al., 2019) est par exemple visible en couronne d'altération autour des spinelles dans les échantillons MA1519 et MA1503, se formant également tardivement dans l'histoire du complexe ophiolitique (sous  $600^\circ\text{C}$ ). Des phlogopites micrométriques ont été observés en microscopie électronique en bordure de certains spinelles par Lefeuvre dans son mémoire. Ces phlogopites n'ont pas été vues dans les échantillons sélectionnés dans la thèse.



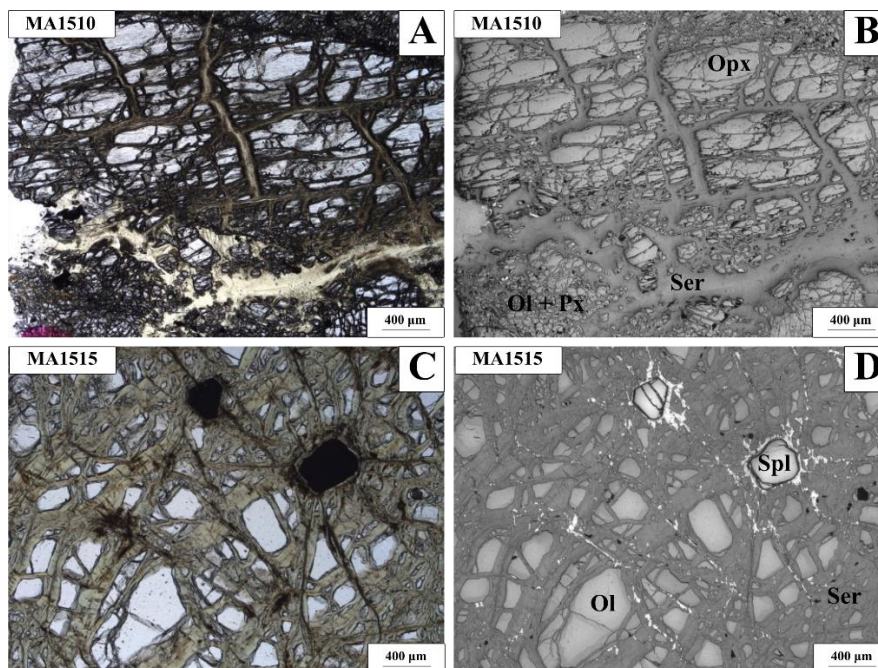
### 6.3.2. Roches ultramafiques : quelques exemples d'échantillons

La figure 6.7 présente des exemples d'échantillons correspondant au stade de tectonite porphyroclastique (MA1510 et MA1515). A ce stade, la déformation est faiblement localisée aux joints de grains, et les gros porphyroclastes d'orthopyroxène présentent des petits grains à leur bordure, résultant de la fragmentation des minéraux les moins résistants comme les olivines (décrit par Lefeuvre dans son mémoire).

L'échantillon MA1510 (figures 6.7A-B) en particulier est caractérisé par de très gros porphyroclastes d'orthopyroxène, pluri-millimétriques, ainsi que par une matrice regroupant des grains d'olivine, clinopyroxène et orthopyroxène. Des cristaux de spinelles sporadiques de quelques centaines de  $\mu\text{m}$  sont également visibles. Une importante serpentinisation est présente dans cet échantillon, formant des veines et venant remplir les fractures des porphyroclastes d'orthopyroxène. Les cristaux d'amphibole sont généralement très petits (moins de 100  $\mu\text{m}$ ) et peu abondants, présents dans la matrice serpentinisée. Ils sont parfois localisés en bordure des gros cristaux de pyroxène.

L'échantillon MA1515 (figures 6.7C-D) est une dunite très serpentinisée, dont la matrice est constituée de résidus limpides d'olivine de taille variable (globalement inférieure à 500  $\mu\text{m}$ ) et de quelques cristaux isolés de spinelles.

Dans les deux échantillons, de nombreux oxydes de Fe-Ti sont observables.



**Figure 6.7 :** Exemples de deux tectonites porphyroclastiques. A-B) Image de microscopie optique en mode LPNA de l'échantillon MA1510 (A) associée à une image MEB (B), montrant

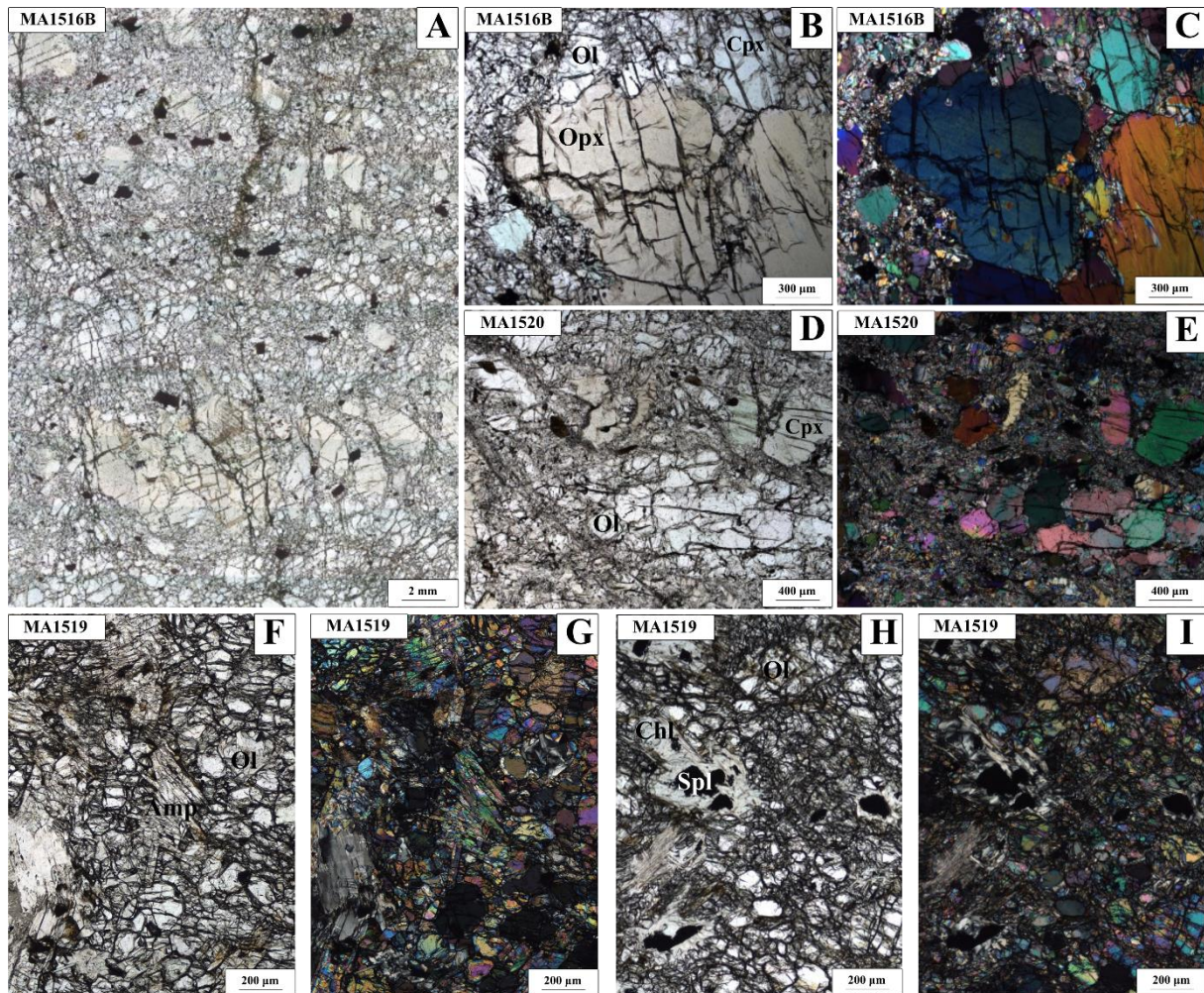


un porphyroclaste d'orthopyroxène entouré par une matrice polyminérale serpentinisée comprenant des cristaux de pyroxène, d'olivine et de spinelle. C-D) Image de microscopie optique en mode LPNA de l'échantillon de dunite MA1515 (C) associée à une image MEB (D), montrant une matrice très serpentinisée constituée d'olivine et de spinelle.

Les péridotites protomylonitiques sont également caractérisées par des porphyroclastes plurimillimétriques disséminés au milieu d'une matrice constituée d'olivine, de clinopyroxène, d'orthopyroxène et de spinelle. Les porphyroclastes sont globalement plus petits que lors du stade de déformation précédent. Trois exemples de ces échantillons sont présentés dans la figure 6.8 (MA1516B, MA1520 et MA1519).

L'échantillon MA1516B est une harzburgite non serpentinisée (figures 6.8A-B-C). Un extrait de la lame de cet échantillon est illustré en figure 6.8A. Les porphyroclastes brun clair plurimillimétriques d'orthopyroxène sont très craquelés et montrent en bordure des cristaux d'olivine et de clinopyroxène de quelques centaines de  $\mu\text{m}$ . La matrice est composée de grains de taille variable (50-200  $\mu\text{m}$ ) de pyroxène et d'olivine. Des oxydes sont également très fréquemment observés dans toute la lame. L'échantillon MA1520 (figures 6.7D-E) présente une organisation et une minéralogie très similaires.

L'échantillon MA1519 (figures 6.7F-G-H-I) présente en revanche des différences minéralogiques notables. En complément des porphyroclastes d'orthopyroxène, de l'olivine et du clinopyroxène se trouvent d'abondants (environ 20 % de la lame) cristaux longitudinaux d'amphibole, en baguettes aciculaires ou en plaques. L'olivine est présente dans la matrice micrométrique avec le pyroxène mais également en gros grains mesurant plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ . Les spinelles présentent une altération en chlorite sur les bords.



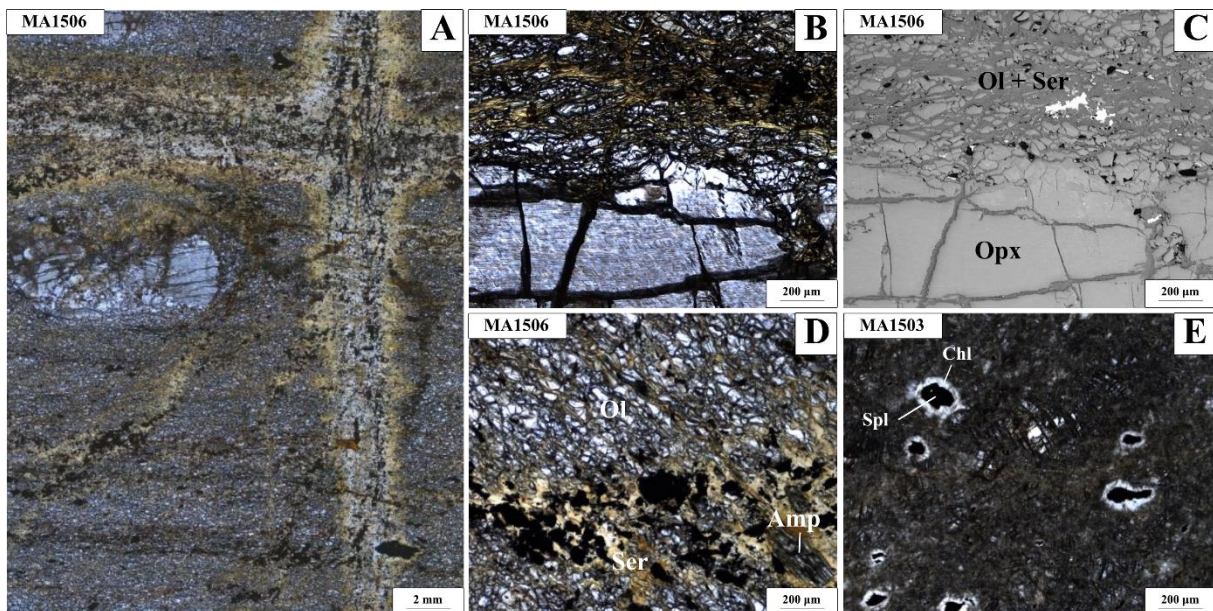
**Figure 6.8** : Exemples de trois protomylonites. A) Image optique d'une partie de la lame mince de MA1516B. B-C) Images de microscopie optique (B : LPNA et C : LPA) de l'échantillon MA1516B, montrant un porphyroclaste d'orthopyroxène, des cristaux de clinopyroxène et d'olivine de taille intermédiaire ainsi qu'une matrice polyminérale constituée de petits cristaux. D-E) Images de microscopie optique (D : LPNA et E : LPA) de l'échantillon MA1520, montrant la matrice de l'échantillon, composée de cristaux micrométriques broyés ainsi que de cristaux d'une centaine de  $\mu\text{m}$  d'olivine et de pyroxène. F-G) Images de microscopie optique (F : LPNA et G : LPA) de l'échantillon MA1519, montrant principalement des olivines et quelques amphiboles. H-I) Images de microscopie optique (H : LPNA et I : LPA) de l'échantillon MA1519, montrant des exemple de spinelle se déstabilisant en chlorite aux bordures.

Les échantillons affichant une déformation mylonitique sont marqués par la présence d'une matrice très finement broyée comprenant notamment des grains micrométriques (50-100  $\mu\text{m}$ ) de pyroxène (clinopyroxène et orthopyroxène), d'olivine, d'amphibole et de spinelle. Les porphyroclastes pluri-millimétriques d'orthopyroxène sont moins abondants que dans les échantillons précédents. La figure 6.9 montre deux exemples d'échantillons harzburgitiques représentatifs de la déformation au stade mylonitique (MA1506 et MA1503).



Les minéraux de la matrice de l'échantillon MA1506 (figures 6.9A-B-C-D) définissent une foliation. Les porphyroclastes d'orthopyroxène sont craquelés et très morcelés en bordure, certains présentant une déformation et un étirement suivant la foliation. La serpentinisation de l'échantillon est très importante (plus de 60 % de la lame) et est présente dans la matrice, s'infiltrant dans les porphyroclastes et forme aussi de très grandes veines d'une largeur plurimillimétrique recoupant la foliation. Dans la matrice se trouvent également des cristaux de spinelles comparables aux autres harzburgites, beaucoup d'oxydes ainsi que des sections d'amphiboles isolées. Ces amphiboles mesurent jusqu'à 300-400 µm pour certains cristaux, présentent de nombreuses inclusions d'oxydes et sont parcourues par des fractures remplies de serpentine.

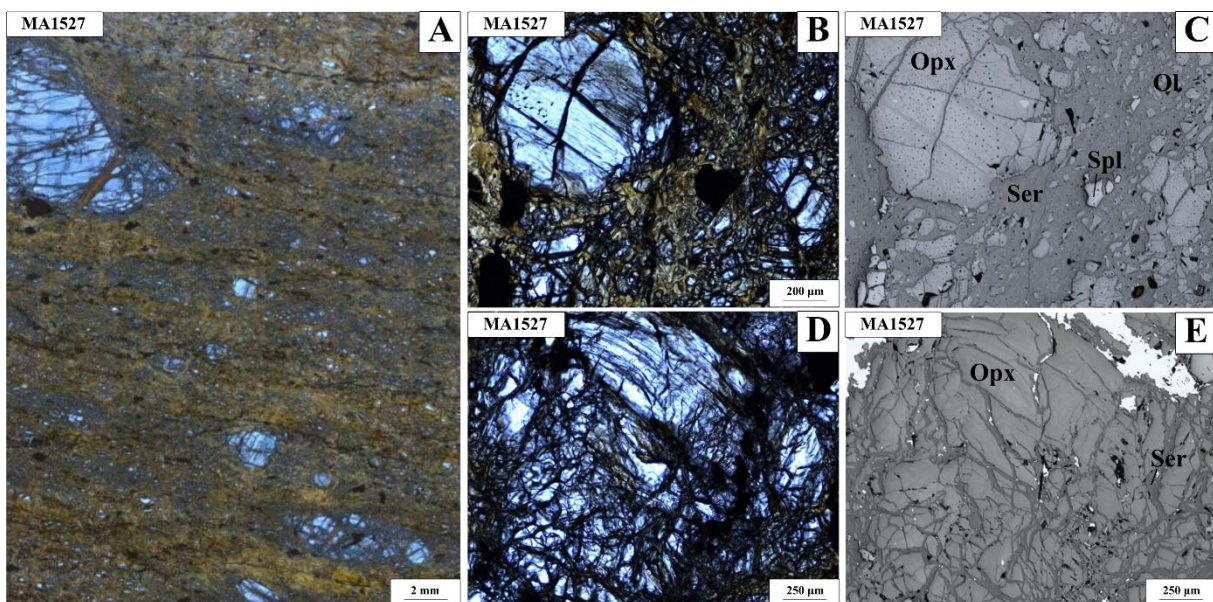
L'échantillon MA1503 (figure 6.9E), lui aussi très serpentinisé, présente notamment des cristaux de spinelle s'altérant en chlorite sur les bords, comme précédemment décrit pour l'échantillon MA1519.



**Figure 6.9** : Exemples de deux mylonites. A) Image optique d'une partie de la lame mince de MA1516B. B-C) Image de microscopie optique en mode LPNA de l'échantillon MA1506 (B) associée à une image MEB (C), montrant un porphyroclaste d'orthopyroxène et la matrice polyminérale serpentinisée. D) Image de microscopie optique en mode LPNA de l'échantillon MA1506 montrant un cristal d'amphibole visible dans la matrice serpentinisée. E) Image de microscopie optique en mode LPA de l'échantillon MA1503, montrant des spinelles déstabilisés en chlorite aux bordures.

La figure 6.10 montre le seul échantillon analysé représentatif du stade de déformation ultramylonitique (MA1527). L'extrait de la lame de l'échantillon est illustré en figure 6.10A. Cet échantillon est marqué par une très forte foliation définie par les minéraux micrométriques

(environ 50  $\mu\text{m}$ ) de la matrice, constituée de grains d'olivine, de pyroxène et d'amphibole ainsi que de cristaux sporadiques de spinelle. La matrice représente la grande majorité de l'échantillon (plus de 80 %). Les anciens porphyroclastes pluri-millimétriques à millimétriques d'orthopyroxène sont moins abondants et plus fragmentés que dans les échantillons précédemment décrits, et affichent parfois une forte déformation. De gros cristaux d'olivine mesurant plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  sont également présents et se différencient des grains micrométriques de la matrice. Les orthopyroxènes peuvent présenter des exsolutions de clinopyroxène (visibles dans la figure 6.6B). La serpentinisation est très intense (largement plus de 50 % de la lame) et s'infiltré dans les fractures.



**Figure 6.10** : Exemple d'une ultramylonite. A) Image optique d'une partie de la lame mince de MA1527, illustrant l'intensité de la serpentinisation dans cet échantillon très déformé. B-C) Image de microscopie optique en mode LPNA de l'échantillon MA1527 (B) associée à une image MEB (C), montrant un porphyroclaste d'orthopyroxène et une matrice très serpentinisée constituée de grains micrométriques. D-E) Image de microscopie optique en mode LPNA de l'échantillon MA1527 (D) associée à une image MEB (E), montrant un orthopyroxène morcelé et affecté par la déformation.

#### 6.4. Géochimie des éléments majeurs

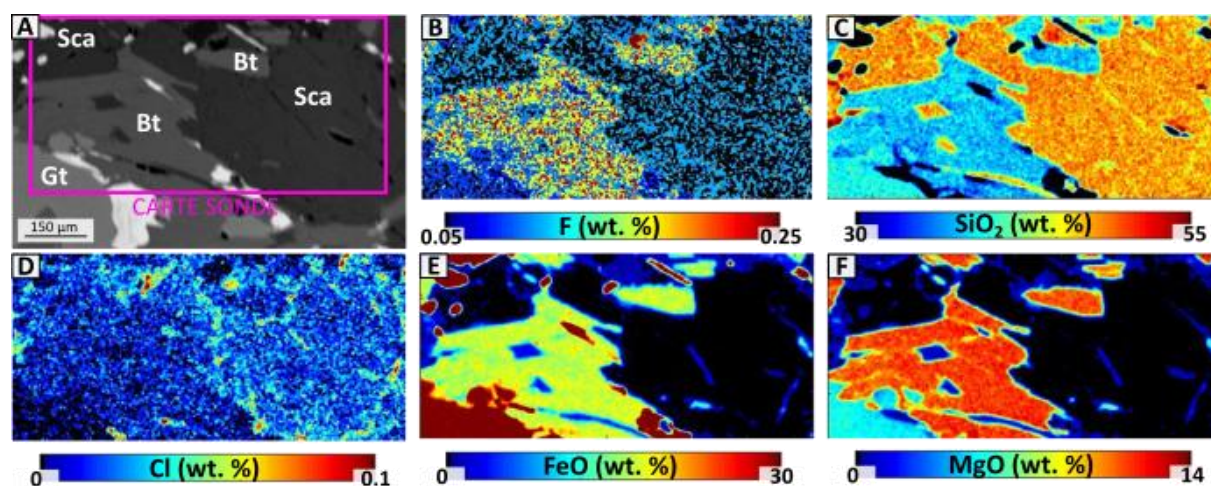
Dans cette section, seules les analyses en éléments majeurs sont décrites. Il sera question des cartographies microsonde en F et Cl des figures 6.11, 6.14 et 6.15 dans la section suivante. Les tableaux d'analyses microsonde représentatives des différentes phases sont disponibles en annexes du manuscrit (annexe A1).



Les ratios  $X_{Mg}$  sont calculés à partir de la formule  $Mg/(Mg+Fe)$ , Mg représentant le contenu en Mg du minéral par unité de formule structurale (p.f.u.). Pour les grenats, la proportion du pôle almandin est quantifiée par  $X_{Alm} = Alm/(Alm+Grs+Prp+Sps)$ , les termes Grs, Prp et Sps correspondant respectivement aux fractions des pôles grossulaire, pyrope et spessartine dans le grenat. Alm est calculé avec la teneur en  $Fe^{2+}$  par formule structurale, Grs avec la teneur en Ca par formule structurale, Prp avec le contenu en Mg par formule structurale et Sps le contenu en Mn par formule structurale (négligeable).  $Fe^{3+}$  est calculé en estimant l'excédent de remplissage des sites divalents (p.f.u.) par Fe, Ca, Mn et Mg. Le fer ferrique est très peu abondant dans les phases analysées à l'exception des épidotes.

#### 6.4.1. Micas

Les biotites de l'échantillon MA1505A ont un  $X_{Mg}$  variant entre 0.29 et 0.54 avec une moyenne de 0.48. Les cartographies élémentaires de la figure 6.11 montrent un contenu homogène en FeO et MgO dans les cristaux de biotite de cet échantillon. Les biotites de l'échantillon MA1448 ont un  $X_{Mg}$  très stable, compris entre 0.47 et 0.56 (moyenne : 0.51). Les phengites sont très proches d'une composition de muscovite dans les deux échantillons de métapélites, avec une teneur moyenne en K de 0.83 par unité de formule structurale (sur 10 oxygènes), Al=2.58 p.f.u. et Fe=0.17 p.f.u. Leur teneur en éléments majeurs présente très peu de variations entre les cristaux et au sein d'un même cristal.



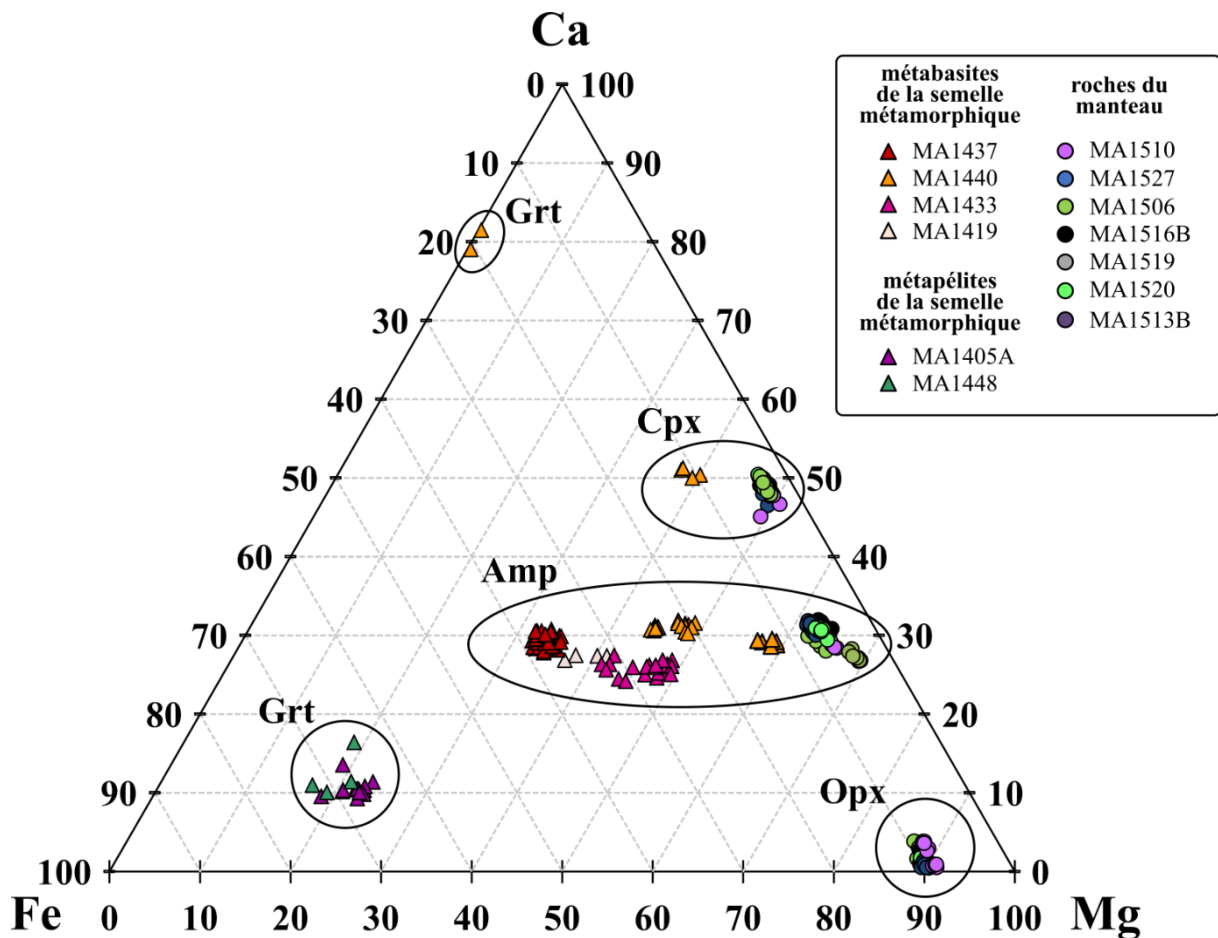
**Figure 6.11** : Cartographies chimiques réalisées dans l'échantillon MA1505A. Les concentrations sont données en pourcentage poids (wt. %). A) Image MEB de la zone analysée et minéraux présents (Sca : scapolite et Gt : grenat dans cette figure). B) Carte du fluor. C) Carte de SiO<sub>2</sub>. D) Carte du chlore. E) Carte de FeO. F) Carte de MgO.

### 6.4.2. Grenats

La figure 6.12 présente un diagramme ternaire Ca-Fe-Mg dans lequel ont été reportées les compositions de grenats, amphiboles, clinopyroxènes et orthopyroxènes. Cette figure sera utilisée dans le présent paragraphe ainsi que dans ceux portant sur les minéraux concernés. Pour les grenats, le pôle « Ca » du diagramme fait référence à  $X_{\text{Grs}}$ , « Fe » à  $X_{\text{Alm}}$  et « Mg » à  $X_{\text{Prp}}$ . Les grenats des métapélites de la semelle métamorphique sont riches en composant almandin, avec un  $X_{\text{Alm}}$  variant d'environ 65 % à 72 % et un  $X_{\text{Grs}}$  de 9-10 % (avec deux valeurs à 14 % et 16 %). Les teneurs en Mn sont très faibles ( $\text{Mn} \leq 0.15$  p.f.u dans l'échantillon MA1505A et  $\text{Mn} \leq 0.06$  p.f.u. dans l'échantillon MA1448). Les zonations en Ca et Mn de ces grenats sont illustrées dans les cartographies élémentaires de Dubacq et al. (2019), montrant dans certains échantillons un cœur riche en Mn et pauvre en Ca, et des bords pauvres en Mn et riches en Ca. Dans d'autres métapélites, la zonation en Mn montre plutôt un cœur pauvre et un enrichissement vers les bords.

Les gros cristaux de grenat de l'échantillon MA1437 n'ont pas été analysés, leur composition en éléments majeurs est disponible dans l'article de Dubacq et al. (2019) : ce sont des grenats à fraction dominante d'almandin ( $\text{Fe} = 1.6$  à  $1.8$  p.f.u. sur une base de 12 oxygènes). Les cartographies élémentaires des grenats dans deux échantillons haut grade de la semelle métamorphique présentés par Dubacq et al. (2019) montrent différents types de zonation en Mn dans des symplectites impliquant du grenat. Certains grenats ont des bordures enrichies en Mn, et d'autres présentent une zonation plus complexe, avec un cœur pauvre en Mn, puis un enrichissement en Mn et de nouveau un appauvrissement en Mn sur une fine portion des bords du grenat.

Deux analyses ont été menées sur des plages de grenats isolées, repérées dans l'échantillon MA1440, présentant des résultats très différents des grenats analysés par Dubacq et al. (2019) dans d'autres metabasites de la semelle métamorphique. Ces analyses montrent la présence sporadique de grenats très calciques ( $X_{\text{Grs}} = 80$  %) et ferreux ( $X_{\text{Alm}} = 20$  %). D'autres analyses devront confirmer ce résultat dans une étude ultérieure qui repose ici sur deux données.



**Figure 6.12** : Diagramme ternaire Ca-Fe-Mg représentant la variabilité des compositions en grenat, clinopyroxène, orthopyroxène et amphibole dans les échantillons. La fraction en Ca est calculée en utilisant la formule  $\text{Ca}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg} + \text{Ca})$ , où chaque terme est exprimé par formule structurale. Les fractions en Fe et Mg sont calculées de façon analogue.

### 6.4.3. Chlorites

Les chlorites des métapélites sont des chamosites ayant un  $X_{\text{Mg}}$  compris entre 0.54 et 0.62 pour les deux échantillons analysés.

Les chlorites des roches ultramafiques présentent des chimies très différentes des métapélites, avec un  $X_{\text{Mg}}$  très élevé (de 0.94 à 0.99) et des teneurs en Al inférieures (Al = 1.86 p.f.u. en moyenne dans les péridotites contre 2.70 p.f.u. dans les métasédiments). Elles sont également enrichies en Cr avec des teneurs excédant 1 wt. %. Ces chlorites très magnésiennes se rapprochent de la composition d'un clinochlore enrichi en Cr (kammérérite).

#### 6.4.4. Amphiboles

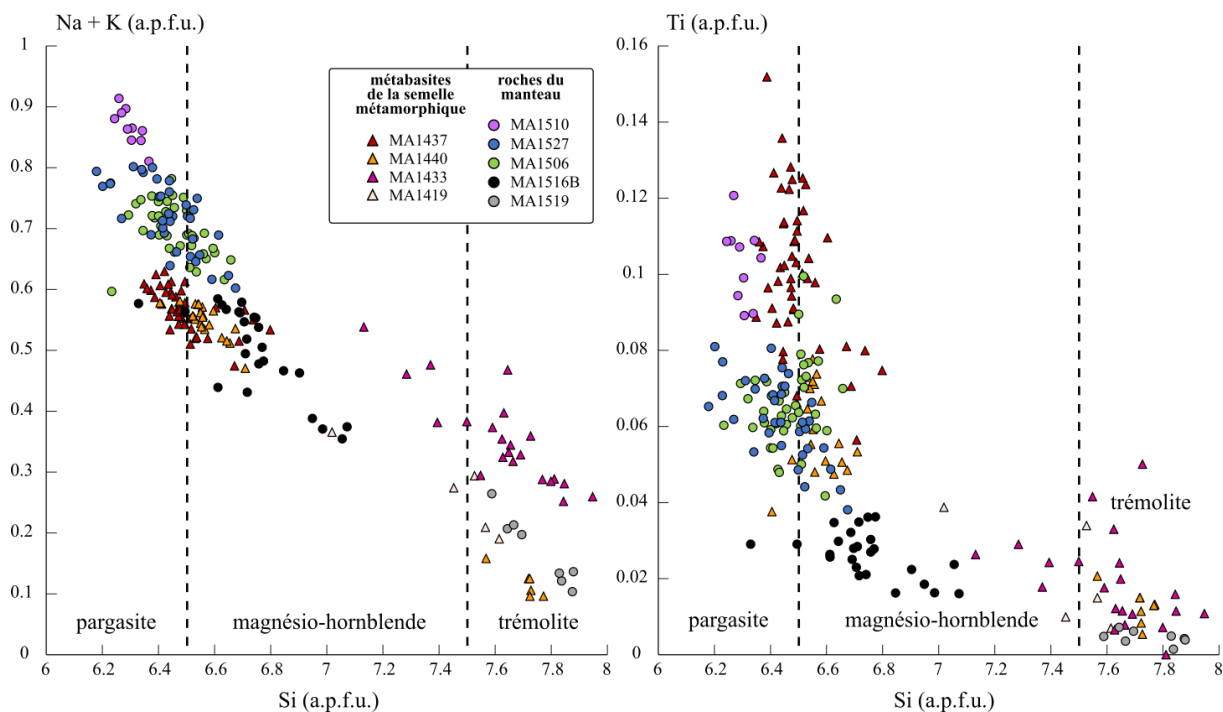
Les amphiboles de la semelle ophiolitique du Mont Albert sont calciques et évoluent selon un continuum de compositions (voir Leake et al., 1997) avec la diminution de la température au cours de la mise en place de l'ophiolite :

- 1) les pargasites ( $\text{Na}+\text{K} > 0.5$  p.f.u. et  $\text{Si} < 6.5$  p.f.u.) qui correspondent aux premières amphiboles formées, dans les conditions les plus chaudes, à partir d'environ 900 °C d'après les données de Lefeuvre (non publiées).
- 2) les magnésio-hornblendes ( $\text{Si}$  compris entre 6.5 et 7.5 p.f.u.), formées à des températures intermédiaires,
- 3) les trémolites ( $\text{Si} > 7.5$  p.f.u.) qui sont les amphiboles les plus tardives, formées dans les conditions les plus froides, à partir d'environ 600 °C.

Les teneurs en alcalins ( $\text{Na} + \text{K}$ ) dans les amphiboles par unité de formule structurale (sur une base de 22 oxygènes + 2 OH) sont représentées dans la figure 6.13 pour chaque échantillon en fonction de la teneur en Si par unité de formule structurale. Les variations en Ti (p.f.u.) des amphiboles dans les mêmes échantillons en fonction de la teneur en Si (p.f.u.) sont également représentées. Les ronds correspondent à des échantillons du manteau, et les triangles aux échantillons de la semelle métamorphique.

La diminution des teneurs en Ti avec l'augmentation de Si reflète une baisse progressive de la température (e.g. Niida et Green, 1999), permettant d'illustrer concrètement l'évolution de la composition des amphiboles précédemment décrite lors de la mise en place de l'ophiolite : les pargasites correspondent aux amphiboles de plus haut grade métamorphique, suivies par les magnésio-hornblendes et enfin par les trémolites.





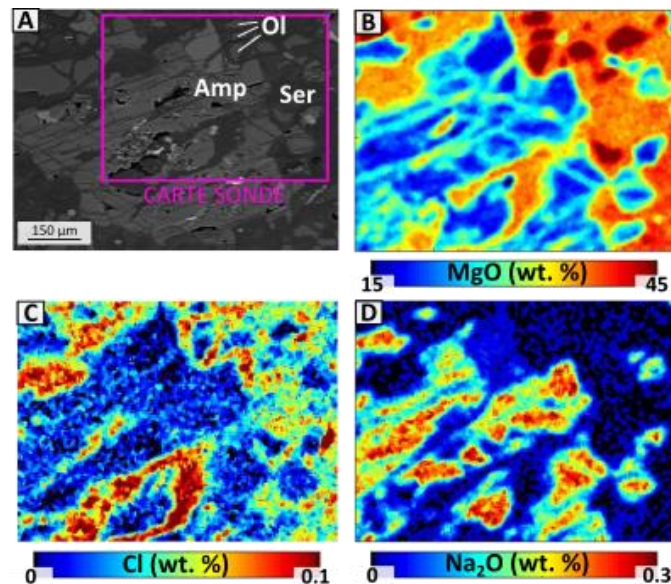
**Figure 6.13** : Teneurs en Ti (p.f.u.) et Na+K (p.f.u.) en fonction du silicium (p.f.u.) dans les amphiboles du manteau et de la semelle métamorphique. Les domaines correspondant aux pargasites, magnésio-hornblendes et trémolites sont indiqués.

Les amphiboles des métabasites de la semelle métamorphique se présentent sous la forme de deux clusters. Les amphiboles des roches de haut grade (MA1437 et MA1440) sont catégorisées dans les pargasites et les magnésio-hornblendes à l'exception des plages d'amphiboles décrites dans la section 6.2.1 (figure 6.4F) de l'échantillon MA1440 qui ont une composition trémolitique, tandis que les amphiboles des échantillons de bas grade (MA1433 et MA1419) sont principalement des trémolites. Les amphiboles de bas grade de l'échantillon MA1433 présentent un  $X_{Mg}$  compris entre 0.41 et 0.49, ainsi qu'un  $X_{Ca}$  de 0.24-0.27 (voir également la figure 6.12). Les amphiboles de MA1419 sont légèrement plus ferreuses avec un  $X_{Mg}$  compris entre 0.32 et 0.41. Les amphiboles de haut grade de l'échantillon à symplectites (MA1437) sont plus riches en fer qu'en magnésium, leur  $X_{Mg}$  variant entre 0.35 et 0.39 avec un  $X_{Ca}$  de 0.28-0.31. Les grandes amphiboles vertes de l'échantillon MA1440, majoritairement de type magnésio-hornblendes, ont un  $X_{Mg}$  compris entre 0.44 et 0.48, tandis que les trémolites de cette lame sont plus magnésiennes avec un  $X_{Mg}$  moyen de 0.58. Les teneurs en K des amphiboles de la semelle métamorphique sont extrêmement faibles (moins de 0.09 p.f.u.). Cr n'est pas détecté à la microsonde dans ces échantillons.

Les amphiboles du manteau présentent des compositions en Ca, Fe et Mg comparables les unes aux autres et très différentes de celles de la semelle métamorphique, avec des teneurs beaucoup plus riches en Mg ( $X_{Mg}$  compris entre 0.61 et 0.65) et pauvres en Fe ( $X_{Fe} < 0.08$ ). Les

amphiboles les plus pargasitiques proviennent de l'échantillon MA1510, avec un contenu en alcalins compris en moyenne entre 0.8 et 0.9 p.f.u. Les échantillons MA1506 (figure 6.14) et MA1527 présentent des amphiboles pargasitiques et des magnésio-hornblendes. Les amphiboles de MA1516B sont essentiellement des magnésio-hornblendes, tandis que celles de MA1519 sont des trémolites.

Les teneurs en Cr de ces amphiboles sont variables, allant de non détectable à la microsonde à 1000-6000 ppm pour MA1519 et 5000-9000 ppm pour MA1520.



**Figure 6.14** : Cartographies chimiques réalisées dans l'échantillon MA1506. Les concentrations sont données en pourcentage poids (wt. %). A) Image MEB de la zone analysée et minéraux présents. B) Carte de MgO. C) Carte du Cl. D) Carte de Na<sub>2</sub>O.

#### 6.4.5. Pyroxènes

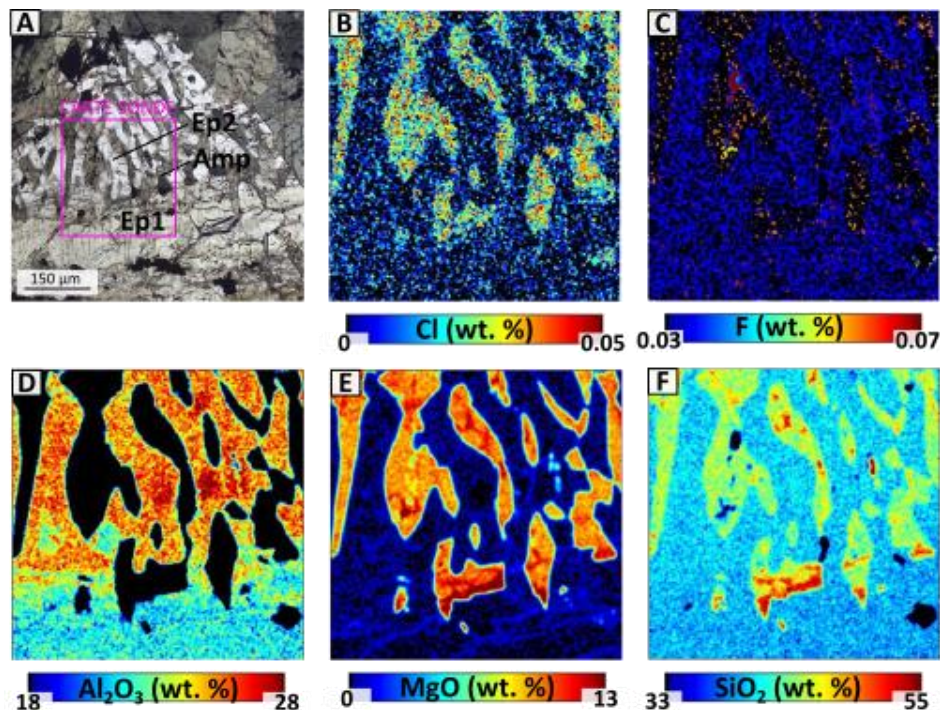
Les orthopyroxènes des roches mantelliques ont des compositions comparables d'un échantillon à l'autre, proches du pôle enstatite, avec un  $X_{Mg}$  supérieur à 0.85 (voir figure 6.12). Les teneurs en Cr varient d'inférieures à 300 ppm à environ 6000 ppm.

Les clinopyroxènes du manteau sont de type diopside, avec un  $X_{Mg}$  variant de 0.46 à 0.51 et un  $X_{Ca}$  de 0.47 à 0.50. Les teneurs en Cr sont globalement comparables à celles des orthopyroxènes (voir figure 6.12).

Dans les metabasites de l'échantillon MA1440, les diopsides sont légèrement plus ferreux que ceux du manteau, avec un  $X_{Mg}$  de 0.38-0.40 et un  $X_{Ca}$  de 0.50-0.51. Le contenu en Cr n'a pas été mesuré.

#### 6.4.6. Epidotes

Les deux types d'épidotes présents dans la metabasite MA1437 ont été analysés. Les épidotes des symplectites (repérées par Ep2 dans la figure 6.15A) sont riches en Al ( $X_{Al}$  variant de 0.77 à 0.82). Les épidotes des veines (Ep1 dans la figure 6.15A) sont plus ferriques ( $X_{Al}$  variant de 0.67 à 0.71). Les différences de teneurs en Al permettent de différencier très facilement les deux types d'épidotes avec une cartographie élémentaire en Al (figure 6.15D). Les épidotes symplectitiques montrent donc une fraction de pôle clinozoïsite plus importante, tandis que les épidotes des veines sont plus riches en pistachite. Les épidotes des symplectites sont par ailleurs globalement plus riches en Ti que les épidotes des veines (de 750 à 1400 ppm environ).



**Figure 6.15** : Cartographies chimiques réalisées dans une symplectite à épidote-amphibole et une veine d'épidote de l'échantillon MA1437. Les concentrations sont données en pourcentage poids (wt. %). A) Image en microscopie optique de la zone analysée. Ep1 correspond à l'épidote dans la veine, et Ep2 correspond à l'épidote dans la symplectite. B) Carte du chlore. C) Carte du fluor. D) Carte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. E) Carte de MgO. F) Carte de SiO<sub>2</sub>.

Les épidotes de l'autre métabasite (MA1440) sont plus alumineuses, avec un  $X_{Al}$  de 0.83-0.85. Ces valeurs sont comparables à celles observées dans les quelques épidotes de l'échantillon de métapélite MA1448.

Les épidotes de la semelle métamorphique bas grade (échantillons MA1433 et MA1419) ont des  $X_{Al}$  comparables à ceux des épidotes des veines de l'échantillon MA1437 (de 0.66 à 0.71).

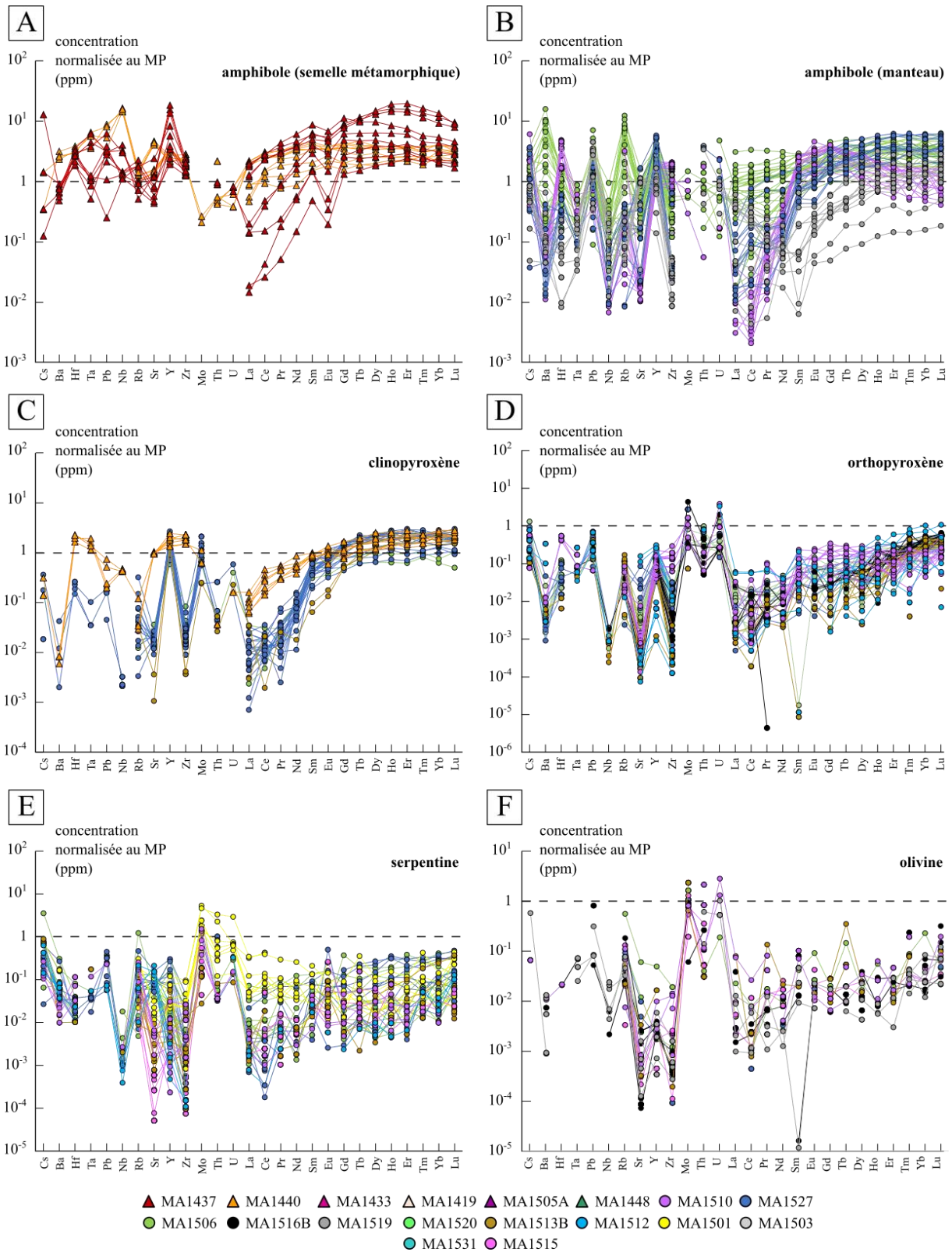
#### **6.4.7. Serpentes**

Les serpentines, de type lizardite, sont très pauvres en fer ( $X_{Mg}$  compris entre 0.88 et 0.98) et peuvent contenir un peu de Al, dépassant pour certaines analyses 1 wt. %. Certaines serpentines contiennent plusieurs milliers de ppm de Cr.

### **6.5. Géochimie des éléments en traces**

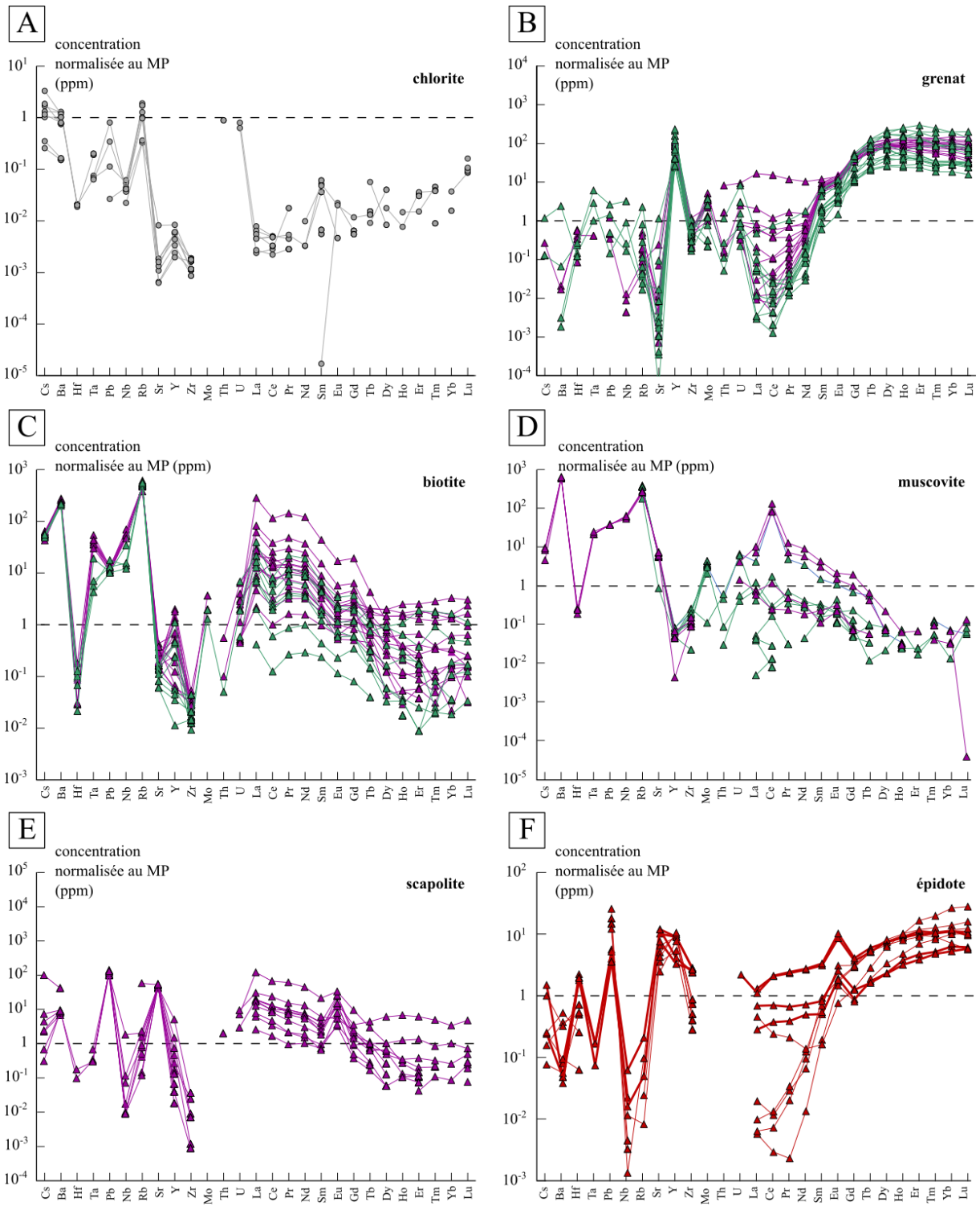
Les figures 6.16 et 6.17 montrent les profils en terres rares (REE : La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), en LILE (« large ion lithophile elements », comprenant notamment Cs, Ba, Rb, Pb, Sr, K d'après Straub et Layne, 2003), en HFSE (« high field strength elements », comprenant notamment Th, Hf, Zr, Nb, Ta) ainsi qu'en Y et Mo pour les amphiboles (6.16A-B), clinopyroxènes (6.16C), orthopyroxènes (6.16D), serpentines (6.16E), olivines (6.16F), chlorites (6.17A), grenats (6.17B), biotites (6.17C), muscovites (6.17D), scapolites (6.17E) et épidotes (6.17F). Toutes les données ont été normalisées au manteau primitif suivant les valeurs fournies par Sun et McDonough (1989). Afin de faciliter la lecture, les amphiboles de la semelle et du manteau ont été représentées dans deux graphiques séparés. Dans toute la suite du manuscrit, les abréviations LREE (terres rares légères), MREE (terres rares intermédiaires) et HREE (terres rares lourdes) seront utilisées.

Pour les besoins de la thèse, l'accent est mis sur les minéraux hydroxylés et en particulier sur les amphiboles dans cette section, en tant que principal minéral hydroxylé constitutif des roches de l'ancien coin mantellique. Néanmoins, les profils d'éléments en traces sont également représentés pour les phases anhydres (e.g. grenats, pyroxènes) pour être intégrés à une future étude sur le Mont Albert.



**Figure 6.16** : Profils en éléments en traces (concentrations en ppm, normalisées au manteau primitif MP) dans les différents échantillons, pour chaque minéral : A) amphibole de la semelle métamorphique, B) amphibole du manteau, C) clinopyroxène, D) orthopyroxène, E) serpentine, F) olivine.





**Figure 6.17 :** Profils en éléments en traces (concentrations en ppm, normalisées au manteau primitif MP) dans les différents échantillons, pour chaque minéral : A) chlorite, B) grenat, C) biotite, D) muscovite, E) scapolite, F) épidote. La légende pour les échantillons est équivalente à celle de la figure 6.16.

### ***6.5.1. Description des profils par minéral (sauf amphibole)***

Les clinopyroxènes (figure 6.16C) présentent tous un profil décroissant depuis les HREE jusqu'aux masses légères. Ils sont également tous appauvris en Cs, Ba, Pb, Nb, Rb, Th et U. Les teneurs en éléments en traces des clinopyroxènes de la semelle métamorphique (MA1440) présentent cependant un profil différent de celui des clinopyroxènes mantelliques (MA1527, MA1506, MA1513B). Ils sont légèrement enrichis en HREE depuis Dy jusqu'à Lu, et beaucoup moins appauvris en LREE que les clinopyroxènes du manteau. Contrairement à ces derniers, les clinopyroxènes de la semelle métamorphique sont légèrement enrichis en Hf, Ta et Zr par rapport au manteau primitif. Ils ont une concentration en Sr comparable à celle du manteau primitif, tandis que les clinopyroxènes du manteau sont très appauvris en cet élément.

Les orthopyroxènes (figure 6.16D) sont tous appauvris en REE avec un profil décroissant depuis les masses lourdes jusqu'aux légères comme pour les clinopyroxènes. Certains orthopyroxènes, indépendamment de l'échantillon concerné, sont très légèrement enrichis en Mo et U par rapport au manteau primitif.

Les serpentines (figure 6.16E) sont globalement très appauvries en éléments en traces par rapport au manteau primitif. Certaines serpentines de la chromitite MA1501 sont cependant très légèrement enrichies en Mo, Th et U.

Les olivines (figure 6.16F) sont également très appauvries en éléments en traces par rapport au manteau primitif. Certains cristaux montrent un très léger enrichissement en Mo.

Les chlorites (figure 6.17A) du manteau contiennent très peu d'éléments en traces par rapport au manteau primitif. Certains cristaux sont très légèrement enrichis en Rb, Ba et Cs.

Les grenats (figure 6.17B) des deux échantillons de métapélites (MA1448 et MA1505A) montrent un appauvrissement global en Cs, Hf, Rb, Zr et particulièrement en Ba, Nb et Sr. Ils sont très enrichis en Y (jusqu'à plus de 100 ppm par rapport au manteau primitif). Leurs profils de terres rares est systématiquement croissants depuis les masses légères jusqu'aux lourdes. Les terres rares légères montrent un profil très différent entre les deux échantillons, les teneurs étant beaucoup plus appauvries chez MA1448. Les teneurs en HREE sont très enrichies pour tous les grenats, avec une moyenne d'environ 100 ppm par rapport au manteau primitif.

Les biotites (figure 6.17C) des deux métapélites (MA1448 et MA1505A) montrent des concentrations enrichies par rapport au manteau primitif et très stables en Cs, Ba, Pb et Rb. Bien que montrant davantage de variations, les teneurs en Hf, Nb et Mo sont systématiquement caractérisées par un enrichissement, plus fort chez MA1505A. Les concentrations en Y sont très variables, globalement plus riches chez MA1505A mais en moyenne appauvries par rapport

au manteau primitif. Enfin, les biotites montrent un appauvrissement systématique en Sr, Zr et Th. Concernant les terres rares, les biotites présentent des profils descendants depuis les LREE jusqu'aux HREE, avec un net enrichissement en terres rares légères (de La à Eu) par rapport au manteau primitif (jusqu'à plus de 100 ppm normalisés pour La) et un contenu en terres rares lourdes appauvri. En moyenne, les biotites de l'échantillon MA1448 présentent des teneurs normalisées en terres rares plus pauvres que celles de l'échantillon MA1505A.

Concernant les muscovites (figure 6.17D), il est à noter que les teneurs en Cs, Ba, Hf, Pb, Nb et Ta n'ont été mesurées que pour l'échantillon MA1505A. Les muscovites présentent des profils globalement similaires à ceux décrits pour les biotites, avec un enrichissement en Cs, Ba, Ta, Pb, Nb et Rb et un appauvrissement en Hf, Zr, Mo, Y et Th. Cependant, des subtilités peuvent être relevées, avec des teneurs en Sr enrichies chez MA1505A et pas chez MA1448, contrairement à ce qui a été observé chez les biotites. Les profils de terres rares sont également décroissants depuis les espèces légères jusqu'aux lourdes, avec pour certaines analyses un pic de Ce indépendamment de l'échantillon. L'enrichissement en terres rares légères n'est pas systématique, la plupart des muscovites de MA1448 montrant un appauvrissement en LREE par rapport au manteau primitif.

Les scapolites (figure 6.17E) sont globalement plus pauvres en HREE qu'en LREE (pour ces dernières, elles présentent un enrichissement allant jusqu'à environ 100 ppm par rapport au manteau primitif). Elles sont enrichies en Sr, Pb, Ba, et appauvries en Zr, Nb, Ta, Hf. La plupart des cristaux analysés sont également appauvris en Y et Rb par rapport au manteau primitif.

Les épidotes (figure 6.17F) de l'échantillon MA1437 de la semelle métamorphique montrent un profil en REE décroissant depuis les terres rares lourdes jusqu'aux légères. Elles sont enrichies en Y, Sr, Pb et appauvries en Rb, Nb, Ta, Ba par rapport au manteau primitif. Les épidotes des symplectites sont globalement plus riches en LREE que les épidotes tardives des veines et sont enrichies en Zr et Hf.

### ***6.5.2. Éléments en traces dans les amphiboles***

En complément des figures 6.16 et 6.17, Le tableau 6.3 présente les ratios moyens en La/Lu, Ba/Lu, Sr/Lu et Nb/Lu dans les amphiboles des différents échantillons analysés. Le ratio La/Lu sert de proxy pour les teneurs relatives en LREE vs HREE, les ratios Ba/Lu et Sr/Lu comparent les teneurs relatives en LILE vs HREE, tandis que le ratio Nb/Lu rend compte des enrichissements ou appauvrissements en HFSE par rapport aux HREE. Le nombre d'analyses à partir desquelles les ratios ont été estimés est systématiquement indiqué.



Les amphiboles de la semelle métamorphique proviennent ici d'échantillons de haut grade métamorphique (MA1437 et MA1440). Les amphiboles de l'échantillon MA1440 de la semelle métamorphique sont globalement enrichies en REE (sauf La), avec une décroissance des teneurs depuis Eu jusqu'à La (figure 6.16A). Certaines amphiboles de MA1437 présentent un fort appauvrissement en LREE. Ces amphiboles sont généralement enrichies en Hf, Pb, Y, Zr et appauvries en Mo. Certaines différences sont visibles entre les deux échantillons : les amphiboles de MA1440 sont enrichies en Ba et Nb, à l'inverse de celles de MA1437.

Les ratios en La/Lu montrent des valeurs stables dans les deux cas, respectivement de  $0.13 \pm 0.09$  et  $0.46 \pm 0.16$  (tableau 6.3). Ces ratios attestent d'un contenu plus faible en LREE qu'en HREE dans les amphiboles des roches de haut grade de la semelle métamorphique. Les ratios Ba/Lu et Sr/Lu témoignent d'une grande variabilité des teneurs en LILE par rapport aux HREE, avec un contenu relatif pauvre en LILE clairement affiché par MA1437 mais des teneurs équivalentes dans le cas de MA1440. Le ratio Nb/Lu confirme les fortes variations de concentrations en éléments en traces dans ces roches, avec un contenu plus pauvre en HFSE qu'en HREE chez MA1437 mais beaucoup plus riche en HFSE qu'en HREE chez MA1440, comme le démontre le proxy Nb/Lu de  $5.93 \pm 0.33$ . Ces valeurs permettent de voir que la semelle métamorphique haut grade présente un contenu hétérogène en éléments en traces. En cas de déstabilisation de ces amphiboles, les fluides produits seront caractérisés par une forte variabilité des teneurs en HFSE et LILE.

	MA1437	MA1440	MA1506	MA1519	MA1527	MA1510
type d'amphibole	-	-	PRG-MH	TR	PRG-MH	PRG
La/Lu	$0.13 \pm 0.09$	$0.46 \pm 0.16$	$0.27 \pm 0.15$	$0.28 \pm 0.06$	$0.01 \pm 0.01$	$0.02 \pm 0.01$
Analyses	9	9	29	9	16	8
Ba/Lu	$0.20 \pm 0.10$	$1.04 \pm 0.08$	$1.43 \pm 1.16$	$0.15 \pm 0.10$	$0.03 \pm 0.02$	$0.07 \pm 0.04$
Analyses	9	4	25	10	15	12
Sr/Lu	$0.25 \pm 0.08$	$1.00 \pm 0.62$	$0.16 \pm 0.07$	$0.76 \pm 0.17$	$0.07 \pm 0.06$	$0.02 \pm 0.01$
Analyses	9	9	29	10	16	17
Nb/Lu	$0.47 \pm 0.13$	$5.93 \pm 0.33$	$0.07 \pm 0.04$	$0.11 \pm 0.04$	$0.01 \pm 0.004$	$0.02 \pm 0.01$
Analyses	9	4	25	10	7	9

**Tableau 6.3** : Exemples de ratios La/Lu, Ba/Lu, Sr/Lu et Nb/Lu (normalisés au manteau primitif) pour les différentes amphiboles. Les valeurs indiquées sont les ratios moyens ainsi que l'écart à la moyenne des valeurs, suivant le format « ratio moyen  $\pm$  écart moyen ». Le type d'amphibole dans les échantillons est systématiquement précisé : PRG-MH correspond à pargasite + magnésio-hornblende, PRG correspond à pargasite et TR à trémolite. Le nombre d'analyses à partir desquelles sont extraits les ratios est indiqué pour chaque échantillon.

Les amphiboles du manteau présentent des profils proches de ceux précédemment décrits pour les clinopyroxènes, avec un profil en REE globalement décroissant depuis les masses lourdes jusqu'aux légères (figure 6.16B). Les trémolites de l'échantillon MA1519 sont les plus pauvres en REE depuis Lu jusqu'à Nd, et certaines d'entre elles voient leur profil remonter pour les terres rares plus légères, indiquant un appauvrissement moins marqué que pour d'autres échantillons tels que MA1510 et MA1527. Les trémolites de MA1519 sont globalement pauvres en Zr, Sr, Rb, Nb, Ta, Hf, Ba, et certaines sont légèrement enrichies en Pb et Y. Les amphiboles de MA1527 sont enrichies en REE depuis Eu jusqu'à Lu, et appauvries en masses légères. Ce sont les amphiboles qui présentent en moyenne le plus fort enrichissement en Y et en Cs. Elles contiennent peu de Ba, Hf, Nb, Rb et Sr. Les amphiboles de MA1506 sont les amphiboles du manteau présentant globalement les plus forts enrichissements en éléments en traces, notamment en LREE, Mo, Rb et Ba. Elles restent cependant appauvries en Ta, Nb, Sr et Zr. Enfin, les pargasites de MA1510 présentent un profil en REE plus complexe, avec un pic d'enrichissement dans les masses intermédiaires (Sm à Tb) et un très fort appauvrissement en masses légères. Elles sont enrichies en Hf et pour certaines en Y et Zr, et sont globalement pauvres en Ba, Ta, Nb, Rb, Sr et Mo. Dans les amphiboles de MA1519, MA1527 et MA1510, les teneurs maximales relevées en Rb, Ba (pour les LILE), Nb, Ta, Zr, Hf (pour les HFSE) sont respectivement de 0.5 ppm, 4.5 ppm, 0.2 ppm, < 0.1 ppm, 22 ppm et 1.5 ppm. Pour les amphiboles de MA1506, les valeurs maximales pour ces même éléments sont respectivement de 7.7 ppm, 109 ppm, 0.7 ppm, < 0.1 ppm, 13 ppm et 0.5 ppm.

Il est intéressant de noter qu'en comparant les profils de toutes les amphiboles du manteau, les concentrations en Zr et Hf diminuent progressivement et continuellement depuis les amphiboles pargasitiques jusqu'aux trémolites. Les autres éléments en traces présentent des discontinuités dans l'évolution de leur teneur depuis les pargasites jusqu'aux trémolites.

Les amphiboles du manteau présentent des ratios La/Lu indiquant clairement un contenu plus pauvre en LREE qu'en HREE en moyenne, particulièrement dans le cas de MA1527 et MA1510 qui ont des ratios très faibles, de l'ordre de 0.01 (tableau 6.3). Les valeurs calculées pour MA1506 et MA1519 – respectivement  $0.27 \pm 0.15$  et  $0.28 \pm 0.06$  – sont comparables aux ratios La/Lu obtenus dans les amphiboles de la semelle métamorphique de haut grade.

Les ratios Ba/Lu sont également faibles pour les échantillons MA1527 et MA1510, proches de celui de MA1437 ( $0.20 \pm 0.10$ ). De même, les ratios Sr/Lu de MA1527 et MA1510 restent assez proches de celui de MA1437 ( $0.25 \pm 0.08$ ), bien qu'un peu plus faibles. Les amphiboles trémolitiques de l'échantillon MA1519 montrent également des teneurs en LILE généralement

pauvres par rapport à celles en HREE, avec cependant un ratio Sr/Lu nettement plus élevé que pour MA1527 et MA1510 ( $0.76 \pm 0.17$ ). L'échantillon MA1506 affiche un comportement plus complexe. Si son rapport Sr/Lu moyen est comparable à celui de MA1437 ( $0.16 \pm 0.07$ ), son rapport en Ba/Lu présente une forte variabilité ( $1.43 \pm 1.16$ ), indiquant une forte anomalie positive en Ba dans certaines amphiboles de l'échantillon, visible sur le profil de la figure 6.16B.

Les ratios en Nb/Lu, très peu variables, indiquent pour les quatre échantillons du manteau un contenu globalement plus pauvre en HFSE qu'en HREE.

### ***6.5.3. Compositions en éléments en traces du fluide à l'origine des amphiboles du manteau***

Les analyses en éléments en traces indiquent que les amphiboles du manteau ont cristallisé à partir d'un fluide pauvre en HFSE (notamment Th, U, Nb, Ta) et en LREE. L'analyse des éléments majeurs dans les amphiboles permet par ailleurs de confirmer que le fluide était riche en Na.

Les données obtenues permettent de retracer l'évolution de la composition du fluide à l'origine des amphiboles du manteau au cours de l'histoire du complexe ophiolitique. Les amphiboles les plus pargasitiques – MA1510 – se sont formées à plus haute température et sont les plus précoces parmi les minéraux hydroxylés du manteau. Le fluide à partir duquel elles ont cristallisé semble particulièrement pauvre en LREE et enrichi en MREE (en particulier Sm, Eu, Gd, Tb), Rb, Hf et Zr. Les amphiboles intermédiaires de type magnésio-hornblendes se sont formées à partir d'un fluide un peu moins appauvri en LREE, enrichi en Y et au contenu variable en LILE (pauvre pour MA1527, et riche en Ba et Rb pour MA1506), montrant des sources potentiellement différentes pour les fluides (voir la section 6.7). Les contenus en Hf et Zr diminuent alors progressivement par rapport au fluide à l'origine des pargasites. Enfin, les trémolites qui se sont formées dans les conditions les plus froides proviennent du fluide le plus pauvre en éléments en traces. Les teneurs en Zr et Hf sont alors les plus faibles.

Les données obtenues avec ces analyses tendent à démontrer que les amphiboles proviennent de pulses successifs de fluides aux variations discontinues de concentrations en éléments en traces, plutôt que de fluides dont la composition évolue continuellement avec la diminution de la température. La variabilité des concentrations en éléments en traces dans les fluides est particulièrement flagrante en comparant les échantillons MA1527 et MA1506, qui pourtant ont des amphiboles ayant des compositions proches en éléments majeurs (figures 6.16B et 6.12).

Seuls Hf et Zr présentent une évolution continue (voir plus haut), leurs concentrations ayant tendance à diminuer depuis les pargasites jusqu'aux trémolites. De façon générale, l'incorporation d'un élément en traces donné dans un minéral dépend entre autres de la concentration de la source, du minéral hôte ainsi que de la température. Hf et Zr forment des cations tétravalents venant s'incorporer dans le site de Si, qui est un élément très abondant dans les amphiboles et variant très peu. L'incorporation de Hf et Zr – ainsi que celle de Ti – dépend donc principalement de la température, ce qui explique leurs variations plus continues par rapport aux autres éléments en traces. En comparaison, les terres rares trivalentes peuvent être incorporées dans le site de Ca, un élément variant beaucoup plus que Si dans les amphiboles. L'incorporation de ces éléments est donc non seulement influencée par la température mais aussi de façon non négligeable par les fluctuations des teneurs en Ca du minéral hôte.

La présence des amphiboles dans les péridotites du coin mantellique initialement anhydre, qui plus est contenant des éléments en traces normalement absents du manteau, permet de mettre en évidence des processus de refertilisation entre le panneau plongeant et le coin mantellique. L'analyse des halogènes qui va suivre (section 6.6.) peut permettre d'apporter un argument supplémentaire dans ce sens. Ce point sera discuté en détails dans la section 6.7 et les résultats obtenus seront également comparés à d'autres études.

## 6.6. Géochimie des halogènes : dans quels minéraux ?

L'analyse des REE montre que les silicates hydroxylés des roches du manteau (amphiboles et serpentines) se sont formées à partir de plusieurs phases de refertilisation où la composition des fluides variait fortement. Ces données peuvent être complétées et affinées avec la quantification des éléments volatils tels que les halogènes.

Dans un premier temps, les principales phases hôtes des halogènes vont être identifiées dans chaque type de roche. Ces informations vont ensuite être replacées dans le cadre plus large de l'histoire du complexe ophiolitique.

### 6.6.1. Comparaison des données microsonde et LA-ICP-MS/MS

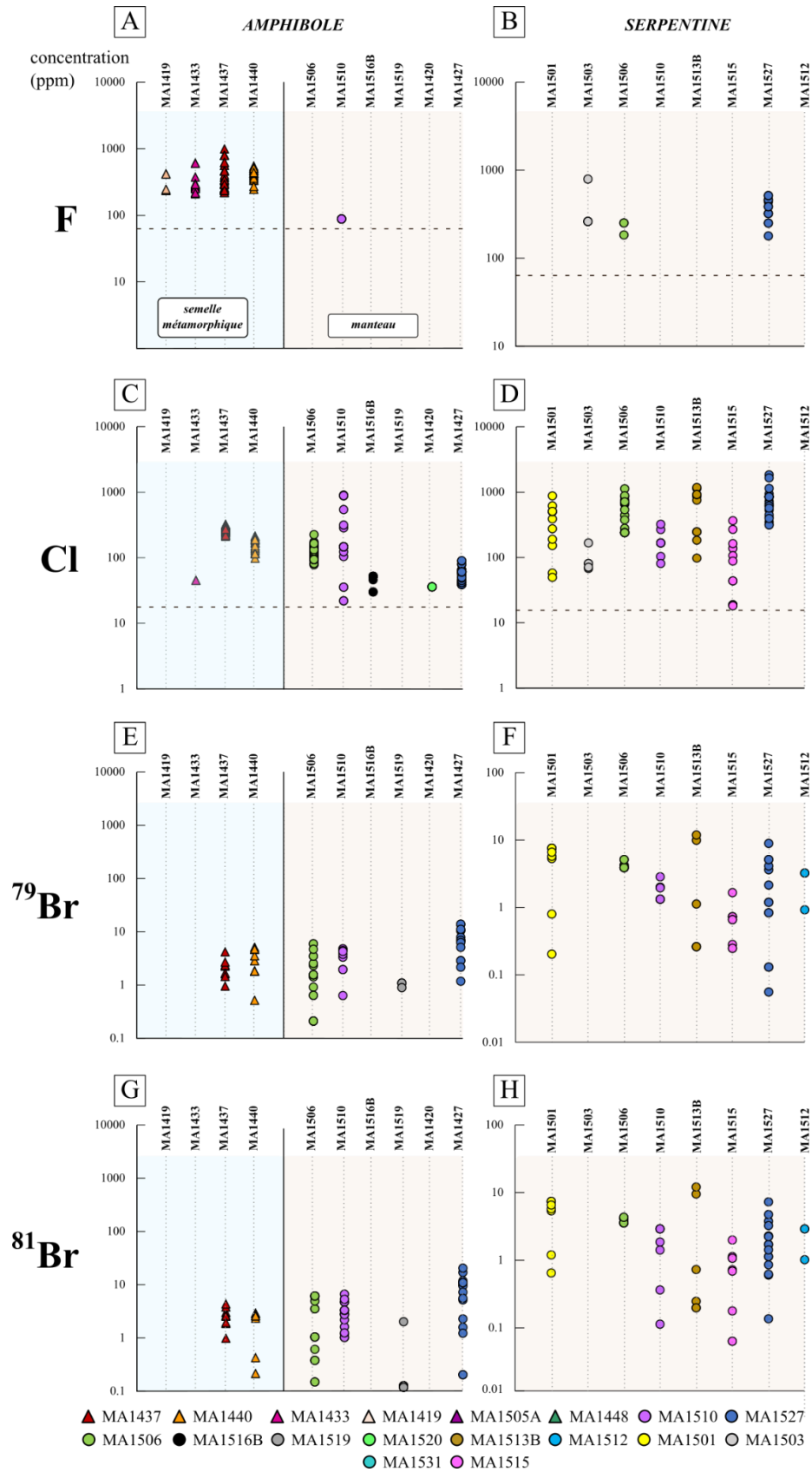
Les figures 6.18 et 6.19 donnent les compositions en F, Cl, <sup>79</sup>Br et <sup>81</sup>Br dans les silicates hydroxylés des roches de la semelle métamorphique et du manteau, obtenues à la microsonde électronique ainsi qu'au LA-ICP-MS/MS. Les concentrations estimées en halogènes sont

également disponibles pour toutes les phases – hydroxylées ou non - dans les tableaux en annexes (annexes A1 et A2). La présence de Cl au LA-ICP-MS/MS dans les minéraux nominale­ment anhydres (e.g. grenats, pyroxènes) qui n'en contiennent pas à la microsonde électronique (moins de 20 ppm d'après la limite de détection) est due au fait que le LA-ICP-MS/MS analyse le minéral en profondeur avec un faisceau beaucoup plus large qu'à la microsonde. La présence de nombreuses inclusions fluides micrométriques enrichies en éléments volatils dans ces minéraux, non détectées pendant l'observation des échantillons, pourrait expliquer cette différence entre les deux types d'analyses. Les résultats en Cl à la microsonde électronique et au LA-ICP-MS/MS sont néanmoins comparables pour les phases hydroxylées, à l'exception des muscovites. Aucune analyse microsonde ne permet de détecter la présence de Cl dans ce minéral, tandis que des teneurs supérieures à 100 ppm de Cl ont été détectées par le LA-ICP-MS/MS dans l'échantillon MA1448, indiquant la présence très probable de micro-inclusions fluides dans les muscovites de cet échantillon.

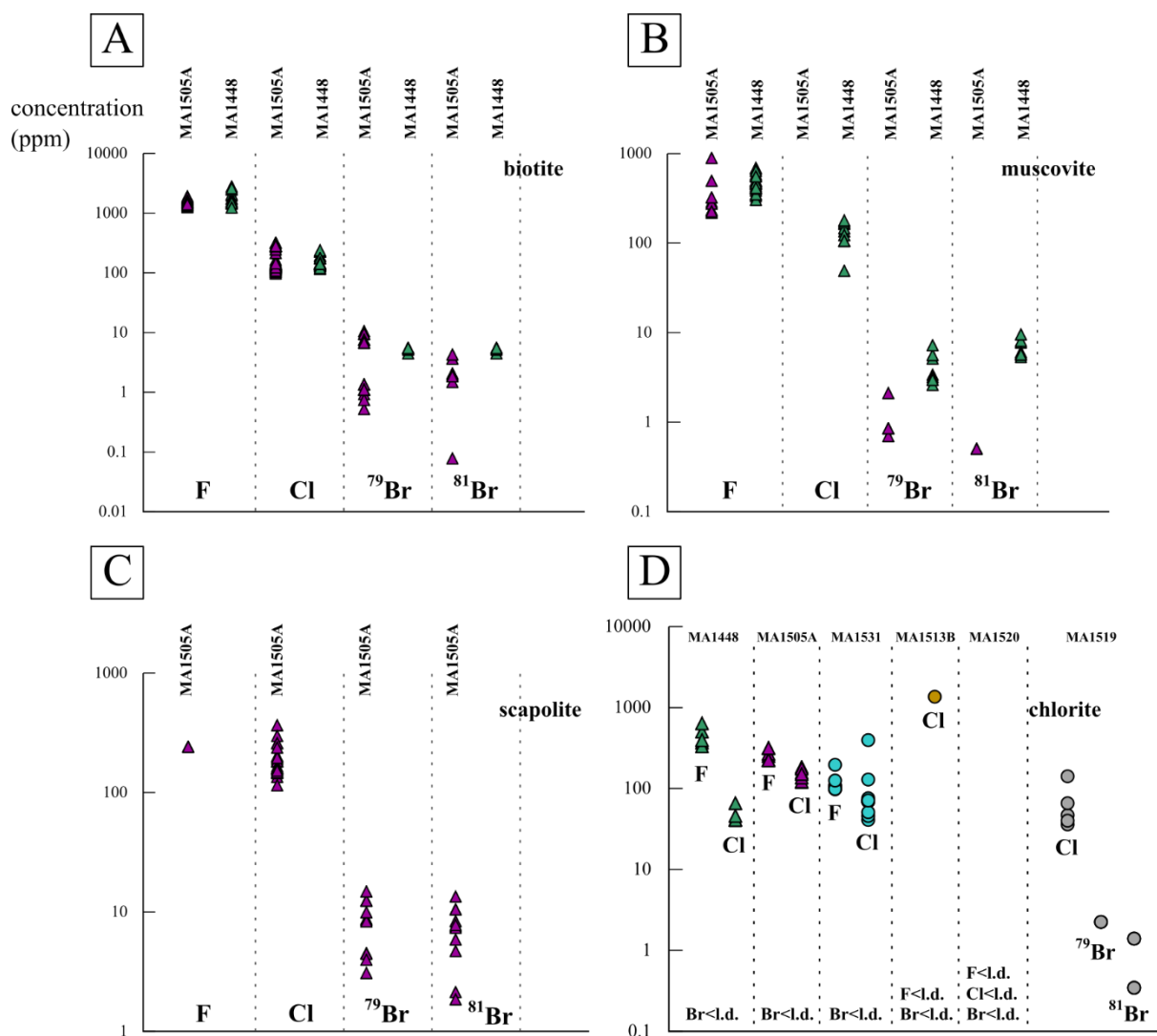
En complément des figures 6.18 et 6.19, le tableau 6.4 présente des exemples de ratios F/Cl calculés à partir des mesures faites à la microsonde électronique dans les amphiboles, biotites, chlorites et serpentines, ainsi que l'écart-type associé à ces valeurs.

	amphibole		biotite		chlorite		serpentine
	MA1437	MA1440	MA1505	MA1448	MA1505	MA1448	MA1527
Ratio F/Cl	1.48	2.54	12.19	11.60	1.85	10.17	0.84
Ecart-type	0.79	0.70	1.82	2.86	0.49	1.89	0.36
Analyses	25	20	38	14	5	3	7

**Tableau 6.4** : Exemples de ratios F/Cl moyens calculés à la microsonde électronique dans les amphiboles, biotites, chlorites et serpentines, indiqués par échantillon. L'écart-type des valeurs est également fourni pour chaque ratio. Le nombre d'analyses à partir desquelles ont été estimés les ratios est précisé pour chaque échantillon.



**Figure 6.18** : Teneurs en halogènes (en ppm) pour les amphiboles (A, C, E, G) et les serpentines (B, D, F, H). A-B) Teneurs en F, C-D) teneurs en Cl, E-F) teneurs en  $^{79}\text{Br}$ , G-H) teneurs en  $^{81}\text{Br}$ .



**Figure 6.19** : Teneurs en halogènes (en ppm) dans les biotites (A), muscovites (B), scapolites (C) et chlorite (D). « l.d. » signifie « sous la limite de détection ».

### 6.6.2. Les halogènes dans les métapélites de la semelle métamorphique

Les phases hydroxylées des métapélites de la semelle métamorphique sont la biotite, la muscovite et la chlorite (figure 6.19). La scapolite a également été analysée dans le cas de l'échantillon MA1505A.

Les biotites de MA1448 et MA1505A présentent des teneurs en halogènes comparables d'un échantillon à l'autre. F est toujours beaucoup plus concentré que Cl dans cette phase, variant d'environ 1230 ppm à plus de 2700 ppm (voir également les cartographies de la figure 6.11). Les ratios F/Cl estimés sont stables et indiquent un rapport d'environ 1:10 entre F et Cl. Les teneurs en Cl mesurées à la microsonde (entre environ 100 et 240 ppm) sont comparables à

celles obtenues au LA-ICP-MS/MS (entre environ 140 et 320 ppm). Cl est toujours plus abondant que Br, ce dernier variant de 10 ppm au maximum à moins de 1 ppm. Les ratios Cl/Br sont estimés en mettant en commun l'ensemble des données de la microsonde et celles du LA-ICP-MS/MS. Ces rapports sont plus stables dans l'échantillon MA1448 (d'environ 20 à 140) que dans MA1505A (d'environ 10 à 310, avec une valeur extrême de 1100).

Les muscovites présentent des teneurs en F elles aussi comparables d'un échantillon à l'autre, et systématiquement plus faibles que les biotites, oscillant entre environ 220 ppm et 690 ppm, avec une valeur maximale de 890 ppm. Cl n'est pas incorporé directement dans le minéral ou seulement à de très faibles concentrations non quantifiables à la microsonde électronique (moins de 20 ppm), mais cet halogène est présent dans des inclusions fluides au sein de la muscovite. Ces inclusions peuvent également expliquer les fortes teneurs en Br mesurées dans l'échantillon MA1448, atteignant jusqu'à 10 ppm. Etant donné que Cl et Br ne sont pas incorporés directement dans la muscovite, les ratios F/Cl/Br n'ont pas été quantifiés.

Les chlorites présentent un contenu en F plus élevé que celui en Cl dans les deux échantillons de métapélites. Les teneurs en F sont comparables à celles trouvées dans la muscovite, de 330 ppm à 640 ppm dans les chlorites de MA1448 et de 220 ppm à 315 ppm (certaines valeurs étant également sous la limite de détection de 80 ppm) dans les chlorites de MA1505A. Les ratios F/Cl sont différents entre les deux échantillons (tableau 6.4) mais indiquent toujours une préférence pour F. Aucun Br n'a pu être détecté.

Les scapolites de l'échantillon MA1505A sont pauvres en F (moins de 80 ppm d'après la limite de détection à la microsonde électronique, à l'exception d'une unique mesure représentée sur la figure 6.19C). Elles sont cependant riches en Cl et en Br (voir également la cartographie de Cl dans la scapolite par rapport à la biotite, en figure 6.11).

Dans ces roches, F est donc principalement stocké dans la biotite qui est de plus très abondante dans ces échantillons, et dans un second ordre dans la muscovite et la chlorite. Cl et Br sont stockés préférentiellement dans la biotite et la scapolite.

### ***6.6.3. Les halogènes dans les metabasites de la semelle métamorphique***

Dans les metabasites de la semelle métamorphique, les halogènes sont incorporés dans les amphiboles. Les amphiboles des roches de haut-grade métamorphique contiennent entre 250 ppm et 540 ppm de F dans l'échantillon MA1440 et entre 220 ppm et 990 ppm de F dans l'échantillon MA1437. Les concentrations en Cl sont en moyenne assez proches des teneurs en



F, avec des ratios F/Cl proches de 1, penchant légèrement en faveur de F (tableau 6.4). Ces amphiboles contiennent du Br (4-5 ppm au maximum).

Il est également intéressant de comparer les teneurs en F, Cl et Br des amphiboles à celles des épidotes dans l'échantillon MA1437. Si les épidotes ferriques des veines tardives ne contiennent pas ou très peu d'halogène (moins de 80 ppm de F et moins de 20 ppm de Cl), les épidotes des symplectites peuvent contenir un peu de Cl, jusqu'à environ 70 ppm, avec deux mesures indiquant des concentrations supérieures à 100 ppm. Le partage entre amphibole et épidote alumineuse des symplectites – qui ont co-cristallisé – se fait très clairement en faveur de l'amphibole. Ceci est par ailleurs visible sur la cartographie élémentaire en Cl de la figure 6.15B, où il est possible de distinguer directement les cristaux d'amphibole de ceux d'épidote.

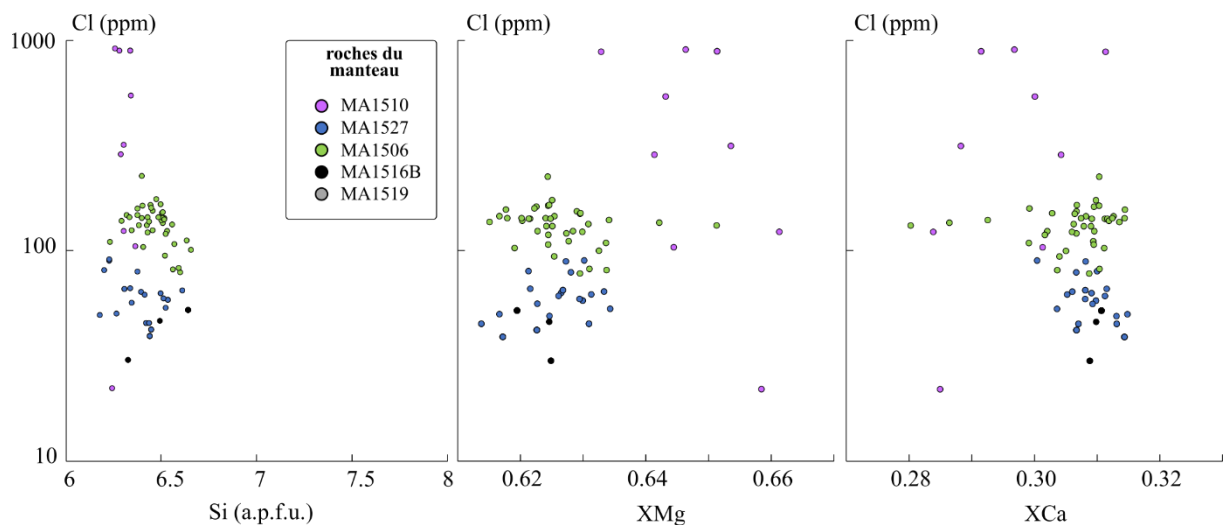
#### ***6.6.4. Les halogènes dans les roches ultramafiques***

Les trois phases hydroxylées principales des roches originaires du manteau sont l'amphibole, la serpentine et la chlorite. La serpentine et la chlorite sont des phases caractérisant l'histoire tardive de la refertilisation du coin mantellique.

Les serpentines présentent des teneurs très variables en halogènes. Elles sont globalement pauvres en F, à quelques exceptions près (figure 6.18B). Leur contenu en Cl fluctue beaucoup d'un échantillon à l'autre et au sein d'un même échantillon, allant d'un peu plus de 20 ppm à plus de 1000 ppm. Les serpentines sont également riches en Br, présentant des teneurs allant de moins de 1 ppm (entre 0.1 et 1 ppm) à une dizaine de ppm. Les ratios Cl/Br associés aux serpentines varient donc sur plusieurs ordres de grandeur, systématiquement en faveur de Cl.

Les amphiboles du manteau présentent des contenus en Cl variables d'un échantillon à l'autre. La figure 6.20 se concentre sur l'évolution des teneurs en Cl en fonction de Si (p.f.u.),  $X_{Mg}$  et  $X_{Ca}$  dans les amphiboles du manteau. La variation de Cl en fonction de Si dans les amphiboles du manteau, comparée à la figure 6.13, montre clairement une décroissance continue des teneurs en Cl avec la diminution de la température pendant la mise en place de l'ophiolite. Ainsi, les pargasites de MA1510 montrent les plus fortes valeurs en Cl, jusqu'à 1000 ppm. Elles sont ensuite suivies par les échantillons MA1506 et MA1527 (pargasites + magnésio-hornblendes), qui contiennent jusqu'à plusieurs centaines de ppm de Cl, puis par les magnésio-hornblendes de MA1516B qui ont moins de quelques dizaines de ppm de Cl. Les trémolites de MA1519 sont enfin les plus pauvres en Cl (moins de 20 ppm d'après la limite de détection de la microsonde électronique). Cette dynamique, très marquée chez Cl, n'est pas suivi par F qui est

absent des amphiboles du manteau (moins de 80 ppm d'après les limites de détection de la microsonde électronique), marquant une différence fondamentale avec les amphiboles de la semelle métamorphique. Les contenus en Br montrent un comportement plus complexe et discontinu que celui de Cl (figures 6.18E-G). Les teneurs les plus élevées sont détectées chez MA1527 avec plus de 10 ppm dans certains cristaux, suivies par MA1510 et MA1506. Cependant, il est possible de constater que les amphiboles pargasitiques et les magnésio-hornblendes restent globalement plus riches en Br que les trémolites tardives qui contiennent en moyenne environ 1 ppm de Br (figure 6.18E). Les amphiboles de haut-grade (pargasites à magnésio-hornblendes de MA1510, MA1527 et MA1506) peuvent présenter des concentrations en Cl et Br supérieures à celles des amphiboles de la semelle métamorphique, ce qui est particulièrement visible dans la figure 6.18C dans le cas des pargasites de MA1510.



**Figure 6.20** : Teneurs en Cl (ppm) en fonction des teneurs en Si (p.f.u.), du  $X_{Mg}$  et du  $X_{Ca}$  dans les amphiboles du manteau.

Tout comme précédemment décrit pour les métapélites, les chlorites du manteau ont des teneurs globalement plus importantes en Cl qu'en F à l'exception du cas de la chromitite MA1531. Les auréoles de chlorite autour des spinelles présentes dans MA1519 peuvent contenir jusqu'à plus de 100 ppm de Cl et environ 2 ppm de Br au maximum. Certaines chlorites sont dépourvues d'halogène (e.g. MA1520). En comparaison avec les serpentines et les amphiboles qui non seulement contiennent beaucoup plus d'halogènes mais sont également beaucoup plus abondantes dans les roches observées, les chlorites ne contribuent que très peu au stockage des halogènes dans le coin mantellique.

## 6.7. Implications sur les halogènes et à l'échelle du complexe ophiolitique

Les résultats obtenus lors de cette étude permettent à la fois de contribuer à comprendre les interactions entre la semelle métamorphique et l'ancien coin mantellique à travers l'exemple du complexe ophiolitique du Mont Albert, mais contribuent également à l'étude du comportement particulier des halogènes à l'interface panneau plongeant – coin mantellique. Ces points sont discutés ci-dessous.

### ***6.7.1. Interactions fluides-roches dans la semelle ophiolitique***

Les données en éléments en traces (section 6.5) et en halogènes (section 6.6) permettent de caractériser les variations de la composition du fluide à l'origine des amphiboles des roches ultramafiques. Comme précédemment mentionné dans la sous-section 6.5.3, les fluides émis en profondeur à haute température ont permis d'enrichir le coin mantellique initialement anhydre en éléments en traces incompatibles, de façon particulièrement marquée pour Cl et Br (et également en Ba, Rb, Pb et LREE pour les amphiboles de l'échantillon MA1506), ainsi qu'en éléments majeurs tels que Na. Le simple fait de détecter ces amphiboles calciques dans les roches mantelliques doit être interprété comme une manifestation de l'action des fluides profonds. La présence considérable des halogènes volatils Cl et Br (ainsi que d'autres éléments en traces incompatibles, voir ci-dessus) normalement absents du manteau, dans des amphiboles mantelliques se formant à des conditions très éloignées de celle de la serpentinitisation (e.g. formation des pargasites : vers 900°C d'après les données thermométriques de Lefeuvre, non publiées), permet sans ambiguïté de soutenir l'hypothèse de la formation des amphiboles périclinitiques à partir de fluides profonds originaires du panneau plongeant sous-jacent (i.e. l'actuelle semelle métamorphique).

Cette affirmation est cohérente avec les études menées sur la refertilisation du coin mantellique au sein d'autres semelles ophiolitiques (e.g. Ishikawa et al., 2005 ; Soret et al., 2017 ; Prigent et al., 2018a et b ; Saha et al., 2018). Les résultats de la présente étude sur l'ophiolite du Mont Albert peuvent notamment être comparés avec ceux obtenus sur l'ophiolite de Semail (Oman), dont les roches ultramafiques sont également enrichies en amphiboles calciques de type pargasite à magnésio-hornblende. Ishikawa et al. (2005) ainsi que Prigent et al. (2018a et b) décrivent des fluides enrichis en éléments mobiles (LILE, notamment Rb et Ba) à l'origine des

amphiboles mantelliques (profils normalisés aux chondrites), ces fluides provenant de la déshydratation des roches mafiques du panneau plongeant pendant la subduction. Les analyses en Rb, Ba, Nb, Zr et Hf dans les amphiboles de Prigent et al. (2018a) vont respectivement jusqu'à environ 0.6 ppm, 3.3 ppm, 0.5 ppm, 8.7 ppm et 0.4 ppm.

Ces résultats font écho aux analyses des amphiboles mantelliques du Mont Albert (voir section 6.5.3), qui sont globalement enrichies en Cl et Br (éléments mobiles dans le fluide), et également en Rb, Ba et Pb dans le cas des amphiboles de l'échantillon MA1506. Dans cette étude ainsi que dans celles de l'ophiolite du Semail, les teneurs en HFSE sont globalement pauvres.

A l'exception de MA1506, la pauvreté générale des valeurs moyennes en LILE dans les amphiboles des péridotites du Mont Albert peut s'expliquer en partie par la faible teneur moyenne en ces éléments dans les minéraux des metabasites de la semelle métamorphique qui sont à l'origine du fluide. La dépendance de la composition du fluide en celle des roches mafiques de la semelle métamorphique est également visible avec les alcalins chez Ishikawa et al. (2005) et Prigent et al. (2018a). Si Ishikawa et al. (2005) montrent que les fluides provenant de la déshydratation de la semelle métamorphique à haute température sont enrichis en K (ainsi qu'en B, Rb, Ba notamment), les amphiboles de la semelle ophiolitique de Semail se sont formées à partir d'un fluide appauvri en K, en raison des faibles teneurs en K des amphibolites de la semelle métamorphique à l'origine de ce fluide (voir Soret et al., 2017 et Prigent et al., 2018b).

Les profils d'éléments en traces montrent notamment une cohérence globale entre les amphiboles de la semelle métamorphique et celles du manteau. De plus, la variabilité des ratios du tableau 6.3 chez les amphiboles de la semelle métamorphique se reflète dans les ratios mesurés chez les amphiboles du manteau. Les amphiboles sont par ailleurs riches en Na et très pauvres en K, à la fois dans la semelle métamorphique et dans le manteau. Dans le cas des amphiboles de l'échantillon MA1506 qui montrent des concentrations en traces de K plus élevées que dans celles des autres échantillons, une contribution plus importante de minéraux de la semelle métamorphique notamment enrichis en K, Rb et Ba pour former le fluide à l'origine de ces amphiboles est à suggérer. Certains minéraux tels que les biotites (K, Ba, Rb) et les scapolites (Ba) présentent un enrichissement en ces éléments. Ainsi, la déstabilisation progressive d'autres phases de la semelle métamorphique (scapolite, micas, chlorite, épidote) dans des proportions variables participe également à la génération des pulses de fluides à l'origine des amphiboles du manteau, depuis les pargasites jusqu'aux trémolites. Il convient néanmoins de garder en mémoire que les métapélites sont peu globalement peu abondantes dans

la semelle métamorphique du Mont Albert, et contribuent de façon minoritaire à la génération des fluides par rapport aux metabasites.

L'analyse *in situ* des halogènes constitue donc un outil complémentaire précieux dans la description des interactions fluides-roches pendant la mise en place de l'ophiolite du Mont Albert, qui restent marquées par des teneurs globalement pauvres en autres éléments en traces.

### ***6.7.2. Etapes de refertilisation des roches mantelliques du Mont Albert***

En associant les résultats obtenus sur les halogènes, les teneurs en autres éléments en traces et les analyses des éléments majeurs, un bilan incluant les interactions entre la semelle métamorphique et l'ancien coin mantellique peut être proposé. La figure 6.21 montre les différentes étapes de refertilisation du coin mantellique pendant la mise en place de l'ophiolite du Mont Albert. Au vu des résultats de cette étude, les étapes suivantes sont proposées et décrites en termes d'éléments en traces :

- 1) **Phase 0** : au-dessus de 910°C environ, les roches du coin mantellique sont constituées de minéraux anhydres, comprenant l'olivine, le clinopyroxène, l'orthopyroxène et le spinelle. Cette phase est précédée par une longue histoire pour les péridotites, dont la déformation commence à la base de la dorsale (e.g. Prigent et al., 2018, pour la semelle d'Oman).
- 2) **Phase R1** : les premières traces de la refertilisation du coin mantellique par les fluides provenant du panneau plongeant correspondent à la formation des pargasites du manteau, à partir de 910°C environ. Le fluide émis contient beaucoup de Cl et Br, ainsi que d'autres éléments en traces tels que Zr, Hf et des MREE. Les teneurs en LILE sont plus importantes que dans les étapes suivantes. Le fluide provient de la déstabilisation des phases hydroxylées du panneau plongeant, notamment l'amphibole ou la scapolite. La très faible teneur en K de ces pargasites permet de dire que la contribution des micas à la formation du fluide n'est pas majoritaire. La flèche épaisse en noir indique que la contribution des metabasites de la semelle est très probablement plus importante que celle des métapélites en raison de leur abondance.
- 3) **Phase R2** : elle se met en place dans la continuité de la phase R1, avec l'évolution progressive de la composition des amphiboles vers les magnésio-hornblendes (vers 845°C). Le fluide est alors un peu plus pauvre en Cl, Br, Zr et Hf. Le contenu en LILE est variable. Les amphiboles de MA1506 sont notablement plus riches en K, Ba et Rb

que les autres amphiboles, suggérant une participation plus importante des micas dans la production du fluide.

- 4) **Phase R3** : elle correspond à la formation des dernières amphiboles, les trémolites. Le fluide est alors très appauvri en éléments en traces de façon générale, y compris en Cl.
- 5) **Phase S** : il s'agit de la phase de serpentinitisation tardive du manteau (associée à de la chloritisation), décorrélée des interactions précédentes avec la semelle métamorphique. Elle apporte notamment des quantités importantes en Cl et en Br dans les roches mantelliques.

### ***6.7.3. Cycle des halogènes en subduction et fractionnement***

Les analyses *in situ* des halogènes dans tous les types de roches – métapélites, metabasites et péridotites – permettent également d'apporter des informations sur le cycle profond des halogènes en zone de subduction.

Tout d'abord, il s'agit de rappeler quelles sont les phases favorisées par F, Cl et Br (voir section 6.6). Dans les roches de la semelle métamorphique, les biotites et les amphiboles sont très clairement les minéraux hydroxylés qui incorporent le plus favorablement les halogènes, devant les autres phases telles que les muscovites ou les chlorites. Comme souligné dans les chapitres précédents, ce point est tout à fait cohérent avec d'autres études, où les biotites et les amphiboles sont décrits comme des porteurs importants de F et Cl en zone de subduction (e.g. Debret et al., 2016 ; Mi et Pan, 2018). Les résultats obtenus sur le Mont Albert permettent également d'apporter quelques nuances, avec notamment la contribution non négligeable de la scapolite (non hydroxylée) dans le stockage des halogènes lourds lorsqu'elle est présente dans les métasédiments. Dans les roches de l'ancien coin mantellique, les serpentines jouent sans surprise un rôle prépondérant dans le stockage des halogènes, incorporant des quantités très importantes en Cl notamment (e.g. Pagé et al., 2018), cependant l'origine des fluides et par extension des halogènes est alors probablement *per descensum*, ce qui n'apporte donc pas d'information sur les processus d'accrétion et sur la minéralogie de l'interface des plaques à ce moment. Les analyses confirment le rôle des amphiboles dans le stockage de Cl et Br au sein des roches ultramafiques du coin mantellique, avec des concentrations en Cl pouvant atteindre jusqu'à 1000 ppm.

A l'interface entre panneau plongeant et coin mantellique, F se comporte très clairement différemment de Cl et Br au vu des analyses sur les roches du Mont Albert. En effet, les

amphiboles du manteau sont très appauvries en F contrairement à celles de la semelle métamorphique. Cela insinue un effet de fractionnement – au sens des rapports F/Cl/Br – entre F et les halogènes plus lourds entre le panneau plongeant et le coin mantellique, et ce à partir d'environ 900 °C (formation des premières pargasites). A l'inverse, Cl et Br sont abondants dans les minéraux hydroxylés du coin mantellique.

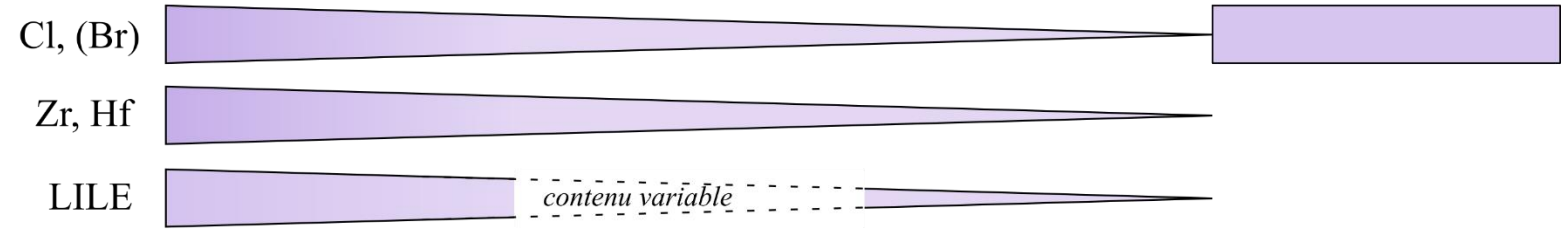
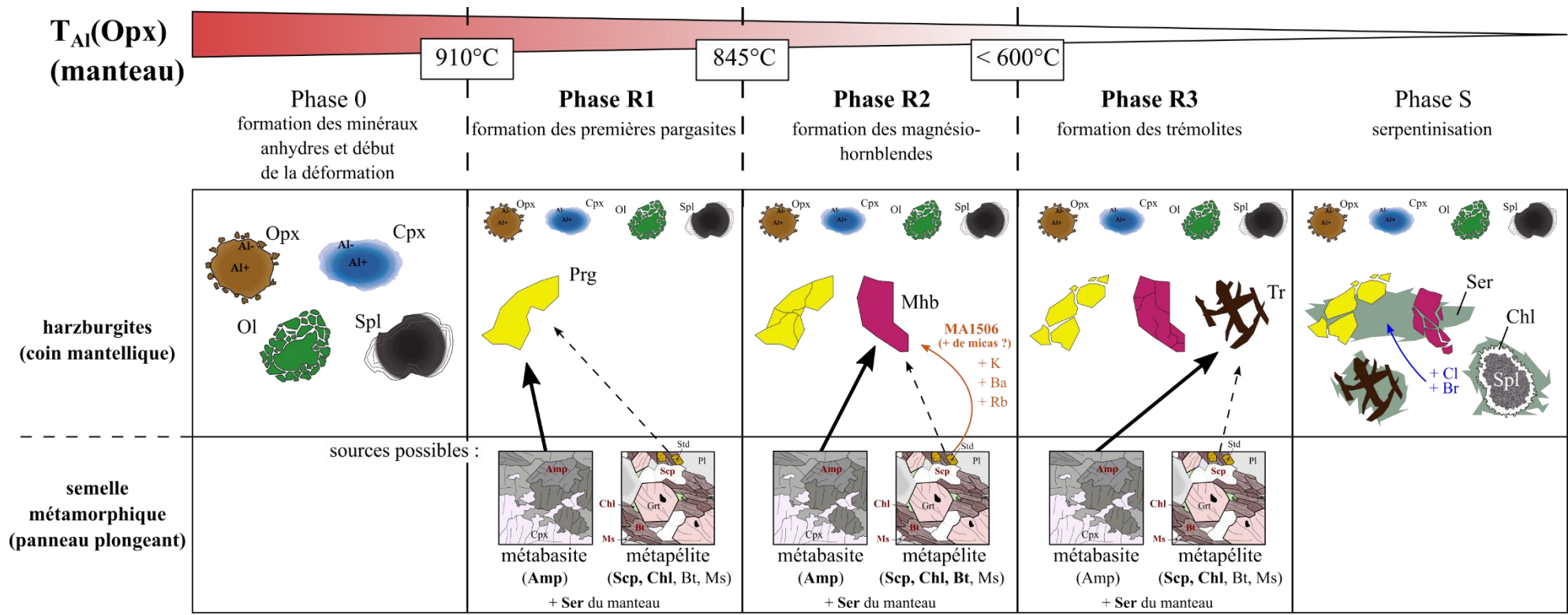
La figure 6.21 illustre ce point en montrant un schéma simplifié des cycles de F versus Cl et Br, en se focalisant sur l'interface panneau plongeant – coin mantellique :

- 1) Les halogènes sont incorporés dans le panneau plongeant ( $F > Cl \gg Br$ ), principalement dans les amphiboles des metabasites qui sont les roches majoritaires, et également dans les micas (biotites en particulier) et les scapolites des plus rares métapélites.
- 2) Pendant la mise en place de l'ophiolite (figure 6.21), les phases hydroxylées du panneau plongeant se déstabilisent progressivement. Cl et Br sont massivement transportés dans le fluide en raison de leur comportement très hydrophiles et sont abondamment incorporés dans les amphiboles qui se forment dans le coin mantellique.
- 3) F est quant à lui moins incompatible et a tendance à rester dans les roches du panneau plongeant, et est transporté plus profondément.

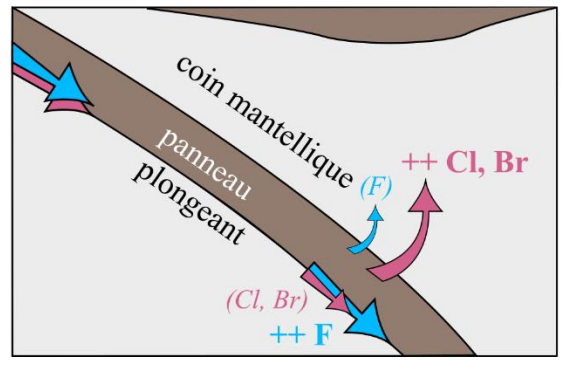
La différence de comportement entre F et les halogènes lourds fait écho au chapitre 1 de la thèse et aux références qui y sont citées (e.g. Luth, 2003 ; Spandler et Pirard, 2013 ; Zellmer et al., 2015 ; Pagé et Hattori, 2017 ; Hecker et al., 2020 ; Louvel et al., 2020) en particulier dans les études portant sur le volcanisme d'arc. Cl et Br y sont décrits comme beaucoup plus abondants dans les gaz volcaniques, tandis que F est effectivement stocké en majorité dans le panneau plongeant (une proportion non négligeable pouvant être transportée jusque dans le manteau profond). Cl montre une décroissance continue de son abondance dans les amphiboles en fonction de la baisse de la température, depuis les pargasites jusqu'aux trémolites, permettant un traçage très fin des épisodes de refertilisation à l'origine de ces amphiboles. Br adopte un comportement un peu plus discontinu que Cl, avec des ratios Cl/Br variables, montrant la présence d'un potentiel fractionnement également entre ces deux halogènes, bien que moins important qu'avec F. Kendrick (2018b) soulignait également la possibilité d'un tel fractionnement.

**Figure 6.21 (page suivante)** : Bilan sur les interactions fluides-roches entre la semelle métamorphique et la péridotite au cours de la mise en place de l'ophiolite. Les données thermométriques sur les roches du manteau viennent du travail de Lefeuvre (non publié). Les tendances des variations en Cl, Br, Zr, Hf et LILE sont indiquées en fonction du temps (i.e. de la baisse de température). Les autres éléments en traces présentent des variations globalement discontinues. Le schéma du dessous présente le comportement des halogènes à l'interface entre le panneau plongeant et le coin mantellique déduit des résultats obtenus sur le Mont Albert. F reste majoritairement présent dans le panneau plongeant et absent du manteau, tandis que Cl et Br sont présents en abondance dans les péridotites.





**Les halogènes à l'interface entre panneau plongeant et coin mantellique :**



## 6.8. Conclusions et perspectives du chapitre

### 6.8.1. Conclusions

Les analyses effectuées sur une sélection d'échantillons parmi ceux récupérés au Mont Albert lors de précédentes études (Dubacq et al., 2019 ; mémoire de master 2 de Lefeuvre) ont permis de répondre à plusieurs problématiques sur les halogènes :

- 1) Le protocole d'application du LA-ICP-MS/MS décrit et proposé au chapitre 5 pour l'analyse de Cl et Br (voir également Villemant et al., in prep., annexe A5 du manuscrit), associé à la mesure de F et Cl à la microsonde électronique, a permis avec succès de quantifier en *in situ* les teneurs en F, Cl et Br dans les minéraux des roches de la semelle métamorphique et du manteau. La comparaison des valeurs en Cl obtenues avec les deux méthodes permet de distinguer les halogènes effectivement incorporés dans le minéral de ceux présents dans des inclusions fluides.
- 2) Ces résultats confirment l'importance de la biotite, de l'amphibole et de la serpentine dans le stockage des halogènes en zone de subduction, en accord avec la littérature. Les analyses soulignent également que d'autres phases hydroxylées - ainsi que la scapolite - sont capables de stocker des quantités importantes de F (chlorite, muscovite), de Cl (chlorite, muscovite, scapolite) et de Br (scapolite). Les résultats obtenus sur les symplectites amphibole-épidote-clinopyroxène montrent clairement la préférence des halogènes pour l'amphibole, les épidotes analysées ne contenant que très peu voire pas du tout d'halogène.
- 3) Les analyses soulignent une dichotomie nette entre les comportements du F et des autres halogènes. Cl et Br présentent un comportement comparable, étant abondamment stockés dans les minéraux hydroxylés du manteau. F est en revanche quasiment intégralement stocké dans le panneau plongeant et absent des roches du manteau. Un processus de fractionnement entre les halogènes est ainsi mis en lumière dans cette étude de cas, très fort entre F et les halogènes plus lourds, et léger entre Cl et Br.

Cette étude axée sur les éléments en traces permet également de contribuer à la compréhension des processus métasomatiques lors de la mise en place de l'ophiolite du Mont Albert, en complément avec l'étude de Dubacq et al. (2019) sur la semelle métamorphique et le mémoire de master 2 de Lefeuvre portant sur les péridotites.

- 1) Les analyses en éléments en traces et surtout la présence abondante d'halogènes dans les amphiboles du manteau, formées à haute température pendant la mise en place de

l'ophiolite, tendent à confirmer que les fluides à l'origine des amphiboles du coin mantellique proviennent des roches de la semelle métamorphique, ancien panneau plongeant. Les roches de la semelle métamorphique étant très majoritairement mafiques, les amphiboles des metabasites semblent être la source la plus importante de ces fluides. Cependant, on notera que les roches de nature pélitique sont plus promptes à la déstabilisation due à la température, et sont riches en fluides et en halogènes. Il reste difficile de trancher au sujet de leur origine.

- 2) Plusieurs épisodes de refertilisation ont affecté le coin mantellique, depuis la formation des pargasites, des magnésio-hornblendes, des trémolites jusqu'à la serpentinisation tardive. La composition des fluides émis par le panneau plongeant pendant la formation des amphiboles du manteau montre de nettes variations en éléments en traces, avec notamment une diminution progressive des teneurs en Cl (et Br). La déstabilisation des phases hydroxylées des rares métapélites de la semelle métamorphique (e.g. : biotites) en plus des metabasites peut aussi contribuer à l'hétérogénéité des teneurs en éléments en traces des fluides produits par le panneau plongeant, expliquant les différences du contenu en éléments en traces des magnésio-hornblendes entre les échantillons.

### ***6.8.2. Perspectives du chapitre***

Dans le cadre de la thèse, cette étude s'est voulue essentiellement focalisée sur un nombre restreint d'échantillons sélectionnés afin d'étudier le cycle des halogènes en subduction et pour comprendre la contribution des halogènes (en association avec les autres éléments en traces) à la compréhension des interactions fluides-roches entre le panneau plongeant et le coin mantellique pendant la mise en place du complexe ophiolitique du Mont Albert.

Afin de générer une étude complète de cette zone, les données acquises dans cette thèse devront être ultérieurement mises en relation avec l'histoire de la déformation des roches mantelliques, brièvement présentée dans ce chapitre. L'observation de la déformation des péridotites a été amorcée dans le mémoire de master 2 de Lefevre.

Par ailleurs, de nouvelles analyses en éléments en traces devront être réalisées sur un plus grand nombre d'échantillons de péridotites du Mont Albert afin de quantifier avec davantage de précision les variations de compositions du fluide dans les amphiboles intermédiaires (magnésio-hornblendes). L'analyse des inclusions fluides contenues dans les minéraux se

révélerait également intéressante dans une étude plus globale de la refertilisation du coin mantellique.

Enfin, la quantification de I constitue une fois de plus une perspective majeure (voir chapitres 4 et 5). Elle nécessite absolument l'amélioration de la calibration de I avec la synthèse d'une gamme de standards entre 0.5 et 50 ppm (voir chapitre 5), dans le but d'estimer les teneurs en I dans les minéraux hydroxylés. S'il est attendu que le comportement de cet élément soit similaire à celui de Br, il serait intéressant d'évaluer le degré de fractionnement entre les deux halogènes stables les plus lourds.

## Chapitre 7 - Synthèse et perspectives

---

L'objectif initial de cette thèse était de contraindre le partage des halogènes dans les silicates hydroxylés en contexte de zone de subduction. Cette problématique a été étudiée au travers de plusieurs grands axes :

- 1) l'étude du rôle de la cristallogénie dans l'incorporation et le partage des halogènes dans les silicates hydroxylés ;
- 2) la quantification de coefficients de partage par la modélisation *ab initio* d'assemblages minéralogiques ;
- 3) la mesure des contenus en F/Cl/Br et dans de rares cas I au sein des silicates hydroxylés classiques, ainsi que l'identification des minéraux favorisés par chaque halogène, dans un cas d'étude basé sur une semelle ophiolitique ;
- 4) la mise en évidence par les deux approches de différences dans le comportement des halogènes en zone de subduction, voire d'un fractionnement entre ces derniers.

Les grandes conclusions tirées de ce travail sont récapitulées ci-dessous, en mettant en relation les résultats obtenus via l'approche analytique (chapitres 5 et 6) et la modélisation (chapitres 3 et 4).

### 7.1. Modéliser et analyser les halogènes en tant qu'éléments en traces

La principale difficulté inhérente à la quantification de la distribution des halogènes au sein des silicates hydroxylés est leur très faible concentration dans ces minéraux.

La modélisation *ab initio* réalisée dans le cadre de cette thèse a permis de reproduire le comportement d'éléments en traces pour les défauts ponctuels « halogène » (X) incorporés via la substitution  $\text{OH}^- = \text{X}^-$  au sein de mailles multiples. Les distances entre halogènes nécessaires afin de simuler ce comportement d'éléments en traces ont été estimées pour F, Cl et Br via la modélisation de mailles multiples de brucite. Ce protocole permet de fournir des coefficients de partage indépendants de la concentration en halogène, marquant un avantage par rapport aux coefficients de partage déterminés expérimentalement (voir chapitre 1 pour plus de détails sur ce point).

D'un point de vue analytique, les résultats obtenus via l'utilisation du LA-ICP-MS/MS démontrent l'utilité de ce dernier pour l'analyse *in situ* et simultanée de Cl et Br en tant

qu'élément en traces dans des minéraux hydroxylés communs de roches métamorphiques et mantelliennes. La mise en place d'un protocole permettant de réduire les interférences isobariques au LA-ICP-MS/MS est une avancée importante, permettant l'étude de ces éléments sans être restreint à des phases très riches en halogènes. L'application de ce protocole d'analyse – en association avec de la microsonde électronique pour la mesure de F – a permis de quantifier les contenus en F/Cl/Br dans les minéraux des roches du complexe ophiolitique du Mont Albert, et d'identifier dans quelles phases chaque halogène était plus favorablement incorporé. Cette étude a permis d'une part de contraindre l'évolution de la chimie des fluides émis par la déstabilisation des roches de la semelle métamorphique (ancien panneau plongeant) et refertilisant les roches ultramafiques du coin mantellique, et d'autre part de rendre compte des différences de comportements géochimiques entre F, Cl et Br en zone de subduction.

## 7.2. Contribution des facteurs cristallogéniques à l'incorporation des halogènes dans les silicates hydroxylés

Le chapitre 4 met clairement en évidence le rôle crucial de la cristallogénie dans l'incorporation des halogènes, indépendamment de facteurs externes. Les résultats obtenus montrent que la biotite, l'amphibole pargasitique et la lizardite sont des minéraux fondamentaux dans le stockage des halogènes en subduction, et que d'autres phases telles que la carpholite peuvent jouer un rôle secondaire. Les phyllosilicates trioctaédriques sont systématiquement favorisés par rapport aux espèces dioctaédriques. La modélisation indique par ailleurs que les halogènes ne sont pas – ou très peu – incorporés dans l'épidote alumineuse.

Les modèles ont permis de rendre compte en détails du rôle de différents facteurs cristallogéniques dans l'incorporation de chaque halogène, et ce dans chacun des silicates hydroxylés de l'étude. L'occupation des sites octaédriques, ainsi que les interactions entre halogènes et alcalins dans les amphiboles et les micas exercent un contrôle important sur l'incorporation des halogènes. L'existence de liaisons hydrogènes peut influencer la substitution  $X^- = OH^-$  dans les minéraux. D'autres facteurs tels que la répartition des charges au sein des sites tétraédriques à proximité de l'halogène peuvent jouer un rôle secondaire. Ces résultats concordent avec ceux de la littérature (e.g. Robert et Kodama, 1988 ; Robert et al., 1993 ; voir également les autres citations dans les discussions de l'article de Figowy et al., 2021).

Les résultats soulignent la compétition entre les contributions respectives de l'effet stérique induit par les différences de rayons ioniques entre OH et halogène, et des interactions électrostatiques entre halogène et ions voisins. L'incorporation de F est principalement régie par les interactions électrostatiques, tandis que celle de Br dépend en grande partie des effets stériques. Le cas de Cl est intermédiaire et présente une dépendance aux deux paramètres. Ces contributions variables selon les halogènes expliquent les différences de coefficients de partage au sein des assemblages minéralogiques modélisés.

### 7.3. L'importance de la cristallogénie dans le stockage des halogènes : modélisation versus analyses

Il est intéressant de comparer – avec prudence – les résultats du chapitre 4 avec les conclusions tirées du chapitre 6. Cette comparaison qualitative entre des résultats obtenus analytiquement et des résultats de modélisation permet de donner une idée de l'importance du paramètre cristallogénie dans l'incorporation des halogènes, en gardant à l'esprit la limitation importante que le fer divalent n'a pas pu être incorporé dans les modèles.

Les deux approches s'accordent pour désigner l'amphibole et la serpentine – ainsi que la biotite – comme les phases favorisées par les halogènes. Comme déjà souligné dans les chapitres précédents, cette tendance a été décrite à de nombreuses reprises dans la littérature analytique et expérimentale (e.g. chapitres 4 et 6), dans des contextes très variés. La cristallogénie de ces minéraux joue donc un rôle de premier ordre, étant donné que la modélisation *ab initio* a permis de désigner l'amphibole, la biotite et la serpentine (lizardite) comme les phases hôtes majoritaires. Dans les roches, à l'effet de la cristallogénie viennent s'ajouter d'autres facteurs tels que les conditions de pression-température (régissant la stabilité des minéraux et homogénéisant le partage pour la température) ou encore la chimie des fluides (plus ou moins enrichis en halogènes) à l'origine des phases hydroxylées.

La comparaison entre les résultats obtenus sur la biotite et la muscovite est un exemple de cas complexe qui nécessite de prendre des précautions. D'après la modélisation des micas, la biotite est systématiquement désignée comme favorisée par les halogènes par rapport à la muscovite, reflet de l'effet du remplissage des sites octaédriques (phyllosilicates trioctaédriques versus dioctaédriques). Cette différence est également observée dans le chapitre 6, où les biotites contiennent toujours davantage d'halogènes que les muscovites (les inclusions fluides ne sont pas considérées dans ce raisonnement). Cependant, les muscovites analysées dans les

métagéolites du Mont Albert sont plus tardives que les biotites et ne sont donc pas à l'équilibre thermodynamique avec ces dernières. Les variations de teneurs en halogènes des deux phases reflètent des changements de composition des assemblages, fluide compris, stables pendant la cristallisation de ces minéraux. Ensuite et surtout, la présence quasi-systématique de fer divalent dans les biotites, au Mont Albert comme dans la vaste majorité des métagéolites portées aux faciès amphibolitiques et granulitiques, est un obstacle majeur à une modélisation réaliste du comportement des halogènes. La différence entre biotite et muscovite (à l'équilibre) a cependant été décrite dans d'autres études de la littérature en accord avec les modélisations du chapitre 4. Peut être citée l'étude de Evans (1969) qui a mesuré des coefficients de partage entre muscovite et biotite en faveur du mica trioctaédrique. De même, Munoz et Ludington (1977) ont déterminé expérimentalement une constante de réaction d'environ 40 pour la substitution  $F = OH$  entre phlogopite et muscovite, en faveur de la biotite.

Le cas de l'épidote alumineuse peut également être discuté et comparé dans les deux approches. Dans les analyses du Mont Albert, les épidotes alumineuses et les amphiboles pargasitiques des métabasites ont co-cristallisé dans des symplectites, et les halogènes sont très clairement incorporés dans les amphiboles (voir, par exemple, les cartographies chimiques de la figure 6.15). Les épidotes sont presque totalement dépourvues d'halogène. Ce résultat fait écho aux modélisations du chapitre 6 dans l'assemblage pargasite-clinozoïsite-phlogopite, dans laquelle l'incorporation des halogènes au sein de l'épidote était montrée comme très défavorable.

Bien qu'une comparaison quantitative directe entre les deux approches ne soit pas aisée, les comparaisons qualitatives décrites ci-dessus montrent une forte correspondance entre les modélisations et les analyses. Le comportement global des halogènes parvient à être décrit de façon cohérente en prenant en compte uniquement la cristallogénie des minéraux, montrant que son impact est absolument déterminant même dans les cas où d'autres facteurs externes viennent s'y ajouter. Ces derniers (e.g. température, pH) peuvent par exemple jouer sur la valeur des coefficients de partage entre minéraux, et l'intensité avec laquelle certaines phases seront favorisées par rapport à d'autres.

## 7.4. Fractionnement des halogènes en subduction

Le sujet du fractionnement entre halogènes en zone de subduction a été discuté à la fin des chapitres 4 et 6. Les résultats obtenus à la fois en modélisation et par l'approche analytique



s'accordent à souligner une différence nette entre le partage de F et celui des halogènes lourds au sein des silicates hydroxylés. D'après les modélisations de coefficients de partage dans les différents assemblages (chapitre 4), F est incorporé plus facilement dans un plus grand nombre de phases du fait de son faible rayon ionique, tandis que Cl et Br présentent des coefficients de partage comparables. L'approche analytique du chapitre 6 montre aussi ce phénomène de fractionnement, net entre F et les autres halogènes, et léger entre Cl et Br. F a ainsi tendance à rester en grande partie dans les minéraux des roches du panneau plongeant et n'est pratiquement pas détecté dans les roches du coin mantellique, tandis que Cl et Br sont abondamment incorporés dans les minéraux hydroxylés des roches du coin mantellique, via la refertilisation de ce dernier par des fluides en provenance du panneau plongeant. Cette dichotomie est retrouvée dans de nombreuses études, notamment sur le volcanisme d'arc (voir les références du chapitre 1, section 1.1).

Ainsi, la combinaison des deux approches permet de quantifier la distribution des halogènes et leur comportement dans les silicates hydroxylés de façon complémentaire et cohérente, en support des approches expérimentales de la littérature (voir les citations des chapitres 1 et 4).

## 7.5. Principales perspectives

Les perspectives ont été discutées en détails à la fin des chapitres 4 et 6, et ne sont ici rappelées au lecteur que les principales :

- 1) Que ce soit en modélisation ou via une approche analytique, la présente étude devra impérativement être étendue à la quantification de la distribution de I dans les silicates hydroxylés. Analytiquement, cela nécessitera la synthèse d'échantillons dopés en I aux concentrations plus faibles que ceux utilisés dans le cadre de la thèse (i.e. moins de 50 ppm), permettant la calibration de cet élément au LA-ICP-MS/MS. Cette extension à l'étude de I est l'étape manquante afin de mettre en avant toute la potentialité du LA-ICP-MS/MS, permettant de mesurer *in situ* les halogènes de façon simultanée et très rapide, sans effet de matrice. Il s'agit également d'un point très important pour toutes les autres méthodes d'analyse *in situ*, les standards actuels ayant des teneurs en I très mal contraintes. En termes de calculs, la masse de I complexifie sa modélisation. Cet élément a déjà été modélisé *ab initio* dans des composés simples (e.g. Doll et Stoll, 1998), via l'utilisation de *basis sets* basés sur l'approximation des pseudopotentiels,

permettant de gérer les atomes lourds en décrivant précisément les couches de valence et en simplifiant la description du cœur.

- 2) La contribution du  $\text{Fe}^{2+}$  devra également être investiguée dans les silicates hydroxylés ferromagnésiens. Les difficultés inhérentes à sa modélisation *ab initio* ont été présentées dans le chapitre 4. En complément de la modélisation de l'effet du  $\text{Fe}^{2+}$ , il serait également possible d'étudier l'effet d'autres éléments sur le stockage des halogènes. Les résultats des modélisations ont mis en avant le rôle des alcalins  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  - en tant qu'éléments majeurs - dans l'incorporation des halogènes au sein des micas et des amphiboles. Le rôle d'autres alcalins ou alcalino-terreux potentiellement présents en tant qu'éléments en traces dans ces minéraux hydroxylés (e.g.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ) pourrait être évalué à la fois analytiquement et par modélisation.
- 3) Enfin, la double approche employée dans cette thèse ne doit pas se limiter à l'étude des minéraux hydroxylés. Elle peut également être appliquée à des minéraux nominale-ment anhydres tels que les grenats, clinopyroxènes ou orthopyroxènes. Il est par exemple possible de modéliser l'incorporation des halogènes X via la substitution  $\text{Al}^{3+} + \text{X}^- = \text{Si}^{4+} + \text{O}^{2-}$ , et d'en évaluer le coût énergétique dans les différents minéraux.

## Références (manuscrit et article du chapitre 4)

---

- Agard, P., Labrousse, L., Elvevold, S., & Lèpvrier, C. (2005). Discovery of Paleozoic Fe-Mg carpholite in Motalafjella, Svalbard Caledonides: A milestone for subduction-zone gradients. *Geology*, 33(10), 761-764. <https://doi.org/10.1130/G21693.1>
- Agard, P., Yamato, P., Soret, M., Prigent, C., Guillot, S., Plunder, A., Dubacq, B., Chauvet, A. & Monié, P. (2016). Plate interface rheological switches during subduction infancy: Control on slab penetration and metamorphic sole formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 451, 208-220. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.06.054>
- Agard, P., Prigent, C., Soret, M., Dubacq, B., Guillot, S., & Deldicque, D. (2020). Slabification: Mechanisms controlling subduction development and viscous coupling. *Earth-Science Reviews*, 208, 103259. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103259>
- Aiuppa, A., Federico, C., Franco, A., Giudice, G., Gurrieri, S., Inguaggiato, S., ... & Valenza, M. (2005). Emission of bromine and iodine from Mount Etna volcano. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6(8). <https://doi.org/10.1029/2005GC000965>
- Allan, N. L., Du, Z., Lavrentiev, M. Y., Blundy, J. D., Purton, J. A., & Van Westrenen, W. (2003). Atomistic simulation of mineral–melt trace-element partitioning. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 139(1-2), 93-111. [https://doi.org/10.1016/S0031-9201\(03\)00147-X](https://doi.org/10.1016/S0031-9201(03)00147-X)
- Allègre, C. J., Treuil, M., Minster, J. F., Minster, B., & Albarède, F. (1977). Systematic use of trace element in igneous process. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 60(1), 57-75. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00372851>
- Angel, R. J., Sochalski-Kolbus, L. M., & Tribaudino, M. (2012). Tilts and tetrahedra: The origin of the anisotropy of feldspars. *American Mineralogist*, 97(5-6), 765-778. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4011>
- Angiboust, S., & Agard, P. (2010). Initial water budget: The key to detaching large volumes of eclogitized oceanic crust along the subduction channel? *Lithos*, 120(3-4), 453-474. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2010.09.007>
- Ansberque, C., Mark, C., Caulfield, J. T., & Chew, D. M. (2019). Combined in-situ determination of halogen (F, Cl) content in igneous and detrital apatite by SEM-EDS and LA-Q-ICPMS: a potential new provenance tool. *Chemical Geology*, 524, 406-420. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.07.012>

- Apra, E., Causa, M., Prencipe, M., Dovesi, R., & Saunders, V. R. (1993). On the structural properties of NaCl: an ab initio study of the B1-B2 phase transition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5(18), 2969.
- Aranovich, L., & Safonov, O. (2018). Halogens in high-grade metamorphism. In *The role of halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes* (pp. 713-757). Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-61667-4\\_11](https://doi.org/10.1007/978-3-319-61667-4_11)
- Armbruster, T., Bonazzi, P., Akasaka, M., Bermanec, V., Chopin, C., Gieré, R., Heuss-Assbichler, S., Liebscher, A., Menchetti, S., Pan, Y. & Pasero, M. (2006). Recommended nomenclature of epidote-group minerals. *European Journal of Mineralogy*, 18(5), 551-567. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2006/0018-0551>
- Balan, E., Saitta, A. M., Mauri, F., & Calas, G. (2001). First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite. *American Mineralogist*, 86(11-12), 1321-1330. <https://doi.org/10.2138/am-2001-11-1201>
- Balan, E., Créon, L., Sanloup, C., Aléon, J., Blanchard, M., Paulatto, L., & Bureau, H. (2019). First-principles modeling of chlorine isotope fractionation between chloride-bearing molecules and minerals. *Chemical Geology*, 525, 424-434. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.07.032>
- Banno, Y., Miyawaki, R., Kogure, T., Matsubara, S., Kamiya, T., & Yamada, S. (2005). Aspidolite, the Na analogue of phlogopite, from Kasuga-mura, Gifu Prefecture, central Japan: description and structural data. *Mineralogical Magazine*, 69(6), 1047-1057. <https://doi.org/10.1180/0026461056960307>
- Barnes, J. D., Manning, C. E., Scambelluri, M., & Selverstone, J. (2018). The behavior of halogens during subduction-zone processes. In *The role of halogens in terrestrial and extraterrestrial geochemical processes* (pp. 545-590). Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-61667-4\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-319-61667-4_8)
- Barnes, J. D., Penniston-Dorland, S. C., Bebout, G. E., Hoover, W., Beaudoin, G. M., & Agard, P. (2019). Chlorine and lithium behavior in metasedimentary rocks during prograde metamorphism: A comparative study of exhumed subduction complexes (Catalina Schist and Schistes Lustrés). *Lithos*, 336, 40-53. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.03.028>
- Beaudin, J. (1984). *Analyse structurale du groupe des Shickshock et de la péridotite alpine du Mont Albert, Gaspésie* [Thèse de doctorat, Université Laval, Québec].
- Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of chemical physics*, 98(2), 1372-1377. <https://doi.org/10.1063/1.464304>

- Bengtson, A., Persson, K., & Morgan, D. (2008). *Ab initio* study of the composition dependence of the pressure-induced spin crossover in perovskite ( $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x$ ) $\text{SiO}_3$ . *Earth and Planetary Science Letters*, 265(3-4), 535-545. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.10.049>
- Bernini, D., Wiedenbeck, M., Dolejš, D., & Keppler, H. (2013). Partitioning of halogens between mantle minerals and aqueous fluids: implications for the fluid flow regime in subduction zones. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165(1), 117-128. <https://link.springer.com/article/10.1007/s00410-012-0799-4>
- Beyer, C., Klemme, S., Wiedenbeck, M., Stracke, A., & Vollmer, C. (2012). Fluorine in nominally fluorine-free mantle minerals: Experimental partitioning of F between olivine, orthopyroxene and silicate melts with implications for magmatic processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 337, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.05.003>
- Bish, D. L. (1993). Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K. *Clays and Clay Minerals*, 41(6), 738-744. <https://link.springer.com/article/10.1346/CCMN.1993.0410613>
- Blundy, J., & Wood, B. (1994). Prediction of crystal–melt partition coefficients from elastic moduli. *Nature*, 372(6505), 452-454. <https://www.nature.com/articles/372452a0>
- Bookin, A. S., & Drits, V. A. (1982). Factors affecting orientation of OH-vectors in micas. *Clays and Clay Minerals*, 30(6), 415-421. <https://link.springer.com/article/10.1346/CCMN.1982.0300603>
- Boukili, B., Holtz, F., Bény, J. M., & Robert, J. L. (2002). Fe-F and Al-F avoidance rule in ferrous-aluminous (OF, F) biotites. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 82, 549-559. <https://hal-insu.archives-ouvertes.fr/hal-00090457>
- Brigatti, M. F., Kile, D. E., & Poppi, M. (2001). Crystal structure and crystal chemistry of lithium-bearing muscovite-2M1. *The Canadian Mineralogist*, 39(4), 1171-1180. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.39.4.1171>
- Bureau, H., Foy, E., Raepsaet, C., Somogyi, A., Munsch, P., Simon, G., & Kubsky, S. (2010). Bromine cycle in subduction zones through in situ Br monitoring in diamond anvil cells. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(13), 3839-3850. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.001>
- Cadoux, A., Iacono-Marziano, G., Paonita, A., Deloule, E., Aiuppa, A., Eby, G. N., Costa, M., Brusca, L., Berlo, K., Geraki, K., Mather, T. A., Pyle, D. M. & Di Carlo, I. (2017). A new set of standards for in-situ measurement of bromine abundances in natural silicate glasses: Application to SR-XRF, LA-ICP-MS and SIMS techniques. *Chemical geology*, 452, 60-70. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.01.012>

- Carpenter, M. A., McKnight, R. E., Howard, C. J., Zhou, Q., Kennedy, B. J., & Knight, K. S. (2009). Characteristic length scale for strain fields around impurity cations in perovskites. *Physical Review B*, 80(21), 214101. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.80.214101>
- Catti, M., Ferraris, G., & Ivaldi, G. (1989). Thermal strain analysis in the crystal structure of muscovite at 700°C. *European Journal of Mineralogy*, 625-632. <https://doi.org/10.1127/ejm/1/5/0625>
- Catti, M., Valerio, G., Dovesi, R., & Causa, M. (1994). Quantum-mechanical calculation of the solid-state equilibrium  $\text{MgO} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{MgAl}_2\text{O}_4$  (spinel) versus pressure. *Physical Review B*, 49(20), 14179. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.49.14179>
- Catti, M., Valerio, G., & Dovesi, R. (1995). Theoretical study of electronic, magnetic, and structural properties of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematite). *Physical Review B*, 51(12), 7441. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.51.7441>
- Ceccarelli, C., Jeffrey, G. A., & Taylor, R. (1981). A survey of OH...O hydrogen bond geometries determined by neutron diffraction. *Journal of Molecular Structure*, 70, 255-271. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(81\)80112-3](https://doi.org/10.1016/0022-2860(81)80112-3)
- Chevychelov, V. Y., Botcharnikov, R. E., & Holtz, F. (2008). Experimental study of fluorine and chlorine contents in mica (biotite) and their partitioning between mica, phonolite melt, and fluid. *Geochemistry International*, 46(11), 1081-1089. <https://link.springer.com/article/10.1134/S0016702908110025>
- Civalleri, B., Ferrari, A. M., Llundell, M., Orlando, R., Merawa, M., & Ugliengo, P. (2003). Cation selectivity in alkali-exchanged chabazite: an ab initio periodic study. *Chemistry of materials*, 15(21), 3996-4004. <https://doi.org/10.1021/cm0342804>
- Colucci, M. T., Jacobsen, S. B., Gonzalez, J., Torres, M., Lee, C. T., Savard, D., Neumann, R. & Boyce, J. W. (2018). Tandem LA-ICP-MS & LIBS; A new micro-analytical technique for the measurement of every element in the Periodic Table. In *Goldschmidt Conference 2018*.
- Cook-Kollars, J., Bebout, G. E., Collins, N. C., Angiboust, S., & Agard, P. (2014). Subduction zone metamorphic pathway for deep carbon cycling: I. Evidence from HP/UHP metasedimentary rocks, Italian Alps. *Chemical Geology*, 386, 31-48. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.07.013>
- Crépeisson, C., Blanchard, M., Bureau, H., Sanloup, C., Withers, A. C., Khodja, H., Surblé, S., Raepsaet, C., Béneut, K., Leroy, C., Giura, P. & Balan, E. (2014). Clumped fluoride-hydroxyl defects in forsterite: implications for the upper-mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 390, 287-295. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.01.020>

- Crockford, S. J. (2009). Evolutionary roots of iodine and thyroid hormones in cell–cell signaling. *Integrative and comparative biology*, 49(2), 155-166.  
<https://doi.org/10.1093/icb/icp053>
- Daigle, N. M. (2015). *Chlorine Enrichment of Hydrous Minerals in Archean Granulite Facies Ironstone from the Beartooth Mountains, Montana, USA: Implications for High-Grade Metamorphic Fluids*. [Master of Sciences dissertation, Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College]. [https://digitalcommons.lsu.edu/gradschool\\_theses/1188/](https://digitalcommons.lsu.edu/gradschool_theses/1188/)
- D'Arco, P., Causà, M., Roetti, C., & Silvi, B. (1993a). Periodic Hartree-Fock study of a weakly bonded layer structure: Brucite Mg(OH)<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 47(7), 3522.  
<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.47.3522>
- D'Arco, P., Sandrone, G., Dovesi, R., Orlando, R., & Saunders, V. R. (1993). A quantum mechanical study of the perovskite structure type of MgSiO<sub>3</sub>. *Physics and Chemistry of Minerals*, 20(6), 407-414. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00203110>
- Debret, B., Koga, K. T., Nicollet, C., Andreani, M., & Schwartz, S. (2014). F, Cl and S input via serpentinite in subduction zones: implications for the nature of the fluid released at depth. *Terra Nova*, 26(2), 96-101. <https://doi.org/10.1111/ter.12074>
- Debret, B., Koga, K. T., Cattani, F., Nicollet, C., Van den Bleeken, G., & Schwartz, S. (2016). Volatile (Li, B, F and Cl) mobility during amphibole breakdown in subduction zones. *Lithos*, 244, 165-181. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.12.004>
- De La Pierre, M., Demichelis, R., & Dovesi, R. (2016). Vibrational spectroscopy of minerals through ab initio methods. *Molecular Modeling of Geochemical Reactions: An Introduction*, 341.
- Deruelle, B., Dreibus, G., & Jambon, A. (1992). Iodine abundances in oceanic basalts: implications for Earth dynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, 108(4), 217-227.  
[https://doi.org/10.1016/0012-821X\(92\)90024-P](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90024-P)
- Doll, K., & Stoll, H. (1998). Ground-state properties of heavy alkali halides. *Physical Review B*, 57(8), 4327. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.57.4327>
- Dollase, W. A. (1968). Refinement and comparison of the structures of zoisite and clinozoisite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 53(11-12), 1882-1898.
- Dooley, D. F., & Patiño Douce, A. E. (1996). Fluid-absent melting of F-rich phlogopite + rutile + quartz. *American Mineralogist*, 81(1-2), 202-212. <https://doi.org/10.2138/am-1996-1-225>

- Dove, M. T., Thayaparam, S., Heine, V., & Hammonds, K. D. (1996). The phenomenon of low Al-Si ordering temperatures in aluminosilicate framework structures. *American Mineralogist*, 81(3-4), 349-362.
- Dovesi, R., Ermondi, C., Ferrero, E., Pisani, C., & Roetti, C. (1984). Hartree-Fock study of lithium hydride with the use of a polarizable basis set. *Physical Review B*, 29(6), 3591. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.29.3591>
- Dovesi, R., Roetti, C., Freyria-Fava, C., Prencipe, M., & Saunders, V. R. (1991). On the elastic properties of lithium, sodium and potassium oxide. An ab initio study. *Chemical Physics*, 156(1), 11-19. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(91\)87032-Q](https://doi.org/10.1016/0301-0104(91)87032-Q)
- Dovesi, R., Orlando, R., Civalleri, B., Roetti, C., Saunders, V. R., & Zicovich-Wilson, C. M. (2005). CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 220(5-6), 571-573. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.571.65065>
- Dovesi, R., Orlando, R., Erba, A., Zicovich-Wilson, C. M., Civalleri, B., Casassa, S., Maschio, L., Ferrabone, M., De La Pierre, M., D'Arco, P., Noël, Y., Causà, M., Rérat, M. & Kirtman, B. (2014). CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/qua.24658>
- Dovesi, R., Erba, A., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C. M., Civalleri, B., Maschio, L., Rérat, M., Casassa, S., Baima, J., Salustro, S. & Kirtman, B. (2018). Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 8(4), e1360. <https://doi.org/10.1002/wcms.1360>
- Dubacq, B., Vidal, O., & Lewin, É. (2011). Atomistic investigation of the pyrophyllitic substitution and implications on clay stability. *American Mineralogist*, 96(2-3), 241-249. <https://doi.org/10.2138/am.2011.3564>
- Dubacq, B., & Plunder, A. (2018). Controls on trace element distribution in oxides and silicates. *Journal of Petrology*, 59(2), 233-256. <https://doi.org/10.1093/petrology/egy027>
- Dubacq, B., Soret, M., Jewison, E., & Agard, P. (2019). Early subduction dynamics recorded by the metamorphic sole of the Mt. Albert ophiolitic complex (Gaspé, Quebec). *Lithos*, 334, 161-179. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.03.019>
- Dutta, R., & Mandal, N. (2012). Effects of Fe<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> substitution on the structure and high-pressure stability of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel from DFT calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73(9), 1099-1105. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2012.05.002>



- Eggleston, R. A., & Bailey, S. W. (1967). Structural aspects of dioctahedral chlorite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 52(5-6), 673-689.
- Ekström, T. K. (1972). The distribution of fluorine among some coexisting minerals. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 34(3), 192-200.  
<https://link.springer.com/article/10.1007/BF00373291>
- Evans, B. W. (1969). Chlorine and fluorine in micas of pelitic schists from the sillimanite-orthoclase isograd, Maine. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 54(7-8), 1209-1211.
- Fabbrizio, A., Stalder, R., Hametner, K., Günther, D., & Marquardt, K. (2013). Experimental partitioning of halogens and other trace elements between olivine, pyroxenes, amphibole and aqueous fluid at 2 GPa and 900–1,300 C. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 166(2), 639-653. <https://link.springer.com/article/10.1007/s00410-013-0902-5>
- Figowy, S., Dubacq, B., Noel, Y., & d'Arco, P. (2020). Partitioning of chromium between garnet and clinopyroxene: first-principle modelling versus metamorphic assemblages. *European Journal of Mineralogy*, 32(4), 387-403.  
<https://ejm.copernicus.org/articles/32/387/2020/>
- Figowy, S., Dubacq, B., & D'Arco, P. (2021). Crystal chemistry and partitioning of halogens in hydrous silicates. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 176(12), 1-20.  
<https://dx.doi.org/10.1007/s00410-021-01860-y>
- Flemetakis, S., Klemme, S., Stracke, A., Genske, F., Berndt, J., & Rohrbach, A. (2021). Constraining the presence of amphibole and mica in metasomatized mantle sources through halogen partitioning experiments. *Lithos*, 380, 105859.  
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105859>
- Frei, D., Liebscher, A., Franz, G., Wunder, B., Klemme, S., & Blundy, J. (2009). Trace element partitioning between orthopyroxene and anhydrous silicate melt on the lherzolite solidus from 1.1 to 3.2 GPa and 1,230 to 1,535°C in the model system Na<sub>2</sub>O–CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 157(4), 473-490.  
<https://link.springer.com/article/10.1007/s00410-008-0346-5>
- Fuchs, Y., Mellini, M., & Memmi, I. (2001). Crystal-chemistry of magnesiocarpholite: controversial X-ray diffraction, Mossbauer, FTIR and Raman results. *European Journal of Mineralogy*, 13(3), 533-543. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2001/0013-0533>

- Fusswinkel, T., Giehl, C., Beermann, O., Fredriksson, J. R., Garbe-Schönberg, D., Scholten, L., & Wagner, T. (2018). Combined LA-ICP-MS microanalysis of iodine, bromine and chlorine in fluid inclusions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(5), 768-783.  
<https://doi.org/10.1039/C7JA00415J>
- Gagnon, Y. D., & Jamieson, R. A. (1986). Étude de la Semelle métamorphique du Complexe du Mont Albert, Gaspésie, Québec: Current Research, Part B. *Geological Survey of Canada, Paper*, 1-10.
- Gale, J. D. (1997). GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93(4), 629-637.  
<https://doi.org/10.1039/A606455H>
- Gale, J. D., & Rohl, A. L. (2003). The general utility lattice program (GULP). *Molecular Simulation*, 29(5), 291-341. <https://doi.org/10.1080/0892702031000104887>
- Galvez, M. E., Connolly, J. A., & Manning, C. E. (2016). Implications for metal and volatile cycles from the pH of subduction zone fluids. *Nature*, 539(7629), 420-424.  
<https://www.nature.com/articles/nature20103>
- Gianfagna, A., Scordari, F., Mazziotti-Tagliani, S., Ventruti, G., & Ottolini, L. (2007). Fluorophlogopite from Biancavilla (Mt. Etna, Sicily, Italy): Crystal structure and crystal chemistry of a new F-dominant analog of phlogopite. *American Mineralogist*, 92(10), 1601-1609.  
<https://doi.org/10.2138/am.2007.2502>
- Giese, R. F. (1975). The effect of F/OH substitution on some layer-silicate minerals. *Zeitschrift für Kristallographie*, 141(1-2), 138-144. <https://doi.org/10.1524/zkri.1975.141.1-2.138>
- Giese, R. F. (1977). The influence of hydroxyl orientation, stacking sequence, and ionic substitutions on the interlayer bonding of micas. *Clays and Clay Minerals*, 25(2), 102-104.  
<https://link.springer.com/article/10.1346/CCMN.1977.0250205>
- Grützner, T., Klemme, S., Rohrbach, A., Gervasoni, F., & Berndt, J. (2018). The effect of fluorine on the stability of wadsleyite: Implications for the nature and depths of the transition zone in the Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 482, 236-244.  
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.11.011>
- Guggenheim, S., Zhan, W. (1998). Effect of temperature on the structures of lizardite-1T and lizardite-2H. *Canadian Mineralogist*, 36(6), 1587-1594.
- Hacker, B. R. (1991). The role of deformation in the formation of metamorphic gradients: ridge subduction beneath the Oman ophiolite. *Tectonics*, 10(2), 455-473.  
<https://doi.org/10.1029/90TC02779>

- Hammerli, J., & Rubenach, M. (2018). The role of halogens during regional and contact metamorphism. In *The role of halogens in terrestrial and extraterrestrial geochemical processes* (pp. 649-712). Springer, Cham. [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-61667-4\\_10](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-61667-4_10)
- Hanley, J. J., & Koga, K. T. (2018). Halogens in terrestrial and cosmic geochemical systems: abundances, geochemical behaviors, and analytical methods. In *The role of halogens in terrestrial and extraterrestrial geochemical processes* (pp. 21-121). Springer, Cham. [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-61667-4\\_2](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-61667-4_2)
- Hecker, J. G., Marks, M. A., Wenzel, T., & Markl, G. (2020). Halogens in amphibole and mica from mantle xenoliths: Implications for the halogen distribution and halogen budget of the metasomatized continental lithosphere. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 105(6), 781-794. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7174>
- Heinrich, K. F., & Newbury, D. (Eds.). (1991). *Electron probe quantitation*. Springer Science & Business Media.
- Henry, D. J., & Dutrow, B. L. (2011). The incorporation of fluorine in tourmaline: internal crystallographic controls or external environmental influences? *The Canadian Mineralogist*, 49(1), 41-56. <https://doi.org/10.3749/canmin.49.1.41>
- Henry, D. J., & Daigle, N. M. (2018). Chlorine incorporation into amphibole and biotite in high-grade iron-formations: Interplay between crystallography and metamorphic fluids. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 103(1), 55-68. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6143>
- Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 136, B864.
- Howie, R. A., Zussman, J., & Deer, W. (1992). *An introduction to the rock-forming minerals* (p. 696). London, UK: Longman. <https://doi.org/10.2138/am-1996-3-409>
- Hughes, L., Burgess, R., Chavrit, D., Pawley, A., Tartese, R., Droop, G., Ballentine, C. J. & Lyon, I. (2018). Halogen behaviour in subduction zones: Eclogite facies rocks from the Western and Central Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 243, 1-23. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.09.024>
- Ishikawa, T., Fujisawa, S., Nagaishi, K., & Masuda, T. (2005). Trace element characteristics of the fluid liberated from amphibolite-facies slab: Inference from the metamorphic sole beneath the Oman ophiolite and implication for boninite genesis. *Earth and Planetary Science Letters*, 240(2), 355-377. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.09.049>
- Ito, E., Harris, D. M., & Anderson Jr, A. T. (1983). Alteration of oceanic crust and geologic cycling of chlorine and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(9), 1613-1624. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90188-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90188-6)

- Jenkins, D. M., & Clare, A. K. (1990). Comparison of the high-temperature and high-pressure stability limits of synthetic and natural tremolite. *American Mineralogist*, 75(3-4), 358-366.
- John, T., Scambelluri, M., Frische, M., Barnes, J. D., & Bach, W. (2011). Dehydration of subducting serpentinite: implications for halogen mobility in subduction zones and the deep halogen cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 308(1-2), 65-76.  
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.05.038>
- Juhin, A., Calas, G., Cabaret, D., Galois, L., & Hazemann, J. L. (2008). Structural relaxation around substitutional Cr<sup>3+</sup> in pyrope garnet. *American Mineralogist*, 93(5-6), 800-805.  
<https://doi.org/10.2138/am.2008.2823>
- Karato, S. I. (2016). Physical basis of trace element partitioning: a review. *American Mineralogist*, 101(12), 2577-2593. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5665>
- Kendrick, M. A., Scambelluri, M., Honda, M., & Phillips, D. (2011). High abundances of noble gas and chlorine delivered to the mantle by serpentinite subduction. *Nature Geoscience*, 4(11), 807-812.  
<https://www.nature.com/articles/ngeo1270>
- Kendrick, M. A. (2018a). Halogens. In *Encyclopedia of Geochemistry: a comprehensive reference source on the chemistry of the Earth*. Springer, Cham.  
<https://link.springer.com/referencework/10.1007/978-3-319-39312-4>
- Kendrick, M. A. (2018b). Halogens in seawater, marine sediments and the altered oceanic lithosphere. In *The role of halogens in terrestrial and extraterrestrial geochemical processes* (pp. 591-648). Springer, Cham. [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-61667-4\\_9](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-61667-4_9)
- Keppler, H. (1996). Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids. *Nature*, 380(6571), 237-240.
- Keppler, H. (2017). Fluids and trace element transport in subduction zones. *American Mineralogist*, 102(1), 5-20. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5716>
- Klemme, S., & Stalder, R. (2018). Halogens in the Earth's mantle: what we know and what we don't. In *The role of halogens in terrestrial and extraterrestrial geochemical processes* (pp. 847-869). Springer, Cham. [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-61667-4\\_14](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-61667-4_14)
- Kobayashi, M., Sumino, H., Nagao, K., Ishimaru, S., Arai, S., Yoshikawa, M., Kawamoto, T., Kumagai, Y., Kobayashi, T., Burgess, R. & Ballentine, C. J. (2017). Slab-derived halogens and noble gases illuminate closed system processes controlling volatile element transport into the mantle wedge. *Earth and Planetary Science Letters*, 457, 106-116.  
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.10.012>

- Kodolányi, J., & Pettke, T. (2011). Loss of trace elements from serpentinites during fluid-assisted transformation of chrysotile to antigorite—An example from Guatemala. *Chemical Geology*, 284(3-4), 351-362. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.03.016>
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133. <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- Konzett, J., & Ulmer, P. (1999). The stability of hydrous potassic phases in lherzolitic mantle—an experimental study to 9.5 GPa in simplified and natural bulk compositions. *Journal of Petrology*, 40(4), 629-652. <https://doi.org/10.1093/petroj/40.4.629>
- Kutterolf, S., Hansteen, T. H., Appel, K., Freundt, A., Krüger, K., Perez, W., & Wehrmann, H. (2013). Combined bromine and chlorine release from large explosive volcanic eruptions: a threat to stratospheric ozone?. *Geology*, 41(6), 707-710. <https://doi.org/10.1130/G34044.1>
- Lacivita, V., Mahmoud, A., Erba, A., D'Arco, P., & Mustapha, S. (2015). Hydrogrossular,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{H}_4\text{O}_4)_x$ : an ab initio investigation of its structural and energetic properties. *American Mineralogist*, 100(11-12), 2637-2649. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5334>
- Leake, B. E. (1978). Nomenclature of amphiboles. *American Mineralogist*, 63(11-12), 1023-1052.
- Leake, B. E., Woolley, A. R., Arps, C. E., Birch, W. D., Gilbert, M. C., Grice, J. D., Hawthorne, F. C., Kato, A., Kisch, H. J., Krivovichev, V. G., Linthout, K., Laird, J., Mandarino, J., Maresch, W. V., Nickel, E. H., Rock, N. M. S., Schumacher, J. C., Smith, D. C., Stephenson, N. C. N., Ungaretti, L., Whittaker, E. J. W. & Youzhi, G. (1997). Nomenclature of amphiboles; report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on new minerals and mineral names. *Mineralogical magazine*, 61(405), 295-310. <https://doi.org/10.1180/minmag.1997.061.405.13>
- Lee, J. H., & Guggenheim, S. (1981). Single crystal X-ray refinement of pyrophyllite-1Tc. *American Mineralogist*, 66(3-4), 350-357.
- Lefeuvre, B., Agard, P., Verlaguet, A., Dubacq, B., & Plunder, A. (2020). Massive formation of lawsonite in subducted sediments from the Schistes Lustrés (W. Alps): Implications for mass transfer and decarbonation in cold subduction zones. *Lithos*, 370, 105629. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105629>
- Lin, C. Y., & Bailey, S. W. (1984). The crystal structure of paragonite-2M1. *American Mineralogist*, 69(1-2), 122-127.

- Linckens, J., Herwegh, M., Müntener, O., & Mercolli, I. (2011). Evolution of a polymineralic mantle shear zone and the role of second phases in the localization of deformation. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 116(B6). <https://doi.org/10.1029/2010JB008119>
- Louvel, M., Cadoux, A., Brooker, R. A., Proux, O., & Hazemann, J. L. (2020). New insights on Br speciation in volcanic glasses and structural controls on halogen degassing. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 105(6), 795-802. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7273>
- Lupulescu, M. V., Rakovan, J., Robinson, G. W., & Hughes, J. M. (2005). Fluoropargasite, a new member of the calcic amphiboles from Edenville, Orange County, New York. *The Canadian Mineralogist*, 43(4), 1423-1428. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.4.1423>
- Luth, R. W. (2003). Mantle volatiles-distribution and consequences. *Treatise on geochemistry*, 2, 568. [https://ui.adsabs.harvard.edu/link\\_gateway/2003TrGeo...2..319L/doi:10.1016/B0-08-043751-6/02124-1](https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2003TrGeo...2..319L/doi:10.1016/B0-08-043751-6/02124-1)
- Masci, L., Dubacq, B., Verlaquet, A., Chopin, C., De Andrade, V., & Herviou, C. (2019). A XANES and EPMA study of Fe<sup>3+</sup> in chlorite: Importance of oxychlorite and implications for cation site distribution and thermobarometry. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 104(3), 403-417. <https://doi.org/10.2138/am-2019-6766>
- McCarthy, M. I., & Harrison, N. M. (1994). Ab initio determination of the bulk properties of MgO. *Physical Review B*, 49(13), 8574. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.49.8574>
- McCurdy, E., Woods, G., & Yamada, N. (2012a). "Agilent's 8800 ICP Triple Quad: Modes of Operation". *Agilent ICP-MS Journal*, 49, 4-5.
- McCurdy, E., Yamada, N., & Sugiyama, N. (2012b). "Agilent's New 8800 Triple Quadrupole ICP-MS: Hardware and Technology Introduction". *Agilent ICP-MS Journal*, 49, 2-3.
- Merli, M., Ungaretti, L., & Oberti, R. (2000). Leverage analysis and structure refinement of minerals. *American Mineralogist*, 85(3-4), 532-542. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0415>
- Mi, J. X., & Pan, Y. (2018). Halogen-rich minerals: crystal chemistry and geological significances. In *The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes* (pp. 123-184). Springer, Cham. [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-61667-4\\_3](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-61667-4_3)
- Morrison, J. (1991). Compositional constraints on the incorporation of Cl into amphiboles. *American Mineralogist*, 76(11-12), 1920-1930.

- Morse, S. A. (2015). Linear partitioning in binary solutions: a review with a novel partitioning array. *American Mineralogist*, 100(5-6), 1021-1032. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5056>
- Mosenfelder, J. L., & Rossman, G. R. (2013a). Analysis of hydrogen and fluorine in pyroxenes: I. Orthopyroxene. *American Mineralogist*, 98(5-6), 1026-1041. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4291>
- Mosenfelder, J. L., & Rossman, G. R. (2013b). Analysis of hydrogen and fluorine in pyroxenes: II. Clinopyroxene. *American Mineralogist*, 98(5-6), 1042-1054. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4413>
- Munoz, J. L., & Ludington, S. (1977). Fluorine-hydroxyl exchange in synthetic muscovite and its application to muscovite-biotite assemblages. *American Mineralogist*, 62(3-4), 304-308.
- Munoz, J. L. (1984). II. F-OH and Cl-OH exchange in micas with applications to hydrothermal ore deposits. *Reviews in mineralogy: Micas*, 13, 469.
- Nada, R., Catlow, C. R. A., Pisani, C., & Orlando, R. (1993). An ab-initio Hartree-Fock perturbed-cluster study of neutral defects in LiF. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 1(2), 165.
- Niida, K., & Green, D. H. (1999). Stability and chemical composition of pargasitic amphibole in MORB pyrolite under upper mantle conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 135(1), 18-40. <https://link.springer.com/article/10.1007/s004100050495>
- Nyfelner, D., & Armbruster, T. (1998). Silanol groups in minerals and inorganic compounds. *American Mineralogist*, 83(1-2), 119-125. <https://doi.org/10.2138/am-1998-1-211>
- O'Beirne-Ryan, A. M., Jamieson, R. A., & Gagnon, Y. D. (1990). Petrology of garnet-clinopyroxene amphibolites from Mont Albert, Gaspé, Quebec. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 27(1), 72-86. <https://doi.org/10.1139/e90-006>
- Oberti, R., Ungaretti, L., Cannillo, E., & Hawthorne, F. C. (1993). The mechanism of Cl incorporation in amphibole. *American Mineralogist*, 78(7-8), 746-752.
- Ozgurel, O. (2017). *Modeling the chemical trapping processes in the outer solar system* [Thesis, Sorbonne Université, France]. <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01687042/>
- Pabst, A. (1955). Redescription of the single layer structure of the micas. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 40(11-12), 967-974.
- Pagé, L., Hattori, K., de Hoog, J. C., & Okay, A. I. (2016). Halogen (F, Cl, Br, I) behaviour in subducting slabs: a study of lawsonite blueschists in western Turkey. *Earth and Planetary Science Letters*, 442, 133-142. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.02.054>

- Pagé, L., & Hattori, K. (2017). Tracing halogen and B cycling in subduction zones based on obducted, subducted and forearc serpentinites of the Dominican Republic. *Scientific reports*, 7(1), 1-9. <https://www.nature.com/articles/s41598-017-18139-7>
- Pagé, L., Hattori, K., & Guillot, S. (2018). Mantle wedge serpentinites: A transient reservoir of halogens, boron, and nitrogen for the deeper mantle. *Geology*, 46(10), 883-886. <https://doi.org/10.1130/G45204.1>
- Pagé, L. (2019). *The behaviour of halogens (F, Cl, Br, I) and other fluid-mobile elements in subduction zones* [Thesis, University of Ottawa, Canada]. <http://dx.doi.org/10.20381/ruor-23508>
- Palin, E. J., Dove, M. T., Redfern, S. A. T., Bosenick, A., Sainz-Diaz, C. I., & Warren, M. C. (2001). Computational study of tetrahedral Al–Si ordering in muscovite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28(8), 534-544. <https://link.springer.com/article/10.1007/s002690100184>
- Paquin, J., Altherr, R., & Ludwig, T. (2004). Li–Be–B systematics in the ultrahigh-pressure garnet peridotite from Alpe Arami (Central Swiss Alps): implications for slab-to-mantle wedge transfer. *Earth and Planetary Science Letters*, 218(3-4), 507-519. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00677-0](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00677-0)
- Pascale, F., Tosoni, S., Zicovich-Wilson, C., Ugliengo, P., Orlando, R., & Dovesi, R. (2004). Vibrational spectrum of brucite, Mg(OH)<sub>2</sub>: a periodic ab initio quantum mechanical calculation including OH anharmonicity. *Chemical Physics Letters*, 396(4-6), 308-315. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.08.047>
- Pascale, F., Zicovich-Wilson, C. M., Orlando, R., Roetti, C., Ugliengo, P., & Dovesi, R. (2005). Vibration frequencies of Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> pyrope. An ab initio study with the CRYSTAL code. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(13), 6146-6152. <https://doi.org/10.1021/jp050316z>
- Peintinger, M. F., Oliveira, D. V., & Bredow, T. (2013). Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. *Journal of Computational Chemistry*, 34(6), 451-459. <https://doi.org/10.1002/jcc.23153>
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865. <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Perdikatsis, B., & Burzlaff, H. (1981). Strukturverfeinerung am talk Mg<sub>3</sub>[(OH)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 156(3-4), 177-186. <https://doi.org/10.1524/zkri.1981.156.3-4.177>



- Peterson, J. W., Chacko, T., & Kuehner, S. M. (1991). The effects of fluorine on the vapor-absent melting of phlogopite+ quartz: implications for deep-crustal processes. *American Mineralogist*, 76(3-4), 470-476.
- Bobrowski, N., & Platt, U. (2007). SO<sub>2</sub>/BrO ratios studied in five volcanic plumes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 166(3-4), 147-160.  
<https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2007.07.003>
- Plunder, A., Agard, P., Chopin, C., Soret, M., Okay, A. I., & Whitechurch, H. (2016). Metamorphic sole formation, emplacement and blueschist facies overprint: early subduction dynamics witnessed by western Turkey ophiolites. *Terra Nova*, 28(5), 329-339. <https://doi.org/10.1111/ter.12225>
- Pouchou, J. L., & Pichoir, F. (1991). Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolumes applying the model "PAP". In *Electron probe quantitation* (pp. 31-75). Springer, Boston, MA.  
[https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4899-2617-3\\_4](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4899-2617-3_4)
- Prencipe, M., Maschio, L., Kirtman, B., Salustro, S., Erba, A., & Dovesi, R. (2014). Raman spectrum of NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> jadeite. A quantum mechanical simulation. *Journal of Raman Spectroscopy*, 45(8), 703-709. <https://doi.org/10.1002/jrs.4519>
- Prigent, C., Guillot, S., Agard, P., Lemarchand, D., Soret, M., & Ulrich, M. (2018a). Transfer of subduction fluids into the deforming mantle wedge during nascent subduction: Evidence from trace elements and boron isotopes (Semail ophiolite, Oman). *Earth and Planetary Science Letters*, 484, 213-228. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.12.008>
- Prigent, C., Agard, P., Guillot, S., Godard, M., & Dubacq, B. (2018b). Mantle wedge (de)formation during subduction infancy: evidence from the base of the Semail ophiolitic mantle. *Journal of Petrology*, 59(11), 2061-2092. <https://doi.org/10.1093/petrology/egy090>
- Ramberg, H. (1952). Chemical bonds and distribution of cations in silicates. *The Journal of Geology*, 60(4), 331-355.
- Roberge, M., Bureau, H., Bolfan-Casanova, N., Frost, D. J., Raepsaet, C., Surble, S., Khodja, H., Auzende, A., & Fiquet, G. (2015). Is the transition zone a deep reservoir for fluorine? *Earth and Planetary Science Letters*, 429, 25-32. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.07.051>
- Roberge, M., Bureau, H., Bolfan-Casanova, N., Raepsaet, C., Surble, S., Khodja, H., Auzende, A., Cordier, P., & Fiquet, G. (2017). Chlorine in wadsleyite and ringwoodite: an experimental study. *Earth and Planetary Science Letters*, 467, 99-107.  
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.03.025>

- Robert, J. L., & Kodama, H. (1988). Generalization of the correlations between hydroxyl-stretching wavenumbers and composition of micas in the system  $K_2O$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$ : a single model for trioctahedral and dioctahedral micas. *American Journal of Science*, 288, 196-212.
- Robert, J. L., Beny, J. M., & Della Ventura, G. (1993). Crystal-chemical control of the OH-F distribution between trioctahedral and dioctahedral sites. *European Journal of Mineralogy*, 7-1s.  
<https://doi.org/10.1127/ejm/5/1/0007>
- Rose-Koga, E. F., Koga, K. T., Hamada, M., Hélois, T., Whitehouse, M. J., & Shimizu, N. (2014). Volatile (F and Cl) concentrations in Iwate olivine-hosted melt inclusions indicating low-temperature subduction. *Earth, Planets and Space*, 66(1), 1-12.  
<https://link.springer.com/article/10.1186/1880-5981-66-81>
- Saha, A., Santosh, M., Ganguly, S., Manikyamba, C., Ray, J., & Dutta, J. (2018). Geochemical cycling during subduction initiation: Evidence from serpentized mantle wedge peridotite in the south Andaman ophiolite suite. *Geoscience Frontiers*, 9(6), 1755-1775.  
<https://doi.org/10.1016/j.gsf.2017.12.017>
- Scambelluri, M., Müntener, O., Ottolini, L., Pettke, T. T., & Vannucci, R. (2004). The fate of B, Cl and Li in the subducted oceanic mantle and in the antigorite breakdown fluids. *Earth and Planetary Science Letters*, 222(1), 217-234. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.02.012>
- Schmidt, M. W., & Poli, S. (1998). Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth and Planetary Science Letters*, 163(1-4), 361-379.  
[https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(98\)00142-3](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00142-3)
- Seo, J. H., Guillong, M., Aerts, M., Zajacz, Z., & Heinrich, C. A. (2011). Microanalysis of S, Cl, and Br in fluid inclusions by LA-ICP-MS. *Chemical Geology*, 284(1-2), 35-44.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.003>
- Seward, T. M., Williams-Jones, A. E., & Migdisov, A. A. (2014). The chemistry of metal transport and deposition by ore-forming hydrothermal fluids. In *Treatise on geochemistry* (pp. 29-57). Elsevier Ltd.
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5), 751-767.  
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Sherman, D. M. (2016). Introduction to the Theory and Methods of Computational Chemistry. *Molecular Modeling of Geochemical Reactions: An Introduction*, 1.

- Siron, G., Baumgartner, L., & Bouvier, A. S. (2018). Significance of OH, F and Cl content in biotite during metamorphism of the Western Adamello contact aureole. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 173(8), 1-19. <https://link.springer.com/article/10.1007/s00410-018-1491-0>
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of instrumental analysis*. Cengage, Boston, USA.
- Smye, A. J., Warren, C. J., & Bickle, M. J. (2013). The signature of devolatilisation: extraneous <sup>40</sup>Ar systematics in high-pressure metamorphic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 113, 94-112. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.03.018>
- Soret, M., Agard, P., Dubacq, B., Vitale-Brovarone, A., Monie, P., Chauvet, A., Whitechurch, H. & Villemant, B. (2016). Strain localization and fluid infiltration in the mantle wedge during subduction initiation: Evidence from the base of the New Caledonia ophiolite. *Lithos*, 244, 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.11.022>
- Soret, M., Agard, P., Dubacq, B., Plunder, A., & Yamato, P. (2017). Petrological evidence for stepwise accretion of metamorphic soles during subduction infancy (Semail ophiolite, Oman and UAE). *Journal of Metamorphic Geology*, 35(9), 1051-1080. <https://doi.org/10.1111/jmg.12267>
- Spandler, C., & Pirard, C. (2013). Element recycling from subducting slabs to arc crust: A review. *Lithos*, 170, 208-223. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.02.016>
- Strandh, H., Pettersson, L. G., Sjöberg, L., & Wahlgren, U. (1997). Quantum chemical studies of the effects on silicate mineral dissolution rates by adsorption of alkali metals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(13), 2577-2587. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00118-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00118-X)
- Straub, S. M., & Layne, G. D. (2003a). Decoupling of fluids and fluid-mobile elements during shallow subduction: Evidence from halogen-rich andesite melt inclusions from the Izu arc volcanic front. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4(7). <https://doi.org/10.1029/2002GC000349>
- Straub, S. M., & Layne, G. D. (2003b). The systematics of chlorine, fluorine, and water in Izu arc front volcanic rocks: implications for volatile recycling in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(21), 4179-4203. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00307-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00307-7)
- Sugiyama, N., & Nakano, K. (2014). Reaction data for 70 elements using O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub> gases with the Agilent 8800 triple quadrupole ICP-MS. *Technical note. Agilent Technologies*, 1-14.
- Sumino, H., Burgess, R., Mizukami, T., Wallis, S. R., Holland, G., & Ballentine, C. J. (2010). Seawater-derived noble gases and halogens preserved in exhumed mantle wedge peridotite. *Earth and Planetary Science Letters*, 294(1-2), 163-172. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.03.029>

- Sun, S. S., & McDonough, W. F. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geological Society, London, Special Publications*, 42(1), 313-345. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19>
- Teiber, H., Scharrer, M., Marks, M. A., Arzamastsev, A. A., Wenzel, T., & Markl, G. (2015). Equilibrium partitioning and subsequent re-distribution of halogens among apatite–biotite–amphibole assemblages from mantle-derived plutonic rocks: Complexities revealed. *Lithos*, 220, 221-237. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.02.015>
- Towler, M. D., Allan, N. L., Harrison, N. M., Saunders, V. R., Mackrodt, W. C., & Apra, E. (1994). Ab initio study of MnO and NiO. *Physical Review B*, 50(8), 5041. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.50.5041>
- Trønnes, R. G. (2002). Stability range and decomposition of potassic richterite and phlogopite end members at 5–15 GPa. *Mineralogy and Petrology*, 74(2), 129-148. <https://link.springer.com/article/10.1007/s007100200001>
- Ulmer, P., & Trommsdorff, V. (1995). Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*, 268(5212), 858-861. <https://doi.org/10.1126/science.268.5212.858>
- Ulmer, P., & Trommsdorff, V. (1999). Phase relations of hydrous mantle subducting to 300 km. In *Mantle petrology : field observations and high pressure experimentation: a tribute to Francis R. (Joe) Boyd* (pp. 259-281). Geochemical Society, Special Publication no. 6.
- Valenzano, L., Torres, F. J., Doll, K., Pascale, F., Zicovich-Wilson, C. M., & Dovesi, R. (2006). Ab initio study of the vibrational spectrum and related properties of crystalline compounds; the case of CaCO<sub>3</sub> calcite. <https://doi.org/10.1524/zpch.2006.220.7.893>
- Villemant, B., Caron, B., Figowy, S., Dubacq, B., Cadoux, A. (in prep). Simultaneous *in situ* measurement of trace Cl, Br and I by LA-ICP-MS/MS in geological materials.
- Vinograd, V. L., Gale, J. D., & Winkler, B. (2007). Thermodynamics of mixing in diopside–jadeite, CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, solid solution from static lattice energy calculations. *Physics and Chemistry of Minerals*, 34(10), 713-725. <https://link.springer.com/article/10.1007/s00269-007-0189-z>
- Volfing, M., & Robert, J. L. (1980). Structural control of the distribution of trace elements between silicates and hydrothermal solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(10), 1455-1461. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90110-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90110-6)
- Volfing, M., Robert, J. L., Vielzeuf, D., & Neiva, A. M. R. (1985). Structural control of the chlorine content of OH-bearing silicates (micas and amphiboles). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(1), 37-48. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90189-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90189-9)

- Von Glasow, R., Bobrowski, N., & Kern, C. (2009). The effects of volcanic eruptions on atmospheric chemistry. *Chemical Geology*, 263(1-4), 131-142. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.08.020>
- Wagner, J., Haigis, V., Künzel, D., & Jahn, S. (2017). Trace element partitioning between silicate melts—a molecular dynamics approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 205, 245-255. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.02.017>
- Welch, M. D., & Knight, K. S. (1999). A neutron powder diffraction study of cation ordering in high-temperature synthetic amphiboles. *European Journal of Mineralogy*, 11(2), 321-331. <https://doi.org/10.1127/ejm/11/2/0321>
- Welch, M. D., & Marshall, W. G. (2001). High-pressure behavior of clinocllore. *American Mineralogist*, 86(11-12), 1380-1386. <https://doi.org/10.2138/am-2001-11-1206>
- Westrich, H. R. (1982). F-OH exchange equilibria between mica-amphibole mineral pairs. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 78(3), 318-323. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00398926>
- Whitney, D. L., & Evans, B. W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American mineralogist*, 95(1), 185-187. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3371>
- Williams, H., & Smyth, W. R. (1973). Metamorphic aureoles beneath ophiolite suites and alpine peridotites; tectonic implications with west Newfoundland examples. *American Journal of Science*, 273(7), 594-621. <https://www.ajsonline.org/content/273/7/594.short>
- Yavuz, F., & Yildirim, D. K. (2018). A Windows program for calculation and classification of epidote-supergroup minerals. *Period. Mineral*, 87, 269-285.
- Zellmer, G. F., Edmonds, M., & Straub, S. M. (2015). Volatiles in subduction zone magmatism. *Geological Society, London, Special Publications*, 410(1), 1-17. <https://doi.org/10.1144/SP410.13>



**Tableau A1.1 : Analyses à la microsonde représentatives des amphiboles (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MA1419	MA1419	MA1419	MA1419	MA1419	MA1433	MA1433	MA1433	MA1433	MA1433	MA1433	MA1433	MA1433	MA1433	MA1433	MA1437 (symplec)	MA1437 (symplec)	MA1437 (symplec)	MA1437 (symplec)	MA1437 (matrice)	MA1437 (matrice)	MA1437 (matrice)	MA1437 (matrice)
Na <sub>2</sub> O	0.9	0.7	0.6	0.9	1.2	1.2	1.5	0.9	1.1	1.2	0.9	0.8	0.9	1.4	1.1	1.8	1.7	2.0	1.9	1.7	1.9	1.8	1.7
FeO	17.4	17.4	16.9	18.7	19.7	14.2	16.2	14.3	13.7	14.5	12.8	12.9	13.5	15.9	13.9	18.5	18.9	18.4	18.4	17.7	18.3	17.5	18.2
SiO <sub>2</sub>	51.4	52.0	52.4	50.4	47.0	52.6	52.1	54.2	53.2	51.9	54.3	54.0	51.4	49.2	52.6	44.1	42.8	43.3	42.3	43.8	42.2	43.5	43.7
K <sub>2</sub> O	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1
MgO	10.6	12.1	12.4	10.7	9.0	13.6	12.7	14.2	14.2	13.6	14.3	14.3	14.1	11.9	13.9	9.0	8.8	9.1	9.3	9.3	8.7	9.2	9.1
MnO	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0	4.6	4.2	5.7	9.2	4.5	4.1	2.8	4.2	4.4	3.6	3.1	4.4	7.1	4.5	12.4	12.2	12.6	12.2	12.5	12.9	12.8	12.1
CaO	10.7	11.5	11.5	10.8	11.1	10.6	9.8	10.1	10.8	10.6	10.9	10.5	11.1	10.3	10.7	11.4	11.2	11.1	11.1	11.7	11.6	11.7	11.5
TiO <sub>2</sub>	0.3	0.1	l.d.	l.d.	0.3	0.3	0.2	l.d.	l.d.	0.2	l.d.	l.d.	0.4	0.3	l.d.	0.9	0.9	1.0	0.9	0.9	1.3	1.0	0.7
SO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Total	97.8	98.6	98.3	97.8	97.8	97.5	97.2	97.1	97.8	96.9	97.3	96.1	96.2	96.8	97.3	98.4	97.0	97.8	96.5	97.9	97.2	97.9	97.3
Na	0.27	0.19	0.17	0.24	0.34	0.32	0.43	0.25	0.29	0.34	0.26	0.23	0.27	0.42	0.30	0.53	0.51	0.57	0.56	0.50	0.56	0.53	0.50
Fe	2.13	2.12	2.05	2.32	2.46	1.72	1.99	1.74	1.65	1.77	1.53	1.57	1.65	1.97	1.69	2.30	2.40	2.31	2.35	2.21	2.32	2.18	2.30
Si	7.53	7.57	7.61	7.45	7.02	7.62	7.64	7.85	7.66	7.59	7.80	7.84	7.55	7.28	7.63	6.56	6.49	6.49	6.45	6.54	6.39	6.50	6.58
K	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	0.02	0.05	0.03	0.03	0.03	0.05	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02
Mg	2.32	2.62	2.69	2.36	2.00	2.94	2.78	3.07	3.05	2.97	3.06	3.09	3.09	2.62	3.00	2.01	2.00	2.03	2.11	2.06	1.96	2.04	2.04
Mn	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.03	0.05	0.05	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02
Al	1.04	0.78	0.73	1.00	1.62	0.76	0.71	0.48	0.72	0.77	0.61	0.54	0.77	1.24	0.77	2.17	2.19	2.22	2.20	2.20	2.31	2.26	2.15
Ca	1.69	1.79	1.79	1.72	1.78	1.65	1.54	1.57	1.67	1.66	1.68	1.64	1.74	1.64	1.66	1.82	1.83	1.79	1.82	1.87	1.88	1.87	1.85
Ti	0.03	0.01	l.d.	l.d.	0.04	0.03	0.02	l.d.	l.d.	0.02	l.d.	l.d.	0.04	0.03	l.d.	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10	0.15	0.11	0.08
S	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
<b>F</b>	<b>417</b>	<b>l.d.</b>	<b>236</b>	<b>l.d.</b>	<b>245</b>	<b>281</b>	<b>218</b>	<b>209</b>	<b>256</b>	<b>270</b>	<b>274</b>	<b>604</b>	<b>251</b>	<b>297</b>	<b>291</b>	<b>219</b>	<b>l.d.</b>	<b>340</b>	<b>561</b>	<b>236</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
<b>Cl</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>311</b>	<b>270</b>	<b>316</b>	<b>263</b>	<b>277</b>	<b>294</b>	<b>288</b>	<b>250</b>
X <sub>Mg</sub>	0.52	0.55	0.57	0.50	0.45	0.63	0.58	0.64	0.65	0.63	0.67	0.66	0.65	0.57	0.64	0.47	0.45	0.47	0.47	0.48	0.46	0.48	0.47

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

**Tableau A1.1 (suite) : Analyses à la microsonde représentatives des amphiboles (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MAI1437 (matrice)	MAI1437 (matrice)	MAI1440	MAI1440	MAI1440	MAI1440	MAI1440	MAI1440	MAI1440	MAI1440	MAI1440	MAI1440	MAI1506	MAI1506	MAI1506	MAI1506	MAI1506	MAI1506	MAI1506	MAI1506	MAI1506	MAI1506	MAI1516B
Na <sub>2</sub> O	1.8	1.8	1.8	1.7	1.8	1.8	1.7	1.8	1.8	1.8	1.6	1.6	2.5	2.3	2.5	1.8	1.8	2.5	2.0	2.4	1.8	2.3	2.0
FeO	18.0	18.2	11.8	11.7	11.9	12.1	11.8	10.2	10.6	10.7	10.2	10.6	3.4	3.3	3.5	3.4	3.3	3.7	3.7	3.0	3.2	3.8	3.3
SiO <sub>2</sub>	43.0	43.6	45.0	44.4	45.0	44.7	44.7	46.0	44.8	45.3	46.0	46.0	45.8	47.4	45.7	44.7	44.2	43.0	40.6	45.7	44.3	45.8	47.6
K <sub>2</sub> O	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	l.d.	l.d.	l.d.	1.2	1.1	l.d.	l.d.	l.d.	1.1	0.3	l.d.
MgO	8.6	8.7	12.5	12.2	12.4	12.4	12.3	13.5	13.1	13.4	13.9	13.6	17.9	18.3	17.7	18.0	18.1	17.8	19.5	18.2	17.8	17.8	18.0
MnO	0.2	0.1	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.4	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.5	13.3	13.1	13.4	13.3	13.5	13.3	13.4	14.0	13.3	12.4	12.8	13.2	12.7	13.5	12.6	12.9	13.9	11.3	12.6	12.8	13.4	13.0
CaO	11.4	11.5	12.0	11.9	11.9	11.8	11.8	12.2	12.4	12.2	12.2	11.9	12.5	12.6	12.4	12.4	12.3	12.6	12.8	12.4	12.1	12.0	12.4
TiO <sub>2</sub>	1.1	1.1	0.6	0.7	0.7	0.6	0.7	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.9	0.9	0.8	0.5	0.6	0.6	0.5	0.4	0.5	0.7	0.2
SO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Total	97.8	98.6	97.7	96.7	97.7	97.6	96.9	98.2	98.0	97.7	97.4	97.6	96.2	97.4	96.1	94.5	94.4	94.2	90.4	94.7	93.7	96.0	96.5
Na	0.53	0.53	0.52	0.49	0.51	0.50	0.49	0.51	0.52	0.50	0.46	0.46	0.69	0.62	0.69	0.51	0.52	0.72	0.60	0.66	0.52	0.63	0.54
Fe	2.25	2.26	1.44	1.44	1.45	1.48	1.45	1.22	1.28	1.29	1.24	1.28	0.41	0.38	0.41	0.41	0.40	0.45	0.47	0.36	0.40	0.45	0.38
Si	6.44	6.47	6.56	6.53	6.55	6.52	6.55	6.60	6.48	6.56	6.65	6.64	6.52	6.63	6.50	6.51	6.46	6.29	6.23	6.59	6.51	6.53	6.71
K	0.03	0.03	0.05	0.06	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	l.d.	l.d.	l.d.	0.22	0.21	l.d.	l.d.	l.d.	0.21	0.06	l.d.
Mg	1.92	1.93	2.71	2.67	2.68	2.69	2.69	2.89	2.83	2.89	2.99	2.92	3.80	3.82	3.76	3.91	3.94	3.88	4.46	3.90	3.90	3.79	3.78
Mn	0.02	0.02	0.06	0.06	0.05	0.05	0.06	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al	2.38	2.32	2.25	2.32	2.28	2.32	2.29	2.27	2.38	2.26	2.11	2.17	2.21	2.10	2.27	2.17	2.22	2.40	2.04	2.14	2.21	2.26	2.16
Ca	1.84	1.83	1.87	1.87	1.86	1.84	1.85	1.87	1.92	1.89	1.90	1.84	1.90	1.88	1.89	1.93	1.92	1.98	2.11	1.92	1.90	1.83	1.87
Ti	0.12	0.13	0.07	0.07	0.08	0.07	0.07	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.10	0.09	0.09	0.05	0.06	0.07	0.06	0.04	0.06	0.07	0.02
S	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
<b>F</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>334</b>	<b>473</b>	<b>339</b>	<b>246</b>	<b>509</b>	<b>404</b>	<b>463</b>	<b>518</b>	<b>509</b>	<b>428</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>502</b>	<b>l.d.</b>	<b>229</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
<b>Cl</b>	<b>299</b>	<b>273</b>	<b>214</b>	<b>191</b>	<b>211</b>	<b>184</b>	<b>192</b>	<b>151</b>	<b>169</b>	<b>166</b>	<b>130</b>	<b>138</b>	<b>142</b>	<b>111</b>	<b>139</b>	<b>142</b>	<b>154</b>	<b>137</b>	<b>109</b>	<b>82</b>	<b>150</b>	<b>119</b>	<b>l.d.</b>
X <sub>Mg</sub>	0.46	0.46	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.70	0.69	0.69	0.71	0.70	0.90	0.91	0.90	0.90	0.91	0.90	0.90	0.91	0.91	0.89	0.91

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé



Tableau A1.1 (suite) : Analyses à la microsonde représentatives des amphiboles (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)

	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1519	MA1519	MA1519	MA1519	MA1519	MA1519	MA1519	MA1519	MA1520	MA1520	MA1520	MA1520	MA1520	MA1520	MA1520
Na <sub>2</sub> O	1.9	1.8	1.4	1.7	1.7	1.4	1.3	2.0	0.7	0.7	0.9	0.8	0.4	0.4	0.5	0.5	1.9	1.8	2.1	1.8	2.0	1.9	1.9
FeO	3.1	3.1	2.5	3.2	3.0	2.9	2.9	3.4	2.3	2.3	2.5	2.5	2.2	2.2	2.3	2.2	3.4	3.1	3.4	3.2	3.4	3.3	3.1
SiO <sub>2</sub>	47.4	47.9	50.4	48.7	48.1	48.7	50.2	43.4	55.5	56.2	54.4	55.8	56.7	57.4	57.2	57.5	46.2	48.3	47.0	46.8	47.1	46.5	47.4
K <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
MgO	17.9	18.2	19.0	18.3	18.1	18.4	19.1	18.2	22.5	22.9	22.0	22.6	23.1	23.4	23.3	23.1	18.2	19.1	18.6	19.3	18.6	18.6	18.8
MnO	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.4	12.3	9.9	11.1	11.6	10.6	9.8	13.3	2.8	2.6	3.1	2.8	1.4	1.1	1.6	1.4	12.6	12.2	13.5	11.8	13.2	12.7	12.5
CaO	12.1	12.4	12.7	12.4	12.7	12.7	12.6	12.5	13.0	12.5	12.6	12.6	12.6	12.5	12.5	12.4	12.6	12.9	12.6	12.2	12.6	12.7	12.9
TiO <sub>2</sub>	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
SO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	1.4	0.6	0.5	0.8	0.7	0.3	0.2	0.3	0.2	1.2	0.8	1.1	1.2	1.2	1.2	1.3
Total	95.1	96.0	96.0	95.7	95.3	94.9	96.1	94.5	97.4	97.8	96.5	97.7	96.8	97.3	97.5	97.3	96.5	98.5	98.4	96.6	98.5	97.3	98.2
Na	0.53	0.50	0.37	0.45	0.46	0.39	0.35	0.57	0.20	0.19	0.25	0.20	0.11	0.10	0.13	0.13	0.53	0.48	0.56	0.50	0.53	0.53	0.53
Fe	0.37	0.37	0.30	0.38	0.35	0.34	0.34	0.42	0.26	0.26	0.30	0.28	0.25	0.25	0.26	0.25	0.40	0.36	0.39	0.38	0.39	0.39	0.36
Si	6.76	6.77	7.07	6.90	6.85	6.95	7.05	6.33	7.64	7.69	7.59	7.67	7.84	7.88	7.83	7.88	6.56	6.68	6.52	6.62	6.55	6.55	6.60
K	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Mg	3.81	3.83	3.97	3.87	3.84	3.92	3.99	3.95	4.63	4.68	4.58	4.63	4.75	4.79	4.75	4.71	3.86	3.94	3.85	4.07	3.86	3.91	3.90
Mn	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al	2.09	2.05	1.64	1.85	1.95	1.77	1.62	2.29	0.45	0.42	0.51	0.45	0.23	0.17	0.25	0.23	2.11	2.00	2.21	1.97	2.16	2.11	2.05
Ca	1.85	1.88	1.91	1.88	1.93	1.95	1.90	1.95	1.93	1.84	1.89	1.85	1.86	1.84	1.83	1.82	1.91	1.91	1.87	1.85	1.88	1.91	1.92
Ti	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.04	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03
S	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.16	0.06	0.06	0.09	0.08	0.03	0.03	0.03	0.02	0.14	0.09	0.12	0.13	0.13	0.13	0.14
<b>F</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
<b>Cl</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>30</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>36</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
X <sub>Mg</sub>	0.91	0.91	0.93	0.91	0.92	0.92	0.92	0.90	0.95	0.95	0.94	0.94	0.95	0.95	0.95	0.95	0.91	0.92	0.91	0.92	0.91	0.91	0.91

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

Tableau A1.1 (suite) : Analyses à la microsonde représentatives des amphiboles (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)

	MA1520	MA1520	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527
Na <sub>2</sub> O	2.0	1.9	2.2	2.5	2.8	2.9	2.7	2.7	2.7	2.7	2.8	2.8
FeO	3.2	3.2	3.3	3.7	3.3	3.3	3.2	3.2	3.1	3.5	3.3	3.1
SiO <sub>2</sub>	47.7	47.1	47.2	44.8	45.0	45.0	45.7	46.2	46.1	43.3	43.3	42.8
K <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.0	l.d.	l.d.
MgO	18.7	18.6	18.4	17.2	17.8	17.9	18.0	18.2	18.1	17.6	17.7	17.6
MnO	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.7	12.5	12.4	14.6	14.6	14.7	13.8	13.7	13.3	14.8	14.5	14.8
CaO	12.5	12.5	12.5	12.2	12.2	12.1	12.1	12.1	12.4	12.2	12.1	12.3
TiO <sub>2</sub>	0.3	0.4	0.4	0.6	0.5	0.7	0.5	0.6	0.6	0.8	0.7	0.6
SO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.0	l.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	1.1	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	1.5	1.4	1.4
Total	98.3	97.4	96.3	95.5	96.2	96.7	96.0	96.7	96.3	96.4	95.7	95.6
Na	0.55	0.53	0.60	0.69	0.78	0.80	0.74	0.73	0.75	0.76	0.77	0.79
Fe	0.38	0.37	0.39	0.44	0.39	0.39	0.38	0.38	0.37	0.42	0.39	0.38
Si	6.63	6.60	6.67	6.42	6.40	6.38	6.50	6.53	6.54	6.20	6.23	6.18
K	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.
Mg	3.87	3.89	3.88	3.68	3.77	3.77	3.83	3.83	3.83	3.77	3.81	3.80
Mn	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al	2.08	2.07	2.07	2.47	2.45	2.46	2.31	2.28	2.23	2.49	2.46	2.53
Ca	1.86	1.88	1.90	1.88	1.86	1.84	1.85	1.83	1.88	1.88	1.87	1.90
Ti	0.04	0.04	0.04	0.06	0.06	0.07	0.05	0.06	0.06	0.08	0.08	0.07
S	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.
Cr	0.11	0.13	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.17	0.16	0.16
<b>F</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
<b>Cl</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>45</b>	<b>63</b>	<b>79</b>	<b>62</b>	<b>53</b>	<b>58</b>	<b>80</b>	<b>89</b>	<b>49</b>
X <sub>Mg</sub>	0.91	0.91	0.91	0.89	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.90	0.91	0.91

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

**Tableau A1.2 : Analyses à la microsonde représentatives des clinopyroxènes (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MA1440	MA1440	MA1440	MA1440	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510
Na <sub>2</sub> O	0.7	0.6	0.7	0.6	0.2	0.1	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	1.1	1.0	1.1	0.5	0.5	0.4	0.6	0.6	0.7
FeO	6.7	5.7	6.4	6.5	1.9	2.0	1.8	2.0	1.9	1.9	2.1	1.9	2.0	2.0	1.9	1.8	1.6	1.8	1.8	1.8	1.7	1.6	1.8
SiO <sub>2</sub>	50.3	52.5	52.0	50.8	52.6	55.2	52.9	51.3	52.4	51.7	52.9	53.2	55.5	54.1	53.3	51.6	51.0	53.7	53.6	54.1	53.4	53.0	53.0
K <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
MgO	12.4	13.4	13.3	12.5	16.8	18.0	16.5	16.0	16.4	16.1	16.8	16.8	17.1	17.0	16.2	16.5	17.0	17.7	17.7	17.5	16.8	16.8	16.5
MnO	0.5	0.4	0.4	0.3	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	0.2	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.6	3.8	4.2	5.3	1.7	1.4	2.4	3.5	2.7	3.0	2.0	1.8	1.8	2.4	3.3	4.0	4.4	1.3	1.7	1.5	2.2	2.3	2.6
CaO	23.4	23.4	23.4	23.5	23.8	24.5	24.1	23.4	24.1	24.0	23.8	23.5	23.6	24.6	23.0	22.5	21.7	24.1	23.8	24.0	24.1	23.8	23.4
TiO <sub>2</sub>	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.1	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3	0.4	0.1	l.d.	l.d.	0.1	0.1	0.2
SO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.2	0.2	0.7	1.0	0.8	0.9	0.4	0.3	l.d.	0.3	1.4	1.8	1.9	0.6	0.8	0.5	1.2	1.4	1.7
Total	99.9	100.0	100.7	99.9	97.4	101.6	98.8	97.8	98.8	98.0	98.4	97.9	100.5	101.1	100.5	99.5	99.2	99.9	99.9	99.8	100.2	99.6	99.8
Na	0.05	0.04	0.05	0.04	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.08	0.07	0.08	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04	0.05
Fe	0.21	0.18	0.20	0.20	0.06	0.06	0.05	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05
Si	1.87	1.94	1.91	1.89	1.96	1.97	1.94	1.91	1.93	1.92	1.95	1.97	1.99	1.94	1.93	1.89	1.87	1.95	1.95	1.96	1.94	1.93	1.93
K	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Mg	0.69	0.74	0.73	0.69	0.93	0.96	0.90	0.89	0.90	0.89	0.93	0.93	0.92	0.91	0.87	0.90	0.93	0.96	0.96	0.95	0.91	0.92	0.89
Mn	0.02	0.01	0.01	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.01	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al	0.25	0.16	0.18	0.23	0.08	0.06	0.10	0.15	0.12	0.13	0.09	0.08	0.08	0.10	0.14	0.17	0.19	0.06	0.07	0.06	0.09	0.10	0.11
Ca	0.93	0.92	0.92	0.94	0.95	0.94	0.95	0.93	0.95	0.96	0.94	0.93	0.91	0.95	0.89	0.88	0.85	0.94	0.92	0.93	0.94	0.93	0.91
Ti	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	l.d.	l.d.	0.00	0.00	0.00
S	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.00	0.02	0.03	0.02	0.03	0.01	0.01	l.d.	0.01	0.04	0.05	0.06	0.02	0.02	0.01	0.03	0.04	0.05
<b>F</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	-	-	-	-	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
<b>Cl</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>49</b>	<b>l.d.</b>	<b>23</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
X <sub>Ca</sub>	0.51	0.50	0.50	0.51	0.49	0.48	0.50	0.50	0.50	0.50	0.49	0.49	0.48	0.49	0.49	0.48	0.47	0.48	0.48	0.48	0.49	0.49	0.49
X <sub>Mg</sub>	0.38	0.40	0.39	0.38	0.48	0.49	0.47	0.47	0.47	0.47	0.48	0.48	0.49	0.47	0.48	0.49	0.51	0.49	0.49	0.49	0.48	0.48	0.48

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

**Tableau A1.2 (suite) : Analyses à la microsonde représentatives des clinopyroxènes (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MA1510	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1520	MA1520	MA1520	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	
Na <sub>2</sub> O	0.5	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.4	0.3	0.2	0.3	0.2	0.5	0.2	0.3	0.3	0.3
FeO	3.3	1.7	1.9	1.8	2.0	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	1.9	1.8	2.1	2.0	2.0	2.0	1.8	1.9	2.0	1.8
SiO <sub>2</sub>	48.9	55.4	54.8	53.8	54.5	53.9	53.9	52.0	53.0	52.8	51.4	51.1	53.4	53.0	53.6	55.1	52.9	52.2	52.2	52.3
K <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
MgO	16.5	17.0	17.0	15.9	16.6	16.2	16.3	16.1	16.7	16.7	15.9	16.1	17.0	16.1	16.2	17.2	16.6	16.7	16.7	16.8
MnO	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.4	1.7	2.2	3.9	3.0	2.9	3.8	3.9	3.3	3.6	4.3	4.4	3.9	4.2	3.4	2.2	3.5	3.5	3.7	3.2
CaO	21.0	23.9	23.2	23.5	23.5	23.9	23.3	24.3	23.8	23.8	23.3	23.5	22.4	23.2	23.9	23.2	24.4	24.3	23.5	24.1
TiO <sub>2</sub>	0.3	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	0.1	0.1	0.1	l.d.	0.2	0.2	0.2	l.d.	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
SO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.9	0.7	0.7	0.8	0.9	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.6	0.6	0.7	0.6
Total	102.4	99.7	99.3	99.1	99.7	99.0	99.5	99.4	99.8	99.9	98.2	98.4	99.2	98.8	99.5	100.4	100.3	99.7	99.3	99.2
Na	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02
Fe	0.10	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Si	1.77	2.00	1.99	1.95	1.97	1.97	1.95	1.90	1.92	1.92	1.90	1.89	1.94	1.93	1.95	1.98	1.91	1.90	1.91	1.91
K	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Mg	0.89	0.91	0.92	0.86	0.89	0.88	0.88	0.88	0.90	0.90	0.88	0.89	0.92	0.88	0.88	0.92	0.90	0.91	0.91	0.91
Mn	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al	0.23	0.07	0.09	0.17	0.13	0.12	0.16	0.17	0.14	0.15	0.19	0.19	0.17	0.18	0.14	0.09	0.15	0.15	0.16	0.14
Ca	0.81	0.92	0.90	0.91	0.91	0.94	0.90	0.95	0.93	0.93	0.92	0.93	0.87	0.91	0.93	0.89	0.95	0.95	0.92	0.95
Ti	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	l.d.	0.01	0.01	0.00	l.d.	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
S	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr	0.19	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.02	0.02	0.02	0.02
<b>F</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
<b>Cl</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>22</b>	<b>29</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
X <sub>Ca</sub>	0.45	0.49	0.48	0.50	0.49	0.50	0.49	0.50	0.49	0.49	0.50	0.50	0.47	0.49	0.50	0.48	0.50	0.50	0.49	0.49
X <sub>Mg</sub>	0.50	0.49	0.49	0.47	0.48	0.47	0.48	0.46	0.48	0.48	0.47	0.47	0.50	0.48	0.47	0.49	0.47	0.47	0.48	0.48

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

**Tableau A1.3 : Analyses à la microsonde représentatives des orthopyroxènes (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1513B	MA1513B	MA1513B
Na <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	
FeO	6.2	6.4	6.6	6.1	6.1	6.3	6.0	6.0	6.3	6.4	6.6	5.4	5.6	5.9	5.8	5.6	6.0	5.8	5.5	5.5	5.6	6.1	6.3	6.3	
SiO <sub>2</sub>	56.1	57.7	56.1	54.6	54.4	55.2	54.9	53.9	53.2	55.7	53.1	55.4	54.6	56.9	56.0	56.0	56.6	56.3	56.1	56.1	55.4	54.7	54.5	55.3	
K <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
MgO	33.7	34.9	34.1	32.0	33.1	33.1	33.0	32.3	32.6	33.8	32.8	33.0	33.0	35.4	34.7	33.2	34.8	34.9	34.0	33.1	33.5	32.7	33.1	33.3	
MnO	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	l.d.	0.1	l.d.	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	l.d.	0.1	0.1	0.1	0.1	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8	2.4	2.0	4.0	3.9	3.0	3.2	4.2	4.4	1.4	5.6	2.7	3.3	1.9	2.5	2.9	2.1	2.9	2.7	3.0	2.5	4.1	4.1	3.6	
CaO	0.3	0.3	0.3	1.9	1.1	0.7	0.8	1.5	0.3	0.2	0.5	1.5	1.3	0.2	0.4	2.0	0.3	0.4	0.4	1.9	1.8	0.7	0.3	0.4	
TiO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.2	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
SO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.2	0.1	0.4	0.6	0.4	0.4	0.8	0.8	0.2	1.0	0.9	1.1	0.6	0.7	0.9	0.6	0.8	0.8	0.9	0.6	0.6	0.6	0.5	
Total	98.4	102.2	99.3	99.2	99.3	98.7	98.6	99.0	97.9	97.8	99.6	99.0	98.9	101.0	100.3	100.8	100.6	101.3	99.6	100.6	99.6	99.2	99.1	99.5	
Na	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	
Fe	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.10	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.09	0.09	0.09
Si	0.98	0.97	0.97	0.95	0.95	0.96	0.96	0.94	0.94	0.98	0.92	0.97	0.95	0.97	0.96	0.96	0.97	0.96	0.97	0.96	0.96	0.95	0.95	0.96	
K	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
Mg	0.88	0.88	0.88	0.83	0.86	0.86	0.86	0.84	0.86	0.89	0.85	0.86	0.86	0.90	0.89	0.85	0.89	0.89	0.87	0.85	0.87	0.85	0.86	0.86	
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	l.d.	0.00	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	
Al	0.04	0.05	0.04	0.08	0.08	0.06	0.07	0.09	0.09	0.03	0.12	0.06	0.07	0.04	0.05	0.06	0.04	0.06	0.06	0.06	0.05	0.08	0.09	0.07	
Ca	0.01	0.01	0.01	0.04	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.00	0.01	0.03	0.02	0.00	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	0.04	0.03	0.01	0.01	0.01	
Ti	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
S	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
Cr	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
<b>F</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>l.d.</b>	<b>-</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	
<b>Cl</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	
X <sub>Mg</sub>	0.91	0.91	0.90	0.90	0.91	0.90	0.91	0.91	0.90	0.90	0.90	0.92	0.91	0.92	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.92	0.92	0.91	0.90	0.90	0.90

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

**Tableau A1.3 (suite) : Analyses à la microsonde représentatives des orthopyroxènes (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MA1513B	MA1513B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1520	MA1520	MA1520	MA1520	MA1520	MA1520	MA1520	MA1520	MA1520	MA1527	MA1527	
Na <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
FeO	6.1	6.2	6.3	6.1	5.9	6.1	6.3	6.1	6.0	6.1	6.4	6.8	6.2	6.5	6.3	6.4	6.2	6.1	6.2	6.4	5.7	6.5	6.3	6.2
SiO <sub>2</sub>	55.0	54.1	56.9	56.1	55.4	54.7	55.8	55.6	54.9	55.0	56.9	57.3	55.0	56.3	55.3	55.0	56.0	56.9	57.3	57.1	57.1	59.2	54.9	55.1
K <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
MgO	33.1	33.3	32.8	32.3	31.5	32.7	33.1	33.1	33.0	33.2	33.8	34.0	33.3	34.0	33.2	33.2	33.5	34.3	33.9	34.6	34.1	35.2	33.2	33.0
MnO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	l.d.	0.3	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	l.d.	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.5	3.9	3.6	4.3	5.1	4.4	4.1	3.7	4.2	3.4	3.5	2.4	3.8	3.0	4.1	3.9	3.8	2.8	2.6	2.1	2.4	0.8	3.5	3.2
CaO	0.4	0.5	0.4	0.5	1.3	1.0	0.2	0.6	0.7	0.6	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.9	0.7	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
TiO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.1
SO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	0.6	l.d.	l.d.	l.d.	0.7	0.6	0.6	0.7	0.6	0.5	0.3	0.6	0.3	0.6	0.5	0.5	0.3	0.4	0.3	0.4	0.0	0.5	0.5
Total	99.9	98.7	100.1	99.4	99.3	99.7	100.3	99.8	99.6	98.9	101.8	101.5	99.5	100.8	100.1	100.1	100.8	101.1	100.8	101.0	100.0	102.0	98.8	98.4
Na	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Fe	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09
Si	0.95	0.95	0.98	0.97	0.96	0.95	0.96	0.96	0.95	0.96	0.96	0.98	0.95	0.96	0.95	0.95	0.96	0.97	0.98	0.98	0.98	1.00	0.96	0.97
K	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Mg	0.85	0.87	0.84	0.83	0.81	0.84	0.85	0.85	0.85	0.86	0.85	0.86	0.86	0.87	0.85	0.86	0.85	0.87	0.86	0.88	0.87	0.88	0.86	0.86
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.09	0.08	0.07	0.09	0.10	0.09	0.08	0.07	0.09	0.07	0.07	0.05	0.08	0.06	0.08	0.08	0.08	0.06	0.05	0.04	0.05	0.01	0.07	0.07
Ca	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00
S	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr	0.01	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01
<b>F</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
<b>Cl</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
X <sub>Mg</sub>	0.91	0.91	0.90	0.90	0.91	0.91	0.90	0.91	0.91	0.91	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.90	0.91

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

**Tableau A1.3 (suite) : Analyses à la microsonde représentatives des orthopyroxènes (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527
Na <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	l.d.
FeO	6.4	6.1	6.4	6.3	6.8	6.6	6.4	6.5
SiO <sub>2</sub>	55.6	55.1	57.9	55.8	55.9	57.5	57.1	57.0
K <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
MgO	33.3	33.4	33.4	33.4	33.5	34.6	34.3	34.2
MnO	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1	4.0	3.3	4.8	4.6	3.2	3.4	3.1
CaO	0.3	0.3	0.5	0.4	0.2	0.4	0.2	0.2
TiO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
SO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	l.d.	l.d.	0.7	0.6	0.4	0.5	0.5
Total	98.1	99.0	101.7	101.6	101.7	102.8	102.2	101.8
Na	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.
Fe	0.09	0.09	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09
Si	0.98	0.96	0.98	0.95	0.95	0.96	0.96	0.97
K	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Mg	0.87	0.87	0.84	0.85	0.85	0.87	0.86	0.86
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.04	0.08	0.07	0.10	0.09	0.06	0.07	0.06
Ca	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
Ti	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
S	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr	0.00	l.d.	l.d.	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
<b>F</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
<b>Cl</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
X <sub>Mg</sub>	0.90	0.91	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

**Tableau A1.4 : Analyses à la microsonde représentatives des olivines (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MA1503	MA1503	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1513B	MA1513B
Na <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
FeO	9.8	9.6	9.0	9.2	9.5	9.4	9.5	8.7	9.1	9.6	10.0	9.3	8.6	8.5	8.4	8.8	9.4	8.7	8.7	8.2	8.6	8.3	9.4	9.5
SiO <sub>2</sub>	40.4	40.1	39.9	40.2	42.0	41.8	42.0	40.6	41.8	42.1	41.1	41.7	40.2	41.0	41.0	41.2	41.1	41.3	40.8	41.2	40.8	40.9	40.6	40.8
K <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
MgO	47.7	48.0	48.1	48.1	50.1	50.1	50.1	48.9	50.2	49.7	49.7	49.7	49.7	49.7	49.6	50.1	49.7	50.2	50.1	51.0	50.9	50.7	49.2	48.8
MnO	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	l.d.	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	l.d.	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
CaO	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.0	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
TiO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
SO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Total	98.0	97.8	97.0	97.6	101.8	101.4	101.8	98.3	101.3	101.4	100.9	100.7	98.6	99.3	99.2	100.3	100.3	100.2	99.7	100.5	100.4	100.1	99.4	99.2
Na	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Fe	0.20	0.20	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.18	0.18	0.19	0.20	0.19	0.18	0.17	0.17	0.18	0.19	0.18	0.18	0.17	0.17	0.17	0.19	0.19
Si	1.01	1.00	1.00	1.01	1.01	1.01	1.01	1.00	1.01	1.01	1.00	1.01	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00
K	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Mg	1.77	1.79	1.80	1.79	1.79	1.79	1.79	1.81	1.80	1.78	1.80	1.79	1.83	1.81	1.81	1.81	1.80	1.82	1.83	1.84	1.84	1.84	1.80	1.79
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Ca	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Ti	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
S	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
<b>F</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
<b>Cl</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé



**Tableau A1.4 (suite) : Analyses à la microsonde représentatives des olivines (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MA1513B	MA1513B	MA1515	MA1515	MA1515	MA1515	MA1515	MA1515	MA1515	MA1515	MA1515	MA1515	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1519	MA1519
Na <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
FeO	9.2	9.4	8.6	8.5	8.6	8.6	8.5	8.7	8.5	8.9	8.4	8.5	8.3	9.3	9.4	8.7	8.9	8.3	9.1	8.6	9.0	9.6	10.0	10.1
SiO <sub>2</sub>	40.7	41.3	40.7	40.8	40.5	40.8	40.3	41.6	41.4	41.1	40.9	40.5	41.4	41.6	41.4	41.6	41.5	40.8	41.6	41.6	41.3	40.6	41.0	41.2
K <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.0	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
MgO	49.0	48.9	49.9	50.0	49.8	49.7	49.5	49.2	49.1	49.2	49.2	49.0	49.6	49.6	49.9	49.4	49.5	49.1	49.1	49.0	49.4	49.3	48.6	48.4
MnO	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	l.d.	0.1	0.1	0.2	0.1	l.d.	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
CaO	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.0	l.d.	l.d.	l.d.	0.0	l.d.	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
TiO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
SO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	0.1	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Total	99.0	99.8	99.4	99.4	99.1	99.2	98.5	99.5	99.1	99.3	98.6	98.2	99.3	100.7	101.1	99.9	100.1	98.3	99.9	99.3	99.9	99.7	99.7	99.7
Na	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Fe	0.19	0.19	0.18	0.17	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.17	0.18	0.17	0.19	0.19	0.18	0.18	0.17	0.19	0.18	0.18	0.20	0.20	0.21
Si	1.00	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.02	1.01	1.01	1.01	1.00	1.01	1.01	1.00	1.01	1.01	1.01	1.01	1.02	1.01	1.00	1.01	1.01
K	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Mg	1.80	1.78	1.82	1.82	1.83	1.82	1.83	1.79	1.79	1.80	1.81	1.81	1.81	1.79	1.80	1.79	1.80	1.81	1.78	1.79	1.80	1.80	1.78	1.77
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Ca	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Ti	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
S	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.00	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
<b>F</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
<b>Cl</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

**Tableau A1.4 (suite) : Analyses à la microsonde représentatives des olivines (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MA1519	MA1519	MA1519	MA1519	MA1519	MA1519	MA1519	MA1519	MA1520	MA1520	MA1520	MA1520	MA1520	MA1520	MA1520	MA1520	MA1520	MA1520	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527
Na <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	l.d.
FeO	10.0	10.0	10.4	9.8	10.1	10.1	9.6	9.8	9.2	9.0	9.2	9.5	9.3	9.0	9.4	9.2	8.7	8.8	8.2	9.0	9.3	9.4	9.2	9.2
SiO <sub>2</sub>	41.3	40.5	40.3	40.7	40.9	41.0	40.5	40.8	40.6	40.2	41.0	41.0	41.0	41.5	41.8	41.5	41.2	41.2	40.7	41.8	41.9	41.9	42.0	42.2
K <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
MgO	49.1	48.7	48.4	48.4	48.8	49.2	48.5	49.0	49.3	48.5	48.6	49.1	49.2	49.4	49.4	49.5	49.8	49.7	49.0	48.7	49.4	49.6	49.9	49.5
MnO	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
CaO	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.0	l.d.	l.d.	0.0	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.0	l.d.	l.d.	l.d.
TiO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
SO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.0	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	0.2	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Total	100.5	99.2	99.3	99.1	100.0	100.5	98.8	99.8	99.2	97.9	98.9	99.7	99.7	100.0	100.9	100.3	99.8	100.1	98.1	99.6	100.8	101.1	101.3	101.0
Na	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.
Fe	0.20	0.21	0.22	0.20	0.21	0.21	0.20	0.20	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.18	0.19	0.19	0.18	0.18	0.17	0.18	0.19	0.19	0.18	0.18
Si	1.01	1.00	1.00	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.01	1.00	1.00	1.01	1.01	1.01	1.00	1.00	1.01	1.02	1.01	1.01	1.01	1.02
K	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Mg	1.78	1.79	1.78	1.78	1.78	1.79	1.79	1.79	1.81	1.80	1.79	1.79	1.80	1.79	1.78	1.79	1.81	1.80	1.81	1.77	1.78	1.78	1.79	1.78
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Ca	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.
Ti	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
S	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
<b>F</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
<b>Cl</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>24</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

**Tableau A1.4 (suite) : Analyses à la microsonde représentatives des olivines (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527
Na <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
FeO	9.1	9.0	9.0	9.2
SiO <sub>2</sub>	42.2	41.9	42.0	41.7
K <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
MgO	49.8	49.4	49.4	49.3
MnO	0.1	0.1	0.1	0.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
CaO	l.d.	l.d.	0.1	l.d.
TiO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
SO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Total	101.3	100.4	100.6	100.3
Na	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Fe	0.18	0.18	0.18	0.19
Si	1.01	1.02	1.02	1.01
K	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Mg	1.79	1.78	1.78	1.78
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Ca	l.d.	l.d.	0.00	l.d.
Ti	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
S	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
<b>F</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
<b>Cl</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

**Tableau A1.5 : Analyses à la microsonde représentatives des serpentines (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MA1501	MA1501	MA1501	MA1503	MA1503	MA1503	MA1503	MA1503	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1510	MA1510	MA1513B	MA1513B	MA1513B	MA1513B	MA1513B	MA1515	MA1515
Na <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.04	l.d.	l.d.	0.04	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
FeO	1.7	2.1	3.4	4.0	3.7	6.9	4.5	3.7	6.3	6.2	4.5	5.9	5.6	5.3	6.3	5.2	6.0	6.1	6.4	6.5	6.5	6.5	7.1	6.4
SiO <sub>2</sub>	43.3	42.3	41.1	35.7	36.3	36.8	41.7	37.2	38.0	38.8	40.2	42.0	41.7	42.2	39.9	40.0	40.1	36.6	36.1	37.1	37.4	35.8	34.5	34.6
K <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.0	l.d.	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
MgO	40.4	38.2	36.6	35.1	34.1	37.2	36.1	34.9	37.1	39.2	36.8	35.7	35.1	36.3	37.3	35.9	34.3	38.2	39.7	38.6	37.7	39.8	39.4	40.0
MnO	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	0.1	0.2	9.3	9.4	0.1	1.2	7.4	l.d.	l.d.	0.8	1.4	1.5	0.8	0.4	1.5	1.4	0.6	0.1	0.1	0.2	l.d.	l.d.	l.d.
CaO	0.0	0.0	0.0	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	l.d.	0.1	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2	0.0	0.1
TiO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
SO <sub>2</sub>	0.2	0.1	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	l.d.	l.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	l.d.	0.1	0.7	0.5	l.d.	0.3	1.1	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Total	85.6	83.0	81.5	84.8	84.0	81.1	83.9	84.4	81.5	84.4	82.4	85.3	84.2	84.8	84.1	82.7	82.1	81.8	82.6	82.6	82.0	82.5	81.1	81.1
Na	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Fe	0.07	0.08	0.14	0.16	0.15	0.30	0.18	0.15	0.27	0.26	0.19	0.24	0.23	0.21	0.26	0.22	0.25	0.26	0.27	0.28	0.28	0.28	0.31	0.28
Si	2.04	2.06	2.05	1.73	1.77	1.91	2.03	1.81	1.94	1.92	2.00	2.03	2.04	2.04	1.97	1.99	2.02	1.87	1.84	1.89	1.91	1.83	1.80	1.80
K	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Mg	2.84	2.77	2.72	2.53	2.47	2.87	2.62	2.53	2.83	2.89	2.73	2.57	2.55	2.62	2.75	2.66	2.57	2.92	3.02	2.93	2.87	3.03	3.07	3.11
Mn	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Al	l.d.	0.00	0.01	0.53	0.54	0.01	0.07	0.42	l.d.	l.d.	0.04	0.08	0.09	0.05	0.02	0.09	0.08	0.03	0.01	0.01	0.01	l.d.	l.d.	l.d.
Ca	0.00	0.00	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	l.d.	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
Ti	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
S	0.01	0.01	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	l.d.	l.d.
Cr	l.d.	l.d.	0.00	0.03	0.02	l.d.	0.01	0.04	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
<b>F</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>261</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>790</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>252</b>	<b>l.d.</b>	<b>184</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
<b>Cl</b>	<b>879</b>	<b>617</b>	<b>389</b>	<b>81</b>	<b>68</b>	<b>167</b>	<b>81</b>	<b>71</b>	<b>865</b>	<b>754</b>	<b>1126</b>	<b>652</b>	<b>684</b>	<b>441</b>	<b>538</b>	<b>268</b>	<b>323</b>	<b>1136</b>	<b>856</b>	<b>751</b>	<b>1183</b>	<b>919</b>	<b>365</b>	<b>137</b>

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

**Tableau A1.5 (suite) : Analyses à la microsonde représentatives des serpentines (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MA1515	MA1515	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527
Na <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
FeO	5.4	5.9	8.0	7.4	7.3	5.8	4.3	6.5	7.6	7.9	7.1	6.3
SiO <sub>2</sub>	35.9	40.1	37.4	37.0	39.4	39.4	40.9	40.1	35.2	37.7	37.0	39.3
K <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
MgO	40.3	37.2	33.9	34.9	35.0	37.9	38.3	36.2	33.4	36.4	37.8	34.2
MnO	l.d.	l.d.	0.1	0.1	0.2	l.d.	0.1	0.1	0.1	0.1	l.d.	0.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	l.d.	1.6	1.9	1.0	0.1	0.1	0.7	4.0	0.4	l.d.	2.9
CaO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
TiO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
SO <sub>2</sub>	l.d.	0.0	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	0.1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	0.3	0.2	0.3	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Total	81.6	83.7	81.5	81.8	83.1	83.3	83.8	83.8	80.6	82.7	82.0	83.1
Na	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Fe	0.23	0.25	0.35	0.32	0.31	0.24	0.18	0.27	0.33	0.34	0.31	0.26
Si	1.84	1.99	1.93	1.90	1.98	1.96	2.00	1.99	1.84	1.92	1.90	1.96
K	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Mg	3.08	2.75	2.61	2.67	2.62	2.81	2.80	2.67	2.60	2.76	2.89	2.54
Mn	l.d.	l.d.	0.01	0.01	0.01	l.d.	0.00	0.00	0.01	0.00	l.d.	0.01
Al	l.d.	l.d.	0.10	0.11	0.06	0.01	0.01	0.04	0.25	0.02	l.d.	0.17
Ca	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Ti	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
S	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.00
Cr	l.d.	0.01	0.01	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
<b>F</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>251</b>	<b>l.d.</b>	<b>439</b>	<b>179</b>	<b>459</b>	<b>321</b>	<b>l.d.</b>	<b>515</b>	<b>l.d.</b>	<b>386</b>
<b>Cl</b>	<b>269</b>	<b>163</b>	<b>531</b>	<b>940</b>	<b>722</b>	<b>414</b>	<b>348</b>	<b>318</b>	<b>1655</b>	<b>612</b>	<b>649</b>	<b>314</b>

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

**Tableau A1.6 : Analyses à la microsonde représentatives des spinelles (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MA1501	MA1501	MA1501	MA1503	MA1503	MA1503	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1510	MA1510	MA1513B	MA1513B	MA1513B	MA1515	MA1515	MA1515	MA1516B
Na <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
FeO	13.3	13.7	13.5	24.5	24.3	26.4	14.3	13.9	17.2	18.4	15.0	14.6	14.7	13.8	13.2	18.5	18.5	14.8	15.1	15.3	24.9	24.5	26.4	17.3
SiO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	16.0	18.5	15.1	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.5	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
K <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
MgO	14.9	15.2	15.0	17.8	21.5	17.2	17.3	18.4	15.5	14.7	17.2	16.8	17.6	17.4	17.9	12.9	13.1	16.8	16.6	16.7	9.0	9.6	9.0	14.7
MnO	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.5	14.9	14.5	4.0	3.2	3.8	49.9	54.6	43.0	41.6	50.3	49.7	50.9	50.4	50.9	32.0	31.9	49.0	48.8	48.6	15.2	15.7	14.8	39.4
CaO	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
TiO <sub>2</sub>	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.1	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	0.2	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
SO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55.4	57.8	57.5	30.0	26.3	28.8	15.7	13.6	24.3	26.5	18.0	16.7	17.2	15.5	14.4	35.1	36.1	22.4	22.9	22.8	48.4	49.1	47.5	27.4
Total	98.3	101.7	100.7	92.5	93.9	91.6	97.2	100.4	100.1	101.1	100.6	97.9	100.5	97.0	96.9	98.7	99.8	103.0	103.3	103.3	97.5	98.9	97.7	98.9
Na	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Fe	0.36	0.35	0.35	0.67	0.64	0.74	0.33	0.31	0.40	0.43	0.34	0.34	0.33	0.32	0.30	0.47	0.46	0.33	0.34	0.34	0.70	0.68	0.75	0.42
Si	l.d.	l.d.	l.d.	0.52	0.58	0.51	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
K	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Mg	0.71	0.70	0.70	0.87	1.01	0.86	0.71	0.72	0.65	0.62	0.69	0.69	0.70	0.71	0.73	0.58	0.58	0.66	0.66	0.66	0.45	0.47	0.45	0.63
Mn	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al	0.55	0.54	0.54	0.16	0.12	0.15	1.63	1.70	1.42	1.38	1.60	1.61	1.61	1.64	1.64	1.13	1.12	1.53	1.52	1.52	0.61	0.61	0.59	1.34
Ca	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.00	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
S	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr	1.40	1.41	1.42	0.78	0.66	0.76	0.34	0.28	0.54	0.59	0.38	0.36	0.36	0.34	0.31	0.83	0.85	0.47	0.48	0.48	1.29	1.28	1.27	0.63
<b>F</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
<b>Cl</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>70</b>	<b>69</b>	<b>47</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>37</b>	<b>33</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

**Tableau A1.6 (suite) : Analyses à la microsonde représentatives des spinelles (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MA1516B	MA1516B	MA1520	MA1520	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1531	MA1531
Na <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
FeO	15.5	13.8	14.4	14.7	13.4	14.7	12.9	12.9	13.9	13.5	13.0	14.2	13.4
SiO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
K <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
MgO	16.3	18.3	16.6	16.8	17.3	16.2	17.8	17.9	16.8	16.7	16.4	15.0	15.0
MnO	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45.5	51.8	48.2	48.7	52.6	49.1	50.5	50.4	53.3	53.9	51.0	18.0	18.8
CaO	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
TiO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	0.1	0.1
SO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.1	15.6	18.4	19.2	13.1	16.5	16.8	16.6	l.d.	l.d.	l.d.	52.1	51.6
Total	99.3	99.5	97.6	99.5	96.4	96.5	98.0	97.8	84.1	84.0	l.d.	99.5	99.1
Na	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Fe	0.36	0.31	0.33	0.34	0.31	0.34	0.30	0.30	0.35	0.34	0.35	0.37	0.35
Si	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
K	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Mg	0.67	0.73	0.69	0.68	0.71	0.68	0.72	0.73	0.76	0.76	0.78	0.70	0.70
Mn	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al	1.49	1.64	1.58	1.57	1.70	1.62	1.62	1.62	1.92	1.93	1.92	0.66	0.69
Ca	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Ti	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.00	0.00
S	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr	0.49	0.33	0.40	0.41	0.28	0.37	0.36	0.36	l.d.	l.d.	l.d.	1.29	1.27
<b>F</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
<b>Cl</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>24</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

**Tableau A1.7 : Analyses à la microsonde représentatives des épidotes (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MA1433	MA1433	MA1433	MA1433	MA1433	MA1433	MA1433	MA1433	MA1433	MA1433	MA1437 (symplec)	MA1437 (symplec)	MA1437 (symplec)	MA1437 (symplec)	MA1437 (symplec)	MA1437 (veine)	MA1437 (veine)	MA1437 (veine)	MA1437 (veine)	MA1437 (veine)	MA1440	MA1440	
Na <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
FeO	13.4	14.2	13.9	13.1	14.3	13.4	14.3	13.7	14.4	13.7	14.5	12.9	13.7	14.0	14.2	8.6	9.6	10.3	9.5	9.7	6.8	7.8	
SiO <sub>2</sub>	38.3	38.9	37.3	38.2	38.4	36.4	39.3	38.0	38.4	38.1	36.9	37.5	37.2	37.5	37.2	38.4	38.4	38.3	38.2	40.8	39.1	38.8	
K <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.0	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
MgO	0.4	l.d.	1.4	0.3	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.4	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
MnO	0.3	0.3	0.2	0.1	l.d.	0.4	0.1	0.2	l.d.	0.3	l.d.	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	l.d.	0.2	0.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.2	21.8	21.4	21.7	21.1	20.6	21.3	21.7	21.5	22.0	20.8	22.4	21.6	21.6	21.1	26.8	25.4	24.6	25.0	26.5	27.5	26.8	
CaO	22.1	22.5	20.6	22.7	21.7	22.8	21.7	21.7	21.8	21.9	23.1	22.8	23.1	23.3	23.3	23.2	23.4	23.3	23.3	23.0	23.8	23.6	
TiO <sub>2</sub>	0.2	l.d.	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	0.2	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	0.2	0.1	0.2	l.d.	l.d.	0.1	0.1
SO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Total	96.9	97.6	94.8	96.3	95.5	93.5	96.7	95.4	96.0	96.0	95.2	96.4	95.7	96.5	95.9	97.3	97.1	96.8	96.5	100.1	97.5	97.4	
Na	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Fe	0.92	0.97	0.98	0.91	1.00	0.96	0.99	0.96	1.00	0.95	1.03	0.89	0.96	0.97	1.00	0.58	0.65	0.70	0.65	0.63	0.45	0.52	
Si	3.15	3.18	3.14	3.16	3.21	3.13	3.24	3.18	3.19	3.17	3.12	3.11	3.12	3.13	3.13	3.06	3.09	3.11	3.10	3.15	3.09	3.08	
K	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Mg	0.05	l.d.	0.17	0.03	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.05	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Mn	0.02	0.02	0.02	0.01	l.d.	0.03	0.01	0.01	l.d.	0.02	l.d.	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	l.d.	0.02	0.01
Al	2.16	2.10	2.12	2.12	2.08	2.09	2.06	2.14	2.11	2.15	2.07	2.19	2.13	2.12	2.09	2.52	2.42	2.36	2.39	2.42	2.56	2.51	
Ca	1.95	1.97	1.86	2.02	1.94	2.10	1.92	1.95	1.94	1.95	2.09	2.03	2.08	2.08	2.09	1.99	2.02	2.02	2.03	1.91	2.01	2.01	
Ti	0.01	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	l.d.	l.d.	0.01
S	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
<b>F</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
<b>Cl</b>	<b>163</b>	<b>l.d.</b>	<b>226</b>	<b>53</b>	<b>l.d.</b>	<b>140</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>68</b>	<b>51</b>	<b>41</b>	<b>l.d.</b>	<b>140</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	
X <sub>Fe<sup>3+</sup></sub>	0.30	0.32	0.32	0.30	0.31	0.32	0.31	0.30	0.31	0.30	0.33	0.29	0.31	0.32	0.32	0.18	0.21	0.23	0.21	0.18	0.15	0.17	

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé



**Tableau A1.8 : Analyses à la microsonde représentatives des chlorites (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1448A	MA1448A	MA1448A	MA1448A	MA1448A	MA1519	MA1519	MA1519	MA1519	MA1519	MA1519	MA1531	MA1531	MA1531	MA1531	MA1531	MA1531
Na <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.05	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
FeO	21.7	20.5	23.0	22.7	23.0	22.9	23.3	20.8	21.1	20.8	21.4	21.1	3.5	3.5	3.5	3.7	3.8	4.4	0.9	0.7	1.1	0.7	0.8	0.8
SiO <sub>2</sub>	26.9	27.2	26.2	26.3	25.7	26.1	25.9	27.4	27.5	26.9	27.3	26.9	31.9	31.8	32.2	32.2	31.9	32.1	30.5	32.2	30.7	33.6	34.8	32.8
K <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	0.1	0.1	l.d.	0.1	0.0	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.0	0.0	l.d.	0.1	l.d.	0.3	0.2	0.3
MgO	17.1	17.2	15.8	16.6	16.2	16.3	15.6	18.7	18.3	18.8	18.3	17.9	32.2	32.5	32.3	31.8	32.3	32.4	32.0	32.4	32.1	31.9	32.4	32.8
MnO	0.2	0.1	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	l.d.	0.1	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.5	21.6	22.0	21.9	22.4	21.7	21.3	23.7	23.6	23.1	23.4	23.2	16.9	17.8	17.1	16.8	16.0	15.8	15.5	15.3	17.6	16.6	16.5	16.9
CaO	l.d.	l.d.	0.1	0.1	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.0	l.d.	l.d.	0.1	0.0	l.d.
TiO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.2	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
SO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	2.5	1.7	2.4	2.3	2.5	1.4	3.6	3.0	3.6	2.7	2.8	2.8
Total	87.4	86.8	87.4	87.8	87.5	87.3	86.4	90.6	90.8	89.5	90.5	89.2	87.0	87.2	87.4	86.8	86.6	86.2	82.7	83.6	85.1	85.8	87.6	86.4
Na	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Fe	1.88	1.77	2.00	1.96	2.00	1.99	2.06	1.71	1.74	1.74	1.78	1.78	0.28	0.28	0.27	0.29	0.31	0.35	0.07	0.06	0.09	0.06	0.06	0.06
Si	2.77	2.80	2.73	2.72	2.67	2.72	2.73	2.69	2.71	2.68	2.70	2.70	3.03	3.00	3.03	3.06	3.05	3.08	3.02	3.13	2.95	3.17	3.22	3.09
K	l.d.	l.d.	0.01	0.01	l.d.	0.01	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.00	l.d.	0.02	l.d.	0.04	0.03	0.03
Mg	2.63	2.65	2.45	2.56	2.51	2.52	2.46	2.75	2.69	2.80	2.70	2.68	4.55	4.57	4.54	4.51	4.60	4.63	4.72	4.70	4.60	4.49	4.47	4.60
Mn	0.02	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	l.d.	0.01	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al	2.61	2.63	2.70	2.66	2.74	2.66	2.65	2.75	2.74	2.71	2.73	2.75	1.89	1.98	1.90	1.89	1.80	1.79	1.81	1.75	1.99	1.85	1.80	1.88
Ca	l.d.	l.d.	0.01	0.01	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.01	0.00	l.d.
Ti	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
S	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.19	0.12	0.18	0.17	0.19	0.11	0.28	0.23	0.28	0.20	0.21	0.21
<b>F</b>	<b>251</b>	<b>269</b>	<b>224</b>	<b>223</b>	<b>l.d.</b>	<b>315</b>	<b>l.d.</b>	<b>503</b>	<b>369</b>	<b>331</b>	<b>395</b>	<b>638</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>108</b>	<b>l.d.</b>	<b>98</b>	<b>104</b>	<b>99</b>
<b>Cl</b>	<b>120</b>	<b>122</b>	<b>157</b>	<b>184</b>	<b>177</b>	<b>137</b>	<b>151</b>	<b>41</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>46</b>	<b>66</b>	<b>l.d.</b>	<b>36</b>	<b>47</b>	<b>40</b>	<b>66</b>	<b>142</b>	<b>395</b>	<b>41</b>	<b>46</b>	<b>76</b>	<b>129</b>	<b>69</b>
X <sub>Mg</sub>	0.58	0.60	0.55	0.57	0.56	0.56	0.54	0.62	0.61	0.62	0.60	0.60	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.93	0.99	0.99	0.98	0.99	0.99	0.99

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

**Tableau A1.8 (suite) : Analyses à la microsonde représentatives des chlorites (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MA1531	MA1531	MA1531	MA1531	MA1513B	MA1520
Na <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.4
FeO	0.7	0.8	0.9	1.0	10.3	8.0
SiO <sub>2</sub>	32.6	32.9	32.1	31.4	30.4	39.4
K <sub>2</sub> O	0.1	0.3	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
MgO	32.8	32.8	32.3	32.5	32.4	38.9
MnO	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.0	17.1	17.0	17.2	7.2	10.3
CaO	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.2	3.0
TiO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
SO <sub>2</sub>	0.0	0.0	l.d.	0.0	0.1	l.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.6	2.6	4.3	4.0	5.9	1.0
Total	85.8	86.5	86.8	86.2	86.5	100.9
Na	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.06
Fe	0.06	0.06	0.07	0.08	0.88	0.56
Si	3.08	3.09	3.03	2.99	3.08	3.32
K	0.01	0.04	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Mg	4.63	4.59	4.54	4.60	4.91	4.87
Mn	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al	1.90	1.89	1.89	1.93	0.87	1.02
Ca	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.02	0.27
Ti	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
S	0.00	0.00	l.d.	0.00	0.01	l.d.
Cr	0.19	0.19	0.32	0.30	0.47	0.06
<b>F</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>126</b>	<b>196</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
<b>Cl</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>51</b>	<b>71</b>	<b>1360</b>	<b>l.d.</b>
X <sub>Mg</sub>	0.99	0.99	0.98	0.98	0.85	0.90

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

**Tableau A1.9 : Analyses à la microsonde représentatives des grenats (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448
Na <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.03	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
FeO	30.8	30.5	31.2	30.5	29.9	29.6	30.9	30.8	31.7	31.5	31.4	32.8	30.3	32.1
SiO <sub>2</sub>	38.9	39.0	38.5	38.5	38.5	37.5	38.8	38.7	40.3	38.3	37.5	38.4	38.9	40.6
K <sub>2</sub> O	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
MgO	5.5	5.7	5.5	5.5	5.8	5.5	5.8	5.7	5.3	4.6	4.1	4.9	4.8	5.6
MnO	2.3	2.4	2.3	1.9	1.9	1.9	2.0	2.1	1.9	1.8	0.9	0.9	1.0	0.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.8	21.7	21.7	21.9	21.7	21.0	21.5	22.0	21.7	21.0	21.1	22.1	21.7	22.0
CaO	3.6	3.6	3.6	3.7	4.0	3.7	3.4	3.2	3.7	l.d.	3.7	3.6	5.9	4.2
TiO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.0	l.d.	0.4	l.d.	l.d.
SO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.0	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Total	102.8	102.8	102.9	101.9	101.9	99.2	102.4	102.5	104.6	97.3	98.7	103.1	102.6	105.2
Na	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Fe	1.98	1.96	2.01	1.97	1.93	1.97	1.99	1.98	2.00	2.08	2.11	2.11	1.95	2.01
Si	2.99	2.99	2.97	2.98	2.98	2.99	2.99	2.98	3.04	3.03	3.01	2.96	3.00	3.04
K	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Mg	0.63	0.65	0.64	0.64	0.67	0.65	0.67	0.65	0.59	0.54	0.50	0.56	0.55	0.62
Mn	0.15	0.15	0.15	0.13	0.13	0.13	0.13	0.14	0.12	0.12	0.06	0.06	0.06	0.04
Al	1.98	1.96	1.97	2.00	1.98	1.97	1.96	2.00	1.93	1.95	1.99	2.00	1.97	1.94
Ca	0.30	0.30	0.30	0.30	0.33	0.31	0.28	0.27	0.30	l.d.	0.32	0.30	0.48	0.34
Ti	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	0.02	l.d.	l.d.
S	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
<b>F</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
<b>Cl</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>43</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>
X <sub>Ptp</sub>	0.21	0.21	0.21	0.21	0.22	0.21	0.22	0.21	0.20	0.20	0.17	0.18	0.18	0.21
X <sub>Grs</sub>	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.09	0.09	0.10	0.00	0.11	0.10	0.16	0.11

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

**Tableau A1.10 : Analyses à la microsonde représentatives des biotites (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448		
Na <sub>2</sub> O	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1	0.3	0.3	
FeO	15.3	16.1	17.3	16.9	17.0	16.2	17.1	16.8	16.6	17.2	19.9	18.4	18.6	19.0	19.0	18.5	18.5	18.5	18.8	19.1	18.0	16.6	16.7	17.1	
SiO <sub>2</sub>	37.8	37.8	36.4	36.6	36.2	36.8	37.1	36.5	36.6	36.8	36.8	37.3	36.7	37.4	37.5	37.4	37.5	37.4	37.3	36.8	37.8	38.7	39.5	39.5	
K <sub>2</sub> O	10.0	9.9	9.5	9.5	9.6	9.5	9.4	9.3	9.3	9.3	8.2	8.6	8.9	8.7	8.7	8.9	8.4	8.8	8.8	8.6	9.1	6.2	9.3	9.1	
MgO	5.3	4.5	10.7	10.8	10.8	10.7	11.0	11.0	10.6	10.5	10.0	10.4	10.2	10.2	10.2	10.4	10.6	10.5	10.2	10.0	11.9	11.6	12.1	12.0	
MnO	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.8	19.5	19.3	19.1	19.4	19.4	18.9	19.6	19.2	19.1	17.7	18.2	18.3	17.9	18.0	18.2	18.2	18.4	17.7	17.8	18.6	22.2	18.5	18.4	
CaO	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	0.1	0.1	0.1	l.d.	0.0	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	0.1	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
TiO <sub>2</sub>	2.1	2.4	2.3	2.3	2.6	2.3	2.3	2.6	2.6	2.6	1.5	1.7	2.2	2.1	2.2	1.8	2.0	2.1	2.1	2.0	2.0	0.6	2.6	1.9	
SO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
Total	90.5	90.4	95.6	95.4	95.8	95.3	96.0	95.9	95.2	95.9	94.7	95.1	95.2	95.7	95.9	95.5	95.6	96.1	95.2	94.7	97.6	96.1	99.2	98.4	
Na	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.02	0.03	0.03	0.03	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.02	0.04	0.04
Fe	1.00	1.05	1.08	1.06	1.06	1.01	1.07	1.05	1.04	1.07	1.27	1.16	1.17	1.19	1.18	1.16	1.16	1.15	1.18	1.21	1.10	1.00	1.00	1.03	
Si	2.95	2.96	2.72	2.74	2.70	2.75	2.76	2.71	2.74	2.74	2.80	2.80	2.77	2.81	2.81	2.80	2.80	2.79	2.81	2.79	2.77	2.78	2.82	2.84	
K	0.99	0.99	0.90	0.91	0.92	0.90	0.89	0.88	0.89	0.88	0.80	0.83	0.86	0.83	0.83	0.85	0.80	0.84	0.85	0.83	0.85	0.57	0.85	0.84	
Mg	0.62	0.53	1.19	1.21	1.20	1.19	1.22	1.22	1.19	1.17	1.13	1.17	1.14	1.14	1.14	1.16	1.18	1.17	1.14	1.14	1.29	1.24	1.28	1.29	
Mn	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
Al	1.82	1.80	1.70	1.68	1.71	1.71	1.66	1.71	1.69	1.68	1.59	1.62	1.63	1.59	1.58	1.61	1.60	1.62	1.57	1.60	1.60	1.88	1.56	1.56	
Ca	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.01	0.01	0.00	l.d.	0.00	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
Ti	0.13	0.14	0.13	0.13	0.15	0.13	0.13	0.14	0.15	0.14	0.09	0.10	0.12	0.12	0.12	0.10	0.11	0.12	0.12	0.12	0.11	0.03	0.14	0.10	
S	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
Cr	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
<b>F</b>	<b>1639</b>	<b>1806</b>	<b>1519</b>	<b>1833</b>	<b>1395</b>	<b>1554</b>	<b>1507</b>	<b>1349</b>	<b>1444</b>	<b>1406</b>	<b>1457</b>	<b>1984</b>	<b>2073</b>	<b>1438</b>	<b>1553</b>	<b>1532</b>	<b>1761</b>	<b>1722</b>	<b>1583</b>	<b>1498</b>	<b>2775</b>	<b>1233</b>	<b>2480</b>	<b>2605</b>	
<b>Cl</b>	<b>121</b>	<b>125</b>	<b>139</b>	<b>164</b>	<b>128</b>	<b>129</b>	<b>126</b>	<b>136</b>	<b>135</b>	<b>143</b>	<b>225</b>	<b>226</b>	<b>136</b>	<b>116</b>	<b>139</b>	<b>128</b>	<b>134</b>	<b>129</b>	<b>120</b>	<b>144</b>	<b>190</b>	<b>193</b>	<b>237</b>	<b>175</b>	
X <sub>Mg</sub>	0.38	0.33	0.52	0.53	0.53	0.54	0.53	0.54	0.53	0.52	0.47	0.50	0.49	0.49	0.49	0.50	0.50	0.50	0.49	0.48	0.54	0.56	0.56	0.56	

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

**Tableau A1.11 : Analyses à la microsonde représentatives des muscovites (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448		
Na <sub>2</sub> O	0.9	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	0.8	0.9	0.9	1.0	1.0	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	
FeO	3.3	3.2	3.3	3.2	3.2	3.2	3.3	3.1	2.9	3.2	3.4	3.2	3.3	3.3	3.5	3.6	3.4	3.4	3.2	3.1	3.1	2.9	2.8	3.0	3.2	3.0	3.0	2.6	3.2
SiO <sub>2</sub>	46.3	46.3	45.8	45.8	45.7	45.6	46.4	46.1	47.0	47.2	47.1	47.3	46.5	47.1	47.3	47.6	47.3	47.9	47.1	49.1	48.9	48.6	48.3	48.5	48.6	48.4	48.7	49.4	49.1
K <sub>2</sub> O	9.6	9.6	9.5	9.5	9.7	9.6	10.1	9.3	9.7	9.6	9.7	9.8	9.7	9.6	10.1	9.9	9.5	9.6	9.7	10.3	10.4	10.2	10.1	10.4	10.0	10.2	10.2	9.9	9.6
MgO	0.9	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.9	0.9	0.8	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.1	0.9	1.1	1.2	1.3	1.1	1.0	1.2
MnO	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.6	32.9	33.8	33.4	32.7	33.0	33.4	33.6	32.9	32.2	32.3	32.8	32.2	32.0	32.5	32.4	32.4	32.4	32.5	33.2	33.6	33.4	33.8	33.7	33.5	33.2	33.8	33.7	33.4
CaO	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
TiO <sub>2</sub>	0.8	0.7	0.9	0.9	0.8	0.7	0.8	0.8	0.9	1.1	1.1	1.0	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.2	1.0	0.9	1.1	0.8	1.2	0.9	1.2	1.0
SO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Total	95.3	94.4	95.0	94.6	93.9	93.9	95.7	94.8	95.1	95.5	95.6	96.3	94.8	95.3	96.5	96.5	95.5	96.3	95.8	98.8	99.3	98.2	97.8	98.8	98.3	98.1	98.6	98.7	98.5
Na	0.12	0.11	0.11	0.12	0.12	0.12	0.10	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11	0.12	0.10	0.11	0.11	0.12	0.12	0.11	0.12	0.12	0.12	0.13
Fe	0.18	0.18	0.19	0.18	0.18	0.18	0.19	0.18	0.16	0.18	0.19	0.18	0.19	0.19	0.19	0.20	0.19	0.19	0.18	0.17	0.17	0.16	0.15	0.16	0.18	0.16	0.16	0.14	0.17
Si	3.10	3.13	3.08	3.09	3.11	3.10	3.11	3.10	3.15	3.16	3.15	3.14	3.14	3.16	3.14	3.16	3.16	3.17	3.14	3.17	3.15	3.16	3.15	3.14	3.16	3.15	3.15	3.18	3.17
K	0.82	0.82	0.82	0.82	0.84	0.83	0.86	0.80	0.83	0.82	0.83	0.83	0.83	0.83	0.85	0.84	0.81	0.81	0.82	0.85	0.85	0.85	0.84	0.86	0.83	0.85	0.84	0.81	0.79
Mg	0.09	0.08	0.08	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09	0.08	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.12	0.12	0.11	0.11	0.11	0.12	0.12	0.11	0.09	0.11	0.11	0.12	0.11	0.10	0.12
Mn	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al	2.65	2.62	2.68	2.66	2.62	2.65	2.63	2.66	2.59	2.54	2.55	2.57	2.56	2.53	2.54	2.53	2.55	2.53	2.56	2.53	2.55	2.56	2.59	2.57	2.57	2.55	2.58	2.55	2.54
Ca	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Ti	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.06	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.04	0.06	0.04	0.06	0.05
S	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cr	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
<b>F</b>	<b>234</b>	<b>l.d.</b>	<b>288</b>	<b>275</b>	<b>218</b>	<b>323</b>	<b>226</b>	<b>495</b>	<b>891</b>	<b>349</b>	<b>497</b>	<b>334</b>	<b>487</b>	<b>465</b>	<b>497</b>	<b>469</b>	<b>432</b>	<b>407</b>	<b>385</b>	<b>567</b>	<b>459</b>	<b>562</b>	<b>406</b>	<b>451</b>	<b>468</b>	<b>688</b>	<b>412</b>	<b>639</b>	<b>555</b>
<b>Cl</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>49</b>

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

**Tableau A1.12 (suite) : Analyses à la microsonde représentatives des scapolites (analyses en wt.% d'oxydes et formules structurales en p.f.u.)**

	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A
Na <sub>2</sub> O	3.9	3.9	3.8	3.8	3.8	3.7	3.7	3.5	3.8	4.0
FeO	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3	0.2	l.d.	0.5	0.2	0.1
SiO <sub>2</sub>	47.1	47.2	47.7	47.3	46.9	46.5	46.4	45.7	46.3	46.8
K <sub>2</sub> O	0.0	l.d.	l.d.	l.d.	0.1	0.1	0.0	0.2	0.0	0.0
MgO	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
MnO	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.7	26.6	25.9	26.6	26.7	26.1	26.8	26.5	26.8	26.1
CaO	16.9	16.7	16.1	15.8	16.2	16.3	16.4	15.6	16.3	16.1
TiO <sub>2</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
SO <sub>2</sub>	l.d.	2.2	3.5	3.7	3.9	3.8	3.6	3.6	3.7	3.5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Total	94.8	96.9	97.2	97.5	97.8	96.6	96.9	95.6	97.2	96.7
Na	1.12	1.10	1.05	1.05	1.05	1.02	1.01	0.99	1.06	1.12
Fe	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03	0.03	l.d.	0.06	0.03	0.02
Si	6.91	6.76	6.77	6.70	6.63	6.66	6.62	6.62	6.60	6.70
K	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01
Mg	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Mn	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Al	4.62	4.49	4.34	4.44	4.45	4.41	4.51	4.52	4.50	4.40
Ca	2.66	2.57	2.45	2.40	2.45	2.50	2.51	2.42	2.48	2.47
Ti	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
S	l.d.	0.30	0.47	0.49	0.51	0.51	0.48	0.48	0.49	0.47
Cr	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
<b>F</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>l.d.</b>	<b>241</b>	<b>l.d.</b>
<b>Cl</b>	<b>189</b>	<b>183</b>	<b>166</b>	<b>366</b>	<b>152</b>	<b>160</b>	<b>195</b>	<b>298</b>	<b>258</b>	<b>237</b>

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

**Tableau A2.1 : Analyses LA-ICP-MS/MS représentatives des amphiboles (ppm)**

	MA1437	MA1437	MA1437	MA1437	MA1440	MA1440	MA1440	MA1440	MA1440	MA1440	MA1440	MA1440	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1510	MA1510	MA1510	
Mode :	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	NG	NG	NG	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	NG	NG	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	NG	NG	NG
Rb	1.43	1.14	0.58	1.11	0.67	0.69	0.80	0.81	1.03	0.82	0.88	0.90	l.d.	2.70	3.35	3.96	4.56	0.22	1.86	4.77	0.09	0.03	0.01
Sr	17.62	12.00	9.94	50.48	29.39	28.04	33.52	31.19	98.34	90.82	84.97	92.86	7.93	11.93	19.72	9.14	14.78	6.81	6.02	20.71	0.21	0.48	0.30
Y	15.49	8.73	11.03	37.57	14.81	14.50	16.00	16.00	12.16	9.58	9.90	10.87	18.99	8.16	14.88	9.61	11.73	13.83	7.71	18.57	3.93	6.73	4.52
Zr	14.36	14.05	16.80	22.91	20.00	19.64	21.89	21.12	31.43	28.68	26.03	27.01	5.15	6.23	8.60	5.22	7.89	4.25	2.75	10.75	10.51	16.15	15.92
Mo	-	-	-	-	0.01	l.d.	l.d.	0.02	-	-	-	-	0.03	0.04	0.09	-	-	-	-	0.06	l.d.	0.02	0.02
La	0.10	0.01	0.01	1.34	1.30	1.26	1.48	1.39	0.38	0.58	0.62	0.32	0.51	0.53	1.05	0.28	0.72	0.48	0.34	1.27	l.d.	0.03	0.01
Ce	0.27	0.05	0.08	4.94	4.81	4.36	5.45	4.79	2.70	2.11	1.66	2.58	1.06	1.58	3.14	1.11	2.31	1.22	0.90	3.28	0.04	0.04	0.03
Pr	0.07	0.01	0.05	1.20	0.70	0.70	0.88	0.75	0.64	0.34	0.22	0.50	0.15	0.29	0.58	0.19	0.39	0.20	0.19	0.52	0.01	0.05	0.01
Nd	0.76	0.20	0.68	8.20	4.38	4.60	5.57	4.67	3.48	1.83	1.17	2.71	1.35	1.71	3.45	1.36	2.27	0.97	0.90	2.79	0.21	0.30	0.26
Sm	0.65	0.21	0.66	3.84	1.53	1.51	1.97	1.76	1.51	0.71	0.67	0.91	0.90	0.76	1.19	0.74	0.98	0.62	0.48	1.15	0.55	0.97	0.57
Eu	0.09	0.03	0.06	1.14	0.57	0.57	0.64	0.63	0.60	0.37	0.31	0.45	0.43	0.23	0.49	0.21	0.34	0.29	0.16	0.46	0.22	0.43	0.29
Gd	1.59	0.79	1.52	6.64	2.21	2.11	2.61	2.46	1.87	1.19	0.93	1.19	1.93	1.11	1.96	0.93	1.09	1.49	0.85	2.10	1.01	2.01	1.00
Tb	0.36	0.16	0.26	1.05	0.36	0.39	0.42	0.40	0.29	0.20	0.21	0.26	0.42	0.20	0.29	0.16	0.29	0.26	0.16	0.36	0.16	0.28	0.23
Dy	2.83	1.36	1.88	7.15	2.73	2.49	2.94	2.80	2.18	1.49	1.35	1.85	2.92	1.32	2.37	1.49	1.76	2.25	1.04	2.96	0.86	1.34	1.00
Ho	0.62	0.33	0.44	1.38	0.56	0.57	0.61	0.63	0.42	0.37	0.35	0.41	0.64	0.29	0.53	0.29	0.36	0.52	0.25	0.63	0.15	0.26	0.15
Er	1.98	1.16	1.40	3.60	1.75	1.65	1.84	1.77	1.26	1.04	1.05	1.20	2.29	1.02	1.68	0.86	1.46	1.45	0.96	2.11	0.43	0.50	0.36
Tm	0.26	0.16	0.18	0.42	0.24	0.22	0.23	0.27	0.19	0.14	0.19	0.16	0.31	0.12	0.25	0.12	0.18	0.25	0.13	0.36	0.06	0.07	0.06
Yb	1.50	1.15	1.03	2.64	2.06	1.68	1.70	2.01	1.28	1.24	1.06	1.57	1.85	0.93	1.62	1.49	1.34	1.59	0.85	2.23	0.23	0.40	0.28
Lu	0.20	0.16	0.15	0.34	0.23	0.24	0.22	0.26	0.21	0.17	0.17	0.21	0.31	0.17	0.27	0.20	0.21	0.32	0.13	0.33	0.03	0.05	0.05
Th	l.d.	l.d.	0.08	l.d.	0.05	0.04	0.04	0.05	l.d.	0.18	l.d.	l.d.	0.08	0.03	0.09	l.d.	l.d.	l.d.	0.07	l.d.	l.d.	l.d.	0.00
U	0.02	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.02	0.01	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.02	0.00	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	0.00	l.d.	l.d.
Cs	0.05	l.d.	l.d.	0.41	-	-	-	-	0.01	l.d.	0.04	l.d.	-	-	-	l.d.	l.d.	0.03	0.04	0.08	-	-	-
Ba	6.32	5.40	3.90	5.29	-	-	-	-	21.98	18.32	16.31	18.02	-	-	-	49.28	72.02	5.94	12.16	67.63	-	-	-
Hf	0.57	0.59	0.67	0.83	-	-	-	-	1.19	0.93	0.99	0.91	-	-	-	0.18	0.23	0.12	0.27	0.48	-	-	-
Ta	0.03	0.02	0.05	0.05	-	-	-	-	0.24	0.14	0.23	0.27	-	-	-	l.d.	l.d.	0.01	0.01	0.02	-	-	-
Pb	0.39	0.59	0.20	0.70	-	-	-	-	0.98	1.63	0.62	1.50	-	-	-	0.03	0.25	0.34	0.17	0.50	-	-	-
Nb	1.03	0.96	0.92	0.79	-	-	-	-	11.62	10.10	10.48	11.17	-	-	-	0.14	0.27	0.06	0.07	0.34	-	-	-
Cl	-	-	-	-	142.52	97.79	189.73	115.00	-	-	-	-	l.d.	l.d.	l.d.	-	-	-	-	-	l.d.	197.70	l.d.
<sup>79</sup> Br	2.32	2.69	1.45	4.18	l.d.	1.50	l.d.	1.03	0.51	1.81	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	2.32	3.47	0.64	l.d.	0.21	l.d.	l.d.	l.d.
<sup>81</sup> Br	2.68	1.88	1.96	4.34	1.39	l.d.	l.d.	0.84	2.60	l.d.	l.d.	0.43	l.d.	l.d.	l.d.	3.53	4.95	0.15	l.d.	1.05	l.d.	1.58	3.23
I	1.43	1.31	l.d.	2.67	1.80	0.95	4.79	1.77	1.09	0.77	0.96	0.39	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.47	1.73	l.d.	l.d.	3.38	l.d.	3.77

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

« NG » : no gas

**Tableau A2.1 (suite) : Analyses LA-ICP-MS/MS représentatives des amphiboles (ppm)**

	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1519	MA1519	MA1519	MA1519	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527
Mode :	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O
Rb	0.17	l.d.	l.d.	0.05	0.04	0.05	0.14	0.03	0.01	0.08	0.10	0.19	0.18
Sr	0.40	0.62	0.42	0.45	23.01	23.59	8.44	20.00	0.72	34.69	3.35	7.07	6.97
Y	8.51	7.58	8.35	9.60	4.10	4.51	1.34	3.65	16.79	25.70	10.46	23.30	22.43
Zr	17.46	17.98	19.21	21.15	0.12	0.60	0.15	0.33	0.25	7.00	0.39	0.46	0.36
Mo	-	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	-	-	-	-
La	0.00	l.d.	l.d.	0.00	0.41	0.30	0.07	0.24	0.01	0.14	0.03	0.07	0.05
Ce	l.d.	0.02	0.01	0.01	0.54	0.53	0.14	0.32	0.03	1.33	0.23	0.33	0.30
Pr	0.01	0.00	0.03	0.02	0.04	0.06	0.01	0.03	0.00	0.30	0.02	0.05	0.06
Nd	0.33	0.39	0.40	0.54	0.05	0.11	0.04	0.07	0.09	1.84	0.20	0.26	0.36
Sm	1.07	0.84	0.76	1.11	0.03	0.02	0.01	l.d.	0.30	0.70	0.28	0.43	0.56
Eu	0.49	0.40	0.55	0.53	0.05	0.03	0.01	0.02	0.17	0.39	0.15	0.24	0.25
Gd	2.19	2.12	1.85	2.35	0.18	0.21	0.05	0.18	1.25	1.96	0.81	1.39	1.77
Tb	0.29	0.34	0.28	0.31	0.05	0.05	0.02	0.05	0.23	0.48	0.17	0.33	0.42
Dy	1.87	1.66	2.21	2.13	0.48	0.68	0.14	0.48	2.10	3.64	1.53	2.89	2.51
Ho	0.33	0.26	0.29	0.33	0.15	0.18	0.05	0.12	0.58	0.92	0.40	0.80	0.78
Er	0.64	0.72	0.83	0.82	0.52	0.59	0.19	0.42	1.93	2.92	1.06	2.60	2.55
Tm	0.13	0.11	0.10	0.13	0.09	0.11	0.02	0.10	0.22	0.42	0.22	0.43	0.46
Yb	0.73	0.85	0.48	0.79	0.60	0.68	0.17	0.60	1.78	2.96	1.29	2.84	2.49
Lu	0.13	0.04	0.10	0.08	0.14	0.11	0.04	0.12	0.32	0.44	0.19	0.41	0.39
Th	0.15	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.05	l.d.	0.28	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.30
U	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.02	l.d.	l.d.	0.02	l.d.	0.05
Cs	l.d.	l.d.	0.04	0.02	0.02	l.d.	0.01	l.d.	-	0.01	0.09	0.02	l.d.
Ba	0.08	0.44	0.20	0.39	0.71	0.79	0.71	0.73	-	1.12	0.14	1.10	2.83
Hf	1.10	1.04	1.26	1.39	l.d.	0.02	0.00	0.02	-	0.16	0.18	0.09	0.10
Ta	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	0.00	0.01	0.00	0.01	-	0.00	0.00	l.d.	0.01
Pb	l.d.	l.d.	0.07	l.d.	0.82	0.55	0.22	0.58	-	0.37	l.d.	0.08	l.d.
Nb	0.01	0.03	0.01	0.00	0.04	0.10	0.04	0.07	-	0.01	l.d.	0.03	0.06
Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	6.57	-	-	-	-
<sup>79</sup> Br	1.95	4.62	4.45	4.28	l.d.	0.09	l.d.	l.d.	l.d.	2.87	6.74	1.17	2.15
<sup>81</sup> Br	2.75	4.73	1.25	5.36	l.d.	0.13	l.d.	0.12	l.d.	0.21	9.52	1.60	5.57
I	l.d.	3.09	0.66	l.d.	0.74	0.27	l.d.	0.31	l.d.	2.25	4.17	0.01	l.d.

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

« NG » : no gas



**Tableau A2.2 : Analyses LA-ICP-MS/MS représentatives des clinopyroxènes (ppm)**

	MA1440	MA1440	MA1440	MA1440	MA1440	MA1440	MA1440	MA1506	MA1506	MA1513B	MA1513B	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527
Mode :	NG	NG	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O
Rb	0.02	l.d.	0.02	l.d.	l.d.	l.d.	0.08	0.01	l.d.	0.02	l.d.	0.00	0.10	0.05	0.01	0.21	l.d.	l.d.	l.d.
Sr	21.28	21.12	22.19	22.05	20.11	20.19	20.23	0.77	0.37	0.08	0.02	0.39	0.34	0.35	0.47	0.57	0.31	0.40	0.25
Y	6.33	7.40	6.13	8.90	8.33	9.27	11.19	2.71	4.48	5.93	6.43	8.62	8.87	9.30	3.22	8.63	10.93	6.56	12.36
Zr	17.15	20.54	16.88	25.92	22.88	20.55	25.95	0.95	0.49	0.04	0.05	0.16	0.16	0.14	0.10	0.19	0.71	0.23	0.34
Mo	0.07	0.04	l.d.	-	-	-	-	0.04	l.d.	l.d.	0.02	0.05	0.10	0.05	l.d.	0.02	0.13	-	-
La	0.11	0.04	0.08	0.07	0.05	0.07	0.06	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00
Ce	0.83	0.31	0.65	0.35	0.26	0.53	0.49	0.05	0.01	0.00	0.04	0.02	0.02	0.03	0.02	0.04	0.06	0.02	0.02
Pr	0.15	0.09	0.15	0.09	0.08	0.13	0.12	0.01	0.01	0.01	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01
Nd	1.18	0.76	0.84	0.64	0.52	0.73	0.72	0.13	0.13	0.02	l.d.	0.10	0.16	0.06	0.04	0.12	0.20	0.06	0.14
Sm	0.45	0.43	0.36	0.39	0.36	0.38	0.40	0.14	0.24	0.04	0.03	0.26	0.20	0.41	0.09	0.20	0.30	0.16	0.27
Eu	0.19	0.10	0.18	0.20	0.17	0.16	0.23	0.06	0.13	0.03	0.02	0.12	0.10	0.12	0.05	0.12	0.18	0.09	0.11
Gd	0.50	0.75	0.46	0.69	0.63	0.68	1.01	0.34	0.45	0.32	0.30	0.88	0.74	0.98	0.27	0.56	0.95	0.46	0.90
Tb	0.12	0.16	0.13	0.19	0.17	0.15	0.21	0.07	0.10	0.08	0.10	0.17	0.18	0.22	0.07	0.17	0.19	0.10	0.22
Dy	0.84	1.17	0.90	1.51	1.25	1.42	1.87	0.49	0.72	0.81	0.90	1.38	1.65	1.57	0.48	1.35	1.75	0.98	1.76
Ho	0.22	0.33	0.23	0.39	0.28	0.32	0.43	0.11	0.16	0.26	0.25	0.38	0.38	0.35	0.12	0.31	0.40	0.25	0.45
Er	0.80	0.97	0.72	1.06	0.99	1.12	1.36	0.30	0.46	0.61	0.87	1.07	1.05	0.94	0.34	1.09	1.20	0.77	1.46
Tm	0.12	0.15	0.12	0.15	0.14	0.18	0.17	0.06	0.08	0.10	0.15	0.15	0.16	0.17	0.07	0.15	0.17	0.12	0.19
Yb	1.15	1.23	0.82	1.06	0.95	1.28	1.38	0.31	0.38	0.73	0.84	1.08	1.15	1.11	0.49	0.87	1.41	0.69	1.27
Lu	0.17	0.15	0.14	0.16	0.17	0.19	0.21	0.04	0.08	0.11	0.13	0.14	0.16	0.13	0.08	0.12	0.21	0.11	0.22
Th	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	0.00	0.00	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.02	l.d.	l.d.	l.d.
U	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.
Cs	-	-	-	0.00	0.01	l.d.	l.d.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	0.01
Ba	-	-	-	l.d.	0.04	0.06	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.30	0.01
Hf	-	-	-	0.71	0.52	0.61	0.70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	0.08
Ta	-	-	-	0.07	0.05	0.08	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00	l.d.
Pb	-	-	-	0.04	0.10	0.05	0.14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	0.01
Nb	-	-	-	0.31	0.30	0.34	0.31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00	0.00
Cl	l.d.	l.d.	l.d.	-	-	-	-	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	-	-
<sup>79</sup> Br	l.d.	0.66	0.35	l.d.	0.06	l.d.	l.d.	l.d.	0.33	1.44	0.17	1.33	l.d.	l.d.	l.d.	2.15	l.d.	l.d.	4.63
<sup>81</sup> Br	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.15	l.d.	0.24	l.d.	l.d.	0.29	0.74	l.d.	0.09	0.23	l.d.	3.09	0.51	l.d.	2.73
I	2.09	l.d.	0.39	l.d.	l.d.	l.d.	0.63	l.d.	l.d.	1.44	0.74	2.71	1.54	0.42	l.d.	0.27	l.d.	0.73	1.24

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

« NG » : no gas

**Tableau A2.3 : Analyses LA-ICP-MS/MS représentatives des orthopyroxènes (ppm)**

	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1512	MA1512	MA1512	MA1512	MA1513B	MA1513B	MA1513B
Mode :	NG	NG	NG	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	NG	NG	NG	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	NG	NG	NG
Rb	l.d.	0.02	0.04	l.d.	0.00	0.04	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	0.02	0.04	l.d.	l.d.	l.d.	0.05	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.11	0.08
Sr	0.13	0.06	0.06	0.19	0.02	0.07	0.10	0.07	0.03	0.03	0.00	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.03	0.01
Y	0.98	0.52	0.52	0.69	0.15	0.49	0.47	0.82	0.18	0.23	0.59	0.64	0.36	0.67	0.71	1.01	0.00	l.d.	0.02	0.04	0.44	0.24	0.33
Zr	0.21	0.21	0.18	0.24	0.11	0.21	0.15	0.25	0.71	0.71	1.57	1.91	0.94	1.44	1.57	2.13	0.00	l.d.	0.00	0.01	l.d.	0.03	l.d.
Mo	l.d.	0.06	0.03	l.d.	-	-	-	-	0.02	l.d.	0.03	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	l.d.	0.00
La	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.00	0.00	l.d.	0.00	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.
Ce	0.04	0.02	0.01	0.03	0.00	0.02	0.00	0.03	0.07	0.00	0.00	0.02	0.01	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	0.00	l.d.	0.00	0.01	0.00	0.00
Pr	0.00	l.d.	0.01	0.00	l.d.	0.01	0.00	0.00	0.00	l.d.	0.03	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	0.00	0.00	l.d.	0.00
Nd	0.05	0.02	0.04	0.02	0.01	l.d.	0.04	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.05	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.
Sm	0.05	0.02	0.02	l.d.	0.02	0.02	0.00	0.01	l.d.	0.03	0.02	0.01	0.02	0.04	0.06	0.10	0.00	0.01	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	0.01
Eu	0.02	0.01	0.01	0.02	l.d.	0.01	0.01	0.01	l.d.	0.01	0.02	0.04	l.d.	0.03	0.02	0.04	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.00	l.d.
Gd	0.05	0.03	0.03	0.04	0.00	0.00	0.03	0.07	0.02	0.03	0.15	0.12	0.05	0.09	0.08	0.20	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01
Tb	0.01	0.01	0.00	0.01	l.d.	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03	0.00	0.01	l.d.	l.d.	0.00	0.00	0.00
Dy	0.17	0.08	0.03	0.05	l.d.	0.01	0.04	0.11	0.02	0.02	0.13	0.14	0.10	0.13	0.11	0.21	0.00	0.03	0.00	0.02	0.07	0.01	0.04
Ho	0.03	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.04	0.01	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03	0.04	0.00	0.01	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.01
Er	0.14	0.06	0.09	0.12	0.03	0.03	0.07	0.12	0.02	0.02	0.06	0.10	0.05	0.05	0.03	0.10	l.d.	l.d.	0.01	0.01	0.07	0.08	0.05
Tm	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.00	0.01	0.02	0.02	0.00	0.01	0.01	0.00	l.d.	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01
Yb	0.20	0.14	0.14	0.13	0.04	0.18	0.08	0.22	0.02	0.04	0.04	0.04	0.08	0.07	0.10	0.09	l.d.	l.d.	0.03	0.03	0.24	0.18	0.15
Lu	0.04	0.05	0.02	0.02	0.02	0.04	0.04	0.05	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.00	0.02	0.00	l.d.	0.01	l.d.	0.03	0.02	0.03
Th	0.05	0.03	0.04	0.06	l.d.	0.04	l.d.	0.08	l.d.	0.01	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.07	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
U	0.00	0.01	0.01	0.00	l.d.	l.d.	0.03	l.d.	0.01	l.d.	0.08	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cs	-	-	-	-	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	-	-	-	-	0.02	l.d.	0.01	0.02	0.01	0.02	l.d.	0.00	-	-	-
Ba	-	-	-	-	l.d.	0.02	0.02	l.d.	-	-	-	-	l.d.	0.06	0.09	l.d.	0.02	l.d.	l.d.	l.d.	-	-	-
Hf	-	-	-	-	0.01	0.01	0.03	0.02	-	-	-	-	0.12	0.15	0.13	0.16	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	-	-	-
Ta	-	-	-	-	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	-	-	-	-	0.00	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.00	l.d.	-	-	-
Pb	-	-	-	-	0.06	0.02	l.d.	l.d.	-	-	-	-	0.04	0.01	0.07	l.d.	0.03	0.04	0.06	l.d.	-	-	-
Nb	-	-	-	-	0.00	l.d.	0.00	0.00	-	-	-	-	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	-	-	-
Cl	77.09	46.77	44.32	59.18	-	-	-	-	l.d.	11.02	12.44	115.54	-	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	l.d.	l.d.
<sup>79</sup> Br	l.d.	0.52	l.d.	0.87	1.62	l.d.	1.13	2.06	0.18	0.09	0.14	l.d.	l.d.	1.37	2.24	1.53	l.d.	0.96	4.62	6.46	0.99	l.d.	l.d.
<sup>81</sup> Br	1.45	4.69	1.31	0.69	1.22	l.d.	l.d.	l.d.	0.93	3.46	1.88	l.d.	l.d.	0.57	1.45	2.57	0.64	0.45	5.72	4.15	2.36	0.83	0.89
I	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	1.42	l.d.	l.d.	2.66	1.52	2.21	0.25	l.d.	l.d.	0.20	l.d.	l.d.	l.d.	1.03	0.91	1.67	1.87	1.08

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

« NG » : no gas

**Tableau A2.3 (suite) : Analyses LA-ICP-MS/MS représentatives des orthopyroxènes (ppm)**

	MA1513B	MA1513B	MA1513B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527
Mode :	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	NG	NG	NG	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	NG	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O
Rb	0.01	0.01	l.d.	l.d.	0.01	0.07	l.d.	l.d.	0.01	0.02	0.07	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Sr	0.00	0.00	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.01	1.79	0.14	0.00	l.d.	0.26
Y	0.24	0.01	0.32	0.70	0.25	0.52	0.35	0.30	0.53	0.52	0.15	0.19	0.65	1.09	0.16	0.61
Zr	0.00	0.00	l.d.	l.d.	0.01	0.04	l.d.	0.00	l.d.	0.01	l.d.	0.07	0.22	0.05	0.01	0.02
Mo	-	-	-	l.d.	l.d.	l.d.	0.06	-	-	-	0.10	0.06	-	-	-	-
La	0.00	0.00	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	0.00	l.d.
Ce	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.00	0.01	l.d.	0.03	l.d.	l.d.	0.00	0.01	0.00	0.00	l.d.
Pr	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	l.d.	0.00	0.00	l.d.	l.d.	0.00	0.00	0.00	l.d.
Nd	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.02	0.01	l.d.	0.01	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	0.03	0.00	l.d.	0.00
Sm	0.02	0.01	l.d.	0.06	l.d.	0.03	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.01	l.d.	0.00	0.00	0.01	0.03
Eu	0.00	0.00	0.00	l.d.	0.01	l.d.	0.01	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.01	l.d.	0.01
Gd	l.d.	0.00	0.00	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.02	l.d.	l.d.	0.01	0.04	0.00	0.01
Tb	l.d.	0.00	0.00	0.00	l.d.	0.01	l.d.	0.01	0.00	0.00	l.d.	0.01	0.01	0.01	l.d.	0.01
Dy	0.01	0.00	0.01	0.02	l.d.	0.05	0.04	0.03	0.08	0.01	0.02	0.03	0.06	0.12	0.03	0.04
Ho	0.01	l.d.	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.04	0.00	0.02
Er	0.03	l.d.	0.07	0.08	0.08	0.15	0.05	0.06	0.05	0.07	0.04	0.06	0.10	0.15	0.02	0.06
Tm	0.02	0.00	0.01	0.03	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.03	0.03	0.01	0.01
Yb	0.13	l.d.	0.20	0.14	0.12	0.25	0.14	0.14	0.18	0.21	0.12	0.11	0.17	0.26	0.06	0.16
Lu	0.02	0.00	0.03	0.02	0.03	0.04	0.02	0.03	0.04	0.02	0.02	0.01	0.04	0.04	0.02	0.03
Th	l.d.	l.d.	l.d.	0.02	0.01	0.00	0.00	0.04	0.04	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
U	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.04	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cs	0.00	l.d.	l.d.	-	-	-	-	0.01	l.d.	0.01	-	-	0.00	0.02	l.d.	l.d.
Ba	0.04	0.02	l.d.	-	-	-	-	0.04	0.02	l.d.	-	-	0.05	0.01	l.d.	0.09
Hf	0.00	l.d.	0.00	-	-	-	-	l.d.	l.d.	l.d.	-	-	0.01	0.02	0.00	0.01
Ta	l.d.	l.d.	l.d.	-	-	-	-	0.00	l.d.	0.00	-	-	l.d.	0.00	l.d.	0.00
Pb	0.08	0.02	l.d.	-	-	-	-	l.d.	0.04	0.02	-	-	0.07	0.13	l.d.	0.05
Nb	l.d.	0.00	0.00	-	-	-	-	l.d.	l.d.	0.00	-	-	l.d.	l.d.	l.d.	0.00
Cl	-	-	-	67.54	60.93	45.97	27.38	-	-	-	114.00	162.47	-	-	-	-
<sup>79</sup> Br	1.83	l.d.	1.49	4.84	3.31	l.d.	0.94	0.51	1.24	0.57	1.95	0.40	3.71	0.86	1.64	3.50
<sup>81</sup> Br	2.32	l.d.	2.86	4.89	3.50	l.d.	1.32	0.30	l.d.	l.d.	0.77	0.90	3.24	1.97	l.d.	3.61
I	0.55	l.d.	0.71	0.46	l.d.	0.19	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	4.11	0.24	2.53	0.31	1.43	0.24

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

« NG » : no gas

**Tableau A2.4 : Analyses LA-ICP-MS/MS représentatives des serpentines (ppm)**

	MA1501	MA1501	MA1501	MA1501	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1512	MA1512	MA1512
Mode :	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	NG	NG	NG	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O
Rb	l.d.	l.d.	0.14	0.08	0.04	l.d.	l.d.	l.d.	0.03	0.05	0.10	0.00	0.14	0.16	0.11	0.06	0.03	0.04	0.11	0.12	0.01	0.14	0.04
Sr	0.68	0.24	0.67	0.06	1.22	1.20	1.36	2.09	0.75	1.15	1.35	1.99	0.11	0.10	0.12	0.12	0.04	0.10	0.12	0.14	2.65	3.22	4.47
Y	0.16	0.10	0.54	0.12	0.07	1.33	0.10	0.11	0.11	0.15	0.03	0.65	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.02	0.14	0.05	0.00	0.01	0.01
Zr	0.52	0.28	1.07	0.27	0.03	0.31	0.07	0.05	0.06	0.08	0.03	0.24	l.d.	l.d.	0.04	0.05	0.02	0.13	0.29	0.19	0.00	0.00	0.00
Mo	0.09	0.11	0.34	0.03	l.d.	0.15	l.d.	0.03	-	-	-	-	0.05	0.02	0.10	l.d.	-	-	-	-	-	-	-
La	0.08	0.04	0.22	0.03	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.05	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ce	0.24	0.10	0.75	0.20	0.01	0.10	0.02	l.d.	0.02	0.01	0.01	0.11	0.00	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.00	l.d.	l.d.	l.d.
Pr	0.02	0.01	l.d.	0.03	0.00	0.02	0.00	l.d.	0.00	l.d.	0.00	0.03	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	l.d.
Nd	0.05	0.05	l.d.	0.07	0.00	0.17	0.03	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	0.08	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Sm	0.01	l.d.	0.09	0.01	0.02	0.06	0.02	0.02	l.d.	0.01	0.00	0.06	0.02	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	0.02	0.00	0.01	l.d.	0.01	0.01
Eu	0.04	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.03	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.01	0.00	0.00	l.d.	l.d.
Gd	l.d.	l.d.	0.05	0.02	l.d.	0.22	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.05	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.00	0.01	0.03	0.01	l.d.	0.00	l.d.
Tb	0.00	0.00	0.04	0.01	0.00	0.02	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	l.d.	0.02	l.d.	0.00	l.d.	0.00	0.01	0.00	l.d.	0.00	0.00
Dy	0.01	0.01	0.08	0.01	0.00	0.14	0.01	0.02	0.02	0.01	0.00	0.09	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.01	0.05	0.02	0.00	0.01	0.00
Ho	0.01	0.00	0.03	0.00	l.d.	0.03	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	l.d.	l.d.	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Er	0.01	0.00	0.06	l.d.	0.00	0.18	l.d.	0.01	0.02	0.02	0.01	0.07	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.01	l.d.	0.01	0.01	l.d.	0.00	l.d.
Tm	0.00	0.00	0.03	l.d.	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.
Yb	0.01	l.d.	0.07	0.02	0.01	0.20	0.01	0.04	0.03	0.02	0.01	0.03	l.d.	0.01	l.d.	0.02	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	0.01	0.01	0.02
Lu	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.01	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.01	0.01
Th	0.07	0.05	0.19	0.02	0.00	0.00	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	0.05	l.d.	0.00	0.00	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
U	0.02	0.01	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.
Cs	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00	0.01	0.01	l.d.	-	-	-	-	l.d.	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00
Ba	-	-	-	-	-	-	-	-	0.31	0.62	0.38	1.25	-	-	-	-	0.07	0.18	0.15	0.11	0.28	0.26	0.45
Hf	-	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	0.00	0.00	0.02	-	-	-	-	0.01	l.d.	0.04	0.02	0.01	l.d.	l.d.
Ta	-	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	-	-	-	-	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	0.07	0.01	l.d.	l.d.	-	-	-	-	l.d.	0.04	l.d.	0.01	l.d.	0.01	0.01
Nb	-	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	0.00	0.00	0.01	-	-	-	-	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.00	0.00
Cl	275.39	152.15	503.12	49.57	279.71	882.72	712.74	239.96	-	-	-	-	277.25	250.53	350.05	l.d.	-	-	-	-	-	-	-
<sup>79</sup> Br	5.35	0.20	7.59	0.80	l.d.	4.24	3.93	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	5.16	2.01	l.d.	1.33	l.d.	l.d.	l.d.	2.86	1.96	3.26	l.d.	0.93
<sup>81</sup> Br	5.36	0.65	7.42	1.20	l.d.	4.14	3.57	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	4.32	2.20	0.70	3.24	l.d.	l.d.	l.d.	1.42	0.11	2.91	l.d.	1.02
I	15.82	9.32	71.44	47.41	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	3.07	5.48	6.03	3.96	l.d.	1.14	6.76	3.12	0.22	0.59	22.91

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

« NG » : no gas

**Tableau A2.4 (suite) : Analyses LA-ICP-MS/MS représentatives des serpentines (ppm)**

	MA1513B	MA1513B	MA1513B	MA1513B	MA1513B	MA1513B	MA1515	MA1515	MA1515	MA1515	MA1515	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	
Mode :	NG	NG	NG	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O
Rb	0.01	0.05	0.07	0.02	0.08	0.02	0.04	l.d.	l.d.	0.02	0.05	l.d.	0.08	0.06	l.d.	l.d.	0.05	0.12	
Sr	0.12	0.20	0.03	0.07	0.03	0.02	l.d.	0.01	0.01	0.02	2.01	1.96	2.83	1.76	1.90	1.62	1.10	2.27	
Y	0.03	0.01	l.d.	0.02	0.26	0.04	0.00	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	0.37	0.02	0.04	0.02	0.06	0.02	0.24	
Zr	0.15	0.02	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.03	l.d.	0.01	l.d.	0.00	0.00	0.01	
Mo	0.00	0.09	0.01	0.01	-	-	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.11	0.01	0.01	l.d.	-	-	-	-	
La	0.00	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	l.d.	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	l.d.	
Ce	0.03	0.03	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	
Pr	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	
Nd	0.01	0.01	0.00	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	0.00	0.01	
Sm	l.d.	0.01	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	0.01	
Eu	0.01	0.02	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	0.01	l.d.	0.00	l.d.	0.00	l.d.	0.00	
Gd	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.05	l.d.	l.d.	0.00	0.00	0.00	l.d.	
Tb	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	0.00	l.d.	0.00	0.00	l.d.	
Dy	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.03	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.05	0.01	0.02	l.d.	0.01	0.00	0.04	
Ho	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.02	l.d.	0.00	0.00	l.d.	l.d.	0.01	
Er	0.01	l.d.	0.00	l.d.	0.05	0.02	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.03	l.d.	0.01	0.00	0.01	0.00	0.04	
Tm	0.00	0.00	l.d.	l.d.	0.01	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.00	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.02	
Yb	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.12	0.04	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.07	0.03	0.02	l.d.	0.05	0.01	0.13	
Lu	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.00	0.01	l.d.	0.00	l.d.	0.00	l.d.	0.02	
Th	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
U	0.00	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
Cs	-	-	-	-	0.03	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	0.01	0.01	0.02	
Ba	-	-	-	-	0.07	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-	0.23	0.35	0.28	1.16	
Hf	-	-	-	-	0.00	l.d.	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	l.d.	0.00	l.d.	
Ta	-	-	-	-	l.d.	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	0.00	0.00	l.d.	
Pb	-	-	-	-	l.d.	l.d.	-	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	0.01	0.02	l.d.	
Nb	-	-	-	-	l.d.	0.00	-	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	
Cl	143.38	369.20	269.84	442.43	-	-	18.86	l.d.	18.24	87.97	616.06	1140.49	395.64	570.91	-	-	-	-	
<sup>79</sup> Br	0.27	l.d.	l.d.	1.13	9.98	11.96	0.73	l.d.	l.d.	l.d.	2.25	1.50	2.06	1.74	0.06	8.96	5.15	1.19	
<sup>81</sup> Br	0.58	0.53	0.06	1.07	9.51	12.13	1.13	l.d.	0.69	0.18	l.d.	1.35	1.33	2.85	0.61	7.29	1.43	0.62	
I	l.d.	0.76	0.46	0.88	1.81	1.98	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	1.06	0.58	1.95	1.34	0.03	1.13	0.53	l.d.	

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

« NG » : no gas

**Tableau A2.5 : Analyses LA-ICP-MS/MS représentatives des olivines (ppm)**

	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1513B	MA1513B	MA1513B	MA1515	MA1515	MA1515	MA1515	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B	MA1516B
Mode :	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O
Rb	0.07	0.05	0.35	0.05	0.07	l.d.	l.d.	0.04	0.00	0.03	0.01	l.d.	0.04	l.d.	0.00	0.02	0.01	l.d.	0.12	0.03	0.02	l.d.	l.d.
Sr	0.25	0.05	1.26	0.02	0.01	0.02	l.d.	0.01	0.02	0.01	0.07	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	0.05	0.00	l.d.	0.00	l.d.
Y	0.01	l.d.	0.22	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	0.04	l.d.	l.d.	0.07	0.01	0.02	0.01	0.01	l.d.	0.01	0.01	0.02	l.d.	l.d.	l.d.	0.01
Zr	0.01	l.d.	0.21	0.01	0.16	l.d.	0.08	0.14	0.01	0.00	l.d.	0.01	0.02	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	0.01	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00
Mo	l.d.	0.10	l.d.	l.d.	l.d.	0.05	0.05	-	-	0.15	0.04	l.d.	0.06	0.05	l.d.	l.d.	l.d.	0.06	l.d.	0.00	-	-	-
La	0.00	l.d.	0.02	l.d.	0.05	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.05	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	0.03	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.
Ce	l.d.	0.00	0.01	0.00	0.05	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.00	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.00	0.00	l.d.	l.d.
Pr	l.d.	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	0.04	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.00	0.00	l.d.
Nd	0.02	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	0.02	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	0.03	l.d.	0.01	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Sm	l.d.	0.01	0.02	l.d.	0.05	0.01	l.d.	l.d.	0.03	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.04	0.01
Eu	l.d.	l.d.	0.02	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.00	0.00	l.d.	0.00	0.01	l.d.	0.00	l.d.	0.00	0.00	l.d.	l.d.
Gd	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	0.00	0.02	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00
Tb	l.d.	l.d.	0.02	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	0.00	0.00	0.04	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	0.00	l.d.	l.d.
Dy	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.03	l.d.	0.02	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.03
Ho	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	0.01	l.d.	0.00	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.00	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.00
Er	0.01	l.d.	0.01	l.d.	0.01	l.d.	0.02	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	0.00	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.
Tm	l.d.	l.d.	0.01	0.00	0.00	0.01	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	0.01	0.01	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.02	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.
Yb	l.d.	l.d.	0.11	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.03	l.d.	l.d.	0.01	0.01	0.03	l.d.
Lu	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	0.01	l.d.	0.01	l.d.	0.00	0.01	0.00	0.00	l.d.	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	l.d.	0.00	l.d.	0.01
Th	0.00	l.d.	0.01	l.d.	0.01	l.d.	0.01	0.07	0.18	l.d.	0.00	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	0.02	l.d.	l.d.	l.d.
U	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.06	l.d.	0.03	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cs	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	0.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	l.d.	l.d.
Ba	-	-	-	-	-	-	-	0.07	l.d.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	l.d.	l.d.
Hf	-	-	-	-	-	-	-	0.01	l.d.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	l.d.	l.d.
Ta	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	l.d.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00	l.d.	l.d.
Pb	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	l.d.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	0.15	l.d.
Nb	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	l.d.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00	l.d.	l.d.
Cl	106.90	l.d.	695.14	40.26	l.d.	l.d.	l.d.	-	-	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	-	-	-
<sup>79</sup> Br	0.14	l.d.	0.56	l.d.	1.94	0.16	l.d.	0.27	l.d.	l.d.	1.13	0.58	1.27	2.79	0.24	0.92	2.18	2.39	1.12	2.58	l.d.	1.16	l.d.
<sup>81</sup> Br	2.80	1.73	4.66	4.37	4.98	0.63	3.66	0.32	l.d.	0.30	3.46	2.15	1.63	3.02	0.68	1.31	2.46	2.66	1.83	2.26	l.d.	1.08	l.d.
I	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.99	0.86	0.90	l.d.	l.d.	l.d.	2.34	1.57	0.68	l.d.	1.91	1.03	l.d.	l.d.	2.23	1.93	l.d.	l.d.	l.d.

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

« NG » : no gas

**Tableau A2.5 (suite) : Analyses LA-ICP-MS/MS représentatives des olivines (ppm)**

	MA1516B	MA1519	MA1519	MA1519	MA1519	MA1527	MA1527
Mode :	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	NG	NG
Rb	l.d.	0.02	l.d.	l.d.	0.03	l.d.	l.d.
Sr	0.03	l.d.	0.01	0.01	0.03	l.d.	0.10
Y	0.01	0.01	0.03	0.02	0.00	l.d.	0.01
Zr	l.d.	0.01	0.02	0.01	l.d.	l.d.	l.d.
Mo	-	-	-	-	-	l.d.	0.07
La	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	l.d.	l.d.
Ce	l.d.	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	l.d.
Pr	l.d.	0.00	l.d.	0.00	0.00	l.d.	l.d.
Nd	0.00	0.00	l.d.	0.00	0.00	0.00	l.d.
Sm	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	l.d.	l.d.
Eu	l.d.	0.00	l.d.	0.00	l.d.	0.00	l.d.
Gd	0.01	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Tb	0.00	0.00	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Dy	l.d.	l.d.	0.00	0.01	0.01	l.d.	l.d.
Ho	0.00	0.00	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.
Er	0.01	0.00	0.01	l.d.	0.01	l.d.	l.d.
Tm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	l.d.	l.d.
Yb	l.d.	0.01	0.01	0.04	0.01	l.d.	l.d.
Lu	l.d.	l.d.	0.01	0.01	0.00	0.00	l.d.
Th	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
U	l.d.	0.01	0.02	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cs	l.d.	l.d.	l.d.	0.02	l.d.	-	-
Ba	0.05	0.04	0.08	0.01	0.09	-	-
Hf	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	-	-
Ta	l.d.	l.d.	0.00	0.00	0.00	-	-
Pb	0.01	0.06	l.d.	l.d.	0.01	-	-
Nb	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	-	-
Cl	-	-	-	-	-	6.82	112.47
<sup>79</sup> Br	l.d.	l.d.	1.04	1.68	0.75	5.88	0.86
<sup>81</sup> Br	l.d.	l.d.	1.06	1.63	1.00	1.47	2.85
I	l.d.	0.90	1.30	1.81	0.94	5.10	l.d.

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

« NG » : no gas

**Tableau A2.6 : Analyses LA-ICP-MS/MS représentatives des spinelles (ppm)**

	MA1501	MA1501	MA1501	MA1501	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1506	MA1510	MA1510	MA1510	MA1510	MA1512	MA1512	MA1513B	MA1513B	MA1513B	MA1513B	MA1515
Mode :	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	NG	NG	NG	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	NG	NG	NG	N <sub>2</sub> O	NG
Rb	0.02	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	0.14	0.00	0.02	0.08	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.02	0.02	l.d.	0.01	0.03	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Sr	l.d.	0.01	0.01	0.34	l.d.	0.00	0.22	0.32	0.41	0.01	0.24	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	0.03	0.02	l.d.	0.02	0.01	0.01	l.d.
Y	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.07	0.03	l.d.	l.d.	0.01	0.18	0.00	l.d.	0.01	0.02	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	0.03	l.d.	0.02	0.01
Zr	0.06	0.13	0.03	l.d.	l.d.	l.d.	0.20	0.17	l.d.	l.d.	0.17	l.d.	l.d.	0.03	0.08	0.21	0.01	l.d.	l.d.	0.06	l.d.	0.02	0.01
Mo	l.d.	l.d.	0.04	l.d.	0.06	0.05	l.d.	l.d.	-	-	-	-	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	-	-	l.d.	0.16	l.d.	-	l.d.
La	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.01	l.d.	l.d.	0.01	0.01	l.d.	l.d.	0.08	0.03	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.02	l.d.	l.d.
Ce	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.01	0.01	0.02	l.d.	l.d.	l.d.	0.05	0.00	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.01	0.03	0.09	l.d.	l.d.
Pr	l.d.	0.00	0.06	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.00	0.00	l.d.	0.00	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	0.02	l.d.	0.01	l.d.	l.d.
Nd	0.01	0.01	l.d.	0.01	l.d.	0.02	0.06	0.05	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.04	0.02	l.d.	0.01	l.d.	0.05	0.03	0.02	l.d.	l.d.
Sm	0.01	l.d.	0.01	l.d.	0.03	0.03	0.05	l.d.	0.12	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.04	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.09	l.d.	l.d.
Eu	l.d.	0.00	l.d.	0.02	l.d.	0.01	l.d.	0.04	0.01	l.d.	0.04	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	0.01	0.00	l.d.	l.d.	l.d.
Gd	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.02	l.d.	l.d.	l.d.	0.04	l.d.	0.10	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	0.06	l.d.	0.03	l.d.	l.d.
Tb	l.d.	0.00	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.
Dy	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.04	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	0.01	0.02
Ho	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.02	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.00	0.01	l.d.	0.01	l.d.	l.d.
Er	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.03	0.03	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.02	l.d.
Tm	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	0.01	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	0.00	l.d.
Yb	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.02	l.d.	0.03	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.
Lu	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.03	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	0.04	l.d.	l.d.	0.02	l.d.
Th	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	0.01	l.d.	0.01
U	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	0.03	l.d.	l.d.
Cs	-	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	-	-	-	-	0.08	l.d.	-	-	-	l.d.	-
Ba	-	-	-	-	-	-	-	-	0.22	l.d.	1.69	0.16	-	-	-	-	l.d.	0.02	-	-	-	l.d.	-
Hf	-	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	l.d.	l.d.	0.02	-	-	-	-	l.d.	l.d.	-	-	-	l.d.	-
Ta	-	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	-	-	-	-	l.d.	l.d.	-	-	-	l.d.	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	0.13	l.d.	0.14	0.17	-	-	-	-	0.05	0.11	-	-	-	0.06	-
Nb	-	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	-	-	-	-	0.00	0.00	-	-	-	0.00	-
Cl	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	-	-	-	-	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	-	-	l.d.	l.d.	l.d.	-	l.d.
<sup>79</sup> Br	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	7.22	l.d.	l.d.	0.09	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
<sup>81</sup> Br	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.76	7.94	l.d.	0.88	3.71	l.d.	2.98	0.33	l.d.	l.d.
I	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	3.15	1.57	0.59	2.41	3.13	l.d.	0.55	l.d.	0.30	9.59	l.d.	0.62	1.95	0.76	1.86	l.d.	5.38	l.d.

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

« NG » : no gas



**Tableau A2.6 (suite) : Analyses LA-ICP-MS/MS représentatives des spinelles (ppm)**

	MA151S	MA151S	MA151S	MA151B	MA151B	MA151B	MA151B	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	MA1527	
Mode :	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O
Rb	0.02	0.11	l.d.	l.d.	0.10	l.d.	0.06	0.10	0.07	0.31	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
Sr	0.00	0.01	0.05	0.03	0.02	0.11	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
Y	0.01	0.01	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	0.06	l.d.	0.01	0.02	l.d.	l.d.	
Zr	0.05	0.04	0.06	0.08	l.d.	0.08	0.01	0.08	0.15	0.90	0.13	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
Mo	l.d.	l.d.	0.03	l.d.	0.08	0.07	0.12	l.d.	l.d.	l.d.	0.12	-	-	-	-	
La	0.00	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	0.02	l.d.	0.00	l.d.	0.07	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	
Ce	0.00	l.d.	0.00	0.26	l.d.	0.07	l.d.	0.01	0.00	0.10	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	
Pr	0.00	l.d.	l.d.	0.09	l.d.	0.01	l.d.	0.00	0.00	0.04	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	
Nd	l.d.	0.13	l.d.	l.d.	0.03	0.02	0.04	l.d.	0.02	0.06	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	
Sm	0.03	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.02	l.d.	l.d.	0.08	0.10	l.d.	l.d.	0.05	0.03	0.00	
Eu	0.00	0.00	l.d.	0.02	l.d.	0.02	l.d.	l.d.	l.d.	0.06	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	
Gd	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.03	l.d.	0.01	l.d.	0.01	l.d.	
Tb	l.d.	l.d.	l.d.	0.03	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	0.00	l.d.	0.00	l.d.	
Dy	l.d.	l.d.	l.d.	0.04	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.03	l.d.	l.d.	l.d.	0.03	l.d.	
Ho	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	0.01	0.00	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	l.d.	0.01	0.00	l.d.	
Er	0.01	l.d.	l.d.	0.04	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.05	l.d.	0.06	l.d.	0.02	l.d.	
Tm	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.05	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	
Yb	l.d.	0.01	l.d.	0.02	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.02	l.d.	l.d.	l.d.	
Lu	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	0.00	n.d.	0.02	0.01	0.00	l.d.	
Th	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.03	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
U	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.05	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	
Cs	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	0.06	l.d.	l.d.	
Ba	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.09	l.d.	l.d.	l.d.	
Hf	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.01	0.01	l.d.	
Ta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	l.d.	l.d.	0.01	
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.12	0.08	l.d.	l.d.	
Nb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	
Cl	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	-	-	-	-	
<sup>79</sup> Br	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.66	l.d.	l.d.	2.62	l.d.	l.d.	l.d.	0.27	
<sup>81</sup> Br	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	4.22	l.d.	l.d.	0.12	3.27	l.d.	l.d.	l.d.	
I	l.d.	0.74	l.d.	1.60	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	6.66	2.06	1.60	1.28	l.d.	1.82	3.12	

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

« NG » : no gas

**Tableau A2.7 : Analyses LA-ICP-MS/MS représentatives des chlorites (ppm)**

	MA1519	MA1519	MA1519	MA1519
Mode :	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O
Rb	0.21	0.99	0.73	0.56
Sr	0.16	0.02	0.04	0.03
Y	0.03	0.01	0.02	0.02
Zr	0.02	0.01	0.01	0.02
Mo	-	-	-	-
La	0.00	0.00	0.00	l.d.
Ce	0.01	0.01	0.00	0.01
Pr	l.d.	0.00	0.00	l.d.
Nd	l.d.	l.d.	l.d.	0.01
Sm	0.00	0.00	l.d.	0.02
Eu	0.00	l.d.	l.d.	0.00
Gd	0.00	l.d.	l.d.	l.d.
Tb	l.d.	0.00	l.d.	0.01
Dy	l.d.	0.03	0.01	0.01
Ho	l.d.	n.d.	0.00	l.d.
Er	l.d.	0.01	0.02	0.01
Tm	l.d.	l.d.	0.00	l.d.
Yb	0.02	l.d.	l.d.	0.01
Lu	0.01	0.01	0.01	l.d.
Th	l.d.	0.07	l.d.	l.d.
U	0.02	l.d.	l.d.	l.d.
Cs	0.01	0.05	0.03	0.03
Ba	1.04	7.99	6.51	5.09
Hf	l.d.	0.01	l.d.	l.d.
Ta	0.00	l.d.	0.01	0.00
Pb	0.14	l.d.	l.d.	0.06
Nb	0.03	0.03	0.04	0.03
Cl	-	-	-	-
<sup>79</sup> Br	l.d.	l.d.	2.24	l.d.
<sup>81</sup> Br	l.d.	0.35	1.40	l.d.
I	l.d.	1.04	0.82	l.d.

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

« NG » : no gas

**Tableau A2.8 : Analyses LA-ICP-MS/MS représentatives des grenats (ppm)**

	MAI505A (bord)	MAI505A (bord)	MAI505A (cœur)	MAI505A (cœur)	MAI505A	MAI505A	MAI505A	MAI505A	MAI448 (bord)	MAI448 (bord)	MAI448 (cœur)	MAI448 (cœur)	MAI448	MAI448	MAI448	MAI448
Mode :	NG	NG	NG	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	NG	NG	NG	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O
Rb	0.32	0.09	0.05	l.d.	0.06	l.d.	0.27	0.03	l.d.	0.04	l.d.	0.02	0.01	0.02	l.d.	1.44
Sr	0.10	0.11	0.02	0.23	5.10	l.d.	0.17	l.d.	0.02	0.02	1.99	0.04	24.23	0.36	0.05	0.18
Y	489.10	385.40	438.53	409.48	395.07	333.26	382.80	511.38	194.38	195.86	723.64	555.96	180.45	185.49	112.21	121.11
Zr	7.59	5.21	2.79	5.23	4.44	5.89	6.42	9.79	6.08	6.53	4.60	5.26	4.05	8.28	2.27	3.35
Mo	0.16	0.32	0.19	0.25	-	-	-	-	0.01	0.08	l.d.	0.16	-	-	-	-
La	1.42	0.41	0.01	0.46	0.02	0.01	l.d.	0.06	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.33	0.00	0.04	0.04
Ce	2.08	0.69	0.02	0.65	0.08	0.01	0.04	0.20	0.02	0.01	0.00	0.01	1.35	0.03	0.04	0.04
Pr	0.46	0.20	0.02	0.10	0.03	0.02	0.02	0.07	0.01	l.d.	l.d.	0.01	0.29	0.01	0.01	0.01
Nd	2.06	1.04	0.50	0.85	0.59	0.37	0.77	0.79	0.31	0.11	0.06	0.12	2.40	0.15	0.19	0.19
Sm	3.79	3.59	4.19	2.59	2.81	2.78	2.86	3.28	2.66	0.99	0.39	0.89	2.96	0.82	0.85	0.82
Eu	2.08	2.04	2.52	1.59	1.56	1.83	1.59	1.80	1.88	0.91	0.58	0.69	1.08	0.64	0.66	0.71
Gd	28.73	24.56	25.45	20.48	20.63	20.59	20.24	23.39	28.11	9.44	23.88	9.82	14.08	7.79	6.39	6.74
Tb	11.05	9.03	9.16	7.63	6.99	6.53	6.55	8.60	8.15	3.95	11.65	5.21	3.67	2.67	2.19	2.41
Dy	91.62	63.69	69.36	72.21	64.92	54.91	62.54	85.13	54.84	35.72	126.09	70.15	30.21	26.88	18.78	19.68
Ho	19.81	13.68	16.25	17.54	15.03	11.17	13.30	19.86	7.68	7.96	27.71	24.29	6.16	6.70	4.02	4.46
Er	55.66	40.98	59.53	49.47	48.59	28.81	40.07	60.55	18.17	22.56	67.20	95.97	18.01	20.35	11.19	13.75
Tm	7.83	6.24	10.00	7.58	7.11	4.03	5.54	8.76	2.23	2.59	7.20	14.28	2.16	2.46	1.38	1.81
Yb	41.32	35.99	72.66	52.26	45.22	22.50	34.94	55.80	13.92	17.06	41.37	97.64	13.82	16.24	9.16	14.34
Lu	5.69	4.78	10.71	6.67	7.19	2.57	5.00	7.88	2.27	2.42	4.74	14.85	1.80	1.80	1.17	2.43
Th	0.01	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	0.14	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.10	l.d.	l.d.	l.d.
U	0.05	0.02	0.01	0.01	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.01	l.d.	0.17	0.02	l.d.	l.d.
Cs	-	-	-	-	l.d.	0.00	0.01	l.d.	-	-	-	-	l.d.	l.d.	0.00	0.04
Ba	-	-	-	-	0.15	l.d.	0.12	l.d.	-	-	-	-	0.01	0.02	0.47	16.81
Hf	-	-	-	-	0.13	0.11	0.18	0.17	-	-	-	-	0.05	0.07	0.08	0.04
Ta	-	-	-	-	0.02	l.d.	l.d.	l.d.	-	-	-	-	0.04	0.12	0.25	l.d.
Pb	-	-	-	-	l.d.	0.09	0.22	0.06	-	-	-	-	0.27	0.03	0.49	0.09
Nb	-	-	-	-	0.01	l.d.	l.d.	0.01	-	-	-	-	0.19	0.64	2.29	0.12
Cl	152.77	154.26	81.13	127.21	-	-	-	-	117.24	49.54	101.52	48.01	-	-	-	-
<sup>79</sup> Br	l.d.	l.d.	l.d.	4.29	l.d.	0.10	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	4.30	0.14	l.d.	l.d.	0.06
<sup>81</sup> Br	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	3.24	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
I	3.23	2.04	1.95	2.52	0.26	4.82	0.71	1.04	4.72	1.36	1.76	2.74	1.39	l.d.	l.d.	1.14

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

« NG » : no gas

**Tableau A2.9 : Analyses LA-ICP-MS/MS représentatives des biotites (ppm)**

	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448
Mode :	NG	NG	NG	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	NG	NG	NG	NG	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O
Rb	341.35	348.02	349.89	323.38	300.16	308.92	302.15	295.85	385.12	350.95	339.22	335.70	366.97	315.33	335.02	348.41
Sr	3.46	3.34	3.04	3.41	3.86	6.11	4.02	3.45	1.72	2.80	3.49	2.92	2.35	1.30	1.69	1.27
Y	6.15	9.11	0.27	0.25	5.42	2.29	2.00	1.13	1.07	1.93	2.08	5.03	0.25	0.16	0.20	0.05
Zr	0.41	0.59	0.43	0.33	0.27	0.38	0.42	0.32	0.10	0.14	0.16	0.18	0.19	0.23	0.49	0.17
Mo	l.d.	0.12	l.d.	l.d.	-	-	-	-	0.12	l.d.	l.d.	0.08	-	-	-	-
La	9.87	1.51	4.40	3.17	14.16	56.16	8.42	9.97	8.83	27.06	14.66	11.26	5.34	1.37	4.74	0.28
Ce	12.30	1.76	5.64	4.00	35.21	67.21	14.92	13.69	4.62	14.34	10.84	7.90	4.06	1.06	3.41	0.22
Pr	2.89	0.44	1.22	0.88	3.41	13.09	2.03	2.64	1.88	5.98	3.29	2.58	1.13	0.24	1.01	0.07
Nd	12.65	2.12	5.65	4.35	12.97	49.97	8.37	11.43	8.01	25.84	14.01	11.85	5.12	1.34	4.72	0.39
Sm	2.10	0.43	0.92	0.78	2.21	6.75	1.03	1.44	0.86	2.96	2.00	1.92	0.70	0.19	0.53	0.10
Eu	0.25	0.10	0.11	0.09	0.39	0.95	0.18	0.22	0.19	0.57	0.39	0.35	0.13	0.04	0.10	0.02
Gd	1.44	0.64	0.36	0.30	1.41	3.75	0.74	0.74	0.70	2.19	1.28	1.13	0.34	0.21	0.36	0.05
Tb	0.17	0.22	0.03	0.05	0.20	0.17	0.09	0.08	0.03	0.12	0.11	0.08	0.02	0.02	0.02	0.00
Dy	1.07	1.44	0.09	0.03	1.08	0.51	0.32	0.19	0.12	0.29	0.66	0.69	0.04	0.02	0.04	l.d.
Ho	0.24	0.41	0.00	0.01	0.24	0.06	0.06	0.03	0.04	0.05	0.10	0.18	0.01	0.01	0.01	0.00
Er	0.80	1.20	0.03	0.03	0.61	0.09	0.20	0.07	0.09	0.08	0.18	0.90	0.01	0.00	0.00	l.d.
Tm	0.13	0.21	0.01	0.00	0.09	0.01	0.03	l.d.	0.00	l.d.	0.07	0.13	0.00	0.00	0.01	l.d.
Yb	0.76	1.61	0.01	0.08	0.65	0.09	0.15	0.07	0.09	0.05	0.25	0.80	0.02	0.01	0.02	l.d.
Lu	0.17	0.22	0.01	0.00	0.07	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.08	l.d.	0.00	l.d.	l.d.
Th	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.05	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
U	l.d.	0.01	0.01	0.01	0.13	0.06	l.d.	l.d.	0.01	0.04	0.14	0.04	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cs	-	-	-	-	1.97	2.05	1.81	1.67	-	-	-	-	1.75	1.61	1.55	1.76
Ba	-	-	-	-	1817.76	1766.91	1846.17	1912.11	-	-	-	-	1612.83	1395.40	1510.68	1488.78
Hf	-	-	-	-	0.01	l.d.	0.03	0.01	-	-	-	-	0.03	0.01	0.04	0.02
Ta	-	-	-	-	1.44	1.48	1.81	1.75	-	-	-	-	0.23	0.78	0.29	0.17
Pb	-	-	-	-	2.30	1.88	2.42	2.17	-	-	-	-	3.28	1.91	2.43	1.88
Nb	-	-	-	-	36.99	36.95	42.16	37.50	-	-	-	-	9.93	24.28	11.09	8.66
Cl	316.35	317.61	316.82	272.44	-	-	-	-	174.38	141.78	147.13	141.66	-	-	-	-
<sup>79</sup> Br	7.49	10.47	9.45	9.46	0.53	0.74	l.d.	1.10	1.66	2.44	2.35	2.75	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
<sup>81</sup> Br	0.15	3.42	l.d.	4.32	l.d.	1.85	l.d.	l.d.	4.46	5.49	5.18	5.51	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
I	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.98	0.88	l.d.	0.26	l.d.	l.d.	l.d.	0.05	0.59	0.27	0.08	l.d.

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

« NG » : no gas

**Tableau A2.10 : Analyses LA-ICP-MS/MS représentatives des muscovites (ppm)**

	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1448	MA1448	MA1448	MA1448
Mode :	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	NG	NG	NG	NG
Rb	174.33	157.67	181.89	165.72	229.87	243.15	228.07	231.40
Sr	146.24	154.37	123.77	151.21	118.35	125.79	117.46	119.39
Y	0.20	0.31	0.02	l.d.	0.38	0.32	0.20	0.23
Zr	1.15	1.36	0.98	1.69	2.23	1.23	2.00	2.16
Mo	-	-	-	-	0.20	0.23	0.27	0.21
La	4.88	6.96	0.49	0.40	2.85	0.04	0.03	0.03
Ce	142.22	231.34	2.03	0.44	149.60	0.29	0.01	0.05
Pr	1.99	3.45	0.13	0.07	1.32	0.01	l.d.	l.d.
Nd	7.63	12.00	0.45	0.25	4.60	l.d.	l.d.	0.06
Sm	1.35	1.87	0.05	0.10	0.65	l.d.	l.d.	0.07
Eu	0.25	0.35	0.04	0.05	0.18	0.02	0.02	0.03
Gd	0.58	1.14	0.05	0.04	0.40	0.03	l.d.	0.03
Tb	0.04	0.07	0.01	l.d.	0.06	0.01	l.d.	l.d.
Dy	0.05	0.16	l.d.	l.d.	0.04	l.d.	l.d.	l.d.
Ho	l.d.	0.01	0.01	0.00	0.01	l.d.	l.d.	0.00
Er	l.d.	0.03	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Tm	0.01	l.d.	l.d.	0.00	0.01	l.d.	l.d.	l.d.
Yb	l.d.	0.03	0.02	0.02	0.04	l.d.	l.d.	l.d.
Lu	l.d.	0.00	0.01	l.d.	0.00	l.d.	l.d.	0.00
Th	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0.04	l.d.	l.d.	l.d.
U	l.d.	0.09	0.03	l.d.	0.14	l.d.	l.d.	l.d.
Cs	0.30	0.14	0.26	0.29	-	-	-	-
Ba	4475.19	4090.77	4228.04	4397.34	-	-	-	-
Hf	0.06	0.08	0.08	0.07	-	-	-	-
Ta	0.86	0.88	0.90	1.01	-	-	-	-
Pb	6.97	7.14	6.86	6.84	-	-	-	-
Nb	41.40	37.59	45.18	44.20	-	-	-	-
Cl	-	-	-	-	164.22	135.33	170.99	122.46
<sup>79</sup> Br	0.85	0.70	0.85	2.11	5.14	3.40	3.18	7.22
<sup>81</sup> Br	l.d.	l.d.	0.51	l.d.	7.74	6.06	5.86	9.57
I	2.38	1.10	0.26	l.d.	l.d.	2.45	1.78	1.53

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

« NG » : no gas

**Tableau A2.11 : Analyses LA-ICP-MS/MS représentatives des scapolites (ppm)**

	MA1505A	MA1505A	MA1505A	MA1505A
Mode :	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O
Rb	1.30	0.99	0.26	0.49
Sr	897.21	873.24	1120.36	1159.75
Y	1.20	0.74	0.30	6.75
Zr	0.27	l.d.	l.d.	0.10
Mo	-	-	-	-
La	12.81	13.62	12.12	1.77
Ce	22.01	22.35	16.82	2.96
Pr	2.43	2.68	2.73	0.26
Nd	9.10	10.28	9.89	1.38
Sm	0.98	1.80	1.89	0.32
Eu	4.03	4.30	1.15	0.61
Gd	1.01	1.28	1.28	0.54
Tb	0.12	0.08	0.08	0.11
Dy	0.36	0.44	0.09	0.76
Ho	0.05	0.02	l.d.	0.21
Er	0.10	0.05	0.02	0.65
Tm	0.02	l.d.	0.01	0.06
Yb	l.d.	l.d.	0.04	0.50
Lu	l.d.	l.d.	0.02	0.05
Th	l.d.	l.d.	l.d.	0.17
U	0.06	l.d.	l.d.	l.d.
Cs	0.23	0.14	l.d.	0.02
Ba	66.74	63.22	58.94	55.55
Hf	0.03	l.d.	l.d.	l.d.
Ta	0.01	l.d.	0.01	l.d.
Pb	20.00	18.39	24.51	18.55
Nb	1.30	0.01	l.d.	0.01
Cl	-	-	-	-
<sup>79</sup> Br	4.52	4.46	8.56	12.42
<sup>81</sup> Br	7.60	10.47	l.d.	7.79
I	429.57	7.13	14.79	2.84

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

« NG » : no gas

**Tableau A2.12 : Analyses LA-ICP-MS/MS représentatives des épidotes (ppm)**

	MA1437	MA1437	MA1437	MA1437
Mode :	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O
Rb	l.d.	0.03	l.d.	l.d.
Sr	213.28	251.68	107.15	74.87
Y	40.64	41.03	35.02	49.96
Zr	30.99	31.05	4.55	8.13
Mo	-	-	-	-
La	0.89	0.76	0.01	0.01
Ce	3.68	3.73	0.01	0.02
Pr	0.64	0.67	0.00	0.01
Nd	3.57	3.72	0.03	0.19
Sm	1.37	1.48	0.12	0.59
Eu	1.44	1.71	0.36	0.44
Gd	2.20	2.42	0.69	2.58
Tb	0.55	0.64	0.29	0.82
Dy	5.58	5.41	3.54	7.08
Ho	1.43	1.46	1.13	1.88
Er	4.80	5.33	4.82	6.22
Tm	0.76	0.78	0.88	1.11
Yb	5.44	5.58	7.08	8.34
Lu	0.80	0.71	1.07	1.31
Th	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
U	l.d.	0.05	l.d.	l.d.
Cs	0.01	0.05	0.01	0.00
Ba	0.34	0.33	0.95	0.56
Hf	0.69	0.61	0.03	0.24
Ta	0.01	l.d.	l.d.	l.d.
Pb	0.74	1.04	3.99	3.89
Nb	0.02	0.01	0.00	0.00
Cl	-	-	-	-
<sup>79</sup> Br	l.d.	0.05	1.47	1.66
<sup>81</sup> Br	l.d.	l.d.	2.30	1.50
I	1.04	0.76	1.24	l.d.

« l.d. » : élément analysé mais non quantifié (sous la limite de détection)

« - » : élément non analysé

« NG » : no gas





<b>MODE NO GAS</b>					
<b>Paramètres laser</b>					
Fluence (J.cm <sup>2</sup> )			2.48		
Taille du spot (µm)			40 – 50		
<b>Paramètres ICP-MS/MS</b>					
Pouvoir de réflectance du plasma (W)			1500		
Flux d'Ar (mL.min <sup>-1</sup> )			490		
Profondeur d'échantillonnage (mm)			5.3		
<b>Masses mesurées et temps de comptage</b>					
Temps d'acquisition : 73,1238 secondes			Période d'échantillonnage : 4,3014 secondes		
Élément	Masses Q1–Q2	Temps de comptage (s)	Élément	Masses Q1–Q2	Temps de comptage (s)
Li	7 -> 7	0.0500	Y	89 -> 89	0.0500
Be	9 -> 9	0.0500	Zr	90 -> 90	0.0500
B	11 -> 11	0.0500	92	92 -> 92	0.0500
44-2+	22 -> 22	0.0500	Mo	95 -> 95	0.0500
Na	23 -> 23	0.0050	I	127 -> 127	0.2000
Mg	24 -> 24	0.0100	La	139 -> 139	0.1000
Al	27 -> 27	0.0010	Ce	140 -> 140	0.1000
Si	29 -> 29	0.0010	Pr	141 -> 141	0.1000
P	31 -> 31	0.0500	Nd	146 -> 146	0.1000
Cl	35 -> 35	0.5000	Sm	147 -> 147	0.1000
K	39 -> 39	0.0100	Eu	153 -> 153	0.1000
Ca	43 -> 43	0.0100	Gd	158 -> 158	0.1000
Ca	44 -> 44	0.0100	Tb	159 -> 159	0.1000
Ti	47 -> 47	0.0500	Dy	162 -> 162	0.1000
Cr	52 -> 52	0.0500	Ho	165 -> 165	0.1000
Fe	54 -> 54	0.0500	Er	166 -> 166	0.1000
Mn	55 -> 55	0.0500	Tm	169 -> 169	0.1000
Br	79 -> 79	0.5000	Yb	172 -> 172	0.1000
Br	81 -> 81	0.5000	Lu	175 -> 175	0.1000
Rb	85 -> 85	0.0500	Th	232 -> 232	0.1000
87	87 -> 87	0.0500	U	238 -> 238	0.1000
Sr	88 -> 88	0.0500	UO	254 -> 254	0.1000

**Tableau A3.1** : Liste des paramètres laser, ICP-MS/MS et des temps de comptage élémentaires en mode *no gas*

<b>MODE N<sub>2</sub>O</b>					
<b>Paramètres laser</b>					
Fluence (J.cm <sup>2</sup> )			1.98		
Taille du spot (μm)			35 – 50		
<b>Paramètres ICP-MS/MS</b>					
Pouvoir de réflectance du plasma (W)			1500		
Flux d'Ar (mL.min <sup>-1</sup> )			700		
Profondeur d'échantillonnage (mm)			7.2		
Flux de N <sub>2</sub> O (%)			15		
<b>Masses mesurées et temps de comptage</b>					
Temps d'acquisition : 115,3240 secondes			Période d'échantillonnage : 5,7662 secondes		
Elément	Masses Q1–Q2	Temps de comptage (s)	Elément	Masses Q1–Q2	Temps de comptage (s)
Li	7 -> 7	0.0800	Zr	90 -> 122	0.1000
Be	9 -> 9	0.0800	Nb	93 -> 125	0.1000
B	11 -> 11	0.0800	I	127 -> 127	0.5000
Na	23 -> 23	0.0100	Cs	133 -> 133	0.0500
Mg	24 -> 24	0.0100	Ba	137 -> 153	0.0500
Al	27 -> 27	0.0050	La	139 -> 155	0.1200
Si	28 -> 28	0.0005	Ce	140 -> 156	0.1200
Si	28 -> 44	0.0005	Pr	141 -> 157	0.1200
Si	29 -> 29	0.0100	Nd	146 -> 162	0.1200
Si	29 -> 45	0.0100	Sm	147 -> 163	0.1200
K	39 -> 39	0.0100	Eu	153 -> 169	0.1200
Ca	43 -> 59	0.0100	Gd	158 -> 174	0.1200
Ca	44 -> 60	0.0100	Tb	159 -> 175	0.1200
Ti	47 -> 63	0.0500	Dy	162 -> 178	0.1200
Cr	52 -> 52	0.0500	Ho	165 -> 181	0.1200
Fe	54 -> 54	0.0500	Er	166 -> 182	0.1200
Fe	54 -> 70	0.0500	Tm	169 -> 185	0.1200
Mn	55 -> 55	0.0500	Yb	172 -> 188	0.1200
Ni	60 -> 60	0.0500	Lu	175 -> 191	0.1200
Br	79 -> 95	1.0000	Hf	178 -> 210	0.1000
Br	81 -> 97	1.0000	Ta	181 -> 213	0.1000
Rb	85 -> 85	0.0500	Pb	208 -> 208	0.0500
Sr	88 -> 104	0.0500	Th	232 -> 248	0.0500
Y	89 -> 105	0.0500	U	238 -> 254	0.0500

**Tableau A3.2** : Liste des paramètres laser, ICP-MS/MS et des temps de comptage élémentaires en mode N<sub>2</sub>O

## **Annexe A4**

### **Partitioning of chromium between garnet and clinopyroxene: first-principle modelling versus metamorphic assemblages**

\* \* \*

Article publié le 3 juillet 2020

dans *European Journal of Mineralogy*

<https://doi.org/10.5194/ejm-32-387-2020>

**Sarah Figowy<sup>1</sup>, Benoît Dubacq<sup>1</sup>, Yves Noël<sup>1</sup>, Philippe D'Arco<sup>1</sup>**

\* \* \*

<sup>1</sup>Sorbonne Université, CNRS-INSU, Institut des Sciences de la Terre de Paris,  
ISTeP UMR 7193, 75005 Paris, France





# Partitioning of chromium between garnet and clinopyroxene: first-principle modelling versus metamorphic assemblages

Sarah Figowy, Benoît Dubacq, Yves Noël, and Philippe d'Arco

Sorbonne Université, CNRS-INSU, Institut des Sciences de la Terre de Paris,  
ISTeP UMR 7193, 75005 Paris, France

**Correspondence:** Sarah Figowy (sarah.figowy@sorbonne-universite.fr)

Received: 30 December 2019 – Revised: 28 May 2020 – Accepted: 15 June 2020 – Published: 3 July 2020

**Abstract.** Understanding the geochemical behaviour of trace and minor elements in mineral assemblages is of primary importance to study small- and large-scale geological processes. Partition coefficients are frequently used to model the chemical evolution of minerals and fluids during melting and in metamorphic rocks of all grades. However, kinetic effects hampering equilibrium partitioning may invalidate the modelling. This study aims at calculating partition coefficients and testing their applicability in natural mineral assemblages, choosing Cr in garnet and clinopyroxene via exchange with Al as a case study. First-principle modelling has been combined with measurements and element mapping to estimate partition coefficients for Cr and the deviation from equilibrium. Results highlight the role of crystal chemistry over the strain field around point defects, controlling the dynamics of the  $\text{Cr}^{3+} = \text{Al}^{3+}$  exchange between clinopyroxene and garnet. Ab initio calculations allowed estimation of Cr partition coefficients between garnet and clinopyroxene, using a thermodynamic approach based on endmembers and mixing models simplified for trace element behaviour. The  $\text{Cr}^{3+} = \text{Al}^{3+}$  exchange reaction between garnet and the jadeite component of clinopyroxene depends on the grossular and pyrope content, with Cr preferentially incorporated into grossular over jadeite but preferentially incorporated into jadeite over pyrope. Comparison of predicted partition coefficients to measured concentrations in natural samples, together with element mapping, shows large disequilibrium. Cr-rich and Cr-poor sectors exhibit disequilibrium attributed to slow diffusivity of Cr during crystal growth and interface-coupled dissolution–precipitation, even for garnet–clinopyroxene assemblages crystallized around 850 °C.

## 1 Introduction

Trace and minor elements have been used as tracers of many geological processes and understanding their geochemical behaviour is highly important to petrology. The distribution of trace elements – rare earth elements (REEs) in particular – gives information on the source material of lavas (e.g. Helmke, 1972, using REEs, Co, Hf and Cr on lunar basalts; Hofmann, 1988), on the evolution of magmas (e.g. Allègre et al., 1977; Shorttle et al., 2016), and on fluid–rock interactions during diagenesis and metamorphic conditions of all grades (Wigley et al., 2013; Boutoux et al., 2014). Numerous studies of the isotopic signature of trace elements also rely on partition coefficients with huge implications on our under-

standing of large- and small-scale processes through element fractionation (e.g. Chauvel et al., 2008; Pabst et al., 2012).

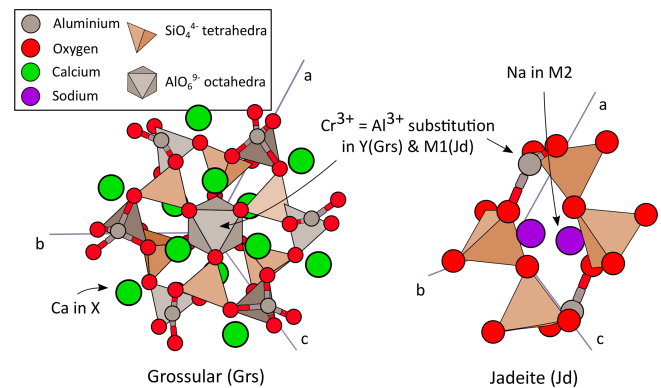
Trace and minor elements can also provide information on how equilibrium is reached or hampered in metamorphic rocks. For example, sectors locally enriched in trace elements and cross-cutting major element zoning have been described and interpreted as disequilibrium features in mineral assemblages up to granulite facies (e.g. Chernoff and Carlson, 1999; Martin, 2009; Kohn, 2014; Carlson et al., 2015). Trace and minor elements are also used to investigate diffusivity in minerals and associated timescales (John et al., 2012; Ague and Axler, 2016), constrain pressure–temperature–time paths, and study metasomatism (e.g. Hickmott and Shimizu, 1990; Rubatto and Hermann, 2003; Angiboust et al., 2014;

Kohn, 2014). However, going beyond a qualitative description of kinetic features and quantifying the amount of disequilibrium shown by trace elements in a sample remains challenging.

The partitioning of trace and minor elements between minerals and/or fluids remains poorly constrained in many cases, on both theoretical and applied grounds (Albarède and Bottinga, 1972; Dubacq and Plunder, 2018). Studies of strain fields around defects and decoration provide a robust starting frame (e.g. Carpenter et al., 2009), and several approaches and thermodynamic formalisms are available (Wagner et al., 2017; Dubacq and Plunder, 2018). Unfortunately, the dependency of partition coefficients on composition is not trivial, and the vast number of solid solutions, even in common mineral assemblages, is daunting. The dependency on composition complicates applications as incorporation of small amounts of additional components to solid solutions may affect partitioning dramatically (e.g. Dubacq and Plunder, 2018, show that a 5% addition of majorite in pyrope garnet increases the garnet–melt partition coefficient by orders of magnitude). Modelling approaches for the incorporation of trace elements in mineral structures are also challenged by the necessary large number of atoms in simulations, as for melts (e.g. Wagner et al., 2017). Despite this complexity, theoretical modelling provides in-depth understanding of defect incorporation in mineral structures, linking strain to energy differences independently of experimental petrology and measurements.

Chromium (Cr), regularly found in trivalent form in various concentrations in pelitic and mafic metamorphic rocks, has been chosen here as a proxy to bigger and more complex trivalent cations such as REEs. In  $\text{Cr}^{3+}$  form, the d shell of Cr is partially filled. The resulting electronic configuration, with smaller shells, is easier to model than that of REEs. The incorporation of  $\text{Cr}^{3+}$  in silicates is generally explained by the homovalent substitution  $^Y\text{Cr}^{3+} = ^Y\text{Al}^{3+}$ , where octahedral sites are highly favoured for hosting  $\text{Cr}^{3+}$  as justified by the crystal field theory and shown by X-ray diffraction (XRD) studies (e.g. Burns, 1976; Ohashi, 1980; Langer and Andrut, 1996; Yang et al., 1999; Urusov and Taran, 2012).

The present study models the  $\text{Cr}^{3+} = \text{Al}^{3+}$  substitution with first-principle calculations in garnet and clinopyroxene with varying  $\text{Cr}^{3+}$  concentration, shedding light on the impact of crystal chemistry over strain, energy differences and partitioning. The environment of the exchange site plays a key role in strain accommodation during relaxation. Results are compared with measurements of the distribution of Cr in selected metamorphic rock samples of medium and high grade, highlighting disequilibrium features. Interface-coupled dissolution–precipitation appears to control the distribution of Cr due to its very low effective mobility.



**Figure 1.** Crystal structures of grossular and jadeite. Trivalent  $\text{Cr}^{3+}$  substitutes with  $\text{Al}^{3+}$  in  $\text{AlO}_6^{9-}$  octahedra in both minerals (Y site). The dodecahedral site (X) of grossular incorporates  $\text{Ca}^{2+}$  and that of jadeite  $\text{Na}^+$ .

## 2 Nomenclature, material and methods

### 2.1 Crystal chemistry and terminology

The garnet–clinopyroxene is a common assemblage appearing in varied conditions. It is typical of eclogite facies rocks when the clinopyroxene includes a significant jadeite component.

Silicate garnets belong to the  $Ia\bar{3}d$  space group (e.g. Smyth and Bish, 1988). They are characterized by a variety of solid solutions, with the general formula  $\text{X}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , where X is the dodecahedral site (hosting divalent cations, mainly  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) and Y the octahedral site (hosting trivalent cations, mainly  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ; Geiger, 1999; Lacivita et al., 2015).  $\text{SiO}_4^{4-}$  tetrahedra are not bonded to each other and share corners with  $\text{YO}_6$  octahedra, as shown in Fig. 1 for grossular ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ). Incorporation of Cr takes place in octahedra and is modelled as a  $\text{Cr}^{3+} = \text{Al}^{3+}$  exchange: uvarovite ( $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) is the calcic end-member of this binary solid solution  $\text{Ca}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  with grossular (Langer et al., 2004; Tsujimori and Liou, 2004). In magnesian garnet, pyrope ( $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) forms a similar solid solution with knorringite ( $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ).

Clinopyroxene is a subgroup of pyroxene minerals. It is a monoclinic inosilicate with the  $C2/c$  space group (Smyth and Bish, 1988).  $\text{SiO}_4^{4-}$  tetrahedra form simple chains connected by corners (Fig. 1). Clinopyroxene has the general formula  $M2M1\text{Si}_2\text{O}_6$  where M1 and M2 are octahedral sites (with M2 frequently including  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  and M1  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). As in garnet, Cr is mostly incorporated in octahedral sites and modelled with the same  $\text{Cr}^{3+} = \text{Al}^{3+}$  exchange, defining a solid solution between kosmochlor ( $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ ) and an aluminous endmember such as jadeite ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ; Tsujimori and Liou, 2004; Reznitsky et al., 2011; Secco et al., 2002).

Mineral abbreviations in this article originate from Whitney and Evans (2010), except for knorringite (Kno). For results of modelling in solid solutions, abbreviations are built with a radical indicating the original defect-free mineral and a prefix with the incorporated element, such as CrGrs for Cr-doped grossular and AlUv for Al-doped uvarovite.

## 2.2 Ab initio modelling

### 2.2.1 Protocol

Ab initio modelling provides very precise estimations of energy, volume and strain in defect-bearing minerals, with potential for systematic studies of partitioning between minerals. Calculations have been performed on periodic crystals with the CRYSTAL17 program (Dovesi et al., 2005, 2018). CRYSTAL17 uses orbitals as a linear combination of Gaussian functions and computes ground state energy directly from the Hamiltonian, using quantum equations and approximations that allow solving Schrödinger's equation for multielectronic atoms (see Sherman, 2016). Complete technical description is given in Dovesi et al. (2018). The B3LYP density functional has been selected as it is simply implemented with a localized Gaussian basis set and has shown excellent agreement with experimental data, including vibrational spectroscopy (Pascale, 2004; De La Pierre and Belmonte, 2016; Sherman, 2016).

The  $\text{Al}^{3+} = \text{Cr}^{3+}$  substitution is simulated by directly replacing an  $\text{Al}^{3+}$  ion (ionic radius: 0.535 Å after Shannon, 1976) by a  $\text{Cr}^{3+}$  defect (ionic radius: 0.615 Å after Shannon, 1976) in aluminous endmembers or a  $\text{Cr}^{3+}$  ion by  $\text{Al}^{3+}$  in Cr-rich minerals. Structure relaxation triggers deformation around the defect, by altering interatomic distances and/or changing angles to stabilize the structure and decrease lattice energy (Urusov and Taran, 2012). For each structure, CRYSTAL17 first computes the ground state energy by energy minimization using an iterative self-consistent field method (Dovesi et al., 2018) until the energy difference between two cycles becomes less than  $10^{-7}$  Ha. Chromium has been locked in ferromagnetic state during the first eight cycles in order to stabilize its spin and maintain electro-neutrality during the cycles. The whole crystal geometry is then optimized following a second iterative procedure, until convergence criteria are satisfied (arbitrary units of the software): maximum energy gradient (0.00045), RMS gradient (0.0003), maximum atom displacement (0.0018) and associated RMS (0.0012). Modelled optimized energies allow computation of a defect energy, which corresponds to the difference between the energetic state of the mineral with and without defect (e.g. Allan et al., 2003). The defect energy is expressed per mole of defect and sums the excess enthalpy of the mineral and the intrinsic energetic difference between  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ . The latter does not vary with mineral structure. Consequently, differences in the defect energies of garnet and clinopyroxene reflect differences in excess enthalpy,

allowing us to access Gibbs energies of reactions and partition coefficients as detailed below.

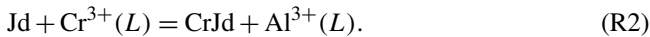
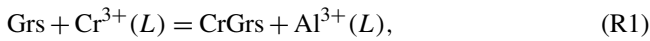
Grossular–uvarovite, pyrope–knorringite and jadeite–kosmochlor solid solutions involve homovalent  $\text{Al}^{3+} = \text{Cr}^{3+}$  substitution in one site. Computations have first been made on primitive cells for endmembers. Then solid solutions are modelled by incorporating one defect in increasingly large cells, always starting from the endmember structure. Supercells have been used and are expressed using  $S_n$ , with  $n$  the volume factor between the primitive cell and the supercell. Larger supercells have more dilute defects, closer to trace element behaviour but with space group symmetry constraints released, allowing strain localization around the defect. The thermodynamics of non-ideal mixtures states that partition coefficients vary non-linearly with concentration, reaching a fixed value at the dilution limit – when elements behave as trace. This corresponds to the concentration where defects are sufficiently far from each other to not interact, so that defect energies stay constant with decreasing defect concentration. In this procedure, defect atoms are distributed homogeneously in the structure, as far apart from one another as possible, to reproduce the effect of a trace point defect. Ordering is not considered further, implying that computed structures for solid solutions far from endmembers (e.g. 50 % grossular 50 % uvarovite) are of little interest as their configuration is likely not that of equilibrium, which will be temperature dependent (see e.g. Dove et al., 1996). It is noted that defect energies have the dimension of enthalpy and do not vary with pressure and temperature. Therefore, vibrational contributions to the Gibbs energy of exchange reactions and partition coefficients are neglected as they largely cancel out in the exchange reaction, unlike differences in lattice enthalpies which are of larger magnitude.

### 2.2.2 Thermodynamic formalism

In this section, partitioning of Cr between garnet and clinopyroxene is presented with the grossular and jadeite endmembers. Similar equations are written for pyrope–knorringite and jadeite–kosmochlor binary solid solutions. The partition coefficient  $D_{\text{Cr}}^{\text{Grs/Jd}}$  quantifies the distribution of  $\text{Cr}^{3+}$  between grossular garnet and jadeite clinopyroxene at equilibrium.  $D_{\text{Cr}}^{\text{Grs/Jd}}$  is defined as

$$D_{\text{Cr}}^{\text{Grs/Jd}} = \frac{x_{\text{Cr}}^{\text{Grs}}}{x_{\text{Cr}}^{\text{Jd}}}, \quad (1)$$

where  $x_{\text{Cr}}^{\text{Grs}}$  is the concentration of Cr in grossular and  $x_{\text{Cr}}^{\text{Jd}}$  that of Cr in jadeite (e.g. Morse, 2015). Here concentrations are expressed from the number of moles of elements per formula unit using the usual  $\text{O}_{12}$  anion basis for garnet and  $\text{O}_6$  for clinopyroxene. Incorporation of  $\text{Cr}^{3+}$  into the mineral structure is modelled as an exchange reaction with a liquid  $L$  (e.g. a melt or supercritical aqueous fluid) as in Blundy and Wood (1994):



The grossular–jadeite exchange is the difference between Reactions (R1) and (R2), yielding (see Dubacq and Plunder, 2018)



The standard Gibbs free energy of reaction  $\Delta G_r^\circ$  is the difference between the energetic state of products and reactants in the exchange Reaction (R3). As defect energies  $U_d$  are the differences between mineral endmembers and their substituted counterparts (e.g.  $U_d^{\text{Cr/Grs}} = E_{\text{CrGrs}} - E_{\text{Grs}}$ ),  $\Delta G_r^\circ$  is simply the difference in defect energies, such as for  $\Delta G_r^\circ_3$ :

$$\Delta G_r^\circ_3 = U_d^{\text{Cr/Grs}} - U_d^{\text{Cr/Jd}}. \quad (2)$$

The constant of reaction  $K$  is linked to temperature  $T$ , the gas constant  $R$  and  $\Delta G_r^\circ_i$ . Therefore,  $K$  may be expressed as a function of defect energies:

$$\begin{aligned} K &= \frac{a_{\text{Cr}}^{\text{Grs}} \cdot a_{\text{Al}}^{\text{Jd}}}{a_{\text{Cr}}^{\text{Jd}} \cdot a_{\text{Al}}^{\text{Grs}}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^\circ_3}{RT}\right) \\ &= \exp\left(\frac{-U_d^{\text{Cr/Grs}} + U_d^{\text{Cr/Jd}}}{RT}\right). \end{aligned} \quad (3)$$

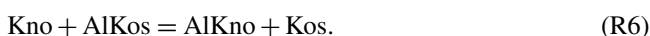
Assuming ideal mixing at trace concentrations, activities are assimilated to concentrations, yielding

$$K = \frac{x_{\text{Cr}}^{\text{Grs}} \cdot x_{\text{Al}}^{\text{Jd}}}{x_{\text{Cr}}^{\text{Jd}} \cdot x_{\text{Al}}^{\text{Grs}}} = \frac{D_{\text{Cr}}^{\text{Grs/Jd}}}{D_{\text{Al}}^{\text{Grs/Jd}}}. \quad (4)$$

The partition coefficient  $D_{\text{Cr}}^{\text{Grs/Jd}}$  is obtained with

$$D_{\text{Cr}}^{\text{Grs/Jd}} = \frac{x_{\text{Al}}^{\text{Grs}}}{x_{\text{Al}}^{\text{Jd}}} \exp\left(\frac{-U_d^{\text{Cr/Grs}} + U_d^{\text{Cr/Jd}}}{RT}\right), \quad (5)$$

where defect energies are estimated with CRYSTAL17. The final set of reactions includes Cr exchange between grossular and jadeite (Reaction R3) and between pyrope and jadeite (Reaction R4) as well as the Al exchange reactions between uvarovite and kosmochlor (Reaction R5) and between knorringite and kosmochlor (Reaction R6):



Equation (5) is also used for natural samples to estimate theoretical partition coefficients between garnet and pyroxene at the measured composition. In that case the value used

for the defect energy is that of the endmembers weighted by their fraction, which is equivalent to applying an ideal mixing model for trace-element-doped endmembers. For simplicity, the  $\text{Fe}^{2+}$  component of garnet (almandine) has been attributed to Mg (pyrope), its closest equivalent in terms of cation size, possibly altering the calculated partition coefficient in favour of pyroxene.

### 2.3 Description of samples

Four samples have been selected from research collections. Sample mineralogy and crystallization conditions are summarized in Table 1. Samples MA1435 and MA1438 originate from the metamorphic sole of the Mount Albert Ordovician ophiolitic massif (Quebec, Canada). Both are garnet–clinopyroxene-bearing mafic amphibolites named *amphibolite du diable* metamorphosed at granulite facies conditions along a clockwise pressure–temperature path (described by Dubacq et al., 2019). They are mainly composed of garnet porphyroblasts (30%–40%), clinopyroxene (30%–40%), green amphibole and plagioclase with minor epidote, quartz, rutile and Fe-oxides (Fig. 2e). Orthopyroxene is not present. Garnet rims show symplectitic textures with clinopyroxene, amphibole and/or plagioclase. Clinopyroxene size is comprised between hundreds of micrometres to 2 mm.

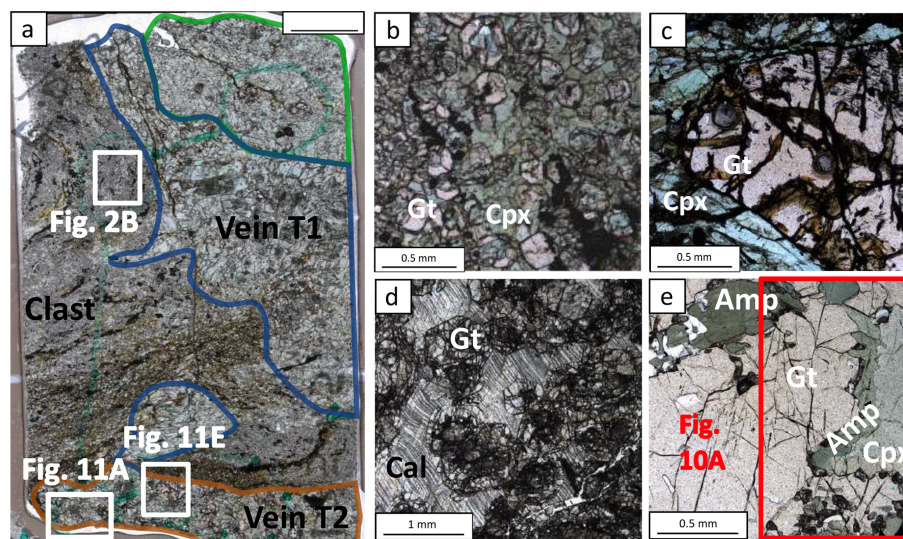
The L3515 sample (Fig. 2a) is a Fe–Ti-rich metagabbro from the eclogitic slice of Monte Viso, a meta-ophiolitic complex of the Western Alps, and has been described by Locatelli (2017). It has experienced successive fluid circulation events together with brecciation, recorded by veins and mineral assemblages with varying trace element content. This has been interpreted as progressive opening of the system with increasing contribution of serpentinite-derived fluids (Locatelli, 2017). About half of the thin section is constituted of metagabbro mylonitic clasts. In that zone, atoll garnets (50–300  $\mu\text{m}$ ) are very abundant ( $\approx 75\%$ ) and associated with deep green omphacite – optically zoned – often smaller than 100  $\mu\text{m}$  ( $\approx 15\%$ ) and small amalgamated rutile grains (Fig. 2b). Omphacite is found as individual crystals and included in garnet. The sample shows also a small zone of eclogitic matrix mostly ( $> 70\%$ ) composed of omphacite crystals ranging between 800  $\mu\text{m}$  and 1.5 mm, associated with garnet porphyroblasts containing omphacite and rutile inclusions. Apatite and lawsonite pseudomorphs are also observed in the matrix. Two types of veins, T1 and T2, are found: T1 is composed of abundant prismatic omphacite crystals up to 2.5 mm and lawsonite pseudomorphs. The T2 type contains garnet and omphacite (Fig. 2c).

Sample SE1416B originates from the garnet–clinopyroxene-bearing amphibolitic sole of the Semail ophiolite (Oman). This sample is a rodingite part of the series sampled and described by Soret et al. (2017). Rodingites are the product of hydrothermal alteration of the mafic rocks linked to devolatilization of marbles from the metamorphic sole. The sample SE1416B shows a rich diversity of min-



**Table 1.** Mineral occurrences in the samples and associated peak metamorphic conditions.

Sample	Type	<i>P</i> (kbar)- <i>T</i> (°C)	Reference	Grt	Cpx	Ep	Ap	Amp	Other
MA1438	Amphibolite	10–850	Dubacq et al. (2019)	X	X	X	X	X	Qz, Pl
MA1435	Amphibolite	10–850	Dubacq et al. (2019)	X	X	X	X	X	Pl
L3515	Eclogite	26–550	Locatelli (2017)	X	X	X	X	X	Rt
SE1416B	Rodingite	7–650	Soret et al. (2017)	X	X	X	X		Mel, Zr, Wol, Cal, Sp



**Figure 2.** Optical microscope photographs of the samples. (a, b, c) Sample L3515, with veins highlighted. White rectangles show area selected for element mapping; (b) atoll garnets; (c) garnet and omphacite from the T2 vein. (d) Rodingite sample SE1416B: garnet crystals (with hydrogrossular-rich rim) surrounded by calcite. (e) Sample MA1438 with garnet–amphibole–clinopyroxene assemblage. The red box indicates the zone used for element mapping (Fig. 10a).

erals including wollastonite, calcite, clinopyroxene, garnet, titanite, apatite and epidote (Table 1). Clinopyroxene and calcite constitute more than 50 % of the sample. Variably sized garnet is present ( $\approx 15\%$ – $20\%$  of the sample). Small garnets surrounded by large calcite crystals are locally observed with a rim enriched in hydrogrossular component (Fig. 2d).

## 2.4 Analytical techniques

Samples have been analysed by electron probe microanalyzer (EPMA) after optical microscopy. Analyses were carried out with Cameca SX50 and SX100 instruments at CAMPARIS (Sorbonne Université, Paris, France). Analytical conditions were tuned for low detection limits of Cr for point measurements in wavelength-dispersive spectroscopy (WDS) acquisition mode with 40 nA beam current, 20 keV acceleration voltage and three spectrometers analysing Cr, allowing an average detection limit of 120 ppm (for Cr). Albite (Na), diopside (Mg, Si, Ca), orthoclase (Al, K),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Fe),  $\text{MnTiO}_3$  (Mn, Ti) and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Cr) were used for standardization of elements in brackets. For element maps, Cr has been measured with high beam current (299 nA) and a detection limit

of about 25 ppm. Compositional maps were quantified with the manufacturer's software (with the PAP method of Pouchou and Pichoir, 1991, as for point measurements) and processed with in-house software. Structural formulae were calculated on the basis of 12 oxygen atoms for garnet and 6 oxygen atoms for clinopyroxene. Particular attention has been paid to avoiding micro-inclusions that can trap ions like  $\text{Cr}^{3+}$  (Yang and Rivers, 2001). Representative point analyses are provided in Table A1.

## 3 Results

### 3.1 Mineral structures and strain

A list of computed cell parameters and volumes is given in Table 2 for endmembers; solid solutions with a Cr defect for CrGrs, CrPrp and CrJd; and the Cr-rich counterparts with Al defect AlUv, AlKno and AlKos. A synthetic table of the main computations carried out for all generated cells and supercells is also provided in the Supplement (Table S1). Experimental determinations from Smyth and McCormick (1995) are given for comparison. Overestimations of cell volumes

by the B3LYP functional are observed but remain small. Deviations from XRD measurements are below 1.5 % for cell parameters and comprised between 2.6 % and 3.3 % for volumes. It is noteworthy that the formalism used for calculations of exchange reactions and partition coefficients will cancel out systematic errors.

The deformation  $\varepsilon$  of cation–oxygen bonds after incorporation of a Cr defect and relaxation of the structure has been computed from the initial ( $L_i$ , before defect incorporation) and final ( $L_f$ , with defect) interatomic distances:

$$\varepsilon = \frac{L_f - L_i}{L_i} \cdot 100. \quad (6)$$

Figure 3a shows the displacement of atoms around the defect after the  $\text{Al}^{3+} = \text{Cr}^{3+}$  exchange. Results are presented for the largest lattices of aluminous garnet endmembers only – grossular and pyrope – for readability. Computations in jadeite and chromiferous endmembers show similar variations with similar conclusions. Overall, a rapid non-linear decrease in the displacement is observed away from the Cr atom, reaching values below 0.01 Å about 5 Å away from the defect. This is consistent with relaxation being almost entirely accommodated over that distance. Deformation is shown in terms of bond strain (Fig. 3c) and angle variations (Fig. 3b). The strain patterns in all garnet types appear very similar with small differences, with strain being mostly accommodated by the two first neighbours. Greater strain is observed for pyroxene endmembers. Bond strain of pyrope, grossular and jadeite are compared (Fig. 3c) for primitive cell  $S_1$  and quadruple supercell  $S_4$ . For both garnet types, Cr–O bonds undergo the strongest strain (about 3.5 % for pyrope and 3.2 % for grossular). The strain at about 10 Å – corresponding to the size of their primitive cell – is higher for  $S_1$  than for  $S_4$ , highlighting interaction of defects. Small differences in relaxation are noted between and within mineral groups. Close to the defect (first four neighbours), pyrope shows more strain than grossular, in terms of bond lengths and angular strain (Fig. 3b): Cr–O–Si angle strain is almost twice larger in pyrope ( $\approx 1.6$  %) than in grossular. In comparison, O–Si–O is more strained in Cr-rich jadeite – almost 1.0 %.

Figure 4 illustrates bond strains in jadeite and grossular in the vicinity of a Cr defect. Even though the exchange of  $\text{Al}^{3+}$  for the bigger ion  $\text{Cr}^{3+}$  induced stretching of the bonds directly linked to the defect, relaxation is also accommodated by shortening of neighbouring bonds. In grossular, bond strain is symmetric around the defect but not radial in the sense of continuum mechanics (Fig. 4a). Cr–O bonds are affected by stretching ( $\approx 3$  %) and neighbouring Si–O bonds are shortened by about 0.3 %. Most of the deformation is accommodated by the first two neighbours of the defect. The chain structure of jadeite displays a more distributed and complex strain (Fig. 4b). Cr–O bonds are stretched up to about 4.5 %, not symmetrically. As for grossular,  $\text{Cr}^{3+} =$

$\text{Al}^{3+}$  exchange also induced shortening of some Si–O and Al–O bonds.

Importantly, the replacement of Al by Cr in the octahedral site induces stretching of the adjacent dodecahedral site (Fig. 5 and Table 2). Cation–oxygen bonds in the dodecahedral site are more strained in CrPrp than in CrGrS (up to  $\approx 1$  % stretching and  $\approx 0.5$  % shortening). Overall, the Ca site (CrGrS) increases by 0.32 % when the Mg site (CrPrp) increases by 0.16 %, with both values being consistent with the cell volume increase after incorporation of Cr (Smyth and Bish, 1988, reported that the X site is 2.5 % smaller in grossular than in uvarovite). The Na site in jadeite is more strained than garnet sites with a volume increase of 2.1 % and up to 2 % bond stretching and 0.9 % compression.

### 3.2 Energy and volume variations

Solid solutions between Al and Cr endmembers show increasing volume with Cr content, consistent with the bigger ionic radius of  $\text{Cr}^{3+}$  (Shannon, 1976). The increase is essentially linear. Excess volumes are not zero but are all small (Fig. 6a): up to about  $-0.03 \text{ cm}^3 \text{ p.f.u.}$  for jadeite–kosmochlor (i.e. less than 0.05 % of the jadeite cell volume p.f.u.) and below about  $-0.03 \text{ cm}^3 \text{ p.f.u.}$  for grossular–uvarovite and pyrope–knorringite (below about 0.03 % of cell volume p.f.u. in both cases). For garnet, the trend is slightly dissymmetric, with more variability observed near aluminous endmembers (low Cr content). Pyroxene excess volumes are generally negative and follow comparable trends. Excess enthalpies are also small, lower than  $0.05 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ p.f.u.}$  Excess enthalpies tend to zero close to the endmembers, consistent with trace element behaviour and proper convergence of calculations during relaxation. The grossular–uvarovite solution has the largest excess enthalpy (Fig. 6b).

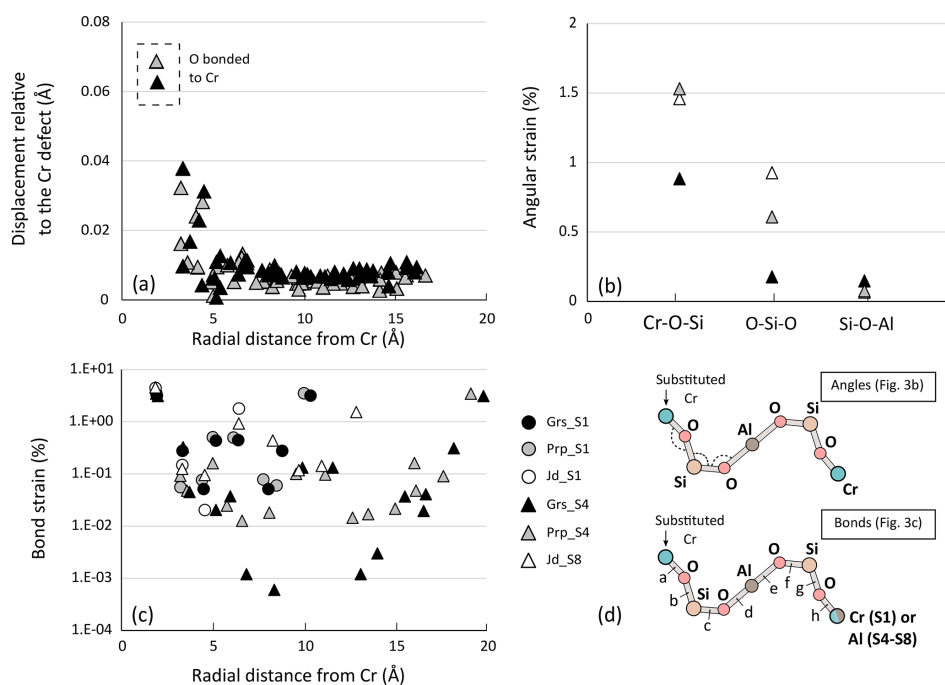
Small excess volumes show that the strain fields of defects do not interact and not an absence of strain. The volumes of the Y site (where defects are incorporated) and of their first neighbouring X site are provided in the Supplement (Table S1 and Fig. S1). Calculations for the largest lattices, where defects are most diluted, have the smallest excess volumes per formula unit but show the largest strain for the defect Y site. In Cr-doped grossular, this shows that relaxation takes place around the whole Cr defect site, itself relatively undeformed compared to the Cr site of uvarovite, and vice versa for Al incorporation in uvarovite. The volume of the X site is little affected, as some bonds are stretched, some bonds are shortened and polyhedra are tilted during strain accommodation (Figs. 4 and 5).

### 3.3 Theoretical partitioning of Cr

Figure 7 shows calculated defect energies along the binary solid solutions investigated. The difference between garnet and clinopyroxene defect energies – for the same Cr propor-

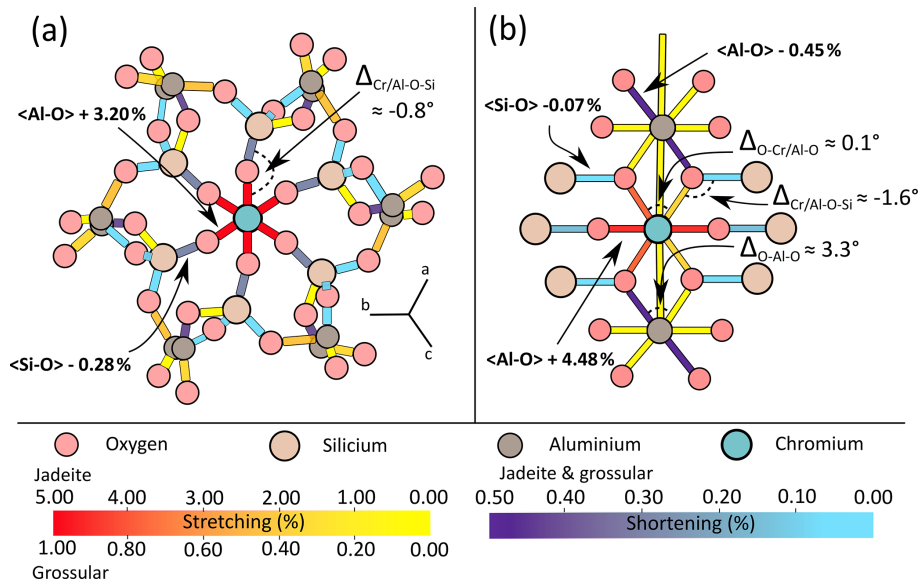
**Table 2.** Cell parameters and volumes computed with CRYSTAL17 compared to data from Smyth and McCormick (1995) given in brackets. Al–O, Cr–O and Si–O bond lengths are also provided. Computed Cr–O bond lengths are given in *italics*.

	Atoms per cell	<i>a, b, c</i> cell parameters (in Å)			Cell volume (Å <sup>3</sup> )	Bonds (in Å)		X-site volume (in Å <sup>3</sup> ) and strain (in %)	
		<i>a</i> (vs. XRD)	<i>b</i> (vs. XRD)	<i>c</i> (vs. XRD)		Al/Cr–O	Si–O	Calculated	Strain after exchange (in %)
Grs	80	11.957 (11.845)	11.957 (11.845)	11.957 (11.845)	1709.5 (1661.9)	1.9406	1.6621	22.04	
CrGrs	80	11.976	11.976	11.976	1717.8	<i>2.0026</i>	1.6574	22.11	0.32
Prp	80	11.551 (11.452)	11.551 (11.452)	11.551 (11.452)	1541.2 (1501.9)	1.9008	1.6492	18.55	
CrPrp	80	11.571	11.571	11.571	1549	<i>1.9682</i>	1.6482	18.58	0.16
Jd	20	9.549 (9.423)	8.636 (8.564)	5.286 (5.223)	414.55 (401.85)	1.8626	1.6081	25.01	
CrJd	20	9.622	8.716	5.317	423.79	<i>1.9461</i>	1.6057	25.53	2.08
Uv	80	12.117 (11.988)	12.117 (11.988)	12.117 (11.988)	1778.9 (1722.8)	<i>2.0134</i>	1.6601	22.59	
AlUv	80	12.097	12.097	12.097	1770.1	1.9505	1.6602	22.51	–0.35
Kno	80	11.711	11.711	11.711	1606.3	<i>1.9783</i>	1.6513	18.95	
AlKno	80	11.691	11.691	11.691	1598	1.9104	1.6496	18.92	–0.16
Kos	20	9.705 (9.579)	8.792 (8.722)	5.340 (5.267)	433.33 (419.98)	<i>1.9522</i>	1.6076	25.85	
AlKos	20	9.623	8.716	5.317	423.83	1.8696	1.6098	25.30	–2.13

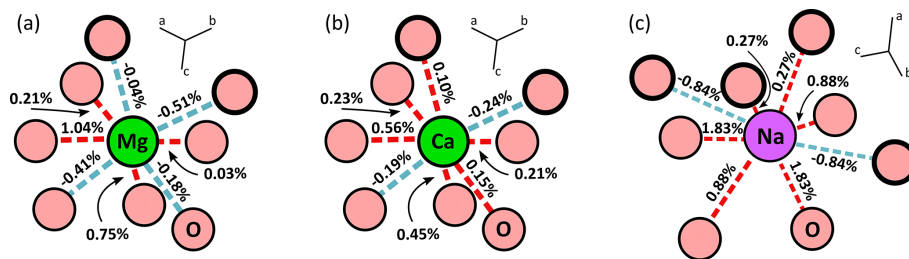
**Figure 3.** Computed strain in defect-doped minerals. Note that (c) is on a log scale; absolute values of bond strain are plotted. Triangles indicate supercells  $S_4$  for garnets and  $S_8$  for pyroxene, whereas circles are for smaller cells  $S_1$ . (a) Displacement of atoms in grossular and pyrope (in Å) as a function of the radial distance to the defect (located at 0 Å). (b) Angular strain (in %). Angles correspond respectively to Cr–O–Si, O–Si–O and Si–O–Al, as illustrated in (d). (c) Computed bond strain (in %) in primitive cells  $S_1$  and supercells  $S_4$  as a function of the radial distance from the Cr defect (in Å). (d) Sketch of angles and bonds strained after defect incorporation. Letters from “a” to “h” correspond to the successive bonds.

tion, as shown on the  $X$  axis – gives the Gibbs free energy of the exchange reactions (Reactions R3, R4, R5, R6). Comparing results obtained for garnet supercells  $S_2$  (1.4 wt % Cr in CrGrs, 1.6 wt % for CrPrp) and  $S_4$  (0.7 wt % Cr in CrGrs, 0.8 wt % for CrPrp), defect energies stabilize around 1 wt % Cr. The Gibbs free energy of reaction is estimated from the largest supercells where Cr dilution is highest ( $S_4$  for garnets and  $S_{16}$  for clinopyroxene). The value for  $\Delta G_r^{\circ 3}$

(Grs–Jd exchange) is negative with  $\Delta G_r^{\circ 3} = -7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , whereas  $\Delta G_r^{\circ 4}$  (Prp–Jd exchange) is positive with  $\Delta G_r^{\circ 4} = 22 \text{ kJ mol}^{-1}$ . In other words, calculations show that at equilibrium Cr is more favourably incorporated in grossular than in jadeite and more favourably incorporated in jadeite than in pyrope, in agreement with estimations of Dubacq and Plunder (2018) and experimental trends of van Westrenen et al. (2003). The value of  $\Delta G_r^{\circ 5}$  (Uv–Kos exchange) is



**Figure 4.** Bond strain in Cr-doped grossular and jadeite. Strain is expressed in percent (%), indicated for both minerals as stretching for positive values and shortening for negative values. (a) Bond strain in the grossular primitive cell after  $\text{Cr}^{3+} = \text{Al}^{3+}$  substitution. (b) Planar representation of chromium's local environment in jadeite after  $\text{Cr}^{3+} = \text{Al}^{3+}$  substitution.



**Figure 5.** Bond strain (in %) in the dodecahedral site neighbouring the defect site for Cr-doped pyrope (a), grossular (b) and jadeite (c). Strain is indicated in red for positive values (stretching) and blue for negative values (shortening). Oxygen atoms with bold circles are bonded to the Cr defect.

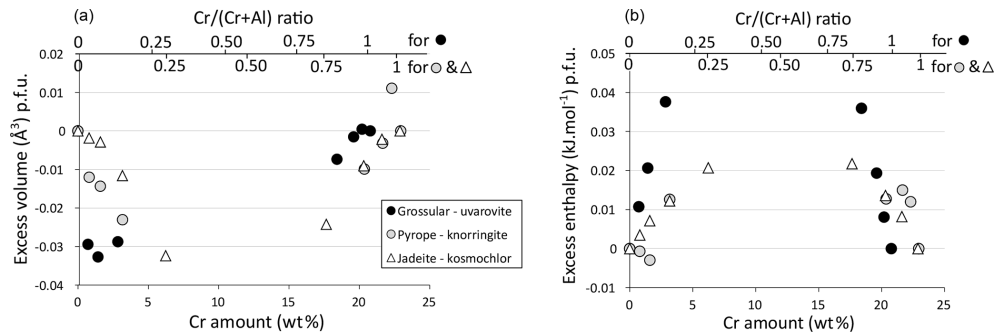
positive with  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , whereas that of  $\Delta G_{\text{r}}^{\circ 6}$  (Kno–Kos exchange) is negative with  $-25 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Al incorporation is therefore more favourable to the Mg-garnet chromiferous endmember than to the Ca-garnet chromiferous endmember.

Figure 8 shows partition coefficients estimated using Eq. (5) as a function of temperature. The Cr partition coefficient for grossular–jadeite and Al partition coefficient for knorringite–kosmochlor are greater than 1, reflecting Cr partitioning in favour of Ca-garnet and Al partitioning in favour of Mg-garnet. On the contrary, Cr is predicted to partition in favour of jadeite for the pyrope–jadeite system, and Al is incorporated preferentially in kosmochlor for the uvarovite–kosmochlor system.

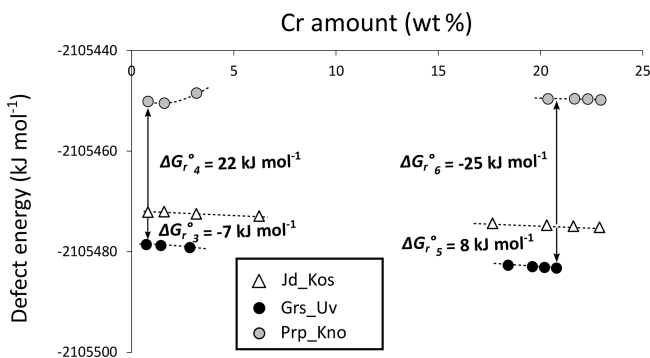
### 3.4 Distribution of Cr in natural samples

Figure 9 shows the composition of garnet and clinopyroxene in the four samples. In samples MA1435 and MA1438 (granulite-facies amphibolite), garnet is a solid solution

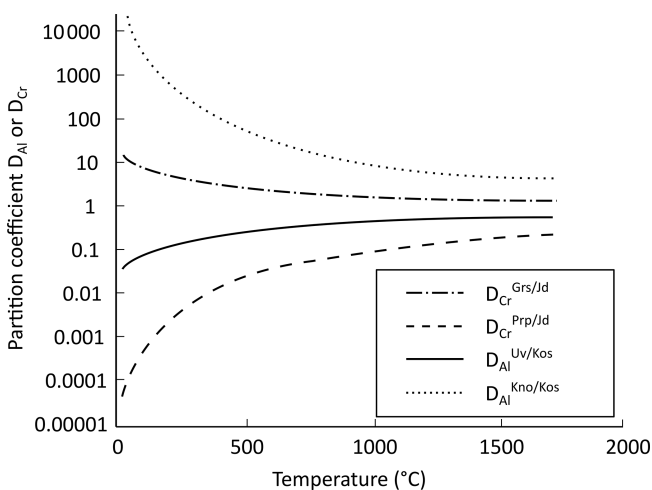
with high and variable almandine ( $\text{Alm} \approx 40\%–50\%$ ) and grossular contents ( $\text{Grs} \approx 27\%–40\%$ ), as well as minor pyrope content of  $20\%–30\%$  (Fig. 9a). The spessartine component is below 6%. Estimated  $\text{Fe}^{3+}$  content is very low ( $\leq 0.1 \text{ a.p.f.u}$ ) and neglected thereafter. Zoning is observed for Fe, Mg and Mn, with generally increasing Mn and Fe from core to rims and decreasing Mg (Fig. 10a–e). Mn in symplectites increases toward the rim up to a maximum ring, followed by a thin Mn-poor and Ca-rich zone (Fig. 10d–e; see Dubacq et al., 2019, for details). The Al content varies within 1 wt %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and is lower in Cr-rich zones (Fig. 10b and c). The Ca content decreases globally from core to rims and increases again in the symplectites (Fig. 10d). Clinopyroxene (Fig. 9b) is mainly of diopside type ( $\text{XC}_{\text{a}} \approx 0.5–0.7$ ) with a small jadeite component ( $\text{XAl} = 0.1–0.2$ ). Radial zoning is observed for Al (from 6 wt %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in crystal cores to about 3 wt % in rims, Fig. 10c). In garnet and clinopyroxene, Cr content is very heterogeneous with sector zoning



**Figure 6.** Excess quantities for garnet and clinopyroxene solid solutions as a function of the Cr amount. **(a)** Excess volume for jadeite–kosmochlor (Jd–Kos), grossular–uvarovite (Grs–Uv) and pyrope–knorringite (Prp–Kno) solid solutions. **(b)** Excess enthalpy for jadeite–kosmochlor (Jd–Kos), grossular–uvarovite (Grs–Uv) and pyrope–knorringite (Prp–Kno) solid solutions.



**Figure 7.** Computed defect energies (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) for garnet and clinopyroxene solid solutions as a function of the Cr amount (in wt %). The Gibbs free energy of reaction is given for each exchange reaction.



**Figure 8.** Evolution of calculated partition coefficients  $D^{\text{Grt/Cpx}}$  of Cr and Al with temperature (in  $^{\circ}\text{C}$ ) for grossular–jadeite, uvarovite–kosmochlor, pyrope–jadeite and knorringite–kosmochlor exchange reactions.

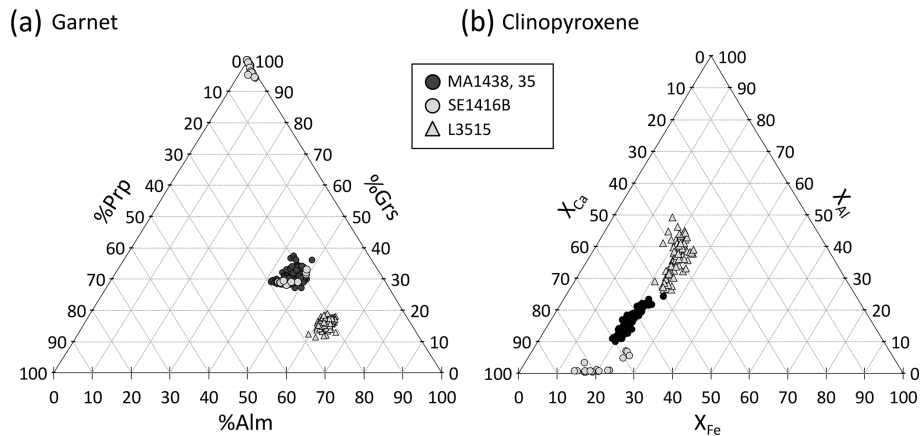
**Table 3.** Apparent ( $D_{\text{app}}$ ) and computed ( $D_{\text{theo}}$ ) partition coefficients of Cr between garnet and clinopyroxene for each sample.

Sample	Point	[Cr] <sup>Grt</sup> (ppm)	$D_{\text{app}}$	$D_{\text{theo}}$
MA1438	1	771	3.6	1.6
	2	354	1.6	
	3	1492	6.8	
L3515	1	5279	39	0.3
	2	1076	7.9	
	3	172	1.3	
SE1416B	1	127	6.5	138
	2	359	24	
	3	79	4.1	

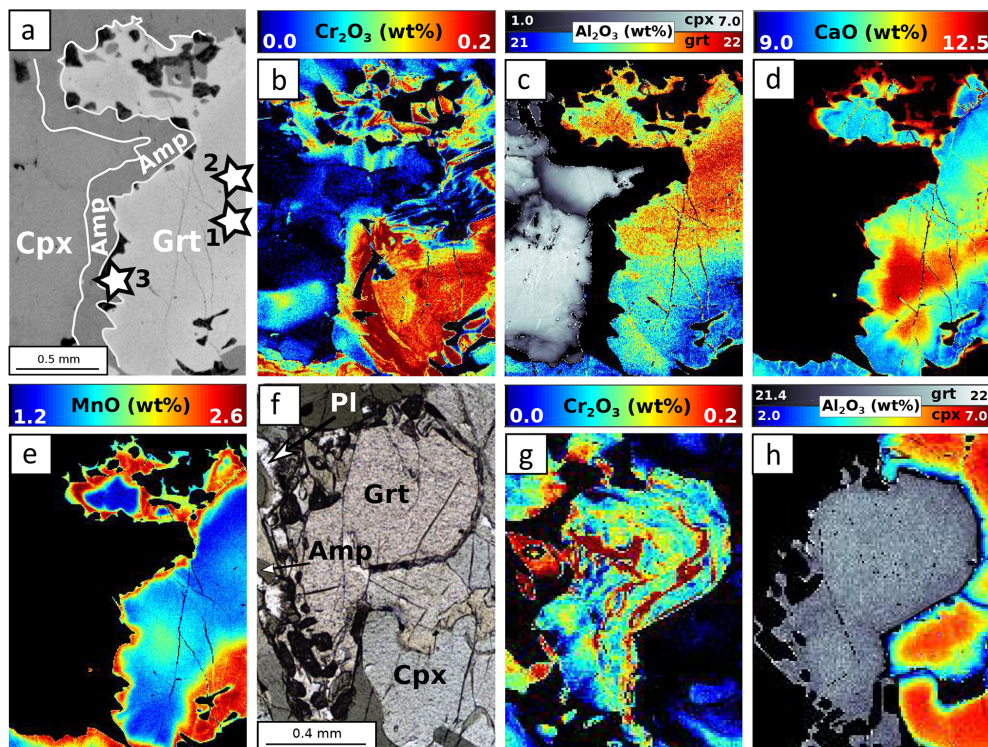
and thin Cr-rich or Cr-poor stripes cross-cutting major element zoning and grain boundaries. Chromium content ranges from below the detection limit ( $< 120$  ppm) to more than 3000 ppm  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in garnet and 700 ppm  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in clinopyroxene. Cr-rich domains are mostly found in garnet, but Cr-rich zones also cross-cut grain boundaries and extend to the adjacent amphibole crystals (Fig. 10b). A negative correlation between Al and Cr is observed in some garnet crystals but not systematically. In garnet, Cr-rich zones are also Ca-rich in cores of amalgamated crystals. In clinopyroxene, Cr also displays sector and patchy zoning apparently unrelated to that of Al.

Garnet in the L3515 samples is Fe-rich and Ca-poor ( $X_{\text{Alm}} > 60\%$ ,  $X_{\text{Grs}} < 20\%$ ,  $X_{\text{Sps}} < 2\%$ , Fig. 9a). Radial zoning is observed for Mg and Mn, with increasing Mg (from  $\approx 4.5$  to  $6.5$  wt % MgO) and decreasing Mn (from 0.6 to 0.1 wt % MnO). Clinopyroxene displays two main compositions corresponding to cores and rims, as described by Locatelli (2017). Cores are of diopside type with CaO content between 10.1 and 15.6 wt % and MgO content between 6.4 and 9 wt %. The jadeite component increases from core to rim, from  $\approx 8.5$  to  $\approx 10.3$  wt %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and from  $\approx 8.6$  to  $\approx 9.6$  wt %  $\text{Na}_2\text{O}$  (Fig. 11i and j). There is a marked negative





**Figure 9.** Garnet and clinopyroxene compositions for the present samples. (a) Garnet composition is shown as a function of grossular, pyrope and almandine content. (b) Clinopyroxene composition.

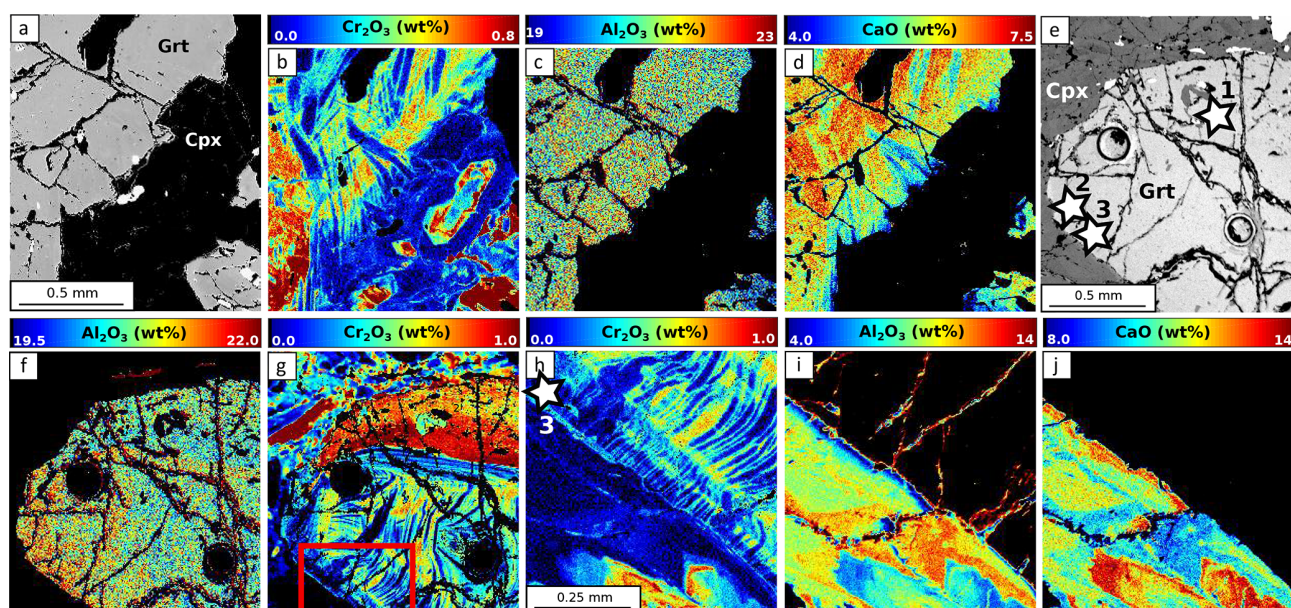


**Figure 10.** EPMA composition maps for MA1438. (a) Scanning electron microscope (SEM) image, (b)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  map, (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  map, (d) CaO map and (e) MnO map correspond to the area highlighted in Fig. 2e. Stars indicate point analyses selected to estimate apparent partition coefficients reported in Table 3. (f) Microphotograph of zone 2. Corresponding compositional map for  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (g) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (h) in garnet–clinopyroxene–amphibole.

correlation between Al and Cr, with Cr-rich, Al-poor sectors (Fig. 11). As for previous samples, Ca and Al display complex and patchy zoning. In Fig. 11g, the Cr-rich zone follows the garnet–clinopyroxene boundary. Alternations of thin Cr-rich and Cr-poor bands are also observed, with Cr- and Ca-enriched bands cross-cutting the radial zoning displayed by major elements (Fig. 11b and d). In clinopyroxene,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

content reaches 0.4 wt % but is below the detection limit for other parts of the crystals (Fig. 11b and h). Positive and negative correlations between Al and Cr are found in this sample. Some Cr- and Al-poor zones are also Na-poor and Ca- and Mg-rich (Fig. 11h, i and j).

In sample SE1416B, garnet is Ca-rich and contains very little Mg (Fig. 9a). The Ca enrichment reflects incorpora-



**Figure 11.** EPMA composition maps for L3515. The area imaged in (a) (SEM image) has been mapped for its  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (b),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (c) and CaO (d) content. Image (e) (SEM) shows the area mapped for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (f) and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (g). Maps shown in (h) for  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (i) for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (j) for CaO are close-up maps of the area shown in red in (g). Stars indicate point analyses used to estimate apparent partition coefficients reported in Table 3. The NaO map (not shown) shows similar variations to that of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , as for MgO and CaO.

tion of grossular – and to a smaller extent hydrogrossular – components. Radial, successive zoning patterns are found for all analysed elements (Fig. 12). Crystal cores are globally enriched in Al and Ca and are poor in Mn and Fe. The oscillation-like zone displays progressive Al and Ca decrease with Fe and Mn increase. The hydrogrossular component increases at the rim. Contrary to other samples, Cr shows successive zoning negatively correlated with Al. Clinopyroxene is of diopside type, with  $\text{XC}_{\text{Ca}} \geq 70\%$  (Fig. 9b). Epidote displays an allanite-rich core which decreases towards the rim enriched in pistacite component.

Figure 13c shows correlations between  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  in garnet from all samples. In L3515, which has the highest concentration in Cr, a well-defined negative correlation is observed between Al and Cr, consistent with  $\text{Cr}^{3+} = \text{Al}^{3+}$  exchange. No trend is observed for the other samples as Cr is too diluted to significantly modify Al concentration.

Given the disparity of Cr concentrations in garnet of the four samples, apparent partition coefficients  $D_{\text{app}}$  have been estimated on selected garnet point analyses, as indicated by the stars in the figures. The amount of Cr in clinopyroxene has been considered homogeneous, excluding analyses from the most-Cr-rich sectors. Table 3 reports the obtained  $D_{\text{app}}$ , in comparison with the theoretical partition coefficient  $D_{\text{theo}}$  computed for each sample using Eq. (5).

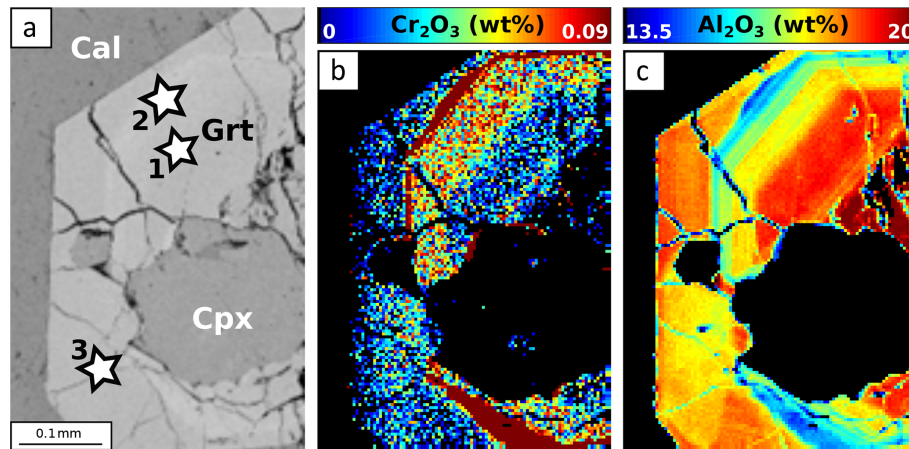
## 4 Interpretations and implications

### 4.1 Chemical control on Cr partitioning and strain accommodation

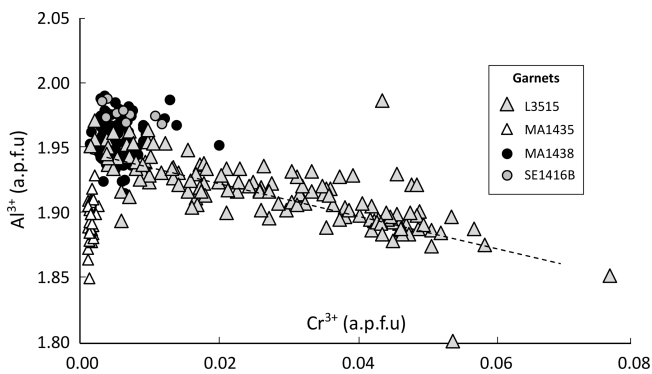
The  $\text{Al}^{3+} = \text{Cr}^{3+}$  exchange is the preponderant mechanism for  $\text{Cr}^{3+}$  incorporation in garnet and clinopyroxene. However, concomitant cation exchange is possible. For garnet in the MA1535, MA1538 and L3515 samples, the coupled substitution  $\text{VIII Ca}^{2+} + \text{VI Cr}^{3+} = \text{VIII Mg}^{2+} + \text{VI Al}^{3+}$  is observed in part of the samples, consistent with the positive correlation between Cr and Ca in composition maps (e.g. Fig. 11d). This mechanism was also proposed in previous studies (e.g. Wood and Kleppa, 1984; Griffin et al., 1999; Kopylova et al., 2000). It has been especially described in mantle rocks where it has been named “Iherzolite trend” (Griffin et al., 1999). Similarly, Kopylova et al. (2000) proposed that the grossular component of garnet was dependent on Cr content, pressure and temperature in clinopyroxene-bearing xenoliths from Jericho kimberlite, Canada.

In garnet and pyroxene, neither strain nor displacement are radial around defects. Instead, some bonds neighbouring defects are stretched, some bonds are shortened and polyhedra are tilted. This is in opposition to the lattice strain model (Blundy and Wood, 1994, among many others) as discussed by Dubacq and Plunder (2018). The contrasted accommodation of strain in garnet and jadeite is easily explained by differences in their crystal structures. Garnets are rigid nesosilicates: strain is more localized and limited compared to





**Figure 12.** EPMA composition maps for SE1416B. Stars indicate point analyses used to estimate apparent partition coefficients reported in Table 3. (a) SEM image. (b) Composition map for  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in garnet. (c) Composition map for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in garnet.



**Figure 13.** Cr–Al correlation graph for garnet in all samples. The dashed line shows 1 : 1 exchange of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ . Element concentrations are expressed in atoms per formula unit (a.p.f.u.).

jadeite. Polyhedral tilting is limited and bond length variations accommodate most of the strain in the vicinity of the defect. Jadeite is less rigid and densely packed than garnet, allowing more polyhedral tilting in addition to bond length variations.

Incorporation of  $\text{Cr}^{3+}$  mostly impacts the host octahedral site, but there is also strain in the dodecahedral site of the garnet and clinopyroxene endmembers. The X site expands due to  $\text{Cr}^{3+}$  incorporation, especially in grossular, in agreement with the positive correlation between Cr and Ca: presence of Ca in the X site may promote incorporation of  $\text{Cr}^{3+}$  by decreasing steric hindrance. Computed  $D_{\text{theo}}$  coefficients display systematic opposite behaviour when comparing pyrope with grossular, with  $\text{Cr}^{3+}$  preferentially incorporated in grossular over jadeite and preferentially incorporated in jadeite over pyrope. This confirms the correlated behaviour of Ca and Cr is not restricted to mantle rocks.

In clinopyroxene, coupled mechanisms may also be proposed in addition to the likely dominant  $\text{Al}^{3+} = \text{Cr}^{3+}$  sub-

stitution. Unfortunately, EPMA measurements do not evidence any, due to very low amount of Cr in pyroxene. The Tschermak-type substitution  $^{\text{IV}}\text{Si}^{4+} + ^{\text{VI}}\text{Mg}^{2+} = ^{\text{IV}}\text{Al}^{3+} + ^{\text{VI}}\text{Cr}^{3+}$  has been proposed, by Urusov and Taran (2012), where  $\text{Cr}^{3+}$  does not substitute with  $\text{Al}^{3+}$  but with octahedral  $\text{Mg}^{2+}$ . Similar coupled exchanges involving  $\text{Na}^{+}$  may be proposed for clinopyroxene but are not observed here, yet  $\text{Na}^{+}$  likely plays a role in clinopyroxene similar to  $\text{Ca}^{2+}$  in garnet. The modelled joined expansion of the Na and Al sites after Cr incorporation explains easier incorporation of trace Cr in jadeitic clinopyroxene. Incorporation of Cr in the Mg site coupled with that of Na in the Ca site of diopside has not been modelled here but could be a mechanism worth investigating at low Cr concentrations.

It follows that concentration of defects may be of key importance for the computation of realistic partition coefficients. This has not been modelled here but it is noted that studies report clustered defect contents in natural crystals (Peterman et al., 2019; Seydoux-Guillaume et al., 2019).

## 4.2 Disequilibrium and role of kinetics

Composition maps provide clear evidence of Cr disequilibrium, and comparison of theoretical and apparent partition coefficients allow us to estimate its extent for each sample. The theoretical partition coefficient of 0.3 computed for the L3515 sample predicts a Cr partitioning in favour of clinopyroxene, which can be understood by the higher proportion jadeite in pyroxene and lower grossular content in garnet compared to the MA1438 and SE1416B samples. Apparent partition coefficients are hugely variable but generally much higher than the theoretical value. The Cr-rich sectors in garnet are drastically out of equilibrium with pyroxene, as for the Cr-poor garnet. Similarly, enriched patches in the MA1418 sample are out of equilibrium, showing preferential distribution in garnet. Some areas around the Cr-rich patches



have Cr content consistent with equilibrium partitioning with clinopyroxene. As a result, Cr displays here only localized partitioning at equilibrium between garnet and clinopyroxene, despite the high temperature conditions ( $\approx 850$  °C) promoting diffusivity in metamorphic fluids, grain boundaries and intracrystalline diffusion. In the SE1416B sample, Cr partitioning is predicted to be largely in favour of garnet ( $D_{\text{theo}} = 138$ ). Although measurements show Cr is preferentially incorporated in garnet, concentrations are lower than predicted. This is partly due to the very low Cr content of clinopyroxene (close to or below the detection limit) complicating its measurement. Evolving composition of fluids during garnet growth is shown by changing Al and Cr content (Fig. 12). Equilibrium with included clinopyroxene has therefore probably not been maintained during the growth of garnet.

Compositional mapping of Cr-rich areas cross-cutting radial zoning of major elements can not be explained as a consequence of crystallization at equilibrium. The metamorphic reactions leading to crystallization of garnet and clinopyroxene are mediated by diffusion of cations in fluids and along grain boundaries, feeding the growing crystals. Evidence shows that the mobility of Cr was reduced during garnet growth in all samples but SE1416B (marble), with the effective diffusivity of Cr lower than the garnet growth rate: homogenization of Cr around the growing crystals was much slower than crystal growth. In this view, Cr-rich sectors are interpreted as the remnants of former Cr-rich phases – likely a phyllosilicate for elongated prismatic shapes seen in the L3515 sample (Fig. 11g–h). Martin (2009) provides similar interpretation from Cr and Y mapping in garnet. This argues for interface-coupled dissolution–precipitation, a kinetically controlled phenomenon reported in previous studies (e.g. the stunning maps of minor elements in garnet by Ague and Axler, 2016). Additional kinetics effects may be invoked (see Reznitsky et al., 2011; Kohn, 2014). In particular for clinopyroxene, some crystal faces may show higher apparent partition coefficients due to electrostatic effects (see Dowty, 1976). Electrostatic effects on crystal faces may generate zoning cross-cutting radial patterns, as observed by Van Hinsberg et al. (2006) for sectorial and hourglass zoning in tourmaline. Radial zoning of Cr in garnet attests to Cr mobility and may record evolving fluid composition (Angiboust et al., 2014). In this case, the use of equilibrium partition coefficients is justified; however, presence of sectorial zoning and interface-coupled dissolution–precipitation precludes equilibrium modelling.

Therefore, interpretation of Cr zoning should account for small-scale features showing disequilibrium, then local equilibrium crystallization (on a scale reflecting mineral assemblages), and lastly possible opening of the system via fluids.

## 5 Main conclusions

Combined ab initio modelling and mapping of the  $\text{Cr}^{3+}$  distribution in garnet and clinopyroxene allow detailed understanding of incorporation mechanisms effectively taking place in metamorphic rocks.

Ab initio modelling allows reproducing trace element behaviour for the  $\text{Al}^{3+} = \text{Cr}^{3+}$  substitution in garnet and clinopyroxene. Estimation of theoretical partition coefficients usefully combines with experimental petrology and measurements in natural rocks.

The  $\text{Cr}^{3+} = \text{Al}^{3+}$  exchange is not a function of cation radius differences only. The local environment of the exchange site and the structural differences between clinopyroxene and garnet play a role in strain accommodation, impacting the partitioning of Cr.

Kinetics is essential to explain Cr zoning in garnet and clinopyroxene, and departure from equilibrium may be estimated with observed deviation from theoretical partition coefficients. Slow crystalline diffusion, low diffusivity in fluids, and grain boundaries as well as electrostatic effects on crystal faces hamper reaching equilibrium.

Perspectives to this work include extension of the chemical system to divalent iron and application to other mineral assemblages. The results obtained here for Cr can probably be generalized to other relatively immobile trivalent trace elements such as Y (Martin, 2009) and other rare earths. Interface-coupled dissolution–precipitation in high-grade rocks (e.g. Ague and Axler, 2016) as well as electrostatic effects and clustering of defects are not in favour of using partition coefficients for geochemical modelling. Without going as far as Dowty (1976), who dismisses the use of clinopyroxene for thermobarometry on the ground of kinetic effects, measuring the distribution of trace elements when possible appears safer for correct interpretation.

Appendix A

**Table A1.** Representative EPMA analyses for garnet and clinopyroxene in samples MA1435, MA1438, L3515 and SE1416B. “Symp” stands for analyses made in symplectites; “\_” denotes below the detection limit.

Sample	MA1438	MA1438	MA1438	MA1438	MA1438	MA1438	MA1435	MA1435	MA1435	L3515	L3515	L3515	L3515	SE1416B	SE1416B	SE1416B	SE1416B
Phase	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt
Zone	Core	Rim	Symp	Core	Plg	Core	Rim	Symp	Core	Rim	Core	Rim	Core	Rim	Core	Rim	Core
Microprobe analyses (wt % in garnet)	39.04	38.84	38.99	50.45	44.79	38.88	39.37	38.99	48.54	49.00	37.94	38.29	55.47	56.94	38.15	39.30	53.31
TiO <sub>2</sub>	380.6	140.8	—	1703.9	54.54	551.4	337.4	371.0	3468	1274	477.7	351.2	379.4	674.3	2634	1302	—
TiO <sub>2</sub> and Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in ppm	21.73	21.36	21.43	5.590	35.40	20.95	21.55	21.09	6.990	5.830	21.02	20.65	9.040	10.74	13.13	19.10	0.220
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	442.7	499.5	849.8	363.3	1024	213.5	256.6	186.8	145.1	438.6	2955	4867	313.4	459.8	451.6	54.74	60.89
FeO	21.01	22.64	22.38	8.900	13.89	22.53	23.68	23.25	10.86	9.740	30.10	29.66	8.170	8.540	11.95	4.820	8.260
MnO	1.370	2.280	2.540	0.250	0.100	0.950	0.810	1.660	0.140	0.250	0.630	21.61	671.0	484.0	0.360	0.390	0.400
MgO	7.320	5.410	5.090	11.44	12.73	5.290	6.040	4.930	10.29	11.00	4.940	6.060	7.660	5.890	0.010	0.010	12.87
CaO	10.43	10.12	10.39	22.49	11.66	13.12	10.69	11.79	23.54	22.30	6.230	5.750	11.43	9.480	34.60	35.46	24.65
Na <sub>2</sub> O	0.030	0.020	0.050	0.800	1.500	—	0.020	1.010	0.740	0.690	0.050	0.020	9.500	9.430	—	—	0.170
K <sub>2</sub> O	0.010	0.010	0.010	—	0.160	—	—	0.020	—	0.010	—	—	—	—	—	0.01	—
Total	101.1	100.8	101.0	100.3	100.3	101.8	102.3	101.8	101.7	99.10	101.4	101.4	101.4	101.3	98.69	99.32	99.89
Structural formula (12 oxygen atoms)	Si	2.970	3.000	3.010	0.920	2.980	2.990	2.990	1.810	1.860	2.970	2.980	1.990	2.030	3.080	3.040	2.000
	Ti	0.000	0.000	0.000	0.010	0.010	0.000	0.000	0.020	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	0.010	0.000
	Al	1.950	1.940	1.950	0.250	1.890	1.930	1.910	0.310	0.260	1.940	1.890	0.380	0.450	1.470	1.760	0.010
	Cr	0.004	0.005	0.008	0.002	0.017	0.002	0.002	0.001	0.002	0.027	0.044	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000
	Fe	1.340	1.460	1.440	0.280	1.440	1.500	1.490	0.340	0.310	1.970	1.930	0.250	0.250	0.630	0.290	0.260
	Mn	0.090	0.150	0.170	0.010	0.060	0.050	0.110	0.000	0.010	0.040	0.010	0.000	0.000	0.040	0.030	0.010
	Mg	0.830	0.620	0.580	0.640	0.600	0.680	0.560	0.570	0.620	0.580	0.700	0.410	0.310	0.000	0.000	0.720
	Ca	0.850	0.840	0.860	0.900	1.080	0.870	0.970	0.940	0.910	0.520	0.480	0.440	0.360	2.940	2.930	0.990
	Na	0.000	0.000	0.010	0.060	0.000	0.000	0.000	0.050	0.050	0.010	0.000	0.660	0.650	0.000	0.000	0.010
	K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

*Code and data availability.* Outputs generated using the CRYSTAL17 program are provided in CIF format in the Supplement.

*Supplement.* The supplement related to this article is available online at: <https://doi.org/10.5194/ejm-32-387-2020-supplement>.

*Author contributions.* The present manuscript was prepared with contributions from all co-authors. SF and BD worked on the natural samples and thermodynamic processing of computed data. YN, PD and SF performed the simulations with the CRYSTAL17 program.

*Competing interests.* The authors declare that they have no conflict of interest.

*Acknowledgements.* Many thanks are due to Nicolas Rividi, Michel Fialin (CAMPARIS, Sorbonne Université) and Omar Boudouma for their help and expertise with EPMA and SEM. The authors are indebted to Roberto Dovesi, Fabien Pascale, Simone Salustro and Marco De La Pierre for their precious help on CRYSTAL17 inputs. Computations have been made possible by using the MeSU calculation centre (ISCD) and the CINES centre. Two anonymous reviewers are gratefully acknowledged for their acute and constructive comments.

*Review statement.* This paper was edited by Alessandro Pavese and reviewed by two anonymous referees.

## References

- Ague, J. J. and Axler, J. A.: Interface coupled dissolution-precipitation in garnet from subducted granulites and ultrahigh-pressure rocks revealed by phosphorous, sodium, and titanium zonation, *Am. Mineral.*, 101, 1696–1699, <https://doi.org/10.2138/am-2016-5707>, 2016.
- Albarède, F. and Bottinga, Y.: Kinetic disequilibrium in trace element partitioning between phenocrysts and host lava, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 36, 141–156, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(72\)90003-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(72)90003-8), 1972.
- Allan, N. L., Du, Z., Lavrentiev, M. Yu., Blundy, J. D., Purton, J. A., and van Westrenen, W.: Atomistic simulation of mineral–melt trace-element partitioning, *Phys. Earth Planet. In.*, 139, 93–111, [https://doi.org/10.1016/S0031-9201\(03\)00147-X](https://doi.org/10.1016/S0031-9201(03)00147-X), 2003.
- Allègre, C. J., Treuil, M., Minster, J.-F., Minster, B., and Albarède, F.: Systematic use of trace element in igneous process, *Contrib. Mineral. Petr.*, 60, 57–75, <https://doi.org/10.1007/BF00372851>, 1977.
- Angiboust, S., Pettke, T., De Hoog, J. C. M., Caron, B., and Oncken, O.: Channelized Fluid Flow and Eclogite-facies Metasomatism along the Subduction Shear Zone, *J. Petrol.*, 55, 883–916, <https://doi.org/10.1093/ptrology/egu010>, 2014.
- Blundy, J. and Wood, B.: Prediction of crystal–melt partition coefficients from elastic moduli, *Nature*, 372, 452–454, <https://doi.org/10.1038/372452a0>, 1994.
- Boutoux, A., Verlaguet, A., Bellahsen, N., Lacombe, O., Villemant, B., Caron, B., Martin, E., Assayag, N., and Cartigny, P.: Fluid systems above basement shear zones during inversion of pre-orogenic sedimentary basins (External Crystalline Massifs, Western Alps), *Lithos*, 206–207, 435–453, <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2014.07.005>, 2014.
- Burns, R. G.: Crystal field effects in chromium and its partitioning in the mantle, in: *Chromium: its Physicochemical Behavior and Petrologic Significance*, edited by: Irvine, T. N., Pergamon, 857–864, 1976.
- Carlson, W. D., Pattison, D. R. M., and Caddick, M. J.: Beyond the equilibrium paradigm: How consideration of kinetics enhances metamorphic interpretation, *Am. Mineral.*, 100, 1659–1667, <https://doi.org/10.2138/am-2015-5097>, 2015.
- Carpenter, M. A., McKnight, R. E. A., Howard, C. J., Zhou, Q., Kennedy, B. J., and Knight, K. S.: Characteristic length scale for strain fields around impurity cations in perovskites, *Phys. Rev. B*, 80, 214101, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.214101>, 2009.
- Chauvel, C., Lewin, E., Carpentier, M., Arndt, N. T., and Marini, J.-C.: Role of recycled oceanic basalt and sediment in generating the Hf–Nd mantle array, *Nat. Geosci.*, 1, 64–67, <https://doi.org/10.1038/ngeo.2007.51>, 2008.
- Chernoff, C. B. and Carlson, W. D.: Trace element zoning as a record of chemical disequilibrium during garnet growth, *Geology*, 27, 555–558, [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1999\)027<0555:TEZAAR>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1999)027<0555:TEZAAR>2.3.CO;2), 1999.
- De La Pierre, M. and Belmonte, D.: Ab initio investigation of majorite and pyrope garnets: Lattice dynamics and vibrational spectra, *Am. Mineral.*, 101, 162–174, <https://doi.org/10.2138/am-2016-5382>, 2016.
- Dove, M. T., Thayaparam, S., Heine, V., and Hammonds, K. D.: The phenomenon of low Al–Si ordering temperatures in aluminosilicate framework structures, *Am. Mineral.*, 81, 349–362, <https://doi.org/10.2138/am-1996-3-409>, 1996.
- Dovesi, R., Orlando, R., Civalleri, B., Roetti, C., Saunders, V. R., and Zicovich-Wilson, C. M.: CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals, *Z. Krist.-Cryst. Mater.*, 220, 571–573, <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.571.65065>, 2005.
- Dovesi, R., Erba, A., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C. M., Civalleri, B., Maschio, L., Rérat, M., Casassa, S., Baima, J., Salustro, S., and Kirtman, B.: Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 8, e1360, <https://doi.org/10.1002/wcms.1360>, 2018.
- Dowty, E.: Crystal structure and crystal growth; II, Sector zoning in minerals, *Am. Mineral.*, 61, 460–469, 1976.
- Dubacq, B. and Plunder, A.: Controls on Trace Element Distribution in Oxides and Silicates, *J. Petrol.*, 59, 233–256, <https://doi.org/10.1093/ptrology/egy027>, 2018.
- Dubacq, B., Soret, M., Jewison, E., and Agard, P.: Early subduction dynamics recorded by the metamorphic sole of the Mt. Albert ophiolitic complex (Gaspé, Quebec), *Lithos*, 334–335, 161–179, <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.03.019>, 2019.
- Geiger, C. A.: Thermodynamics of (Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg, Ca<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) garnet: a review and analysis, *Miner. Petrol.*, 66, 271–299, <https://doi.org/10.1007/BF01164497>, 1999.

- Griffin, W. L., Fisher, N. I., Friedman, J., Ryan, C. G., and O'Reilly, S. Y.: Cr-Pyroxene Garnets in the Lithospheric Mantle. I. Compositional Systematics and Relations to Tectonic Setting, *J. Petrol.*, 40, 679–704, <https://doi.org/10.1093/ptro/40.5.679>, 1999.
- Helmke, P. A. H.: Rare earths and other trace elements in Apollo 14 samples, in: Lunar and Planetary Science Conference Proceedings, USA, 1275–1292, 10–13 January 1972.
- Hickmott, D. D. and Shimizu, N.: Trace element zoning in garnet from the Kwoiek Area, British Columbia: disequilibrium partitioning during garnet growth?, *Contrib. Mineral. Petr.*, 104, 619–630, <https://doi.org/10.1007/BF01167283>, 1990.
- Hofmann, A. W.: Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 90, 297–314, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(88\)90132-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(88)90132-X), 1988.
- John, T., Gussone, N., Podladchikov, Y. Y., Bebout, G. E., Dohmen, R., Halama, R., Klemd, R., Magna, T., and Seitz, H.-M.: Volcanic arcs fed by rapid pulsed fluid flow through subducting slabs, *Nat. Geosci.*, 5, 489–492, <https://doi.org/10.1038/ngeo1482>, 2012.
- Kohn, M.: Geochemical zoning in metamorphic minerals, in: *Treatise on Geochemistry: The Crust*, 2nd Edn., edited by: Holland, H. and Turekian, K., Elsevier, USA, 249–280, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00307-7>, 2014.
- Kopylova, M. G., Russell, J. K., Stanley, C., and Cookenboo, H.: Garnet from Cr- and Ca-saturated mantle: implications for diamond exploration, *J. Geochem. Explor.*, 68, 183–199, [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(00\)00004-2](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(00)00004-2), 2000.
- Lacivita, V., Mahmoud, A., Erba, A., D'Arco, P., and Mustapha, S.: Hydrogrossular,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{H}_4\text{O}_4)_x$ : An ab initio investigation of its structural and energetic properties, *Am. Mineral.*, 100, 2637–2649, <https://doi.org/10.2138/am-2015-5334>, 2015.
- Langer, K. and Andrut, M.: The crystal field concept in geosciences: Does the crystal field stabilization energy of  $\text{Cr}^{3+}$  rule its inter-crystalline partition behaviour, *Mineral spectroscopy: a tribute to Roger G. Burns*, The Geochemical Society Special Publication, 29–40, 1996.
- Langer, K., Platonov, A. N. and Matsyuk, S. S.: Local mean chromium–oxygen distances in  $\text{Cr}^{3+}$ -centered octahedra of natural grossular-uvarovite garnet solid solutions from electronic absorption spectra, *Z. Krist.-Cryst. Mater.*, 219, 272–277, <https://doi.org/10.1524/zkri.219.5.272.32743>, 2004.
- Locatelli, M.: Eclogitic breccias from Monviso (W. Alps): structural, petrographic and geochemical evidence for multiple rupture stages at intermediate depths in subduction zones, PhD thesis, Paris 6, France, 280 pp., 2017.
- Martin, A. J.: Sub-millimeter Heterogeneity of Yttrium and Chromium during Growth of Semi-pelitic Garnet, *J. Petrol.*, 50, 1713–1727, <https://doi.org/10.1093/petrology/egp050>, 2009.
- Morse, S. A.: Linear partitioning in binary solutions: A review with a novel partitioning array, *Am. Mineral.*, 100, 1021–1032, <https://doi.org/10.2138/am-2015-5056>, 2015.
- Ohashi, H.: The behaviour of  $\text{Cr}^{3+}$  ion in some silicates, The journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists, 75, 209–212, 1980.
- Pabst, S., Zack, T., Savov, I. P., Ludwig, T., Rost, D., Tonarini, S., and Vicenzi, E. P.: The fate of subducted oceanic slabs in the shallow mantle: Insights from boron isotopes and light element composition of metasomatized blueschists from the Mariana forearc, *Lithos*, 132–133, 162–179, <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2011.11.010>, 2012.
- Pascale, F., Tosoni, S., Zicovich-Wilson, C., Ugliengo, P., Orlando, R., and Dovesi, R.: Vibrational spectrum of brucite,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ : a periodic ab initio quantum mechanical calculation including OH anharmonicity, *Chem. Phys. Lett.*, 396, 308–315, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.08.047>, 2004.
- Peterman, E. M., Reddy, S. M., Saxey, D. W., Fougereuse, D., Snoeyenbos, D. R., and Rickard, W. D. A.: Nanoscale processes of trace element mobility in metamorphosed zircon, *Contrib. Mineral. Petr.*, 174, 92, <https://doi.org/10.1007/s00410-019-1631-1>, 2019.
- Pouchou, J.-L. and Pichoir, F.: Quantitative Analysis of Homogeneous or Stratified Microvolumes Applying the Model “PAP”, in: *Electron Probe Quantitation*, edited by: Heinrich, K. F. J. and Newbury, D. E., Springer US, Boston, MA., 31–75, 1991.
- Reznitsky, L. Z., Sklyarov, E. V., and Galuskin, E. V.: Complete isomorphic join diopside–kosmochlor  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$  in metamorphic rocks of the Sludyanka complex (southern Baikal region), *Russ. Geol. Geophys.*, 52, 40–51, <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2010.12.004>, 2011.
- Rubatto, D. and Hermann, J.: Zircon formation during fluid circulation in eclogites (Monviso, Western Alps): implications for Zr and Hf budget in subduction zones, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 67, 2173–2187, [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01321-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01321-2), 2003.
- Secco, L., Martignago, F., Negro, A. D., Reznitskii, L. Z., and Sklyarov, E. V.: Crystal chemistry of  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{V}^{3+}$ -rich clinopyroxenes, *Am. Mineral.*, 87, 709–714, <https://doi.org/10.2138/am-2002-5-613>, 2002.
- Seydoux-Guillaume, A.-M., Fougereuse, D., Laurent, A. T., Gardés, E., Reddy, S. M., and Saxey, D. W.: Nanoscale resetting of the Th/Pb system in an isotopically-closed monazite grain: A combined atom probe and transmission electron microscopy study, *Geosci. Front.*, 10, 65–76, <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.09.004>, 2019.
- Shannon, R. D.: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst. A*, 32, 751–767, <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>, 1976.
- Sherman, D. M.: Introduction to the Theory and Methods of Computational Chemistry, in: *Molecular Modeling of Geochemical Reactions*, edited by: John Wiley & Sons Ltd., USA, 1–31, 2016.
- Shorttle, O., Rudge, J. F., MacLennan, J., and Rubin, K. H.: A Statistical Description of Concurrent Mixing and Crystallization during MORB Differentiation: Implications for Trace Element Enrichment, *J. Petrol.*, 57, 2127–2162, <https://doi.org/10.1093/petrology/egw056>, 2016.
- Smyth, J. R. and Bish, D. L.: Crystal Structures and Cation Sites of the Rock-Forming Minerals, Boston, USA, 1988.
- Smyth, J. R. and McCormick, T. C.: Crystallographic Data for Minerals, in: *Mineral Physics & Crystallography*, American Geophysical Union (AGU), 1–17, 1995.
- Soret, M., Agard, P., Dubacq, B., Plunder, A., and Yamato, P.: Petrological evidence for stepwise accretion of metamorphic soles during subduction infancy (Semail ophiolite, Oman and UAE), *J. Metamorph. Geol.*, 35, 1051–1080, <https://doi.org/10.1111/jmg.12267>, 2017.

- Tsujimori, T. and Liou, J. G.: Coexisting chromian omphacite and diopside in tremolite schist from the Chugoku Mountains, SW Japan: The effect of Cr on the omphacite-diopside immiscibility gap, *Am. Mineral.*, 89, 7–14, <https://doi.org/10.2138/am-2004-0102>, 2004.
- Urusov, V. S. and Taran, M. N.: Structural relaxation and crystal field stabilization in Cr<sup>3+</sup>-containing oxides and silicates, *Phys. Chem. Miner.*, 39, 17–25, <https://doi.org/10.1007/s00269-011-0456-x>, 2012.
- Van Hinsberg, V. J. V., Schumacher, J. C., Kearns, S., Mason, P. R. D., and Franz, G.: Hourglass sector zoning in metamorphic tourmaline and resultant major and trace-element fractionation, *Am. Mineral.*, 91, 717–728, <https://doi.org/10.2138/am.2006.1920>, 2006.
- van Westrenen, W., Allan, N. L., Blundy, J. D., Lavrentiev, M. Y., Lucas, B. R., and Purton, J. A.: Trace element incorporation into pyrope–grossular solid solutions: an atomistic simulation study, *Phys. Chem. Miner.*, 30, 217–229, <https://doi.org/10.1007/s00269-003-0307-5>, 2003.
- Wagner, J., Haigis, V., Künzel, D., and Jahn, S.: Trace element partitioning between silicate melts – A molecular dynamics approach, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 205, 245–255, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.02.017>, 2017.
- Wigley, M., Dubacq, B., Kampman, N., and Bickle, M.: Controls of sluggish, CO<sub>2</sub>-promoted, hematite and K-feldspar dissolution kinetics in sandstones, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 362, 76–87, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.045>, 2013.
- Whitney, D. L. and Evans, B. W.: Abbreviations for names of rock-forming minerals, *Am. Mineral.*, 95, 185–187, <https://doi.org/10.2138/am.2010.3371>, 2010.
- Wood, B. J. and Kleppa, O. J.: Chromium-aluminum mixing in garnet: A thermochemical study, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 48, 1373–1375, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90073-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90073-5), 1984.
- Yang, P. and Rivers, T.: Chromium and manganese zoning in pelitic garnet and kyanite: Spiral, overprint, and oscillatory (?) zoning patterns and the role of growth rate, *J. Metamorph. Geol.*, 19, 455–474, <https://doi.org/10.1046/j.0263-4929.2001.00323.x>, 2001.
- Yang, P., Rivers, T., and Jackson, S. J.: Crystal-chemical and thermal controls on trace-element partitioning between coexisting garnet and biotite in metamorphic rocks from western Labrador, *Can. Mineral.*, 37, 443–468, 1999.



## **Annexe A5**

### **Simultaneous *in situ* measurement of trace Cl, Br and I by LA-ICP-MS/MS in geological materials**

\*\*\*

Article "in prep."

Benoît Villemant<sup>1</sup>, Benoît Caron<sup>1</sup>, Sarah Figowy<sup>1</sup>, Benoît Dubacq<sup>1</sup>, Anita  
Cadoux<sup>2</sup>

\*\*\*

<sup>1</sup>Sorbonne Université , CNRS -INSU , Institut des Sciences de la Terre de  
Paris, IStEP UMR 7193, 75005 Paris, France

<sup>2</sup>Université Paris-Saclay, CNRS, GEOPS, Orsay, 91405, France





1 **Simultaneous *in situ* measurement of trace Cl, Br and I by LA -ICP-MS/MS**  
2 **in geological materials**

3 Benoît Villemant<sup>1</sup>, B. Caron<sup>1</sup>, S. Figowy<sup>1</sup>, B. Dubacq<sup>1</sup> and A. Cadoux<sup>2</sup>

4  
5 <sup>1</sup> Sorbonne Université, CNRS-INSU, Institut des Sciences de la Terre de Paris, IStEP UMR 7193, F-  
6 75005 Paris, France

7 <sup>2</sup> Université Paris-Saclay, CNRS, GEOPS, Orsay, 91405, France

8  
9 **ABSTRACT**

10 *In situ* analysis of halogens in natural materials remains a major analytical challenge, particularly in  
11 poorly concentrated geological materials such as volcanic glasses. The use of laser ablation coupled to  
12 double mass spectrometer (ICP-MS/MS) allows significant improvements in mass resolution, sensitivity  
13 and precision for *in situ* measurement of chlorine (Cl), bromine (Br) and iodine (I) contents in silicate  
14 glasses at a spatial resolution as low as ~20 µm. Cl, Br and I compositions of the international reference  
15 glass standards BHVO-2G, BIR-1G and BCR-2G (basalts), ATHO and RGM (rhyolites), internal natural  
16 obsidian standards (LIP, CO5, M77-12) and a series of Br-enriched standard glasses are used to define the  
17 best analytical conditions and calibrations. Particular attention was paid to the quantification of possible  
18 mass interferences and their correction. In optimal conditions, interferences on <sup>35</sup>Cl are negligible. For  
19 <sup>79</sup>Br and <sup>81</sup>Br isotopes, corrections are necessary for interferences of K-argides ( $[^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}]^+$ ,  $[^{40}\text{Ar}^{41}\text{K}]^+$ ; up  
20 to 70% of the Br isotopes count rates for K-rich, Br-poor samples). For REE- or Cu- rich and Br-poor  
21 samples interferences of  $[^{158}\text{Gd}]^{++}$ ,  $[^{162}\text{Dy}]^{++}$ ,  $[^{63}\text{Cu}^{16}\text{O}]^+$  and  $[^{65}\text{Cu}^{16}\text{O}]^+$  may be as high as 10% of the  
22 count rates of Br isotopes. These contributions are minimised by setting the plasma to the lowest  
23 production rates of doubly charged ions and oxides. For I measurements in Sr-rich samples interference  
24 for the argide  $[^{40}\text{Ar}^{87}\text{Sr}]^+$  may be as high as 10% of the <sup>127</sup>I count rates. A detailed correction method of  
25 interferences, applicable to any ICP-MS measurement, is proposed.

26 At this stage of the method development, the detection limits are ~40 ppm for Cl and < 0.1 ppm for Br,  
27 which is better than that of the most sensitive in-situ analysis methods for Br and equal for Cl. Future  
28 improvements including the use of gas reactions in MS/MS mode could lead to lower detection limits,  
29 provided that a more intense signal is obtained. For I, significant <sup>127</sup>I signals, corresponding to hundreds  
30 of ppb, are obtained but cannot be accurately quantified because of the lack of well-constrained standards  
31 at these concentration levels. A precision better than 10% for Cl ≥ 100 ppm and Br ≥ 10 ppm is achieved  
32 with the MS/MS technique. Precision and detection limits of the technique is improved by an order-of-  
33 magnitude compared to the currently reported performance of conventional LA-ICP-MS. Calibrations are  
34 linear over a large composition range (at least 2 orders of magnitude) for Cl, Br and I. Accuracy for Cl is  
35 better than 5%, but reliable accuracies for Br and I cannot be estimated due the absence of a set of glass  
36 standards covering a sufficiently extended and well constrained composition range especially at low  
37 concentrations (Br < 1 ppm and I < 100 ppb).

38 The LA-ICP-MS/MS technique has many advantages compared to other *in situ* analytical techniques: (1)  
39 it allows simultaneous measurement of Cl, Br and I, (2) the matrix effects are low and may be accurately  
40 corrected, (3) sample preparation is minimal (roughly plane and clean surface), making routine analysis  
41 of a large number of phases easily feasible. In addition, the apparatus is relatively inexpensive to purchase  
42 and to operate compared to other techniques such as SR-XRF and SIMS.

43 The LA-ICP-MS/MS technique may become the reference method for *in situ* analysis of Cl, Br and I in  
44 magmatic rocks and most geological material; it notably offers the possibility of directly measuring the  
45 mineral/melt/fluid partition coefficients in natural systems, and the composition of experimental products  
46 synthesized with halogen concentrations comparable to those found in natural settings.

47

48

#### KEY WORDS

49

*halogens, chlorine, bromine, iodine, LA-ICP-MS, ICP-MS/MS, reference materials, glass*

## INTRODUCTION

50

51 Halogens play an important role in exchange processes between the internal envelopes of Earth. They are  
52 used as tracers of large-scale geochemical cycles of elements sensitive to fluids, as well as tracers of  
53 melts during the early evolution of Earth's interior, magma segregation, production, transport and  
54 degassing, and recycling of crustal material in subduction zones (e.g., Harlov and Aranovich, 2018 and  
55 references therein). However, there are relatively few datasets available on the abundance, distribution  
56 and behaviour of the whole halogen group (F, Cl, Br, I) in the solid Earth, especially for Br and I because  
57 of their very low concentrations (ppb to ppm) in many natural systems. Distributions of F and Cl are  
58 better documented due to their higher natural abundances, but overall the halogens behaviour remains the  
59 subject of active research as analytical difficulties have hindered petrological studies for decades.

60 Numerous analytical methods for measuring halogen contents in bulk rocks are available. The most  
61 commonly used are pyrohydrolysis combined with ion chromatography and ICP-MS (PH-IC-ICPMS;  
62 e.g., Michel and Villemant, 2003; Balcone et al., 2009; Marks et al., 2012), noble gas methods (NG;  
63 Johnson et al., 2000, Kendrick et al., 2006; Ruzié and Hamilton, 2016), total reflection X-ray  
64 fluorescence (TXRF; Marks et al., 2012, 2016) or instrumental neutron activation analysis (INAA; Marks  
65 et al., 2012; Cadoux et al., 2017). These bulk methods provide good sensitivities and precisions on F, Cl  
66 and Br measurements though each of them has limitations or constraints which may lead to significant  
67 analytical bias. For example, obtaining high and reproducible extraction yields via pyrohydrolysis is  
68 notoriously difficult, and the instrumental corrections may be complicated (e.g., related to variations in  
69 neutron activation cross sections and flux in NG or INAA, emission/absorption of X-rays in TXRF). For  
70 all the above cited bulk methods, quantifying I measurement remains challenging at the usual contents in  
71 geological materials, and particularly in volcanic glasses. In addition, valuable information (about fluid or  
72 magma sources for instance) is hidden in bulk rock compositions. Measurement of the halogen content of  
73 minerals, residual glasses and melt or fluid inclusions requires *in situ* analysis techniques (in most cases at  
74 < 30  $\mu\text{m}$  scale) that are sensitive and accurate over a large composition range (from ~ 1 % F and Cl, to

75 ppb of Br and I). Electron probe micro-analysis (EPMA) is routinely used for *in situ* determination of F  
76 and Cl but detection limits are relatively high (usually ~200 ppm and 50 ppm respectively), and Br and I  
77 are poorly determined by this technique, in particular because of spectral interferences between F, Br, I  
78 and Fe, Ca, Cr and Al (Zhang et al., 2016, 2017; Flemetakis et al., 2020). Over the last decade, numerous  
79 techniques have been developed to improve *in situ* measurement of halogens including synchrotron  
80 radiation X-Ray fluorescence (SR-XRF; Kutterolf et al., 2013, 2015; Cadoux et al., 2017), secondary ion  
81 mass spectroscopy (SIMS; Marks et al., 2012; Cadoux et al., 2017) and LA-ICP-MS (Seo et al., 2011;  
82 Marks et al., 2012; Cadoux et al., 2017, Fusswinkel et al., 2018; Caufield et al., 2020), but lower  
83 detection limits for Br and I are needed for the analysis of most geological materials.

84 To date, SR-XRF is considered as the best suited method to analyse Br: it has a high spatial resolution (<  
85 5  $\mu\text{m}$ ) and suitable detection limits (~0.4 ppm; e.g., Kutterolf et al., 2013, 2015). However, this technique  
86 is not easily accessible and data processing (absorption corrections) is not straightforward. SIMS is a  
87 promising and more accessible method, but the quality and accuracy of the results are highly dependent  
88 on the calibration, ideally carried out with a set of matrix-matched standards and halogen contents closely  
89 bracketing those expected in the unknown samples.

90 LA-ICP-MS devices are available in numerous laboratories but they are generally considered to be  
91 limited to the analysis of Cl and Br in halogen-rich materials (typically with Cl > 250 ppm and Br > 100  
92 ppm; Cadoux et al., 2017; Hanley and Koga, 2018, Fusswinkel et al., 2018) because of the very low  
93 ionisation efficiencies of halogens in high temperature argon (Ar) plasma. Direct measurement of F is  
94 precluded because its ionisation energy is higher than that of Ar. In addition, Br and I isotopes and to a  
95 lesser extent, Cl isotopes, have numerous isobaric interfering species that are produced in the plasma.  
96 Finally, for Br isotopes measurements, Ar-Ar and Ar-Ar-H polyatomic species generated in the argon  
97 plasma produce high backgrounds and low signal/noise ratios at masses 79 to 81.

98 Here, we develop the analysis of Cl, Br and I in geological materials with a laser ablation coupled to a  
99 triple quadrupole ICP-MS in double mass spectrometry mode (LA-ICP-MS/MS). To define the best

100 analytical settings and build calibration lines, we use standard glasses covering a wide compositional  
101 range (from basalts to rhyolites) and halogens contents (Cl: 25-3500 ppm; Br: 0.03-5000 ppm; I: 11-200  
102 ppb) . The MS/MS setting improves the resolution in mass by one order of magnitude compared to single  
103 MS. The systematic investigation of interferences (doubly charged ions, oxides, sulphides, argides and  
104 other polyatomic species) we carried out leads to a consistent correction method for halogen isotope  
105 signals which can be performed also on single quadrupole ICP-MS devices. The halogen content of five  
106 international reference glass standards (BHVO-2G, BIR-1G, BCR-2G, ATHO and RGM) and of three in-  
107 house natural obsidian glass standards (LIP, CO5, M77-12), containing less than 700 ppm Cl, 8 ppm Br  
108 and 200 ppb I, are measured and compared to literature data. The advantages and limits of the LA-ICP-  
109 MS/MS technique are discussed and compared with other *in situ* analytical techniques. Overall, we show  
110 that LA-ICP-MS/MS allows the simultaneous determination of Cl, Br and I contents with Cl and Br  
111 detection limits (40 ppm and < 0.1 ppm, respectively) and precisions required for most geological  
112 materials, whereas further developments are needed to quantify I below 100 ppb and to improve  
113 measurements accuracy for all halogens.

## 114 **DEVELOPMENT OF Cl, Br AND I MEASUREMENTS BY LA-ICP-MS/MS**

115 The analytical development presented here was carried out at the laboratory of Sorbonne Université  
116 ALIPP6 (<http://baobab.istep.upmc.fr/alipp6/>). The laser ablation system of ALIPP6 is a 193 nm Excimer,  
117 Analyte G2, Photon Machine and is combined with an Agilent triple quadrupole (8800QQQ) ICP-MS.

### 118 **Mass resolution**

119 The development of new ICP-MS instruments using three quadrupoles with two quadrupoles bracketing a  
120 collision/reaction cell (MS/MS technology) provides an efficient tool to reduce mass interferences, which  
121 is the main technical challenge of ICP-MS measurements. The use of collisions and reactions with a  
122 specific gas (He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>) for LA-ICP-MS measurements has been demonstrated to efficiently  
123 reduce some mass interferences (e.g., Zack and Hogmalm, 2016). We have tested the use of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>  
124 reaction gases for Cl, Br and I content measurements in silicate glasses. The first tests for aqueous  
125 solutions obtained from the pyrohydrolysis of volcanic rocks have shown that gas reactions are highly  
126 effective to suppress many mass interferences and increase the peak/background ratio (Villemant et al.,  
127 2017). Nonetheless, counting rates are strongly reduced by gas collisions and/or reactions. In the  
128 configuration in this study, when the collision/reaction cell is used together with laser ablation at the  
129 spatial resolution (< 30 μm) necessary for the usual point analysis of geological materials, counting rates  
130 for halogens are too low (<10% of the count rates in no gas conditions) to reach the requested detection  
131 limits. For this reason, we adopted the approach of double mass selection (MS/MS) without additional  
132 gas in the collision/reaction cell. This approach is of great interest as it allows a significant improvement  
133 in mass resolution, which is especially useful for Cl and Br measurements. Indeed, contributions of Ar  
134 isotopes and polyatomic species (<sup>36</sup>Ar, <sup>40</sup>Ar<sup>40</sup>Ar) produce tailing effects at lower and higher masses and  
135 therefore increase the background at masses 35 (<sup>35</sup>Cl), 79 and 81 (<sup>79</sup>Br, <sup>81</sup>Br) that are usually unresolved  
136 with classical ICP-MS devices (Bu et al., 2003). Peaks are clearly resolved by the use of a double mass  
137 selection using the tandem quadrupole of ICP-MS/MS (**Fig. 1**). In addition, the Ar-plasma produced in  
138 ICP-MS/MS from laser ablation He-plasma, compared to that produced from solutions, contains much

139 less oxides and doubly charged ions that could interfere with analysed isotopes (see below ICP-MS and  
140 Laser tuning).

#### 141 **Halogen ionisation in high temperature Ar plasma**

142 Halogens are low ionisation elements in Ar plasma; their ionisation potentials are close to that of Ar for  
143 Cl and Br, and lower than that of Ar for F (Jacobs and Houck, 2015). **Table 1** shows that the ionisation  
144 degree ( $M^+$  ions) significantly increases from Cl to I, and increases with plasma temperature, making  
145 plasma temperature and tuning of the plasma sampling depth critical parameters for accurate and precise  
146 halogen measurements. Production of doubly positive charged halogen ions is always negligible. It is  
147 noteworthy that the relative ionisation degrees of halogens (Cl/Br  $\sim$  1/10 and Br/I  $\sim$  1/10) are in the  
148 opposite order to the usual abundance ratios in magmas (Cl/Br  $\sim$   $10^2$ - $10^3$  and Br/I  $\sim$   $10$ - $10^2$ ; see e.g.  
149 Hanley and Koga, 2018); this creates a compensation effect where, eventually, either all or none of these  
150 three halogens are accurately measured in many terrestrial samples.

#### 151 **ICP-MS and laser tuning**

152 Tuning of the plasma temperature, sampling depth and lenses bias voltage of the quadrupoles was  
153 performed during ablation of the glass standard SRM NIST 612, by optimising the intensities of three  
154 reference masses (7, 88, 238) using  $^7\text{Li}$ ,  $^{88}\text{Sr}$  and  $^{238}\text{U}$  isotopes and minimising the production of oxides  
155 using the ratio  $^{238}\text{U}^{16}\text{O}/^{238}\text{U}$  and the doubly charged ions using the ratio  $^{44}\text{Ca}^{++}/^{44}\text{Ca}^+$ . During ICP-MS/MS  
156 measurements of solutions, other references are used due to the composition of the reference standard  
157 solution (Agilent standard solution; reference isotopes for sensitivity:  $^7\text{Li}$ ,  $^{89}\text{Y}$  and  $^{205}\text{Tl}$ ; reference isotope  
158 for oxides and doubly charged ions productions:  $^{140}\text{Ce}$ ;  $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}/^{140}\text{Ce}$  and  $^{140}\text{Ce}^{++}/^{140}\text{Ce}^+$ ). Compared to  
159 solution measurements, laser ablation with He as carrier gas produces much less oxides and doubly  
160 charged ions (see Shenghua et al., 2020 and reference therein). Typical values for oxide and doubly  
161 charged ion to single charged ion ratios are 0.02% and 0.2% respectively in laser ablation mode and 2%  
162 and 0.5-1% in solution mode. The double quadrupole selection (MS/MS mode) also reduces the  
163 production of polyatomic species, especially with Ar (see **Fig. 1**); this is shown by a significant reduction

164 of the backgrounds at masses 79 and 81 which bracket the mass of  $^{40}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}$  polyatomic specie. This  
165 effect is greater in laser mode than in solution mode. More generally, in MS/MS mode compared to single  
166 MS mode, for the same laser ablation conditions, backgrounds measured on halogen-free silicate glass,  
167 are reduced by a factor varying between 1.5 and 2.2 (1.5 for  $^{35}\text{Cl}$ , 1.7 for  $^{79}\text{Br}$ , 1.9 for  $^{81}\text{Br}$  and 2.2 for  
168  $^{127}\text{I}$ ) with a slight increase of the peak/background ratios by ~10% due to the slightly lower reduction of  
169 peak intensities. Four typical runs using LA-ICP-MS-MS are shown in Fig. 3a. It illustrates the  
170 improvement in mass selectivity and background reduction in MS/MS mode compared to MS mode. In  
171 particular, the  $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$  intensity ratio (using raw counts per second) for a very large range of natural  
172 magma compositions, is constant and very close to the natural isotopes ratio (1.03; **Fig. 3a**), whereas it  
173 was ~0.96-0.98 in MS mode for BHVO-2 and ATHO samples (see **Fig. 1**). Solutions containing no Cl  
174 always provide signals that are negligible compared to the blank (pure MilliQ H<sub>2</sub>O) at mass 35, while  
175 signals at mass 37 are very high due to the numerous interferences from oxides and [ $^{36}\text{Ar}^1\text{H}$ ]<sup>+</sup> (**Table 2**).  
176 The latter cannot be resolved by ICP-MS tuning. This is also true for LA-ICP-MS/MS measurements  
177 displaying low and variable intensity ratio 37/35, inconsistent with natural  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$  ratio (**Fig. 3a**).  
178 Therefore, measuring the  $^{37}\text{Cl}$  isotope is impractical.

### 179 **Mass interferences**

180 The main possible interferences for Cl, Br and I measurements are listed in **Table 2**. They consist mainly  
181 in doubly charged ions, oxides, argides and some other polyatomic species. Among the REE, several  
182 doubly charged isotopes of Gd, Tb and Dy ( $^{158}\text{Gd}^{++}$ ,  $^{159}\text{Tb}^{++}$  and  $^{162}\text{Dy}^{++}$ ) may interfere with [ $^{79}\text{Br}$ ]<sup>+</sup> or  
183 [ $^{81}\text{Br}$ ]<sup>+</sup>. Considering the mass resolution of the ICP-MS/MS (~0.25 a.m.u.; **Fig. 1**), the natural abundances  
184 of Rare Earths Elements (REE) and the abundances and M/Z ratios (Z = 2) of their isotopes, it appears  
185 that only [ $^{158}\text{Gd}$ ]<sup>++</sup> and [ $^{160}\text{Dy}$ ]<sup>++</sup> can significantly interfere with Br isotopes (**Fig. 2a**). Similarly, among  
186 the single charged oxides of Ni-, Cu- or Zn- isotopes with M/Z ratios in the range 78-82 u.m.a., only  
187 [ $^{63}\text{Cu}^{16}\text{O}$ ]<sup>+</sup> and [ $^{65}\text{Cu}^{16}\text{O}$ ]<sup>+</sup> can significantly interfere with Br isotopes. Due to the high concentrations in  
188 K, the K-argides may have significant contributions on masses 79 and 81 ([ $^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}$ ]<sup>+</sup> and [ $^{40}\text{Ar}^{41}\text{K}$ ]<sup>+</sup>,



189 **Table 2**). A rough estimate of the absolute contribution of the interfering ions on Br isotopes may be  
190 calculated using the isotopic abundances (**Fig. 2a**) and the production rates of the different species. For  
191 example, on mass 79, the interference of [ $^{158}\text{Gd}$ ] $^{++}$  with a production rate of  $\sim 0.2\%$  is equivalent to  $\sim 10^{-2}$   
192 ppm for the REE-rich sample ATHO, and the interference of [ $^{63}\text{Cu}^{16}\text{O}$ ] $^{+}$  with a production rate of oxides  
193 of  $0.02\%$ , is equivalent to  $\sim 2 \cdot 10^{-2}$  ppm for the Cu-rich sample BHVO-2. For  $^{127}\text{I}$ , the most significant  
194 interfering species are the argides [ $^{87}\text{Rb}^{40}\text{Ar}$ ] $^{+}$  and [ $^{87}\text{Sr}^{40}\text{Ar}$ ] $^{+}$  for Rb- or Sr- rich samples (**Fig. 2c**). The  
195 production rates of these argides directly depend on the ionisation efficiency in the Ar plasma, and cannot  
196 be *a priori* estimated: they should be estimated experimentally for every run. Finally, [ $^{111}\text{Cd}^{16}\text{O}$ ] $^{+}$  species  
197 appear unlikely to produce significant interferences in most geological materials due to their very low  
198 abundance, even though their mass (126.9 a.m.u) is exactly the same as that of  $^{127}\text{I}$ . Therefore [ $^{111}\text{Cd}^{16}\text{O}$ ] $^{+}$   
199 will not be investigated further in this study.

200 Contributions of many potentially interfering species were investigated by measuring solutions and solids  
201 experimental charges containing each of the interfering elements at concentrations representative of  
202 magmatic rocks. We performed ICP-MS/MS analyses of mono-element aqueous solutions at  
203 concentrations of 50 and 500 ppb (K, Rb, Sr, Mo, Zr, Dy and Gd) and LA-ICP-MS/MS analyses of  
204 pellets of halogen-free silicate powders (60%  $\text{SiO}_2$ , 10%  $\text{TiO}_2$ , 20%  $\text{CaO}$ , 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) doped with a range  
205 of interfering elements (F, S, Zn, Y, Gd, Dy, K, Rb, Sr, and Zr) at concentrations covering the natural  
206 ranges ( $10$  to  $10^5$  ppm). The repeated measurement of the halogen-free silicate-like matrix provides an  
207 estimate of the 'silicate blank' of LA-ICP-MS/MS on halogen isotopes and the detection limits (defined  
208 as the concentration equivalent of 3 times the standard deviation on blank measurements). For LA-ICP-  
209 MS/MS measurements, the contribution (expressed in counts per second, cps) of interfering species at  
210 masses 35, 79, 81 and 127 are plotted as a function of the abundance of the element that creates the  
211 interfering species (**Fig. 4**). When significant, these contributions ( $x_i^*$ ) are linearly correlated with the  
212 content in interfering isotope [ $X_i$ ]. A correction factor is defined as the slope  $C = \Delta(x_i^*)/\Delta([X_i])$ ,  
213 expressed in cps/ppm of interfering element. The interference corrections on halogen isotopic signals are

214 calculated for each sample composition. Since the sensitivity (signal intensity versus isotope  
215 concentration) varies with tuning conditions, ideally these correction factors should be calculated for  
216 every analytical run. The correction factors appear constant at first order for a series of analytical runs  
217 over a limited period of time (here from Dec. 2017 to Dec. 2019) owing to the high stability and the high  
218 reproducibility of tuning conditions of the Agilent 8800QQQ.

219 The relative contributions of the significant interferences (expressed in % of the halogen isotope signal)  
220 are calculated for two international reference glass standards with compositions representative of  
221 common magma compositions (basalt BHVO2-G and rhyolite ATHO). Results are reported in **Table 3a**  
222 for LA-ICP-MS/MS measurements. For comparison, relative contributions of interfering species  
223 calculated from solution measurements by ICP-MS/MS are reported in **Table 3b**. The intensity measured  
224 on material supposed halogen-free is always significant but smaller than the intensities measured on  
225 natural samples, providing an estimate of the LA-ICP-MS/MS blank for silicate matrices.

226 Mass interferences on  $^{35}\text{Cl}$  are always negligible or very low with LA-ICP-MS/MS. S-species do not  
227 contribute to the signal over mass 35. For other species ( $^{16}\text{O}^{19}\text{F}^+$  and  $^{70}\text{Zn}^{++}$ ;  $^{70}\text{Ge}^{++}$  has not been  
228 investigated due to its abundance generally much lower than that of Zn), contributions are lower than 1%,  
229 i.e. lower than bulk analytical uncertainties. The blank of the halogen-free silicate matrix is always  
230 significantly lower than the less Cl-rich samples (<10 ppm; **Fig. 4**).

231 Br isotopes are subject to the largest interferences. The contributions of  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$  at mass 81 and of  
232 the very abundant  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$  species at mass 80 (**Fig. 1**), may artificially increase the measured  
233 abundances of  $^{79}\text{Br}$  and  $^{81}\text{Br}$  and modify the measured  $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$  ratio. Since the production of  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$   
234 and  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$  are only related to Ar plasma gas and ionisation conditions, their contributions should  
235 be similar for all pairs of measurements ( $^{79}\text{Br}$  and  $^{81}\text{Br}$ ). The raw  $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$  peak ratios measured for all  
236 LA-ICP-MS/MS measurements of natural glasses are constant ( $1.01\pm 0.05$ ; **Fig. 3a**) and identical to the  
237 natural value (1.03) which confirms that contributions of interfering species are very low with  
238 appropriately-tuned conditions (see section hereafter) and do not significantly affect measured Br

239 compositions. Other interferences are composition dependent and mainly due to doubly charged ions  
240 ( $[^{158}\text{Gd}]^{++}$  and  $[^{162}\text{Dy}]^{++}$ ) and K-argides (**Table 3**) in both laser and solution modes. However, in solutions  
241 the contributions of doubly charged ions are up to 3 times higher than the signals for  $^{79}\text{Br}$  and  $^{81}\text{Br}$ ,  
242 showing that precise measurement of both isotopes remains a difficult challenge in low-Br samples with  
243 interferent-rich matrices. In laser mode contributions of  $[^{158}\text{Gd}]^{++}$  and  $[^{162}\text{Dy}]^{++}$  to  $^{79}\text{Br}$  or  $^{81}\text{Br}$  signals are,  
244 as expected, lower than in solution mode. They may be as high as ~30% for the most REE-rich samples  
245 but are generally around 10%. Although no experiment was performed for Cu-oxide interferences, their  
246 contributions are in the same range than those of  $[^{158}\text{Gd}]^{++}$  or  $[^{162}\text{Dy}]^{++}$  and thus only significant for the  
247 most Cu-rich and Br-poor samples (as BHVO-2; **Fig. 2a**). The contributions of all K- argides are almost  
248 constant ~7% in solution measurements but may be as high as 70% in laser mode. This is well illustrated  
249 by K-addition experiments (**Fig. 4**). Contributions of S- species to  $^{81}\text{Br}$  measurements are below  
250 analytical uncertainties. It should be noted that all possible interferences affect the two isotopes of Br  
251 differently (like the K-argides, **Table 3a**), and, if they are significant, will modify the natural  $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$   
252 ratio: a ratio (uncorrected for interference) close to 1.03 (Fig. 3a) can therefore be used as an evidence for  
253 low mass interferences on Br-isotopes. The blank of the halogen-free silicate matrix of both  $^{79}\text{Br}$  and  $^{81}\text{Br}$   
254 is slightly lower than the most Br-poor samples (< 0.05 ppm; **Fig. 4**).

255 For  $^{127}\text{I}$ , mass interferences are much lower in laser mode than in solution mode and they are much lower  
256 than for Br isotopes. However, the very low I contents of the natural samples lead to relatively high  
257 correction factors and a relatively high importance of the background (low peak/background ratio)  
258 probably due to atmospheric contamination. The main interfering species in laser mode is  $[^{87}\text{Sr}^{40}\text{Ar}]^+$  with  
259 a mean contribution of around 10% (**Table 3a**). The much lower contribution of  $[^{87}\text{Rb}^{40}\text{Ar}]^+$  compared to  
260  $[^{87}\text{Sr}^{40}\text{Ar}]^+$  is likely due to the lower degree of ionisation of Rb compared to Sr. The blank of the halogen-  
261 free silicate matrix is lower than all measured samples and ~ 50 ppb (**Fig. 4**).

262 This shows that although ICP-MS/MS measurement of halogens in laser mode provides less intense  
263 signals than in solution mode, it is used with a plasma that is generally much less rich in interfering

264 species (oxides, argides and doubly charged ions). Moreover, the very good correlations observed in  
265 addition experiments (**Fig. 4**) provide efficient tools for accurate correction for numerous mass  
266 interferences. The accuracy of the LA-ICP-MS/MS measurements of halogens will strongly depend on  
267 the accuracy of mass interference corrections, especially for samples with low halogen contents and high  
268 K and REE contents (for example differentiated but halogen poor magmas like degassed volcanic rocks).

269

270

## RECOMMENDED ANALYTICAL PROCEDURE

271

272 Optimized analytical conditions for analysis of halogens with LA-ICP-MS/MS and the analytical  
273 procedure are summarized in **Table 4** and detailed hereafter.

### 274 **Laser Ablation tuning**

275 A series of test measurements with the same ICP-MS tuning conditions was performed by varying spot  
276 size (20-130  $\mu\text{m}$ ) and ablation mode (line vs point analysis), laser fluence ( $3 - 7 \text{ J cm}^{-2}$ ) and laser pulse  
277 frequency (8-10 Hz) to optimise analytical conditions. The amount of ablated material (ablation  
278 efficiency) may strongly vary with the type of analysed material and ablation conditions but isotope  
279 abundance ratios do not significantly vary (within counting statistics) from  ${}^7\text{Li}$  to  ${}^{238}\text{U}$ . Therefore, a  
280 consistent dataset is obtained by normalising count rates (cps) of each isotope to an abundant reference  
281 isotope (generally  ${}^{43}\text{Ca}$ ,  ${}^{44}\text{Ca}$  or  ${}^{47}\text{Ti}$ ), regardless of ablation conditions (in the condition range reported in  
282 **Table 4**; see also Sylvester, 2008).

### 283 **ICP-MS/MS tuning (without gas in reaction/collision cell)**

284 Tuning is carried out using a reference glass standard (SRM NIST 612) in order to maximise sensitivity at  
285 masses 35, 79-81, 127 and to minimise the production of doubly charged and oxides (**Table 2**). For short  
286 run durations (less than 5 hours), the signal shift is generally negligible ( $< 1\%$ ). No significant  
287 pollution/memory effect is observed if halogen contents remain in the natural range seen in typical silicate  
288 compositions. In addition, the ablation routine allows cleaning of the material using an initial surficial

289 ablation before analysis, effectively removing possible contamination after sample manipulation.  
290 Contamination by I was observed after measurements of KI salt during initial preparation of in-house  
291 standards. Recovery of background noise allowing ultra-low detection limits was entirely achieved after  
292 two weeks of machine use on I-poor samples. During a single run, count rates of the background ('gas  
293 blank' of He and Ar, Laser off) decrease slightly with time as shown in **Fig. 3b**, which indicates that He  
294 and Ar fluxes in tubing and introduction systems (laser cup, ICP-MS torch etc.) reduce residual  
295 pollutants. The sensitivities at our tuning conditions are ~ 20 cps/ppm for  $^{35}\text{Cl}$ , ~300 cps/ppm for  $^{79}\text{Br}$  and  
296  $^{81}\text{Br}$ , and 3000 cps/ppm for  $^{127}\text{I}$ . These variations in sensitivities directly reflect the increase of the  
297 ionisation energy from Cl to Br, and Br to I (by a factor of ~ 5 and ~ 50 respectively, **Table 1**).

### 298 **Laser ablation-ICP-MS/MS analysis sequences**

299 The analytical procedure is summarised in the Appendix. Halogen isotopes  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$  and  $^{127}\text{I}$  and at  
300 least one reference major element isotope (generally  $^{43}\text{Ca}$  and  $^{44}\text{Ca}$ ) are analysed together in the same run,  
301 usually with a series of isotopes in major and trace concentrations. For interference corrections on Br and  
302 I signals, abundant and interference-free isotopes of K, Rb, Sr, Gd and Dy are also systematically  
303 measured. The analysis sequence is divided in three periods, two periods of ~ 20 s to measure the  
304 instrumental background (or 'gas blank', with laser off), bracketting a ~ 50 to 100 s period sampling the  
305 material produced during ablation. The sample analysis period consists in a series of individual laser shots  
306 (see **Table 4**) and a series of ~10-15 cycles of continuous ICP-MS measurements of the whole mass. One  
307 ICP-MS/MS analysis cycle lasts ~ 5-10 s during which every halogen isotope is counted for ~1-2 s and  
308 other elements (~10-15 isotopes) are counted between  $10^{-3}$  and  $10^{-1}$  s depending on their abundance and  
309 ionisation efficiency. Measurement of every sample, if there is enough material, is repeated at least 3  
310 times to increase counting statistics. For heterogeneous material (such as inclusion-rich or zoned crystals),  
311 counting times per mass are lowered proportional to sensitivities and expected abundances.

### 312 **Data processing**

313 An automatic procedure using a spreadsheet is used to display raw data for each acquisition sequence and  
314 each spectrum is then carefully examined and processed manually to check for potential anomalies  
315 (spikes, background or plateau definitions), and to calculate mean values of background and signal (in  
316 cps). Examples of typical LA-ICP-MS/MS spectra are given in **Fig. 5**.

317 The possible signal shift with time is determined using a routinely analysed glass standard. If necessary, a  
318 linear correction of the shift is calculated using signals normalised to the reference isotope, to exclude  
319 variations in laser ablation efficiency which may be large (see above: laser ablation tuning). Halogen  
320 contents may be calculated using either a single reference glass standard (e.g., BHVO-2G) or, more  
321 appropriately, through calibration curves using a series of glass standards with the advantage of better  
322 counting and composition statistics.

323 Normalised, corrected intensities  $I^c_{N(x)}$  for isotope  $x$  of element  $X$  are calculated as follows:  $I^c_{N(x)} =$   
324  $I^c(x)/I^c(Ref)$ .  $I^c$  represents the net peak intensity corrected from instrumental background and ICP-MS/MS  
325 signal shift with time, and  $Ref$  is the reference isotope (i.e.,  $^{44}Ca$ ,  $^{43}Ca$  or  $^{47}Ti$ ).  $I^c_{N(x)}$  ratio is proportional  
326 to the concentration ratio  $[X]/[Ref]$  which is independent on the laser ablation efficiency. When mass  
327 interferences are significant, the raw signal is corrected using the mass interference calibration on  
328 addition experiments (see Mass Interferences) as:

$$329 \quad I^{c*}(x) = I^c(x) - k * [Interf] \quad \text{Eq. 1.}$$

330 where  $I^{c*}$  is the interference-corrected intensity,  $[Interf]$  represents the concentration of the element of  
331 which one of its isotopes creates an interference and  $k$  is the slope of the regression line determined by  
332 addition experiments (see **Fig. 4**).

333 When interferences are not accurately corrected, especially at low halogen concentrations, the  
334 proportionality between  $I^c(X)/I^c(Ref)$  and  $[X]/[Ref]$  may not be preserved. For such cases we propose an  
335 alternative processing method: for a given sample, the signal intensity corrected for instrumental  
336 background and signal shift,  $I^c(x)$  may be expressed as:

$$337 \quad I^c(x) = R_s (S_x [X] + b_x) \quad \text{Eq. 2}$$

338 where  $R_S$  represents the ablation efficiency,  $S_X$  the sensitivity for isotope X and  $b_X$  is the interference  
339 contribution. Both  $R_S$  and  $b_X$  are unknown.  $b_X$  depends on element X, sample composition (interfering  
340 isotopes) and other parameters as plasma gas composition.  $R_S$  depends on the bulk sample composition  
341 and nature but is the same for all measured isotopes. By normalising the signal to that of an abundant  
342 reference isotope (e.g.,  $^{44}\text{Ca}$ ), for which the mass interferences are negligible, the problem of the  
343 measurement of  $R_S$  can be overcome as follows:

$$344 \quad I^c(x)/I^c(\text{Ref}) = (S_X [X] + b_X)/(S_{\text{Ref}} [\text{Ref}]) \quad \text{Eq. 3}$$

$$345 \quad \text{and } [X] = [I^c(x)/I^c(\text{Ref})] * (S_X/S_{\text{Ref}}) * [\text{Ref}] - b_X/S_X \quad \text{Eq. 4}$$

346  $I^c(x)$  and  $I^c(\text{Ref})$  are measured and, as much as possible, corrected for calibrated interferences.  $b_X$ , in that  
347 case represents the residual interference; it is unknown but significant relative to the signal intensity only  
348 for halogen-poor samples. Thus,  $S_X/S_{\text{Ref}}$  can be estimated from halogen-rich samples, using the  
349 approximation:  $I^c(x)/I^c(\text{Ref}) \sim (S_X/S_{\text{Ref}}) * ([X]/[\text{Ref}])$ . Therefore, if standards with halogen contents close  
350 to the detection limits have similar bulk compositions (which is the case here for basaltic glasses) the best  
351 estimates of their halogen concentrations may be obtained using all available ISRM: the sum of the  
352 absolute values of relative differences between reference and calculated compositions is minimised by  
353 iterative adjustment of  $S_X/S_{\text{Ref}}$  and  $b_X/S_X$  from an initial guess and using the Generalized Reduced  
354 Gradient method. The optimised ratio is an estimate of the concentration equivalent of the 'residual  
355 interference' on the halogen of interest. For example, for Br measurements in K-rich samples this  
356 concentration equivalent may be as large as 1 to 10 ppm. The detection limits are estimated from repeated  
357 measurement of the halogen-free silicate matrix which does not contain any possible interfering species  
358 (like K for Br isotopes).

359

360

## RESULTS

361 **Calibrations**

362 To build calibrations we used halogen-poor reference glasses and halogen-rich glasses, so that a broad  
363 range of halogen composition is covered (10 - 700 ppm for Cl, 0.05 - 8 ppm for Br and 10 - 200 ppb for  
364 I). Halogen-poor International Standard Reference Material (ISRM) used in this study are the USGS  
365 standards BHVO-2G, BIR-1G, BCR-2G (basaltic glasses) and RGM (rhyolite), and the MPI-DING  
366 rhyolitic glass ATHO (Jochum et al., 2006). The last two standards analysed in this study (RGM and  
367 ATHO) are pristine obsidians that have not undergone any specific treatment such as crushing or  
368 remelting, in comparison to their equivalents RGM-1 (powdered glass) and ATHO-G (remelted glass)  
369 often used in other studies. These treatments may lead to halogen loss (through devolatilisation),  
370 explaining why published data for RGM-1 and ATHO-G are not strictly comparable to our results.  
371 Similarly, BHVO-2G, BIR-1G and BCR-2G data are not strictly comparable to those of BHVO-2, BIR-  
372 1 and BCR-2. The halogen-rich standards include three internal ALIPP6 glass standards (natural obsidians  
373 of rhyolitic composition) and a series of Br-doped andesitic and rhyodacitic glass standards (Cadoux et  
374 al., 2017). ALIPP6 glass standards were analysed by EPMA for major elements and F and Cl  
375 compositions, and by PH-IC-ICPMS for Br and I (**Table 5**). The international reference standards and  
376 ALIPP6 glasses roughly span the range of halogen, major and trace element compositions of magmatic  
377 rocks (except for ultrabasic compositions). Their compositions, taken from the literature and data  
378 obtained by LA-ICP-MS/MS (this study) are reported in **Table 5**. Most Cl compositions for these  
379 standards are certified or known with a satisfying confidence range, but Br and I compositions are less  
380 well defined. For the Br calibration, we also used a series of well-constrained glass standards synthesized  
381 by Cadoux et al. (2017), a rhyodacite (RD) and an andesite (A) with various Br contents (10 to 5000 ppm)  
382 determined by several (bulk and *in situ*) techniques and providing a consistent data set (**Table 6**).  
383 Unfortunately, such standards are currently not available for an I calibration covering the composition  
384 range of geological material of interest ( $\sim 10^4$ - $10^5$  ppb). Two I-rich soil and sediment standards  
385 (IAVCEI standard Soil 7  $\sim 8$  ppm and USGS standard MAG-1  $\sim 380$  ppm) in the form of pressed powder  
386 pellets were used to test the consistency of the I calibration. In addition, a series of pellets of powdered



387 standard rocks were pressed at 20 MPa, to enlarge the composition range of the calibrations and test the  
388 possibility to work on powdered samples in the same conditions as for glasses. However, the  
389 reproducibility of halogen measurements turned out much lower than expected, that is why results from  
390 pellets are not presented here.

391 Figures 5, 6 and 7 display different calibrations methods for  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$  and  $^{127}\text{I}$ . The most useful  
392 diagrams (**Fig. 6, 7a, 8a**) showing  $I^c(x) \cdot [\text{Ref}]$  vs  $[X]$ , allow direct calculation of the composition of  
393 unknown samples. However, the propagated errors on the Y-axis parameter are large especially for  
394 halogen- or Ca-poor samples, and may lead to large errors on calculated concentration and to high  
395 detection limits. Calibration lines are generally obtained using diagrams (**Fig. 7b, 8b**) comparing  
396  $I^c(x)/I^c(\text{Ref})$  to  $[X]/[\text{Ref}]$ , which show the true extent of the calibration range, and allow minimising the  
397 misfit of the model, mostly arising from halogen concentrations if errors on the reference element are  
398 comparatively negligible. Yet there are cases where calibrations are better carried out directly comparing  
399 measured to known concentrations, for example when contributions from interfering species are estimated  
400 during regression analysis, such as in the case of Br measurement in K-rich samples below. For Br and I  
401 isotopes, calibrations using raw intensities are also compared to calibrations obtained using interference-  
402 corrected intensities ( $I^{c*}(x)$ ; **Fig. 7 and 8**). As for any LA-ICP-MS measurements requiring the  
403 simultaneous measurement of a reference isotope, the accuracy and precision of the calculated halogen  
404 compositions also necessarily depend on that of the reference. Here  $^{44}\text{Ca}$  is used as reference isotope, but  
405 other isotopes may be chosen if suitable for the studied material. Another caveat may be found in the use  
406 of least square regression with  $r^2$  as criteria for calibration, especially when ratios  $I^c(x)/I^c(\text{Ref})$  and  
407  $[X]/[\text{Ref}]$  span orders of magnitude, as standards with high ratios will have much more weight over  
408 regression coefficients then applied to geological material with low ratios. If uncertainties on standards  
409 are known, the use of  $\chi^2$  (as defined by Bevington and Robinson, 2002) is an adequate solution, ideally  
410 jointly used with standard variations of the measured intensity ratios (see appendix B in Dubacq et al.,  
411 2012, for derivation of the regression model with double-axis uncertainty propagation). Otherwise, using

412 logarithm values for  $I^c(x)/I^c(\text{Ref})$  and  $[X]/[\text{Ref}]$  or minimisation of the relative misfit (in % for example)  
413 may also prove satisfactory.

414 **<sup>35</sup>Cl calibration (Fig. 6).** The reference glasses cover a limited compositional range in Cl (30-600 ppm,  
415 **Table 5**), but the linear fit through the data extrapolates to the values of the in-house ALIPP6 glass  
416 standards (up to ~3500 ppm, **Table 6**). The calibration curve of LA-ICP-MS/MS measurements of Cl is  
417 linear over at least 2 orders of magnitude, and independent of glass bulk composition. Since mass  
418 interferences are low, the calibration diagram using interference-corrected intensities does not  
419 significantly differ. The in-situ analyses of ISRM pellets display large analytical errors (based on standard  
420 deviation of a minimum of 3 measurements) and large but homogeneous dispersion around the calibration  
421 line. Both uncertainties on reference concentrations in Cl and variations in ionisation efficiency may  
422 explain this distribution. The non-zero intercept represents the blank of halogen-free silicate material, that  
423 is also evidenced in addition experiments (**Fig. 4**). Analytical precision of the Cl concentration of glassy  
424 material (calculated as propagation errors on regression line and reproducibility on four analytical runs) is  
425 better than 10% for  $\text{Cl} \geq 100$  ppm. The detection limit calculated from blank measurements is ~ 40 ppm.

426

427 **<sup>79</sup>Br and <sup>81</sup>Br calibrations (Fig. 7)** Two series of calibrations in the  $I^c(^x\text{Br})/I^c(^{44}\text{Ca}) * [\text{Ca}]$  vs  $[\text{Br}]$   
428 diagrams using uncorrected values (<sup>79</sup>Br and <sup>81</sup>Br) and interference-corrected values (<sup>79</sup>Br\* and <sup>81</sup>Br\*  
429 corrected from K-argides, [<sup>158</sup>Gd]<sup>++</sup> and [<sup>162</sup>Dy]<sup>++</sup> interferences) are displayed in **Fig. 7a**. Two types of  
430 calibration curves are calculated: (i) classical least square regressions using the natural ISRM glasses  
431 ( $[\text{Br}] < 15$  ppm) and (ii) a regression line using all natural ISRM and Br-doped glasses with  $[\text{Br}] \leq 100$   
432 ppm (A and RD glasses; Cadoux et al., 2017). The second curve type is calculated by optimising the  
433 absolute values of the relative distances to the regression line in order to reduce the relative weighing of  
434 the most enriched samples. The second type of regression line is generally more consistent with all  
435 measured glasses including the most Br-rich samples (>100 ppm). As expected, the interference-corrected  
436 calibration lines are more consistent than uncorrected ones especially for Br-poor glasses which have the

437 largest correction factors (as much as 50% of the measured intensity). Corrections on Br-doped glasses  
438 (RD and A) are not significant because of their high Br-contents. The calibration curves obtained on both  
439 Br isotopes are linear over a large compositional range (1-1000 ppm), with very similar characteristics,  
440 arguing again for a successful reduction of mass interferences. The non-zero intercept represents the  
441 blank for Br-free silicate material, that is also evidenced in addition experiments (**Fig. 4**).

442 The  $I^c(^x\text{Br}^*)/I^c(^{44}\text{Ca})$  vs  $[\text{Br}]/[\text{Ca}]$  diagrams (**Fig. 7b**) minimise the errors on the Y- and X-axes and  
443 provide a different distribution of the representative points: all calibration lines go through the origin  
444 within error, which indicates the absence of analytical bias. However, some external ISRM (ATHO glass  
445 and pellets ACE, JR-1, RGM-1, MA-N) having  $[\text{Br}]/[\text{Ca}]$  ratios  $\sim 10^{-2}$ - $10^{-3}$  plot (within analytical error)  
446 outside the main calibration line. This is likely due to uncertainties on content of Ca, Br or K (for the  
447 main interference correction) for this group of samples.

448 It is noteworthy that the few available data for ISRM having Br contents lower than 2 ppm fit relatively  
449 well with the calibration lines in diagrams showing  $I^c(^x\text{Br})/I^c(^{44}\text{Ca}) * [\text{Ca}]$  vs  $[\text{Br}]$  (extrapolated) and  
450  $I^c(^x\text{Br}^*)/I^c(^{44}\text{Ca})$  vs  $[\text{Br}]/[\text{Ca}]$  (**Fig. 7 a,b**). This shows that even if the Br compositional range of the Br-  
451 doped glasses A and RD used for calibration (10-100 ppm) is higher than that of most natural glasses (<  
452 13 ppm), this set of standards (Cadoux et al., 2017) can be used to determine Br contents of natural  
453 samples by extrapolation.

454 The detection limit for Br in the current measurements is  $\sim 0.3$  ppm, it is actually much lower with  
455 accurate correction for interferences. The method of correcting 'residual interferences' (see data  
456 processing Eq. 3 and 4) applied to Br measurements in ISRM glasses shows that the current detection  
457 limit for Br is lower than 0.1 ppm after residual interference correction (**Table 7, Fig. 11**).

458 The analytical precision is better than 10% for  $\text{Br} \geq 10$  ppm. As for Cl, the calibrations are independent of  
459 glass composition.

460

461 **<sup>127</sup>I calibration:** Tentative calibrations were investigated using the available data set for ISRM and  
462 internal ALIPP6 glasses, of which generally only one analysis exists (**Table 5**) and which cover the range  
463 from 5 to 250 ppb. In addition, two I-rich soil and sediment ISRM analysed here as pellets (USGS-MAG-  
464 1: 380 ±70 ppm and IAEA-Soil 7: 8.17 ±0.25 ppm, Pszonicki et al, 1984) are used to test consistency in  
465 the calibrations. Accuracies associated with all these values are unknown. Interference corrections mainly  
466 due to [<sup>87</sup>Rb<sup>40</sup>Ar]<sup>+</sup> and [<sup>87</sup>Sr<sup>40</sup>Ar]<sup>+</sup> are generally lower than 10% of the <sup>127</sup>I signal, and may reach 20% for  
467 I-poor and Sr- rich samples. The sensitivity is ~3000 cps/ppm, an order-of-magnitude higher than that of  
468 Br, but the concentration range to be analysed is 10 to 100 times lower. The very low abundance of I in  
469 the studied material, and its possible heterogeneous distribution in glass, lead to interference-corrected  
470 signals that display a low variability compared to analytical error (**Fig. 8a**). Extrapolated regression lines  
471 in the I<sup>c</sup>(<sup>127</sup>I)/ I<sup>c</sup>(<sup>44</sup>Ca) \* [Ca] vs [I] diagram (**Fig. 8a**) are roughly consistent with the most I-rich ISRM  
472 (MAG-1), though no calibration can be confidently proposed due to the low signal reproducibility for  
473 pressed pellets. The I<sup>c</sup>(<sup>127</sup>I)/I<sup>c</sup>(<sup>44</sup>Ca) and [I]/[Ca] ratios of glasses display a better linear correlation  
474 through the origin (**Fig. 8b**), whereas all pressed pellets display a large dispersion around the correlation  
475 line. The poor accuracy of I determination of ISRM is probably the main cause of the calibration  
476 uncertainties. The estimated detection limit from repeated measurement of the blank silicate matrix is of  
477 ~100 ppb. The non-zero intercept represents the blank for I-free silicate material, that is also evidenced in  
478 addition experiments (**Fig. 4**). Despite these calibrations limitations, the good correlation through the  
479 origin between I<sup>c</sup>(<sup>127</sup>I)/I<sup>c</sup>(<sup>44</sup>Ca) and [I]/[Ca], and the great sensitivity show that the LA-ICP-MS/MS *in situ*  
480 analysis technique allows measurement of I over the required compositional range, provided that an  
481 adequate set of ISRM is available, and that the <sup>127</sup>I blank of silicate matrix is accurately measured.

482

483

## DISCUSSION

484 **Calibration reproducibility**

485 Five different runs of Cl, Br and I measurements using ISRM glasses and ALIPP 6 glasses were  
486 performed to test the reproducibility. Cl calibrations were very reproducible, regardless of tuning  
487 conditions and date. Interference-corrected and uncorrected values are displayed for different runs for Br  
488 and I in **Fig. 9**. For Br isotopes, calibrations using  $I^c(x)/I^c(^{44}\text{Ca}) \cdot [\text{Ca}]$  vs  $[\text{X}]$  are shown (**Fig. 7a**), and for  
489 I, calibrations using  $I^c(^{127}\text{I})/I^c(^{44}\text{Ca})$  vs  $[\text{I}]/[\text{Ca}]$  diagrams are shown (**Fig. 8**). Interference corrections  
490 significantly impact the Br calibrations, especially at low Br and high K contents. As far as the I  
491 compositions of standards are accurate, the effect of interference corrections on I calibrations appears less  
492 important. It is noteworthy that both the corrected and the uncorrected intensities display linear  
493 correlations. This is due to the fact that the elements responsible for interfering species (K, REE, Sr, Rb  
494 etc.) have similar incompatible behaviours as Br and I in magmas and their abundances are generally  
495 positively correlated in this type of rock material. Correction factors are, therefore, roughly similar for all  
496 magmatic glasses used in this study. This is not necessarily true for other sample types and interference  
497 corrections are necessary in any case. Regardless of tuning conditions in different runs, the calibration  
498 lines are very similar owing to the high stability and reproducibility and the low detection limits obtained  
499 with the Analyte G2 193nm-ICP-MS/MS 8800QQQ instrumentation. Contrarily to other *in situ* analytical  
500 techniques for the halogens (e.g., SIMS, SR-XRF), calibrations in LA-ICP-MS/MS appear generally  
501 independent of bulk sample composition, except for a small number of interfering isotopes for which  
502 precise standardized corrections can be made. In addition, the MS/MS device, compared to single MS,  
503 greatly increases the mass resolution and thus considerably reduces the 'matrix effects' due to the  
504 numerous possible interfering species whose masses are close to the isotope analysed and which are  
505 complex to correct, in particular for Br isotopes (Caufield et al., 2020).

506

#### 507 **Cl, Br and I compositions of reference glass standards determined by LA-ICP-MS/MS**

508 **Table 5** reports the literature data and the best estimates of Cl, Br and I contents obtained by LA-ICP-  
509 MS/MS for the ISRM glasses used in this study. The values given in the table are averages of 3 to 5

510 measurements. Cl and I contents are obtained from the calibration lines (**Figs. 5, 7**) using ISRM- and  
511 ALIPP6- glasses. For Br composition determination, we also used the synthetic andesitic standards of  
512 Cadoux et al. (2017) with Br contents  $\leq 100$  ppm. For ISRM glasses ATHO, BCR-2G, BHVO-2G, BIR-  
513 1G the reported values for Cl and Br are best estimates assuming linear calibration curves and cannot be  
514 considered as an independent new data set. Finally, because of the lack of reference values, I contents  
515 reported in **Table 5** should be considered only as estimates.

516 The consistency between published data and our values is shown in **Fig. 10**. For Cl, there is a high  
517 consistency in the 20 – 4000 ppm range between values obtained by LA-ICP-MS/MS and by other *in situ*  
518 techniques. For Br, the consistency between the two data sets is also satisfying except for the ALIPP6  
519 glass standard Co5, which may be due to inaccurate estimates from PH-IC and ICP-MS measurements.  
520 For I, the scatter is much larger for all SRM glasses. For 3 samples, the I contents measured by LA-ICP-  
521 MS/MS are larger than those of the literature but they are in the same ranges for rhyolite glasses (150-250  
522 ppb) and for basaltic glasses (10-70 ppb).

523 Spatial resolution, detection limits and precision of the LA-ICP-MS/MS method compared to other *in situ*  
524 analysis techniques are reported in **Table 7** and summarised in **Fig. 11**. Cl is measured with good  
525 precision better than 10% for Cl  $\geq 100$  ppm and at a detection limit of  $\sim 40$  ppm which is similar to EPMA  
526 measurements and slightly better than reported for LA-ICP-MS (Caufield et al., 2020). The low gain in  
527 precision and detection limit in LA-ICP-MS/MS compared to LA ICP-MS is probably related to the low  
528 interferences on  $^{35}\text{Cl}$  when tuning is performed to minimise the production of oxides and doubly charged  
529 ions. The precision for Br is better than 10% for Br  $\geq 10$  ppm Br which is better than most *in situ*  
530 techniques including SIMS (Cadoux et al., 2017). Analysis of Br by LA-ICP-MS/MS is currently limited  
531 to about 0.1 ppm, which is better than detection limits of most other *in situ* techniques (1-8 ppm), except  
532 SIMS ( $\leq 1$  ppm). The difference in performance between LA-ICP-MS and LA-ICP-MS/MS for Br  
533 measurements is primarily linked to the gain in mass resolution for the latter, because of the number and  
534 intensity of possible interferences (**Table 3a; Fig. 2a**). In addition, the systematic investigation of the

535 contribution of the different interfering species is necessary for each set of analyses to accurately correct  
536 interferences from the raw  $^{79}\text{Br}$  and  $^{81}\text{Br}$  count rates. Despite these performance improvements, the  
537 limited set of low-Br certified glass standards prevents good analytical precisions and accuracies for Br  
538 contents lower than  $\sim 5$  ppm, which holds for all analytical techniques (Table 7). For I, the high  
539 signal/background ratio at mass 127 obtained in all the studied glasses show that its analysis at the  
540 concentrations of natural magmatic systems is feasible, although further investigation of possible mass  
541 interferences from complexes is needed. As for Br measurements, robust quantification will be possible  
542 with a series of certified ISRM in this range of composition. ( $< 100$  ppb I ).

543 The use of laser ablation coupled to ICP-MS/MS, owing to the quadrupole tandem, improves the mass  
544 resolution and the selectivity of the technique. It allows simultaneous *in situ* analysis Cl, Br and I in  
545 silicate glasses at a spatial resolution of 20-50  $\mu\text{m}$  for almost the entire compositional range of glasses or  
546 minerals (**Fig. 11**), without significant matrix effects, except for low-Br samples for which interference  
547 corrections calibrated during every analytical sequence have to be applied. The analytical protocol  
548 developed in this work, and especially the calibration and interference correction methods at low  
549 concentrations, may be applied to conventional LA-ICP-MS. It provides better sensitivities and detection  
550 limits, although the level of improvement of the measurements will also greatly depend on the technical  
551 characteristics of the instrumentation used. Significant improvements are expected with the use of a more  
552 sensitive ICP-MS/MS device (e.g., Agilent 8900QQQ), which, under the same laser ablation conditions  
553 provides signals for heavy halogens (Br, I) higher by a factor  $\sim 30\%$ , will likely allow the use of a reaction  
554 cell while still producing a significant residual signal. It is expected that reactions with  $\text{O}_2$  or  $\text{N}_2\text{O}$   
555 reaction gases may significantly improve measurements of Br and I using interference-free BrO and IO  
556 species.

557

558

## IMPLICATIONS

559 The performances of the LA-ICP-MS/MS technique makes it possible to significantly enlarge the field of  
560 study of the abundance, distribution, and behavior of halogens in magmatic systems, in particular in  
561 primary (mafic) and intermediate magmas which have low halogens contents. Indeed, other conventional  
562 *in situ* techniques do not allow simultaneous analysis of Cl, Br and I with the sensitivity and precision  
563 required in these materials (see **Fig. 11** and Hanley and Koga, 2018 for a review). By making these  
564 measurements possible in most phases of magmatic rocks (residual glass and crystal-hosted melt and fluid  
565 inclusions, and halides-bearing minerals such as amphiboles, micas or pyroxenes) this method therefore  
566 opens up the possibility of directly studying the behavior of halogens during magma differentiation,  
567 degassing, fluid rock interactions etc. It also allows the analysis of experimental charges synthesized with  
568 lower halogen contents, close to those found in natural systems. The mechanisms that control the  
569 behaviour of halogens in magmas are in fact currently only studied indirectly (Harlov and Aranovich,  
570 2018): (1) through experiments (e.g., fluid/melt partitioning experiments) performed with volatile  
571 concentrations generally much higher than natural concentrations, which possibly induce biases as  
572 departure from a trace element behaviour; (2) through the measurement of the compositions of halogen-  
573 rich accessory minerals (such as apatite) used as recorders of the evolution of the melt, but which also  
574 comes up against the precise knowledge of the mineral/melt distribution coefficients and their modeling;  
575 (3) through the analysis of the fluids themselves, via the fluid inclusions in minerals, but which requires  
576 *in situ* measurements (necessary to take into account the frequent occurrence of different generations of  
577 inclusions in the same mineral) that hitherto remained focused on high concentrations of halogens (e.g.,  
578 Fusswinkel et al., 2018) or to bulk measurement of large populations of inclusions.

579 Though accurate measurement of Br and I still remains dependent on certified ISRM with low halogen  
580 contents, LA-ICP-MS/MS offers the possibility of making precise measurements of relative variations in  
581 Cl, Br and I in a very large range of fluids and glassy or crystalline geological material. For example, in  
582 igneous petrology, LA-ICP-MS/MS can be used to directly measure distribution coefficients for halogens  
583 between coexisting minerals and melts (in melt inclusions), or during degassing processes by comparison



584 of compositions of pre-eruptive (melt inclusions) and residual melts, from basaltic to rhyolitic magmas.  
585 The excellent precision and accuracy of Cl measurement by LA-ICP-MS/MS allows comparison of  
586 relative compositions displayed in the classical Br/Cl vs I/Cl diagram (e.g., Hanley and Koga, 2018). The  
587 LA-ICP-MS/MS technique may become the reference method for in situ analysis of Cl, Br and I in  
588 glassy, crystalline and fluid geological materials.

589 *Acknowledgments*

590 We thank P. Thierry for her initial contribution to this study. B.V. especially thanks M. Langlois for his  
591 technical support in the first steps of this study. A.C. acknowledges IODP-France for its financial support.

592 We thank J. Hanley and an unknown reviewer for their constructive reviews. This analytical development  
593 was financially supported by the CNRS-INSU programs, with special thanks to E. Humler for his active  
594 support, the French ANR program (CARIB 13-BS06-0009) and by IStEP (Sorbonne Université). The  
595 LA-ICP-MS facility of ALIPP6 laboratory (ICP-MS 8800QQQ Agilent, Laser 193 nm Excimer, Analyte  
596 GII, Photon Machine) was purchased and developed thanks to funding of the Region Île de France,  
597 Sorbonne Université (OSU Ecce Terra) and CNRS-INSU through the Oxymore program (DIM, Île de  
598 France).

599 Informations concerning the access to the ALIPP6 analytical facilities (Sorbonne-Université) can be  
600 found on this website: <http://baobab.istep.upmc.fr/alipp6/>

601

602 **References:**

- 603 Balcone H., Michel A. and Villemant B. (2009). Simultaneous determination of Fluorine, Chlorine,  
604 Bromine and Iodine in six Geochemical Reference Materials Using Pyrohydrolysis, Ion Chromatography  
605 and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Geostandard and Geoanalytical research*, 33, 4, 477-  
606 485, 2009.
- 607 Bevington P. and Robinson D. (2002) *Data Reduction and Error Analysis for The Physical Sciences*.  
608 McGraw-Hill Higher Education, 3 edn. 352 p.
- 609 Bu X., Wang T. and Hall G. (2003). Determination of halogens in organic compounds by high resolution  
610 inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS). *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, 18, 1443–  
611 1451. DOI: 10.1039/b306570g
- 612 Bureau, H., Métrich, N. (2003). An experimental study of bromine behaviour in water-saturated silicic  
613 melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*67, 1689–1697
- 614 Cadoux A., Iacono-Marziano G., Scaillet B., Aiuppa S., Mather T.A., Pyle D.M., Deloule E., Gennaro E.,  
615 Paonita A. (2018). The role of melt composition on fluid/melt partitioning of bromine in silicate melts,  
616 *Earth and Planetary Science Letters*, 498, 450–463.
- 617 Cadoux, A., Iacono-Marziano, G., Paonita, A., Deloule, E., Aiuppa, A., Eby, G.N., Costa, M., Brusca, L.,  
618 Berlo, K., Geraki, K., Mather, T.A., Pyle, D.M., Di Carlo, I. (2017). A new set of standards for *in situ*  
619 measurement of bromine abundances in natural silicate glasses: application to SR-XRF, LA-ICP-MS and  
620 SIMS techniques. *Chem. Geol.*452, 60–70.
- 621 Caulfield, J., Tomlinson, H., Chew, D., Marks, M., McKenna, C., Ubide, T., Smith, V. (2020).  
622 Microanalysis of Cl, Br and I in apatite, scapolite and silicate glass by LA-ICP-MS. *Chemical Geology*.  
623 557., doi:10.1016/j.chemgeo.2020.119854.
- 624 Dubacq B., Bickle M. J., Wigley M., Kampman N., Ballentine C. J., Sherwood Lollar B. (2012) Noble  
625 gas and Carbon isotopic evidence for CO<sub>2</sub>-driven silicate dissolution in a recent natural CO<sub>2</sub> field. *Earth*  
626 *and Planetary Science Letters*, 341-344, 10-19, doi: 10.1016/j.epsl.2012.05.040

627 Fletmetakis, S., Berndt, J., Klemme, S., Genske, F., Cadoux, A., Louvel, M., & Rohrbach, A. (2020). An  
628 Improved Electron Microprobe Method for the Analysis of Halogens in Natural Silicate  
629 Glasses. *Microscopy and Microanalysis*, 26(5), 857-866. doi:10.1017/S1431927620013495

630 Fusswinkel, T., Giehl, C., Beermann, O., Fredriksson, J. R., Garbe-Schönberg, D., Scholten, L. and  
631 Wagner T. 2018. Combined LA-ICP-MS microanalysis of iodine, bromine and chlorine in fluid  
632 inclusions. *J. Anal. At. Spectrom.*,2018, 33,768. doi: 10.1039/c7ja00415j.

633 Hanley J.J. and Koga K.T., 2018. Halogens in Terrestrial and Cosmic Geochemical Systems:  
634 Abundances, Geochemical Behaviors, and Analytical Methods. *The Role of Halogens in Terrestrial and*  
635 *Extraterrestrial Geochemical Systems*, Harlov and Aranovich Eds. Springer 2018  
636 [https://doi.org/10.1007/978-3-319-61667-4\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-61667-4_2)

637 Harlov D.E. and Aranovich L., 2018 Halogens in Terrestrial and Cosmic Geochemical Systems. In *The*  
638 *Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes*, Harlov and Aranovich Eds.  
639 Springer 2018. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-61667-4\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-61667-4_1)

640 Jacobs J. L. and Houk R.S., 2015. Updated ionization efficiency calculations for inductively coupled  
641 plasma mass spectrometry. in *Diagnostic studies of ion beam formation in inductively coupled plasma*  
642 *mass spectrometry with the collision reaction interface*. Jeneé L. Jacobs PhD.  
643 <https://lib.dr.iastate.edu/etd/14814>

644 Jochum, K.P., Stoll B., Herwig K., Willbold M., Hofmann A.W., Amini M., Aarburg S., Abouchami W.,  
645 Hellebrand E., Mocek B., Raczek I., Stracke A., Alard O., Bouman C.,Becker S., Deucking M., Breatz  
646 H., Klemm R., de Bruin D.,Canil D., Cornell D., de Hoog J.C.M., Dalpe C., Danyushevsky, L.V.,  
647 Eisenhauer A., Gao Y., Snow J.E., Groschopf, M., Günther D., Latkoczy C., Guilong M., Hauri E.,  
648 Hofer,H.E., Lahaye Y., Horz K., Jacob D.E., Kasemann S.A., Kent,A.J.R., Zack T., Ludwig T., Mason  
649 P.R.D., Meixner A., Rosner M., Misawa K., Nash B.P., Pffänder J.A., Premo W.R., Sund Weidong D.,  
650 Tiepolo M., Vanucci R., Vennemann T., Wayne D. and Woodhead J.D. (2006) GSD-1G and MPI-DING  
651 reference glasses for *in situ* and bulk isotopic determination. *Geostandards and Geoanalytical Research*,

652 35, 193–226.2006. MPI-DING reference glasses for *in situ* microanalysis: new reference values for  
653 element concentrations and isotope ratios. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 7 (2), Q02008.

654 Kendrick MA, Jackson MG, Kent AJ, Hauri EH, Wallace PJ, Woodhead J., 2014. Contrasting  
655 behaviours of CO<sub>2</sub>, S, H<sub>2</sub>O and halogens (F, Cl, Br, and I) in enriched-mantle melts from  
656 Pitcairn and Society seamounts. *Chem Geol* 370:69–81.

657 Kendrick M.A. (2012) High precision Cl, Br and I determinations in mineral standards using the noble  
658 gas method. *Chemical Geology*, 292, 116–126.

659 Kendrick MA, Jackson MG, Hauri EH, Phillips D., 2015. The halogen (F, Cl, Br, I) and H<sub>2</sub>O systematics  
660 of Samoan lavas: Assimilated-seawater, EM2 and high-<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He components. *Earth Planet Sci. Lett.*  
661 410:197–209

662 Kendrick M., 2018. Halogens (F, Cl, Br, I) in Thirteen USGS, GSJ and NIST International Rock and  
663 Glass Reference Materials. *Geostand. Geoanal. Res.*, 42, 499-511.

664 Kutterolf, S., Hansteen, T.H., Appel, K., Freundt, A., Krüger, K., Pérez, W., Wehrmann, H., 2013.  
665 Combined bromine and chlorine release from large explosive volcanic eruptions: a threat to stratospheric  
666 ozone? *Geology* 41, 707–710.

667 Kutterolf, S., Hansteen, T. H., Freundt, A., Wehrmann, H., Appel, K., Krüger, K. and Perez,  
668 W. (2015). Bromine and chlorine emissions from Plinian eruptions along the Central American Volcanic  
669 Arc: From source to atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 429 . pp. 234-246.

670 Marks M.A.W., Wenzel T., Whitehouse M., Loose M., Zack T., Barth M., Worgard L., Krasz V., Eby  
671 G.N., Stosnach H. and Markl G. (2012) The volatile inventory (F, Cl, Br, S, C) of magmatic apatite: An  
672 integrated analytical approach. *Chemical Geology*, 291, 241–255.

673 Marks, M.A.W., Kendrick, M.A., Eby, G.N., Zack, T., Wenzel, T., 2016. The F, Cl, Br and I contents of  
674 reference glasses BHVO-2G, BIR-1G, BCR-2G, GSD-1G, GSE-1G, NIST SRM 610 and NIST SRM  
675 612. *Geostand. Geoanal. Res.* <http://dx.doi.org/10.1111/ggr.12128>.

676 May, TW and Wiedmeyer, RH; A table of polyatomic interferences in ICP-MS. in Atomic  
677 Spectroscopy, Vol 19, 5, 150-155. 1998

678 Michel A., Villemant B. (2003) Determination of halogens (F, Cl, Br, I), sulfur and water in  
679 seventeen geological reference materials. *Geostand Newsl* 27(2):163–171.

680 Pszonicki L., Hanna A. N. and Suschny O., Report on the Intercomparison Run IAEA-Soil-7: Trace  
681 Elements in Soil. IAEA/RL/112, IAEA, Vienna, Austria 1984.

682 Seo J.H., Guillong M., Aerts M., Zajacz Z. and Heinrich C.A. (2011) Microanalysis of S, Cl, and Br in  
683 fluid inclusions by LA-ICPMS. *Chemical Geology*, 284, 35–44.

684 Shenghua, L., Xin, W. Huixia, S. Hui, Z. and Bingbing, L. (2020) Improvement in the Analytical  
685 Capabilities of LA-ICP-MS for High Spatial Resolution U-Pb Dating of Zircon Using Mixed-Gas Plasma  
686 *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, vol. 2020, ID 1819639. doi.org/10.1155/2020/1819639

687 Sylvester, P. J. (2008). Matrix effects in Laser ablation ICP-MS in the earth sciences: Current practices  
688 and outstanding issues, *Mineralogical Association of Canada*, 2008, 40, 67-78

689 Villemant B., Caron B., Dubacq B. and Thierry P. (2017). Cl, Br and I Behaviour during Magma  
690 Differentiation and Degassing: Contribution of a New LA-ICP-MS Analysis Technique. *Goldschmidt*  
691 conference, Paris, 2017.

692 Zack T., Hogmalm K. J. (2016). Laser ablation Rb/Sr dating by online chemical separation of Rb and Sr  
693 in an oxygen-filled reaction cell. *Chemical Geology*, 437, 2016, 120-133, doi:  
694 /10.1016/j.chemgeo.2016.05.027.

695

696 **Tables Captions**

697 **Table 1. Ionisation energy and degree of ionisation in Ar plasma in ‘normal’ conditions** (T = 6500  
698 and 7000K and electron density of  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ; from Jacobs and Houk, 2015)

699

700 **Table 2: Main possible mass interferences** (from May and Wiedmeyer, 1998; Bu et al. 2003,  
701 Fuswwinkel et al., 2018 and this study).

702 The most common interferences expected for silicate measurements are reported. 2+ ions: heavy ions  
703 which can be abundant in doubly positive charged form in plasma and have the same M/Z ratio than the  
704 halogen of interest. Bckg:  $^{40}\text{Ar}_2^+$  species of mass 80 that are abundant and may produce significant  
705 signals tailing at neighbour masses (79 and 81)

706

707 **Table 3 Relative contributions on masses 35, 79, 81 and 127 for major interfering species for two**  
708 **representative samples (BHVO-2G and ATHO-G).** (3a) LA-ICPMS/MS and (3b) solutions ICP-  
709 MS/MS.

710 **Table 3a : LA-ICP-MS/MS.** Contributions of interfering species are determined using pellets of  
711 halogen-free ‘silicate-like’ powders (60%  $\text{SiO}_2$ , 10%  $\text{TiO}_2$ , 20%  $\text{CaO}$ , 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) doped with a range of  
712 interfering elements (F, S, Zn, Gd, Dy, K, Rb, Sr and Zr). The linear correlation between interfering  
713 isotope content  $[\text{X}_I]$  and its contribution ( $x_i^*$ ) to a specific mass (35, 79, 81 or 127, **Fig.4**) leads to define  
714 a contribution factor as the slope  $C = \Delta(x_i^*)/\Delta([\text{X}_I])$  expressed in cps/ppb, used to calculate the  
715 interference corrections on halogen isotopes for any sample composition. They are calculated for two  
716 representative compositions (BHVO-2G and ATHO-G) and expressed in % of the halogen isotope count  
717 rate. These correction factors depend on tuning condition and especially on sensitivities in both  
718 interfering and interfered isotopes. Notice that these contributions are significant relative to analytical  
719 errors only for  $^{87}\text{Sr}$ ,  $^{162}\text{Dy}$ ,  $^{158}\text{Gd}$  and mostly K isotopes.

720 **Table 3b: Solutions ICP-MS/MS**

721 Relative contributions on halogen signals (expressed in cps/ppb of interfering element) were determined  
722 from mono-element solutions (except for mixtures Mo-Cl and Zr-Cl) at concentrations of 50 and 500 ppb.  
723 Actual contributions on Br and I analyses of the two international glass standards BHVO-2G and ATHO-  
724 G, are calculated using their composition and the sensitivities of ICP-MS/MS (expressed in cps/ppb of  
725 halogen isotope which is  $\sim 10^5$  cps/ppb for the considered mass range).  $^{92}\text{Zr}^{35}\text{Cl}^*$ : or  $^{90}\text{Zr}^{37}\text{Cl}$  which  
726 represent a very close contribution taking into account the different relative abundances. In practice, they  
727 cannot be distinguished.

728 Notice that for solutions, most calculated contributions are low but rarely negligible and that interferences  
729 due to  $^{158}\text{Gd}^{++}$  and  $^{162}\text{Dy}^{++}$  ions and  $[\text{}^{40}\text{Ar}^{87}\text{Sr}]^+$  largely exceed the Br and I isotopes signals. They are  
730 larger (except for K) than in LA-ICP-MS/MS measurements.

731

732 **Table 4a. Laser and ICP-MS/MS parameters**

733 **Table 4b. Analytical procedure**

734 **Table 5: Compilation of Cl, Br, I contents in international standard reference materials (ISRM;  
735 published values and this study) and in internal glass standards (ALIPP6; this study).**

736 ISRM material: USGS glasses BHVO-2G, BIR-1G, BCR-2G (basalts); RGM-1/-2 (rhyolite; powder)  
737 MPI-DING glass ATHO-G (rhyolite). The "G" suffix means that it is a 'secondary' standard, obtained by  
738 melting of the original (primary) standard. As melting is done at atmospheric pressure, it is likely that  
739 volatile contents are lower in the secondary "G" standard than in the primary standard (this is illustrated  
740 by NG measurements of both primary and secondary standards BHVO-2, BCR-2 and BIR-1). In this  
741 study, ATHO and RGM are analysed through their natural equivalents (natural obsidians). Bulk rock  
742 measurements: PH: pyro-hydrolysis (see Michel and Villemant, 2003 for details); IC: Ion  
743 Chromatography; ICP-MS: Inductively Coupled Plasma –Mass Spectrometry; NG: Noble Gas method.  
744 In-situ analysis: EPMA: Electron Probe Micro-Analysis; LA-ICP-MS: Laser Ablation-ICP-MS. Errors on  
745 LA-ICP-MS/MS measurements (this study) are reproducibilities on 3 to 5 independent measurements.



746 Italics: rock powders different from their glass equivalent. Bold: LA-ICP-MS/MS measurements (this  
747 study).

748

749 **Table 6: Major elements and S, F, Cl and Br composition of Andesite (A) and Rhyodacite (RD)**  
750 **standards of Cadoux et al. (2017) and the ALIPP6 glass standards (LIP, CO5, M77-12; this study).**

751 (1) Br compositions by INAA (Cadoux et al., 2017), EPMA (Flemetakis et al., 2020) or PH-IC- ICP-MS  
752 (Villemant and Caron, ALIPP6 standards unpublished); (2) Major elements, S, F and Cl compositions by  
753 EPMA (this study) (3) Br compositions by EPMA (Flemetakis et al., 2020).

754

755 **Table 7. Spatial resolution, detection limits, precision and accuracy of LA-ICP-MS/MS compared**  
756 **to other *in situ* analysis techniques.**

757 Analytical methods: EPMA: electron probe micro-analysis, SR-XRF: Synchrotron radiation X-ray  
758 fluorescence spectrometry, SIMS: Secondary ion mass spectrometry; LA-ICP-MS/MS: Laser ablation -  
759 Ion Coupled Plasma Double Mass Spectrometry (triple quadrupole technology, QQQ Agilent inc.).  
760 Precision is given for a minimum concentration value.

761

## 762 **Figures Captions**

763 **Fig.1: Selectivity and backgrounds in LA-ICP-MS and LA-ICP-MS/MS modes for masses 35, 79, 81**  
764 **and 127.**

765 <sup>35</sup>Cl, <sup>79</sup>Br, <sup>81</sup>Br and <sup>127</sup>I measurements using 8800 Agilent ICP-MS/MS in no gas mode, in the same laser  
766 ablation conditions for two ISRM (Rhyolite ATHO, basalt BHVO-2). Mass scans with a step of 0.05  
767 a.m.u. MS mode: one quadrupole is inactive. MS/MS mode: the first quadrupole is set at a fixed reference  
768 mass (35, 79, 81 or 127). Note that masses 36 and 80 are not scanned because of the extremely high  
769 [<sup>36</sup>Ar]<sup>+</sup> and [<sup>40</sup>Ar<sup>40</sup>Ar]<sup>+</sup> signals. HWHM (half width at half maximum) are given in u.m.a. Y-axis in  
770 counts. [<sup>36</sup>Ar]<sup>+</sup> and [<sup>40</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar]<sup>+</sup> polyatoms of the Ar plasma significantly contribute to backgrounds

771 (tailing effects) for masses 35, 79 and 81 using mass selection by a single quadrupole (MS). They are  
772 completely removed by mass selection through a double quadrupole (MS/MS). Though the signal is  
773 significantly lowered for Br and I isotopes the signal/background ratio is improved.  $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$  ratio in  
774 BHVO-2 and ATHO measured by raw counts integrals are respectively 0.96 and 0.98 in MS mode and  
775 1.02 for both samples in MS/MS mode

776

## 777 **Fig. 2 Mass interferences of doubly charged ions, oxides and argides on Br and I isotopes**

778 Doubly charged Gd-, Tb- and Dy-ions ( $\text{REE}^{++}$ , **Fig. 2a**) and single charged Ni-, Cu- and Zn-oxide ions  
779 ( $\text{X}^{16}\text{O}^+$ , **Fig. 2b**) have M/Z ratios in the range 78-82 u.m.a. and may thus interfere with Br isotopes. Nu-  
780 merous argides (with  $^{40}\text{Ar}$  and  $^{36}\text{Ar}$ , **Fig. 2c**) may potentially interfere with  $^{127}\text{I}$  isotope of mass 126.9  
781 u.m.a. X-axis: M/Z ratio. Abundances of the different species are plotted for two representative samples:  
782 ATHO (open symbols) and BHVO-2 (solid symbols). They are calculated as the product of the elemental  
783 concentration, the isotopic abundances of the element and eventually the isotopic abundance of  $^{16}\text{O}$  for  
784 oxides or of  $^{40}\text{Ar}$  or  $^{36}\text{Ar}$  for argides. Abundance equivalent of the interfering species may be estimated  
785 using the abundance multiplied by the production rates ( $\sim 0.2\%$  for doubly charged ions and  $0.02\%$  for  
786 oxides in this work; and  $<0.1\%$  for argides). For oxides and argides the production rates also depend on  
787 the chemical characteristic of every element and the plasma conditions.

788

## 789 **Fig. 2a :Interferences of doubly charged REE on Br isotopes.**

790 Dashed lines: masses of  $^{79}\text{Br}^+$  (78.92 u.m.a) and  $^{81}\text{Br}^+$  (80.92 u.m.a); solid lines: mass uncertainty range  
791 on both Br isotopes, defined by the mass resolution of ICP-MS/MS 8800 QQQ ( $\pm 0.12$  a.m.u., see Fig. 1).  
792 Concentration equivalents in LA-ICP-MS/MS conditions for  $\text{REE}^{++}$  are at least  $\sim 500$  times lower (see text  
793 for explanations)

## 794 **Fig. 2b: Interferences of Ni-, Cu- and Zn-oxides on Br isotopes.**

795 Symbols as in **Fig. 2a**. Concentration equivalents in LA-ICP-MS/MS conditions for oxides are at least  
796 ~5000 times lower (see text for explanations)

797 **Fig. 2c: Interferences of argides on  $^{127}\text{I}$ .**

798 Dashed lines: masses of  $^{127}\text{I}$  (126.9 u.m.a); solid lines: mass uncertainty range defined by the mass  
799 resolution of ICP-MS/MS 8800 QQQ ( $\pm 0.10$  a.m.u., see **Fig. 1a**). See Fig. 1b for symbols definitions.

800 Concentration equivalents in LA-ICP-MS/MS conditions for argides are at least ~1000 times lower (see  
801 text for explanations). Abundances of Cd oxides (not represented) are  $\ll 10^{-3}$  ppm for the two rock types.

802

803 **Fig. 3: Variations of halogens signals, background and isotopic ratios during typical analytical**  
804 **sequences.**

805 **Fig. 3a: Variations of  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  and  $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$  isotope ratios.**

806 Y-axis: raw intensity ratios of isotopes. X-axis: time in hours. Analytical sequences: two series of natural  
807 and synthetic glasses (open and solid symbols). Dashed lines are actual natural isotope ratios ( $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br} =$   
808  $1.03$ ;  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} = 0.32$ ).

809 **Fig. 3b: Variations of peaks and backgrounds raw intensities of  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$  and  $^{127}\text{I}$ .**

810 Y-axis: raw intensities or ratios. X-axis: time in hours. Backgrounds are measured laser off and represent  
811 the ‘gas (He, Ar) blank’ that may be increased by halogen-rich material possibly contaminating the  
812 instrument (‘memory effects’). Measurement of very high halogen contents (up to 1wt%; see peaks at ~1h  
813 and ~7h) do not produce large memory effects (high backgrounds) except for I for which normal  
814 background levels are recovered after 2 to 3 measurements of samples of low halogen contents.

815

816 **Fig. 4: Contributions of interfering isotopes on halogen signals ( $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$  and  $^{127}\text{I}$ ) in LA-ICP-**  
817 **MS/MS; comparison with ISRM glasses.**

818 Signal intensities versus concentration of the element of which one isotope creates an interference. Grey  
819 dots: natural glass standards. Black dot: halogen-free ‘silicate’ matrix (SiCaTiAl). Crosses: addition of

820 variable amounts of the element in the halogen-free silicate matrix. Corresponding interfering isotopes are  
821 listed in **Tables 2 and 3**.  $^{35}\text{Cl}$ : addition of Zn, F and S;  $^{79}\text{Br}$  and  $^{81}\text{Br}$ : addition of Gd, Dy and K;  $^{127}\text{I}$ :  
822 addition of Sr, Rb and Zr. Intensities are in cps and concentrations in ppm.  
823 When significant, interference signal is proportional to the added amount. The slope of the calibration line  
824 (k) is used for correcting the raw signals (see text for further explanations). The intensity measured on  
825 halogen-free silicate matrix is always significant but  $\leq$  intensities measured on natural samples: it is an  
826 estimate of the LA-ICP-MS/MS blank.

827

828 **Fig. 5: Typical LA-ICP-MS/MS time-resolved counts for  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$  and  $^{127}\text{I}$  for two SRM**  
829 **glasses (BHVO-2G and BIR-1G) and two internal glass standard (LIP, RD10)**

830 No gas, MS/MS mode. Note that the absolute intensities differ between the different samples due to  
831 differences in abundance but also in ablation efficiency and mass interference contributions.

832

833 **Fig. 6, 7, 8: Calibration curves for Cl, Br and I.**  $I_{\text{N}(x)}^{\text{c}} * [\text{Ca}]$  vs  $[\text{X}]$  and  $I_{\text{N}(x)}^{\text{c}}$  vs  $[\text{X}]/[\text{Ca}]$  calibration  
834 diagrams. Standard glasses used for calibration are ISRM and internal glass standards (Table 5).  
835 Concentrations in ppm for Cl and Br, and ppb for I. Intensities in cps; see text for the definition of  $I_{\text{N}(x)}^{\text{c}}$ .

836

837 **Fig. 6: Calibration diagram for  $^{35}\text{Cl}$  :  $I_{\text{N}(x)}^{\text{c}}(^{35}\text{Cl}) * [\text{Ca}]$  vs  $[\text{Cl}]$ .**

838 **Fig. 6a: linear plot (zoom), Fig. 6b: log-log plot.**

839 Open squares : ISRM glasses ; black dots: internal glass standards (natural obsidians ALIPP6); grey dots:  
840 pellets of ISRM and Internal glass standards. Dashed line: least square regression line on ISRM glasses.  
841 Solid line: least absolute difference regression line on all glass standards (ISRM and ALIPP6). Error bars  
842 are reproducibility on a minimum of 3 measurements. For glass standards error bars are generally the size  
843 of the symbol.

844

845 **Fig. 7. Calibration diagrams for  $^{79}\text{Br}$  and  $^{81}\text{Br}$**

846 **Fig. 7a:  $I_{\text{N}}^{\text{c}(^{79,81}\text{Br}^*)}[\text{Ca}]$  vs  $[\text{Br}]$ .**

847 Left column: log scale diagrams; right column: linear scale diagrams (zoom). Stars indicate intensities  
848 corrected from interfering isotopes (see **Table 3a**). Grey squares: Br-doped rhyodacites; solid squares:  
849 Br-doped andesites. Other symbols as in **Fig. 6**. Calibration lines: dashed line: least squares regression  
850 line on ISRM glasses ( $\text{Br} < 10$  ppm); extrapolated for  $\text{Br} > 10$  ppm. Solid line: least differences regression  
851 line on ALIPP6, ISRM's and Cadoux's glasses with  $\text{Br} \leq 100$  ppm; extrapolated for higher Br contents.

852 **Fig. 7b  $I^{\text{c}(^{79,81}\text{Br}^*)}/I^{\text{c}(^{44}\text{Ca})}$  vs  $[\text{Br}]/[\text{Ca}]$ .**

853 Symbols and lines as in Fig. 7a.

854

855 **Fig. 8: Calibration diagrams for  $^{127}\text{I}$**

856  $^{127}\text{I}^*$ : signal corrected from Sr and Rb interferences. Symbols as in **Fig. 6 and 7**.

857 **Fig. 8a.  $I_{\text{N}}^{\text{c}(^{127}\text{I}^*)}[\text{Ca}]$  vs  $[\text{I}]$ .**

858 Solid line: least differences regression line using all glass standards (ISRM and ALIPP6) and pellets Soil  
859 7 and MAG-1. Calibration lines are only indicative because the I content of all glass standards are close to  
860 or lower than the detection limit of LA-ICP-MS/MS measurements ( $\sim 100$  ppb) and their actual  
861 composition is inaccurately known.

862 **Fig. 8b  $I^{\text{c}(^{127}\text{I}^*)}/I^{\text{c}(^{44}\text{Ca})}$  vs  $[\text{I}]/[\text{Ca}]$ .**

863 Regression lines are calculated using only glass standards (ISRM and ALIPP6) of which I contents are  $\leq$   
864 200 ppb. They are extrapolated to higher  $[\text{I}]/[\text{Ca}]$  ratios for comparison with MAG-1 pellet composition.

865

866 **Fig. 9: Comparison of calibrations for interference- corrected and uncorrected intensities, for Br**  
867 **and I in different runs.**

868 Dots: uncorrected intensities. Open symbols: interference corrected intensities. See text for explanations.

869

870 **Fig. 10: Comparison of LA-ICP-MS/MS measurements with reference data.**

871 Reference data are reported in **Tables 5 and 6**. Dots: ISRM glasses; literature data. Open circles: ALIPP6  
872 glasses; reference values: pyrohydrolysis-ICP-MS measurements (unpublished).

873

874 **Fig. 11: Comparison of detection limits of LA-ICP-MS/MS with other *in situ* analytical techniques  
875 and with typical composition ranges of magmatic glasses.**

876 Thick dashed lines: detection limits of LA-ICP-MS/MS for Cl, Br and I (F is not measurable in ICP-MS).

877 Labelled thin dashed lines: detection limits of *in situ* analytical techniques (in ppm for F, Cl and Br).

878 boxes: composition range of rhyolitic and basaltic glasses. Analytical methods: EPMA, electron probe

879 micro-analysis, SR-XRF: Synchrotron radiation X-ray fluorescence spectrometry, SIMS: Secondary ion

880 mass spectrometry; LA-ICP-MS/MS (this study). Rhyolitic glasses : primary (melt inclusions) and

881 degassed (residual pumice glass) melts. Labeled black boxes: detection limits of EPMA, SR-XRF or

882 SIMS. Data in ppm.

883

Table 1

Element	1 <sup>st</sup> Ionisation Energy (kJ/mol)	Degree of ionisation (Efficiency, Saha equation)			
		M <sup>+</sup> /( M <sup>++</sup> +M <sup>+</sup> +M) in %		M <sup>++</sup> /( M <sup>++</sup> +M <sup>++</sup> +M) in %	
		M <sup>+</sup> 6500 K	M <sup>+</sup> 7000 K	M <sup>++</sup> 6500 K	M <sup>++</sup> 7500 K
Ar	1521	8.3 10 <sup>-4</sup>	7 10 <sup>-3</sup>	~ 10 <sup>-13</sup>	~ 10 <sup>-12</sup>
F	1681	1.2 10 <sup>-5</sup>	1.2 10 <sup>-4</sup>	~ 10 <sup>-20</sup>	~ 10 <sup>-17</sup>
Cl	1251	0.03	0.20	~ 10 <sup>-11</sup>	~ 10 <sup>-9</sup>
Br	1140	0.28	1.43	~ 10 <sup>-9</sup>	~ 10 <sup>-8</sup>
I	1008	2.71	10.68	~ 10 <sup>-7</sup>	~ 10 <sup>-6</sup>

Table 2

Isotopes	Isotope ratios	Polyatomic species				2+ ions	Bckg
		Sulfides	Oxides	Argides	Chlorides		
$^{19}\text{F}^+$			$[\text{}^1\text{H}_3\text{}^{16}\text{O}]^+$ $[\text{}^1\text{H}^{18}\text{O}]^+$ $[\text{}^1\text{H}_2\text{}^{17}\text{O}]^+$			$^{38}\text{Ar}^{2+}$	
$^{35}\text{Cl}^+$ $^{37}\text{Cl}^+$	$^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ = 3.13	$[\text{}^{34}\text{S}^1\text{H}]^+$ $[\text{}^{36}\text{S}^1\text{H}]^+$	$[\text{}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^1\text{H}]^+$ $[\text{}^{16}\text{O}^{19}\text{F}]^+$ $[\text{}^{18}\text{O}^{19}\text{F}]^+$		$[\text{}^{36}\text{Ar}^1\text{H}]^+$	$^{70}\text{Zn}^{2+}$ , $^{70}\text{Ge}^{2+}$	
$^{79}\text{Br}^+$ $^{81}\text{Br}^+$	$^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br} =$ 1.028		$[\text{}^{31}\text{PO}_3]^+$ $[\text{}^{63}\text{Cu}^{16}\text{O}]^+$ $[\text{}^{32}\text{S}^{16}\text{O}_3^1\text{H}]^+$ $[\text{}^{33}\text{S}^{16}\text{O}_3]^+$ $[\text{}^{65}\text{Cu}^{16}\text{O}]^+$	$[\text{}^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}]^+$ $[\text{}^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}]^+$ $[\text{}^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}]^+$ $[\text{}^{40}\text{Ar}^{41}\text{K}]^+$		$^{158}\text{Gd}^{2+}$ $^{40}\text{Ar}_2$ $^{162}\text{Dy}^{2+}$ $^{40}\text{Ar}_2$	
$^{127}\text{I}^+$			$[\text{}^{111}\text{Cd}^{16}\text{O}]^+$ $[\text{}^{109}\text{Ag}^{18}\text{O}]^+$	$[\text{}^{89}\text{Y}^{38}\text{Ar}]^+$ $[\text{}^{87}\text{Sr}^{40}\text{Ar}]^+$ $[\text{}^{87}\text{Rb}^{40}\text{Ar}]^+$ $[\text{}^{91}\text{Zr}^{36}\text{Ar}]^+$	$[\text{}^{92}\text{Mo}^{35}\text{Cl}]^+$ $[\text{}^{92}\text{Zr}^{35}\text{Cl}]^+$		



Table 3a

<i>Interferences in</i> <i>% of Halogen Signal</i>		Oxides Sulfides		Argides				2+ ions		
		F	S	K	Rb	Sr	Zr	Zn	Gd	Dy
<sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>	BHVO-2G	<sup>16 19</sup> [ O F ] <sup>+</sup> 0.5%	<sup>34</sup> [ SH ] <sup>+</sup> -					<sup>70</sup> Zn <sup>++</sup> 1.2%		
	ATHO-G	0.4%	-					0.4%		
<sup>79</sup> Br <sup>+</sup>	BHVO-2G			<sup>40 39</sup> [ Ar K ] <sup>+</sup> 24%				<sup>158</sup> [ Gd ] <sup>++</sup> 7%	<sup>158</sup> [ Dy ] <sup>++</sup> -	
	ATHO-G			72%				9%	-	
<sup>81</sup> Br <sup>+</sup>	BHVO-2G	<sup>32 16 1</sup> [ S O <sub>3</sub> H ] <sup>+</sup> -	<sup>33 16</sup> [ S O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> -	<sup>40 41</sup> [ Ar K ] <sup>+</sup> 12%				<sup>162</sup> [ Gd ] <sup>++</sup> -	<sup>162</sup> [ Dy ] <sup>++</sup> 13%	
	ATHO-G	-	-	51%				-	34%	
<sup>127</sup> I <sup>+</sup>	BHVO-2G			<sup>40 87</sup> [ Ar Rb ] <sup>+</sup> 0.1%	<sup>40 87</sup> [ Ar Sr ] <sup>+</sup> 12%		<sup>36 91</sup> [ Ar Zr ] <sup>+</sup> -			
	ATHO-G			1.4%	7%		-			

Table 3b

% of Halogen Signal (Solution)		Argides			2+ ions		Chlorides	
		K	Rb	Sr	Gd	Dy	Mo	Zr
<sup>79</sup> Br <sup>+</sup>	BHVO-2G	[ <sup>40</sup> Ar <sup>39</sup> K] <sup>+</sup>			[ <sup>158</sup> Gd] <sup>++</sup> [ <sup>158</sup> Dy] <sup>++</sup>			
	ATHO-G	7.0			259	0.0		
<sup>81</sup> Br <sup>+</sup>	BHVO-2G	[ <sup>40</sup> Ar <sup>41</sup> K] <sup>+</sup>			[ <sup>162</sup> Gd] <sup>++</sup> [ <sup>162</sup> Dy] <sup>++</sup>			
	ATHO-G	6.7			0.8	325		
<sup>127</sup> I <sup>+</sup>	BHVO-2G		[ <sup>40</sup> Ar <sup>87</sup> Rb] <sup>+</sup> [ <sup>40</sup> Ar <sup>87</sup> Sr] <sup>+</sup>				[ <sup>92</sup> Mo <sup>35</sup> Cl] <sup>+</sup> [ <sup>92</sup> Zr <sup>35</sup> Cl] <sup>+</sup>	
	ATHO-G	7.4	821				11.8 39	
		9.9	37				2.8 22	

Table 4a

<b>Laser (Analyte GII, Photon Machine)</b>	
Laser shot frequency	8 -10 Hz
Fluence	~3-7 J cm <sup>-2</sup>
Spot size	20-130 mm (usually 30 mm)
Ablation mode	spot or line (3 mm s <sup>-1</sup> )
He Flow rate	800 mL/mn
<b>ICP-MS/MS (8800 QQQ, Agilent)</b>	
Reflected Power (w)	1200 w
Argon flow rate (L min <sup>-1</sup> )	13
Sampling depth (Plasma)	4 mm
Quadrupoles (mass selection)	Q1 = Q2
Sweeps	100
Replicates	3
reference isotopes for tuning (NIST SRM 612)	<sup>7</sup> Li, <sup>89</sup> Y, <sup>205</sup> Tl, <sup>35</sup> Cl, <sup>79</sup> Br
Sensitivity	<sup>140</sup> Ce <sup>16</sup> O/ <sup>140</sup> Ce = 0.02%
Oxides	<sup>140</sup> Ce <sup>++</sup> / <sup>140</sup> Ce <sup>+</sup> = 0.2%
Doubly charged ions	
Isotopes measured and dwell times:	1-10 ms: <sup>23</sup> Na, <sup>24</sup> Mg, <sup>27</sup> Al, <sup>29</sup> Si, <sup>31</sup> P, <sup>39</sup> K, <sup>43</sup> Ca, <sup>44</sup> Ca, <sup>47</sup> Ti, <sup>55</sup> Mn, <sup>56</sup> Fe
Major elements:	10-100 ms: <sup>63</sup> Cu, <sup>65</sup> Cu, <sup>85</sup> Rb, <sup>88</sup> Sr, <sup>158</sup> Gd, <sup>162</sup> Gd, <sup>158</sup> Dy, <sup>162</sup> Dy
Interference corrections:	1- 2 s: <sup>35</sup> Cl, <sup>79</sup> Br, <sup>81</sup> Br, <sup>127</sup> I
Halogens:	

Table 4b

<p><b>Tuning (NIST 612):</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>sensitivity</b> : maximise count rates at masses 7, 35, 79, 89, 205 (<math>{}^7\text{Li}</math>, <math>{}^{35}\text{Cl}</math>, <math>{}^{79}\text{Br}</math>, <math>{}^{89}\text{Y}</math>, <math>{}^{205}\text{Tl}</math>)</li> <li>- <b>doubly charged species</b>: minimise count rates ratio of masses 156/140 (<math>{}^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}/{}^{140}\text{Ce}</math>) or 254/238 (<math>{}^{238}\text{U}^{16}\text{O}/{}^{238}\text{U}</math>)</li> <li>- <b>oxides</b>: minimise count rates ratio of masses 70/140 (<math>{}^{140}\text{Ce}^{++}/{}^{140}\text{Ce}^+</math>) or 22/44 (<math>{}^{44}\text{Ca}^{++}/{}^{44}\text{Ca}^+</math>)</li> </ul>
<p><b>Mass interferences calibration:</b> halogen-free Si-Al-Ca matrix doped with:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Cu (0 – 200 ppm): interference of Cu-oxides at masses 79 and 81 (<math>{}^{63}\text{Cu}^+</math>, <math>{}^{65}\text{Cu}^+</math>, <math>{}^{63}\text{Cu}^{16}\text{O}^+</math>, <math>{}^{65}\text{Cu}^{16}\text{O}^+</math>)</li> <li>- Gd and Dy (0 – 200 ppm): interferences of doubly charged ions at masses 79 and 81 (<math>{}^{158}\text{Gd}^{++}</math>, <math>{}^{162}\text{Gd}^{++}</math>, <math>{}^{158}\text{Dy}^+</math>, <math>{}^{162}\text{Dy}^+</math>)</li> <li>- Sr and Rb (0 – 5000 ppm): interferences of argides at mass 127 (<math>{}^{85}\text{Rb}^+</math>, <math>{}^{87}\text{Rb}^{40}\text{Ar}^+</math>, <math>{}^{88}\text{Sr}^+</math>, <math>{}^{87}\text{Sr}^{87}\text{Ar}^+</math>)</li> <li>- K (0- <math>10^5</math> ppm): interferences of argides at masses 79 and 81 (<math>{}^{39}\text{K}^+</math>, <math>{}^{39}\text{K}^{40}\text{Ar}^+</math>, <math>{}^{41}\text{K}^{40}\text{Ar}^+</math>)</li> </ul>
<p><b>Sample Analysis: 100 sweeps, 3 replicates.</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Major elements (1 – 10 ms): <math>{}^{23}\text{Na}</math>, <math>{}^{24}\text{Mg}</math>, <math>{}^{27}\text{Al}</math>, <math>{}^{29}\text{Si}</math>, <math>{}^{31}\text{P}</math>, <math>{}^{39}\text{K}</math>, <math>{}^{43}\text{Ca}</math>, <math>{}^{44}\text{Ca}</math>, <math>{}^{47}\text{Ti}</math>, <math>{}^{55}\text{Mn}</math>, <math>{}^{56}\text{Fe}</math></li> <li>- Halogens (1- 2 s): <math>{}^{35}\text{Cl}</math>, <math>{}^{79}\text{Br}</math>, <math>{}^{81}\text{Br}</math>, <math>{}^{127}\text{I}</math></li> </ul> <p><b>Sequence:</b>  <b>Laser off</b> (blank measurement ~20 s), <b>Laser on</b> (sample measurement ~100 s), <b>Laser off</b> (blank measurement ~20 s)</p> <p><b>Signal shifts control:</b>  Repetition of a SRM glass every 5 or 10 analyses</p>
<p><b>Data processing (Spreadsheet)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Automatic data import from analytical files to EXCEL spreadsheet (one sheet per sample/standard)</li> <li>- Manual check for spikes, ...</li> <li>- Determination of blanks, detection limits and sensitivities</li> <li>- Evaluation and correction of signal shifts with time (linear fit)</li> <li>- Calibration and correction of mass interferences (argides, oxides and doubly charged ions)</li> <li>- Calibrations: corrected count-rate vs halogen concentration using SRM glasses (classical least square regression)</li> <li>- Correction refinement for residual interferences on halogen-poor samples (generalised reduced gradient method)</li> </ul>

Table 5

ISRM	Cl ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) $\pm 1\sigma$	method/ref	Br ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) $\pm 1\sigma$	method/ref	I ( $\text{ng g}^{-1}$ ) $\pm 1\sigma$	method/ref
<b>USGS basalts</b>						
BHVO-2	102 $\pm$ 1	NG; Kendrick et al., 2018	0.259 $\pm$ 0.002	NG; Kendrick et al., 2018	70 $\pm$ 4	NG; Kendrick et al., 2018
	150 $\pm$ 14	EPMA, Michel and Villemant, 2003.	0.27 $\pm$ 0.01	PH-ICP-MS, Michel and Villemant, 2003.	16 $\pm$ 2	PH-ICP-MS, Michel and Villemant, 2003.
BHVO-2G	72 $\pm$ 2	NG; Marks et al., 2016	0.194 $\pm$ 0.002	NG; Marks et al., 2016	8.9 $\pm$ 0.1	NG; Marks et al., 2016
	104 $\pm$ 30	EPMA, this work.				
	87 $\pm$ 13	LA-ICP-MS, Caufield et al., 2020				
<b>BHVO-2G</b>	<b>84 <math>\pm</math> 8</b>	<b>LA-ICP-MS/MS, this work.</b>	<b>0.27 <math>\pm</math> 0.14</b>	<b>LA-ICP-MS/MS, this work.</b>	<b>22 <math>\pm</math> 4</b>	<b>LA-ICP-MS/MS, this work.</b>
BCR-2	106.4 $\pm$ 0.3	NG; Kendrick et al., 2018	0.192 $\pm$ 0.022	NG; Kendrick et al., 2018	58 $\pm$ 2	NG; Kendrick et al., 2018
	98 $\pm$ 8	EPMA, Michel and Villemant, 2003.	0.17 $\pm$ 0.005	PH-ICP-MS, Michel and Villemant, 2003.	17 $\pm$ 2	PH-ICP-MS, Michel and Villemant, 2003.
BCR-2G	67 $\pm$ 2	NG; Marks et al., 2016	0.090 $\pm$ 0.003	NG; Marks et al., 2016	5 $\pm$ 1	NG; Marks et al., 2016
	129 $\pm$ 40	EPMA, this work.				
	96 $\pm$ 5	LA-ICP-MS, Caufield et al., 2020				
<b>BCR-2G</b>	<b>106 <math>\pm</math> 23</b>	<b>LA-ICP-MS/MS, this work.</b>	<b>0.11 <math>\pm</math> 0.05</b>	<b>LA-ICP-MS/MS, this work.</b>	<b>63 <math>\pm</math> 29</b>	<b>LA-ICP-MS/MS, this work.</b>
BIR-1 ou BIR-1a	11	NG; Kendrick et al., 2018	0.037	NG; Kendrick et al., 2018	7	NG; Kendrick et al., 2018
	44 $\pm$ 15	EPMA, Michel and Villemant, 2003.	0.07 $\pm$ 0.03	PH-ICP-MS, Michel and Villemant, 2003.	14 $\pm$ 7	PH-ICP-MS, Michel and Villemant, 2003.
BIR-1G	18 $\pm$ 2	NG; Marks et al., 2016	0.0147 $\pm$ 0.0004	NG; Marks et al., 2016	2.9 $\pm$ 0.1	NG; Marks et al., 2016
	19 $\pm$ 5	EPMA, this work.				
<b>BIR-1G</b>	<b>25 <math>\pm</math> 5</b>	<b>LA-ICP-MS/MS, this work.</b>	<b>&lt; 0.03</b>	<b>LA-ICP-MS/MS, this work.</b>	<b>11 <math>\pm</math> 8</b>	<b>LA-ICP-MS/MS, this work.</b>
<b>USGS rhyolite</b>						
RGM-1	391 $\pm$ 15	PH-IC-ICPMS: Michel & Villemant, 2003.	1.39 $\pm$ 0.01	PH-IC-ICPMS: Michel & Villemant, 2003	27 $\pm$ 7	PH-IC-ICP-MS: Michel & Villemant, 2003
RGM-2	589 $\pm$ 12	NG; Kendrick et al., 2018	2.004 $\pm$ 0.047	Kendrick et al., 2018	52 $\pm$ 5	NG; Kendrick et al., 2018
RGM Nat. Obsidian	609 $\pm$ 90	EPMA, this work.	2.5	PH-ICP-MS, this work		
	<b>704 <math>\pm</math> 100</b>	<b>LA-ICP-MS/MS, this work.</b>	<b>2.4 <math>\pm</math> 0.7</b>	<b>LA-ICP-MS/MS, this work.</b>	<b>148 <math>\pm</math> 46</b>	<b>LA-ICP-MS/MS, this work.</b>
<b>MPI-DING rhyolite</b>						
ATHO (powder)	465 $\pm$ 80	Pyrohydrolysis + IC, this work	not determined		not determined	
ATHO-G	2430	Jochum et al., 2006	1.01 - 1.2	Jochum et al., 2006; Cadoux et al., 2017	not determined	
	286 $\pm$ 23	LA-ICP-MS, Caufield et al., 2020				
ATHO Nat. Obsidian	654 $\pm$ 60	EPMA, this work.	2.51	Pyrohydrolysis + ICP-MS, this work		
	<b>677 <math>\pm</math> 34</b>	<b>LA-ICP-MS/MS, this work.</b>	<b>3.3 <math>\pm</math> 1.1</b>	<b>LA-ICP-MS/MS, this work.</b>	<b>143 <math>\pm</math> 47</b>	<b>LA-ICP-MS/MS, this work.</b>
<b>Internal Standards (ALIPP6) natural rhyolitic obsidians (this work)</b>						
LIP (Italy)	3480 $\pm$ 145	EPMA	12.8 $\pm$ 2.2	Pyrohydrolysis + ICP-MS	185 $\pm$ 44	Pyrohydrolysis + ICP-MS
	<b>3350 <math>\pm</math> 115</b>	<b>LA-ICP-MS/MS</b>	<b>11.3 <math>\pm</math> 2.4</b>	<b>LA-ICP-MS/MS</b>	<b>176 <math>\pm</math> 28</b>	<b>LA-ICP-MS/MS</b>
CO5 (Ethiopia)	1750 $\pm$ 130	EPMA	7.3 $\pm$ 2.1	Pyrohydrolysis + ICP-MS	160 $\pm$ 50	Pyrohydrolysis + ICP-MS
	<b>1742 <math>\pm</math> 80</b>	<b>LA-ICP-MS/MS</b>	<b>5.2 <math>\pm</math> 2.2</b>	<b>LA-ICP-MS/MS</b>	<b>138 <math>\pm</math> 10</b>	<b>LA-ICP-MS/MS</b>
M77-12 (Mexico)	750 $\pm$ 30	EPMA	4.8 $\pm$ 0.7	Pyrohydrolysis + ICP-MS	147	Pyrohydrolysis + ICP-MS
	<b>867 <math>\pm</math> 70</b>	<b>LA-ICP-MS/MS</b>	<b>4.4 <math>\pm</math> 1.3</b>	<b>LA-ICP-MS/MS</b>	<b>221 <math>\pm</math> 27</b>	<b>LA-ICP-MS/MS</b>

Table 6

	A10	A50	A100	A500	A1000	RD10	RD50	RD100	RD500	RD5000	LIP	CO5	M77-12
<b>%Weight</b> <sup>(2)</sup>													
<b>SiO<sub>2</sub></b>	56.69	57.74	57.58	57.16	57.54	69.28	68.88	67.75	68.72	68.37	74.31	74.01	75.88
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1.14	1.19	1.25	1.27	1.27	0.39	0.42	0.42	0.43	0.41	0.08	0.24	0.16
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15.09	15.48	15.52	15.46	15.48	14.12	14.10	13.98	14.20	14.38	13.36	10.14	13.18
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> t</b>	7.67	7.55	6.85	6.00	7.29	1.88	3.37	2.81	2.79	0.80	1.69	5.00	1.12
<b>MnO</b>	0.17	0.18	0.17	0.18	0.16	0.11	0.10	0.10	0.13	0.11	0.08	0.22	0.06
<b>MgO</b>	2.50	2.55	2.52	2.53	2.56	0.61	0.67	0.63	0.65	0.65	0.04	0.02	0.13
<b>CaO</b>	5.77	5.80	5.70	5.89	5.72	2.00	2.21	2.13	2.12	2.18	0.73	0.18	0.80
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	3.58	3.61	3.70	3.61	3.73	3.79	3.80	3.63	3.85	4.06	4.15	5.41	3.35
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.51	1.47	1.55	1.49	1.51	2.85	2.73	2.72	2.77	2.85	5.20	4.46	5.05
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.05	0.05	0.05
<b>Total</b>	94.13	95.58	94.82	93.58	95.26	95.03	96.28	94.17	95.66	93.82	99.73	99.69	99.78
<b>S ppm</b> <sup>(2)</sup>	312	272	202	318	224	322		194		251	32	77	35
<b>F ppm</b> <sup>(2)</sup>	249	228	264	264	233	340	358	343	355	365	1537	2957	473
<b>Cl ppm</b> <sup>(2)</sup>	726	736	731	749	745	836	958	922	915	911	3480	1750	750
<b>Br ppm</b> <sup>(1)</sup>	10.1	49.7	99	497	1081	10.13	51.8	100	478	5350	12.8	7.3	4.8
<b>Br ppm</b> <sup>(3)</sup>				409	1024					6522			

Table 7

<b>In-situ Analysis</b>	<b>Resolution</b>	<b>D.L.</b>	<b>Precision</b>		<b>Accuracy</b>	<b>References</b>
<b>F (EPMA)</b>	<b>5-10 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>200-400 ppm</b>				
<b>Cl (EPMA)</b>	<b>5-10 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>50-100 ppm</b>				
<b>Br (SR-XRF)</b>	<b>5 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>&lt; 1 ppm</b>	< 30%	> 10ppm	>25%	Cadoux et al, 2017
<b>Br (SIMS)</b>	<b>15 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b><math>\leq</math> 1 ppm</b>	$\leq$ 20%	> 10ppm	> 50%	
<b>Cl (LA-ICP-MS)</b>	<b>30-100 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>300-100 ppm</b>	$\leq$ 5%	> 4000 ppm		Seo et al, 2011,
<b>Br (LA-ICP-MS)</b>	<b>30-100 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>1-8 ppm</b>	< 10%	> 200ppm		Caufield et al., 2020.
<b>LA-ICP-MS/MS (simultaneous measurement)</b>						
<b>Cl</b>	<b>20-50 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>40 ppm</b>	$\leq$ 10%	> 100 ppm	> 10%.	<i>this work</i>
<b>Br</b>	<b>20-50 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>&lt; 0.1 ppm</b>	$\leq$ 10%	> 10 ppm	n.d.	<i>this work</i>
<b>I</b>	<b>20-50 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>&lt; 100 ppb</b>	?		n.d.	<i>this work</i>

Fig 1

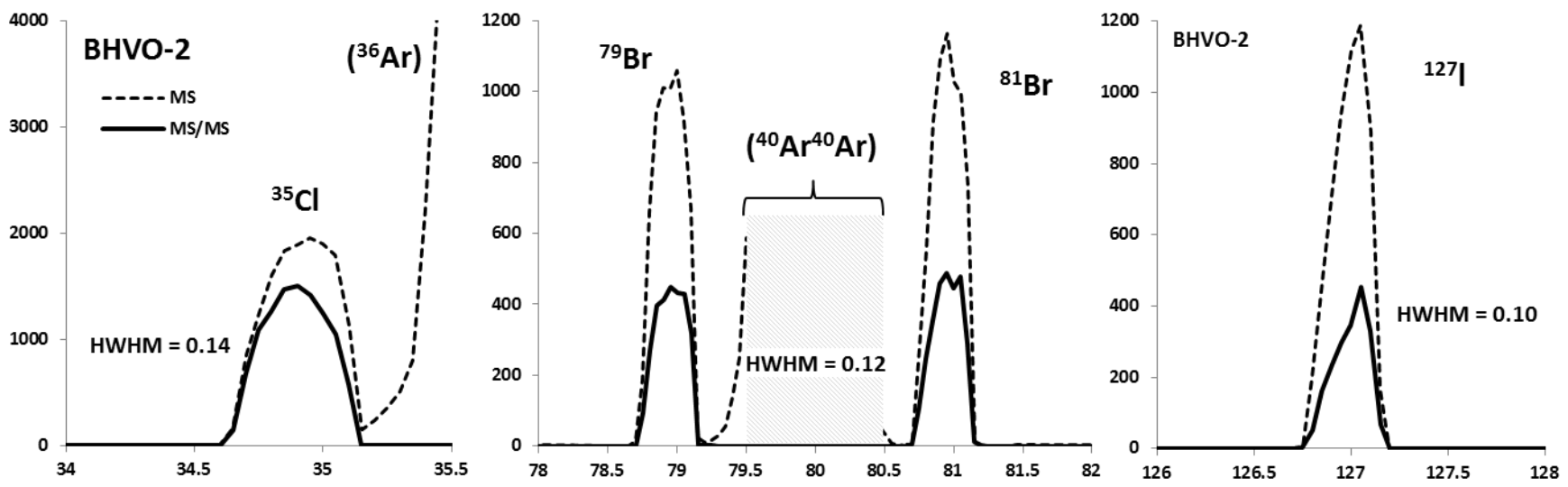
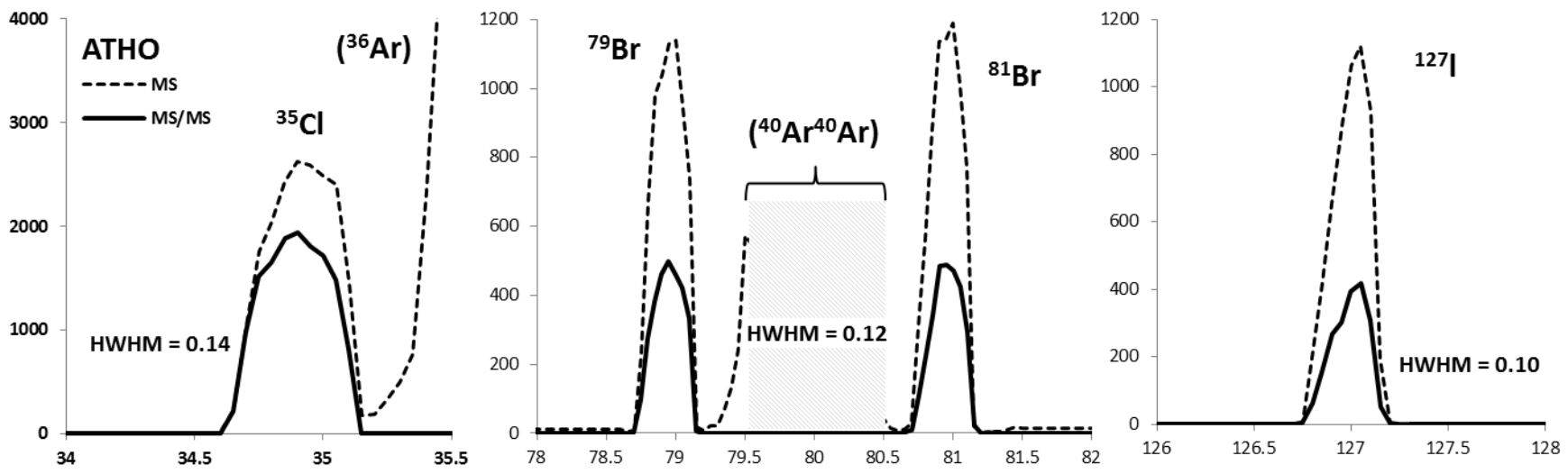




Fig 2a

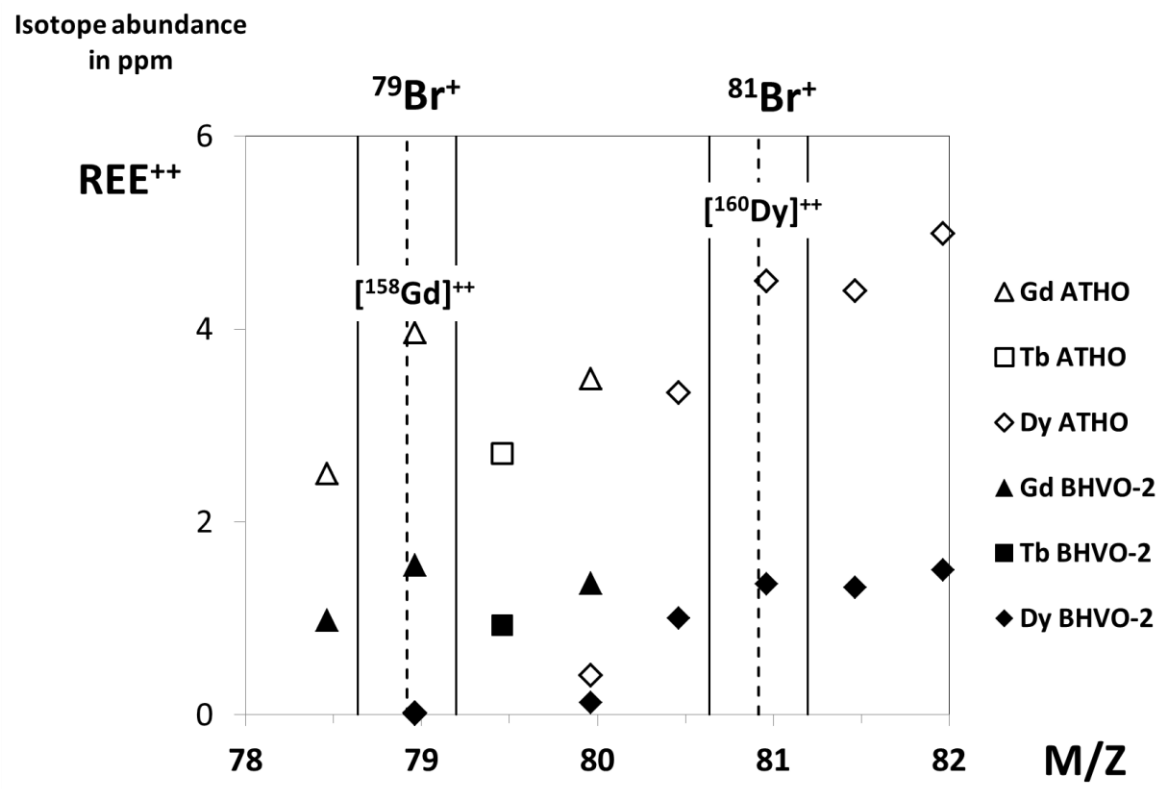


Fig 2b

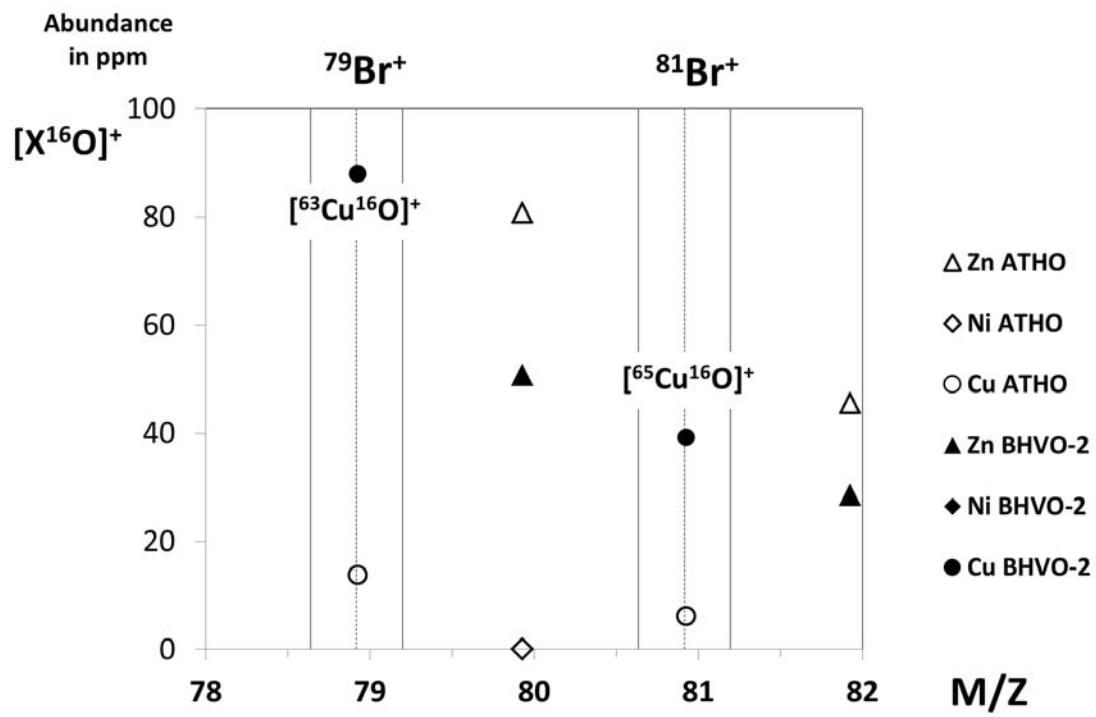


Fig 2c

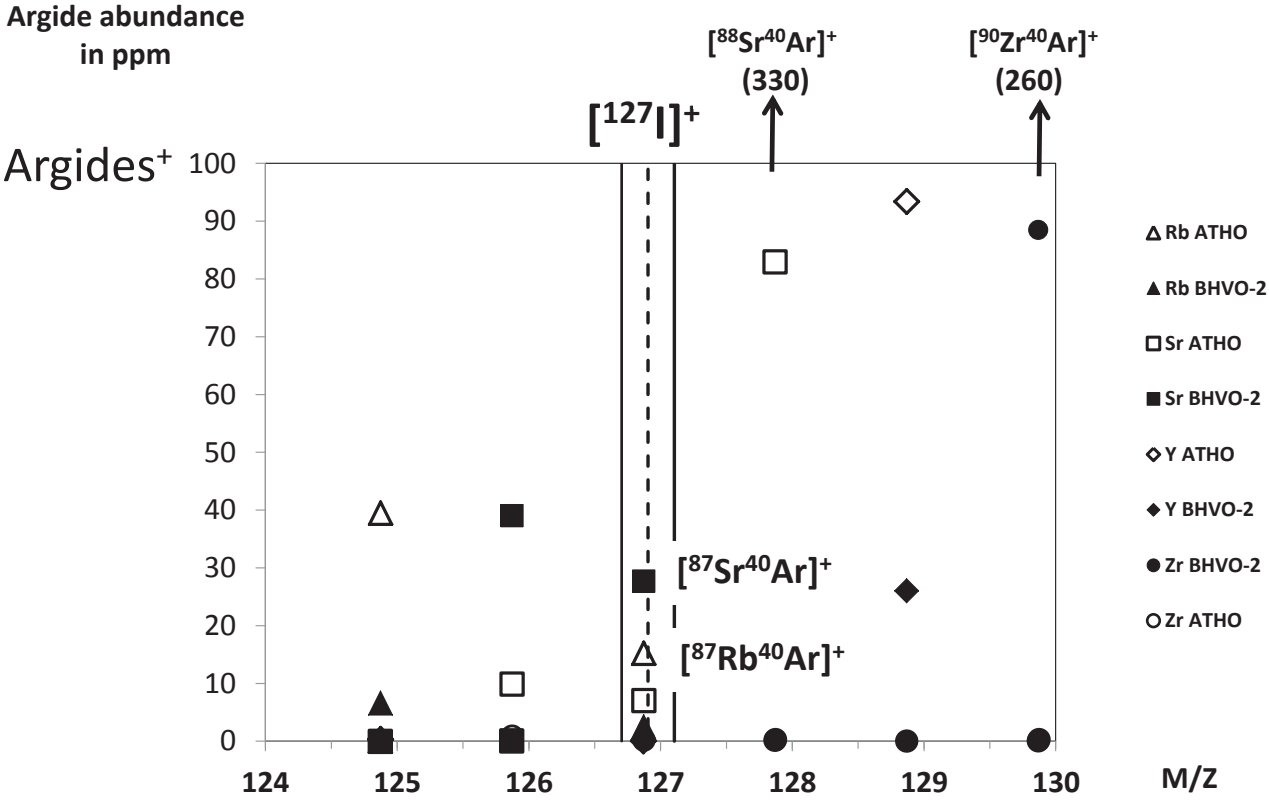


Fig 3

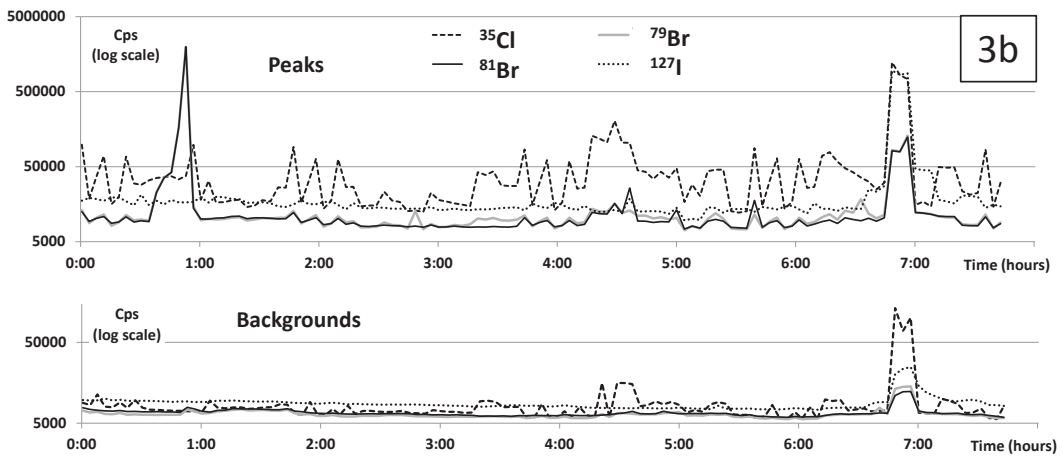
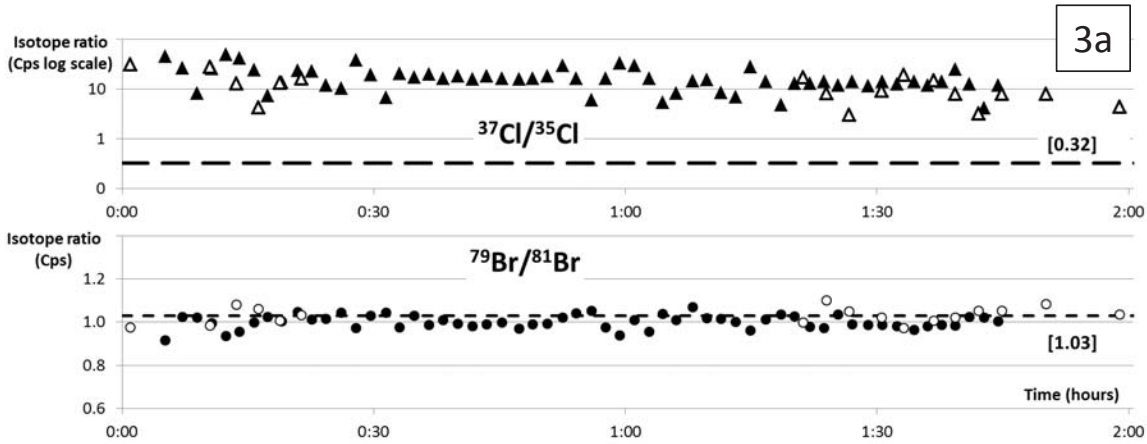


Fig 4

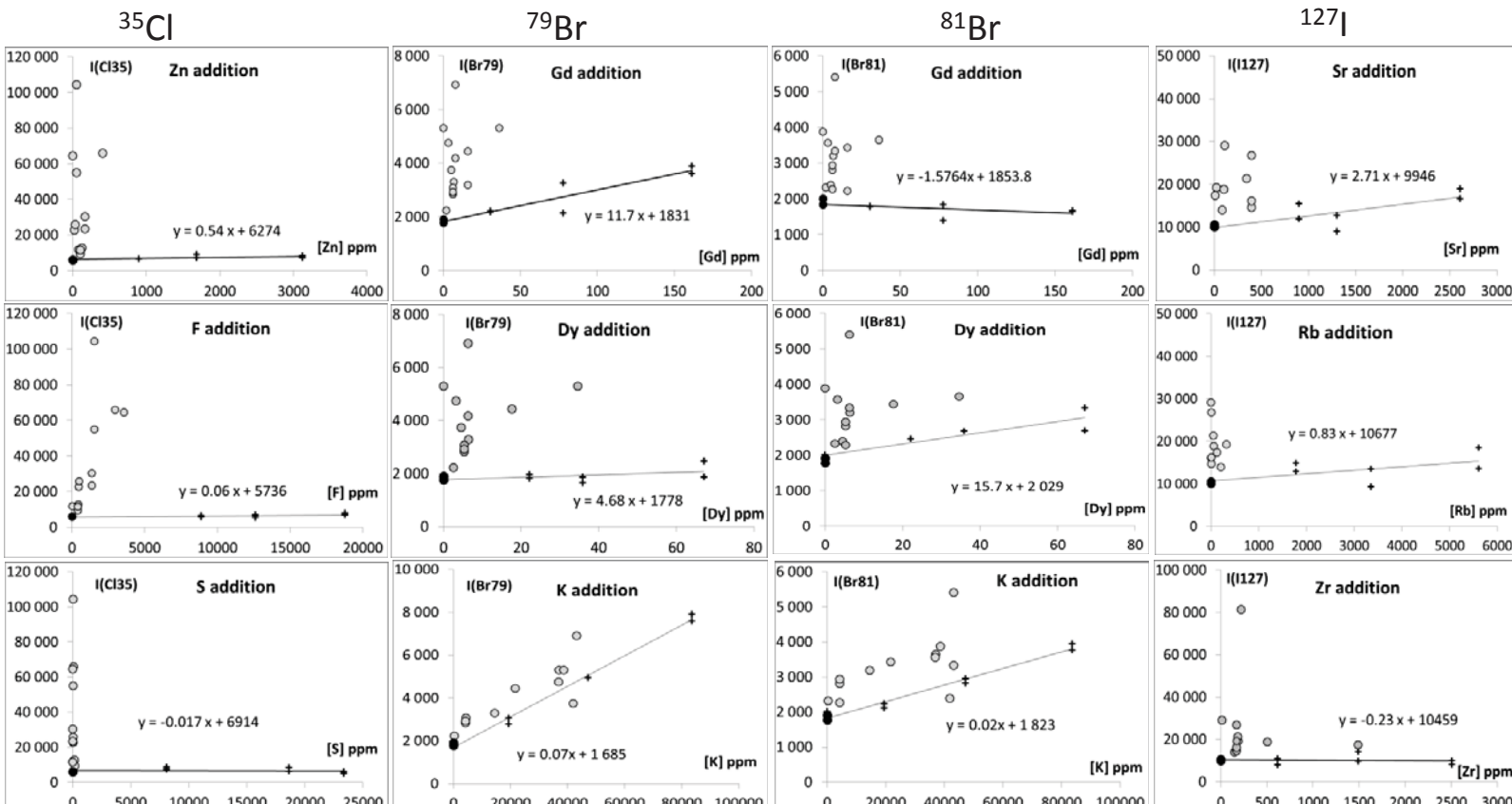


Fig 5

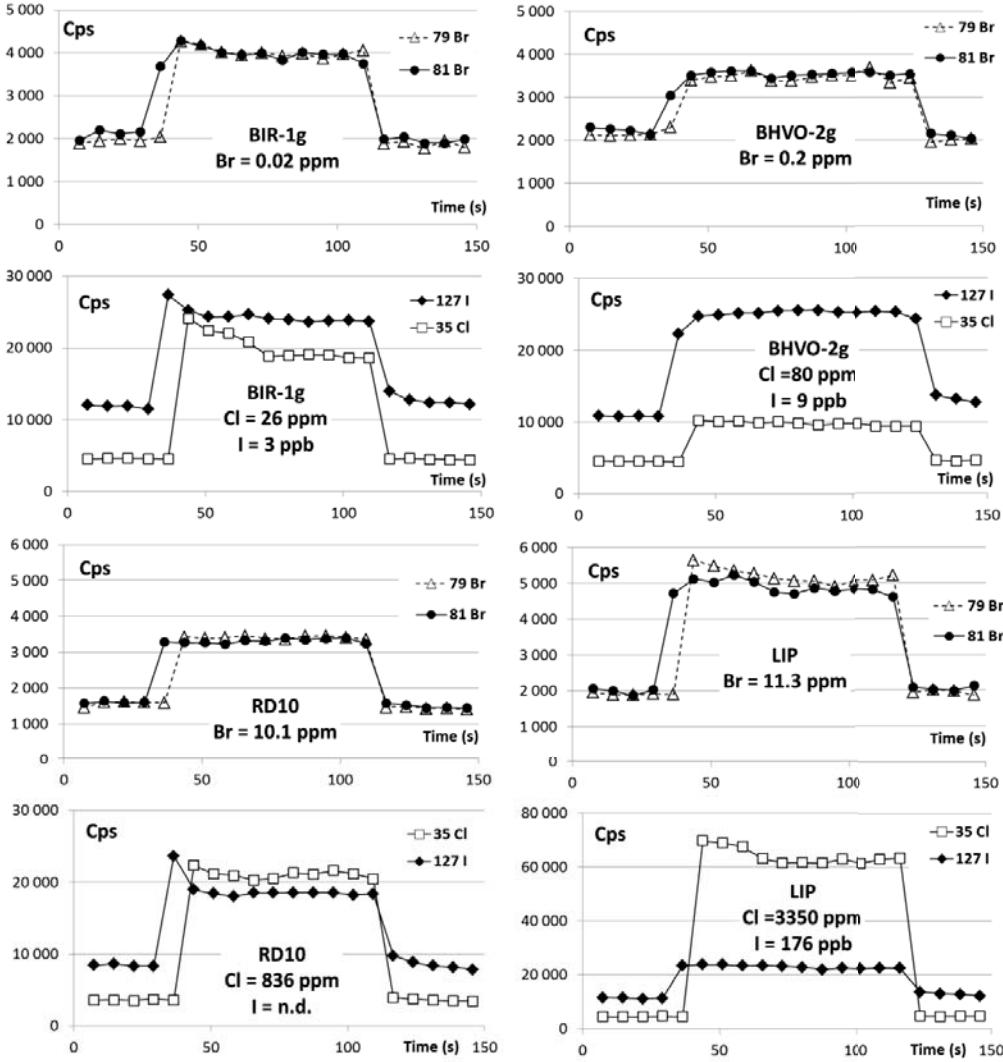


Fig 6

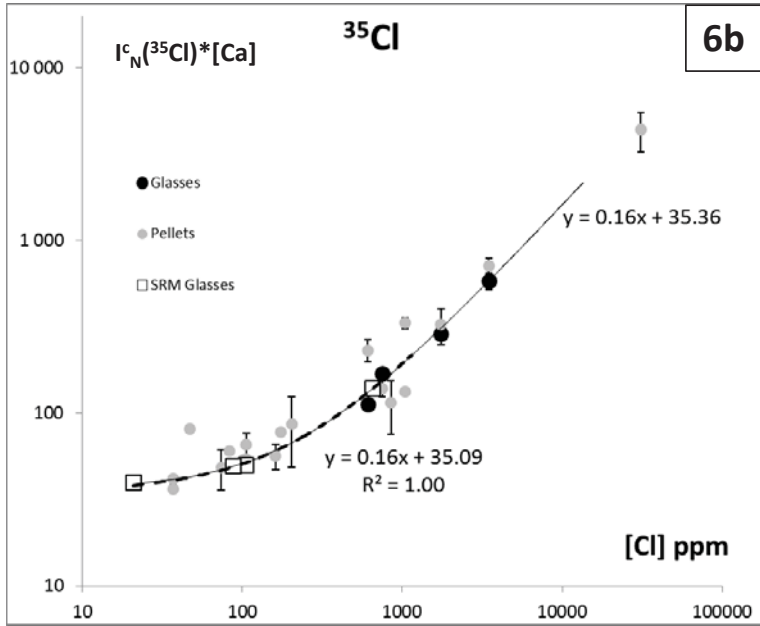
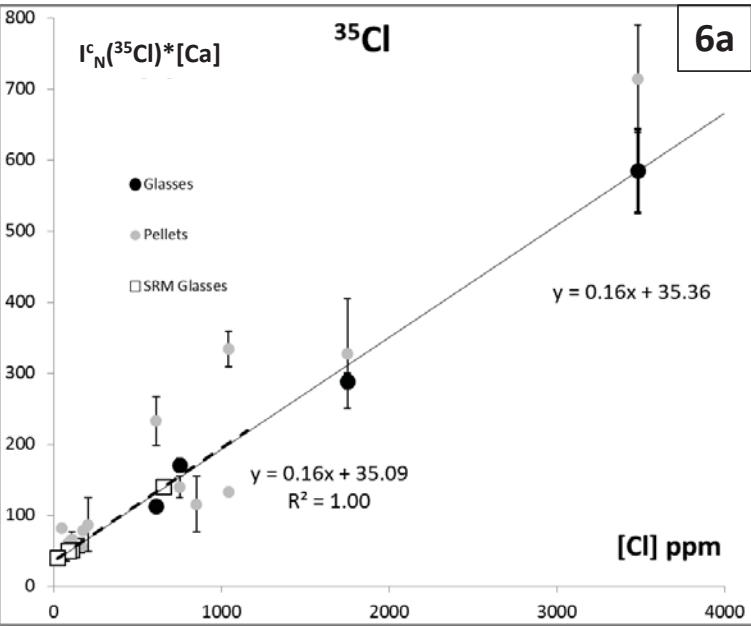


Fig 7a

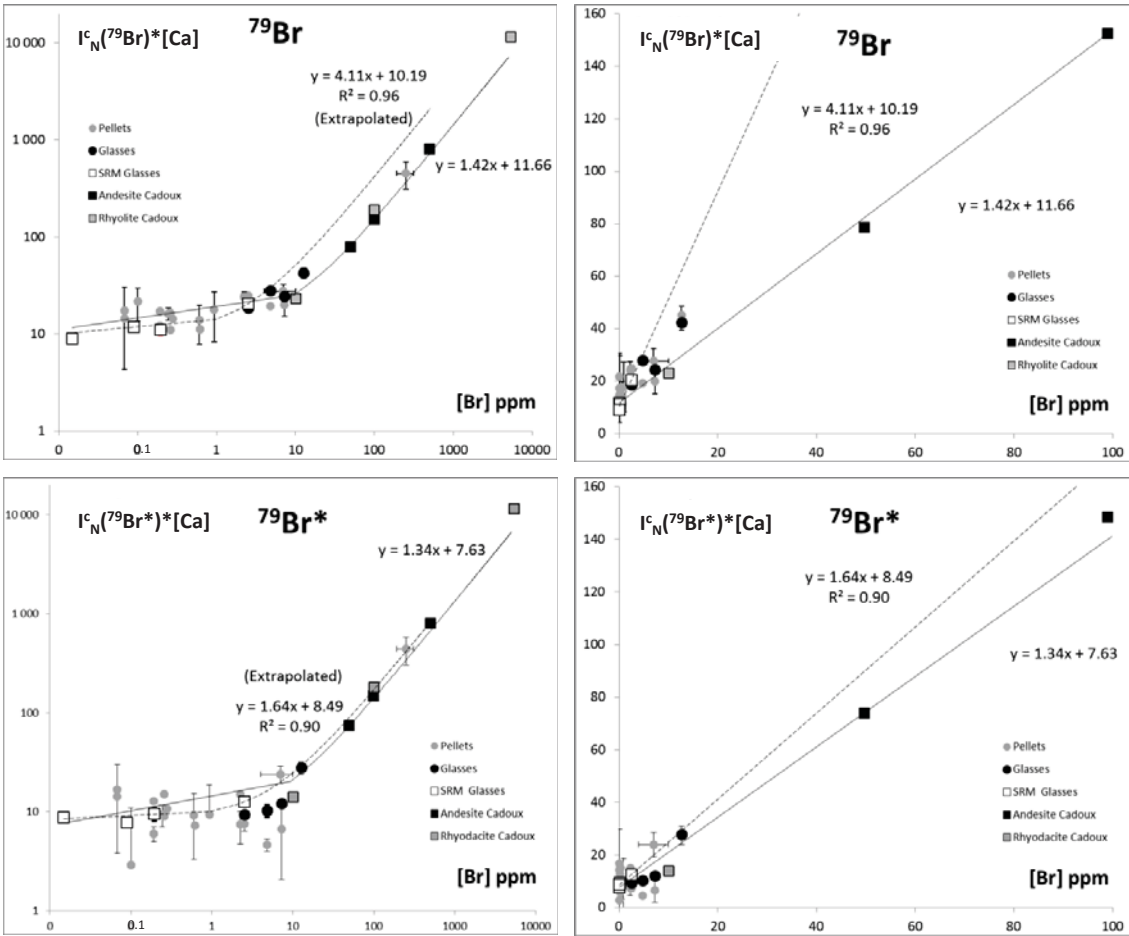




Fig 7a (continued)

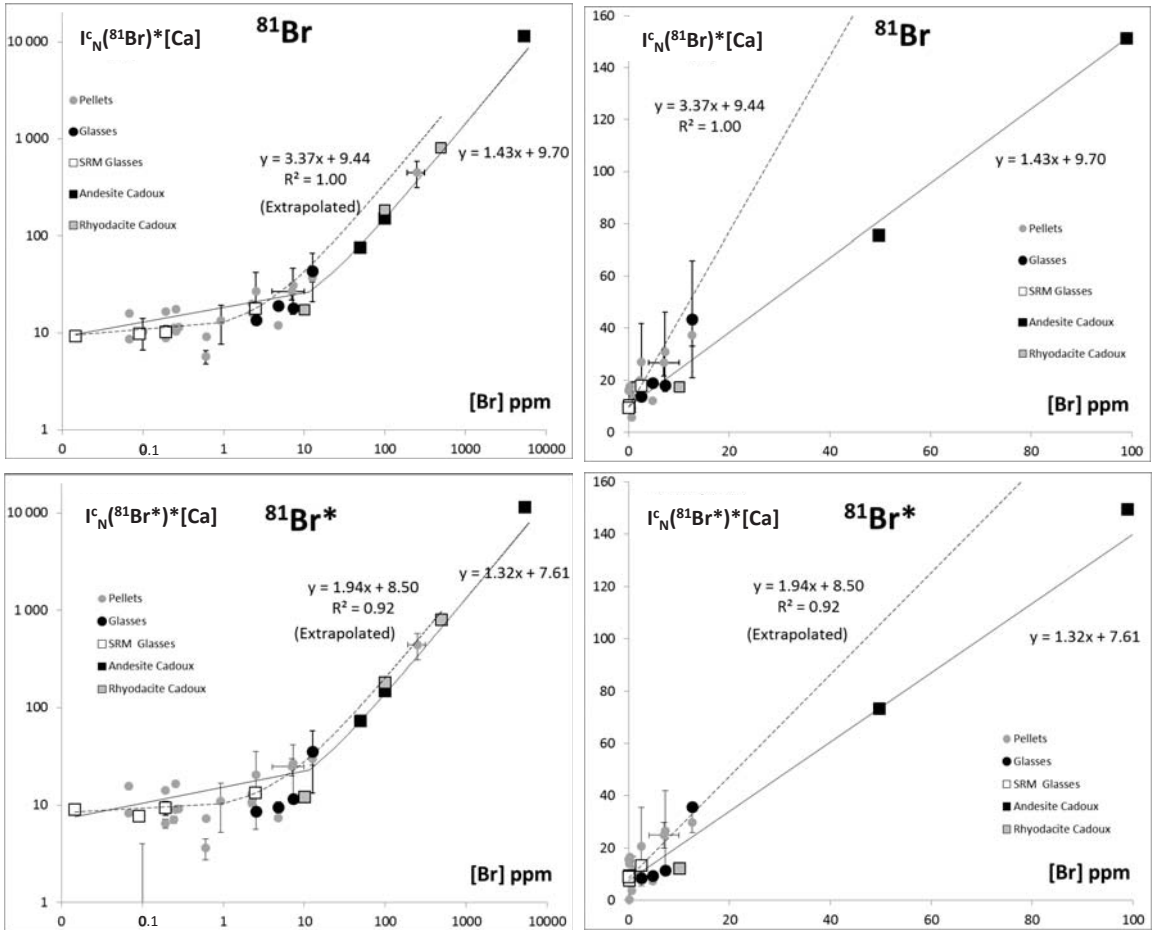


Fig 7b

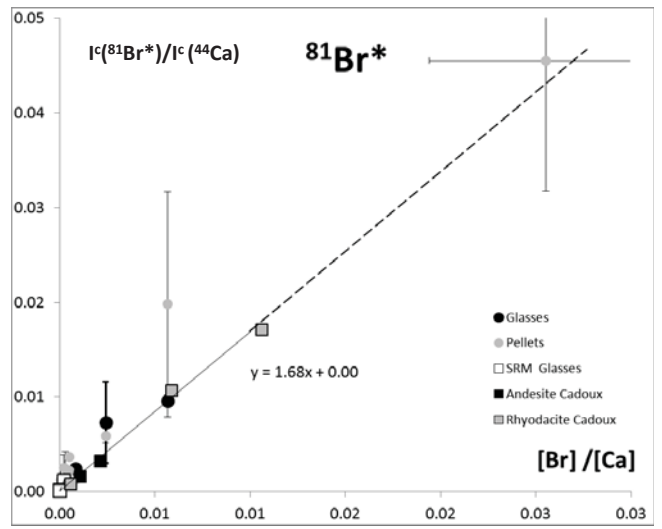
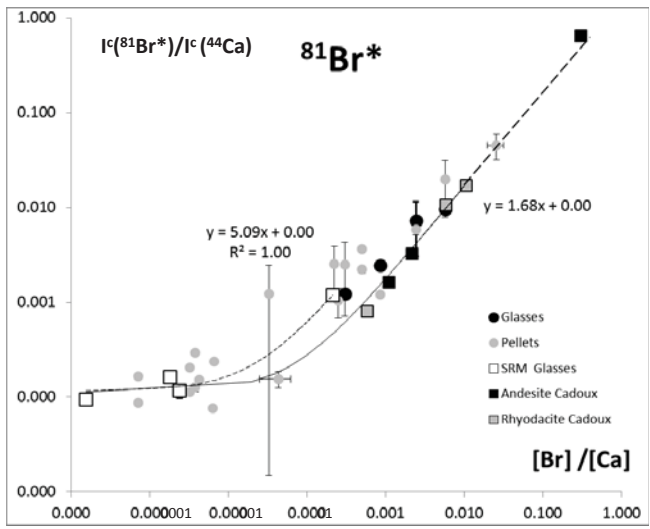
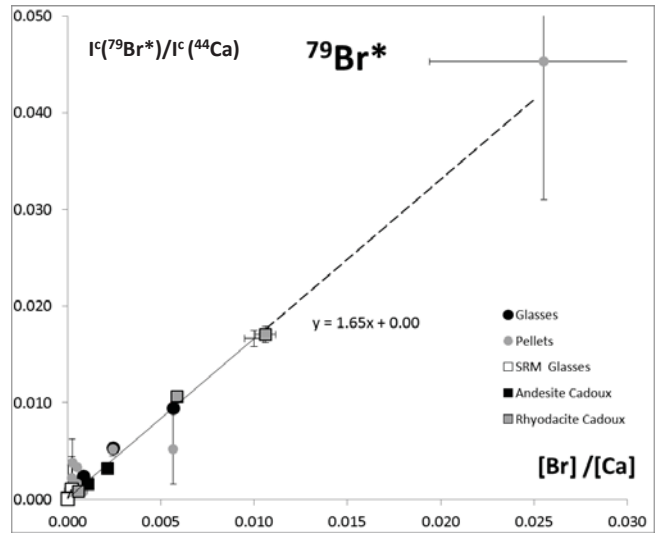
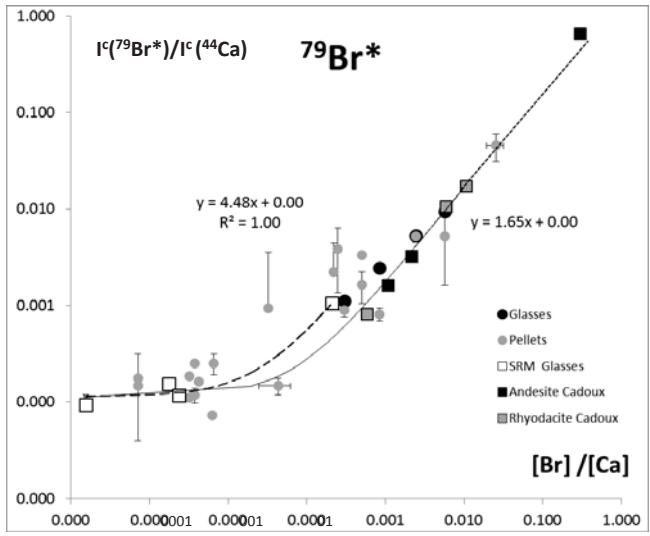


Fig 8

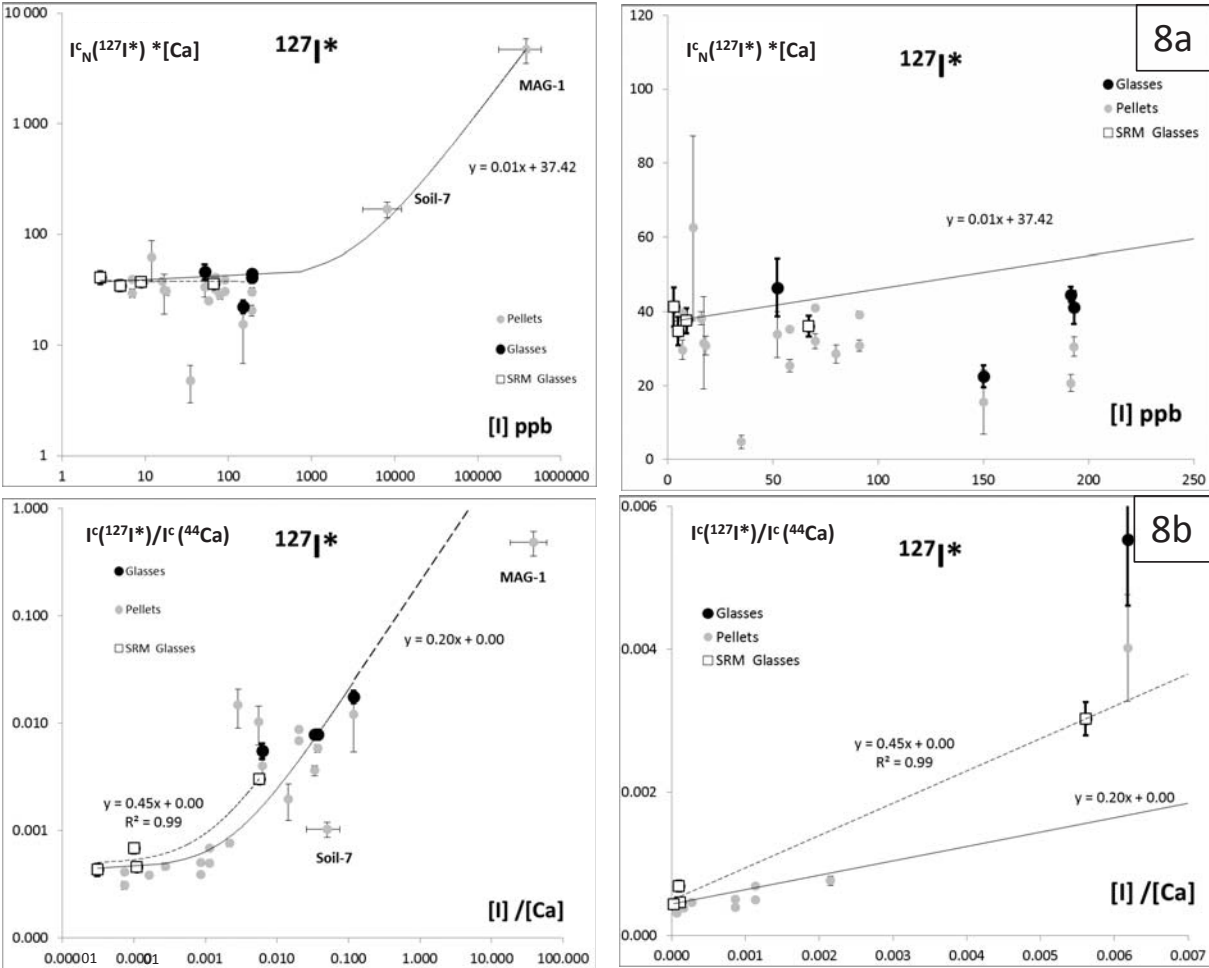
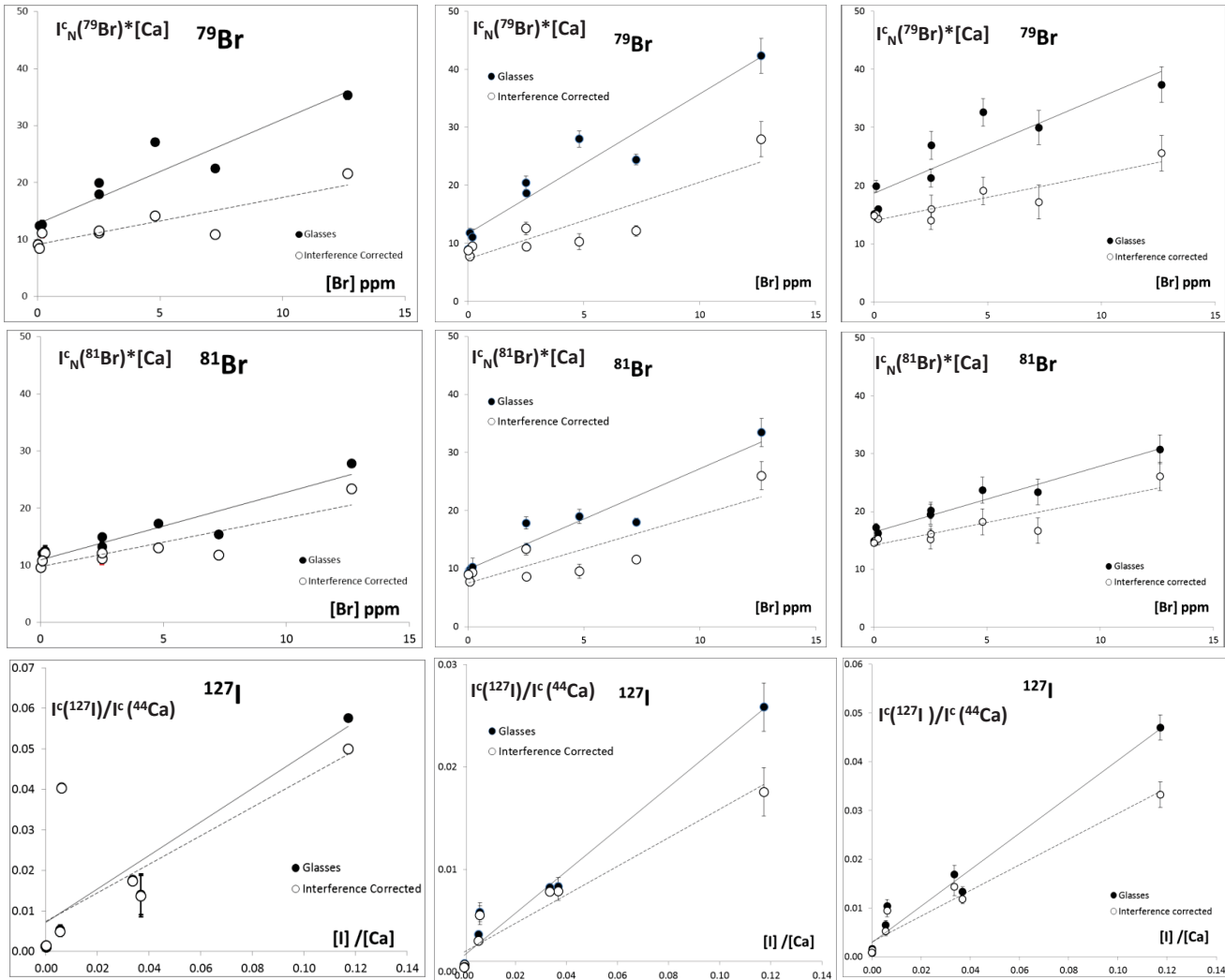


Fig 9



Measurement dates: 28-10-2019

23-10-2019

10-10-2019

Fig 10

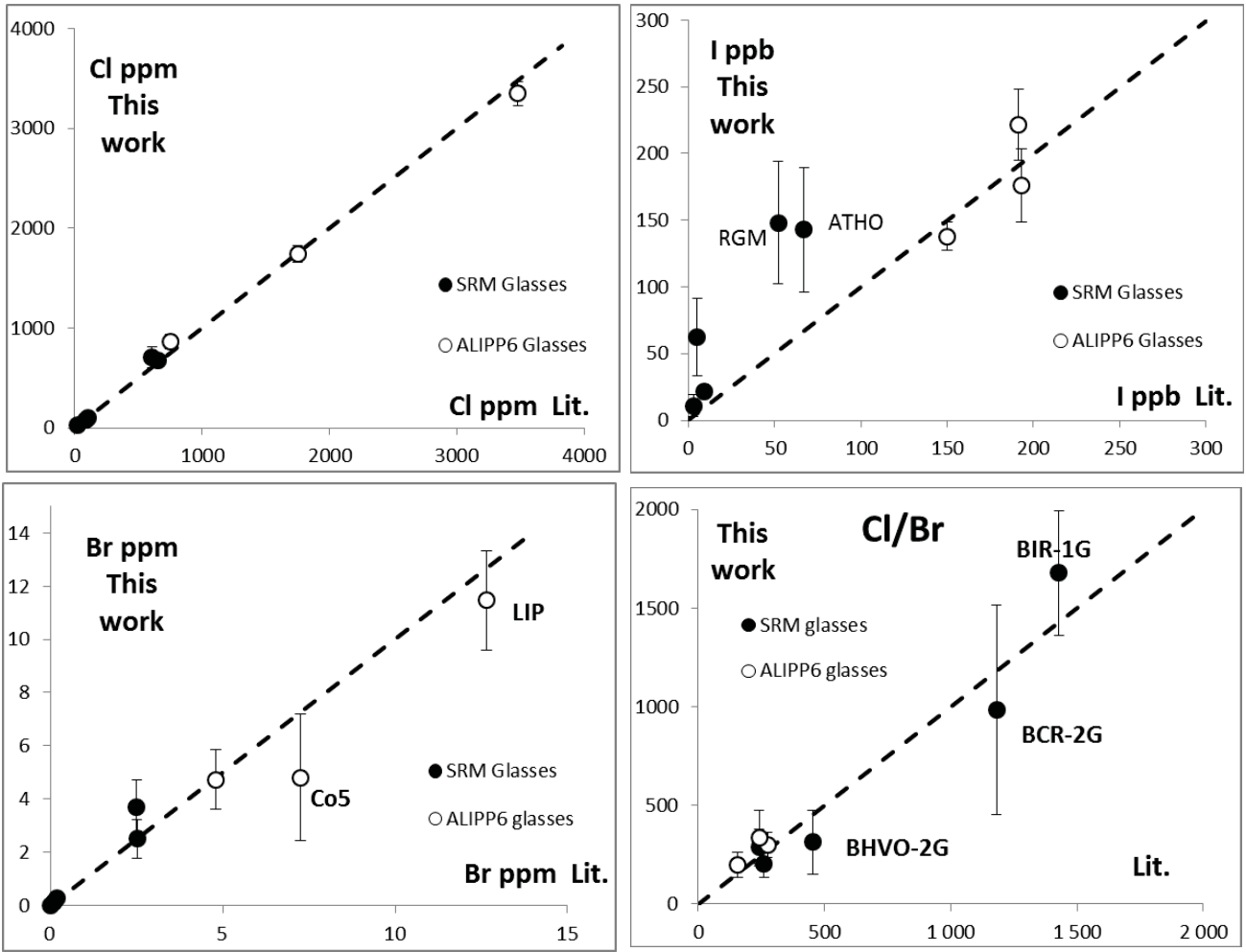


Fig 11

