



HAL
open science

Etude cristallographique et cristallogénie des polytypes à longue période de micas

Isabella Pignatelli

► **To cite this version:**

Isabella Pignatelli. Etude cristallographique et cristallogénie des polytypes à longue période de micas. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2011. Français. NNT : 2011NAN10074 . tel-01746223

HAL Id: tel-01746223

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746223>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
U.F.R. Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
Ecole Doctorale SESAMES
Département de Formation Doctorale PGCM

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I
en chimie spécialité cristallographie

par Isabella PIGNATELLI

Étude cristallographique et cristallochimie des polytypes à longue période de micas

Membres du Jury :

Rapporteurs :	Mr D. Gratias	Directeur de recherche, LEM, Chatillon
	Mr O. Perez	Chargé de recherche, CNRS, CRISMAT, Caen
Examineurs :	Mr E. Makovicky	Professeur, Université de Copenhague
	Mr M. Vilasi	Professeur, Institute Jean Lamour, Nancy
	Mr M. Nespolo	Professeur, CRM2, Nancy
	Mme R. Mosser-Ruck	Maître de conférences, G2R, Nancy
Invités :	Mr C. Lecomte	Professeur, CRM2, Nancy
	Mr F. Faure	Maître de conférences, CRPG, Nancy
	Mr. B. Capelle	Professeur, IMPMC, Paris

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM²) (UMR-CNRS 7036) de la Faculté des Sciences et Techniques de l'université Henri Poincaré, Nancy I.

Je voudrais adresser mes remerciements à Monsieur Claude Lecomte (Professeur) pour m'avoir accueilli au laboratoire et pour le soutien qu'il m'a apporté.

Je tiens à remercier également Monsieur Massimo Nespolo (Professeur) pour avoir encadré ma thèse de doctorat et m'avoir donné l'opportunité de profiter de ces connaissances en cristallographie et minéralogie.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame Régine Mosser-Ruck (Maître de conférences et co-encadrant de ce travail) pour m'avoir transmis ses connaissances, particulièrement en minéralogie, et pour m'avoir ouvert l'esprit à d'autres techniques que la diffraction X. Je la remercie également pour m'avoir encouragé à affronter les difficultés que j'ai eues pendant ma thèse, et pour son soutien sans faille dans les moments difficiles.

Je remercie mes deux encadrants pour leurs conseils et nos discussions, ainsi que pour m'avoir permis d'enseigner avec eux.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude aux rapporteurs de cette thèse Monsieur Denis Gratias (Directeurs de Recherche) et Monsieur Olivier Perez (Chargé de Recherche) pour avoir accepté de juger mon manuscrit et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Mes remerciements vont également aux autres membres du jury : Monsieur E. Makovicky (Professeur), Michel Vilasi (Professeur) et B. Capelle (Professeur).

Je tiens à remercier François Faure (Maître de conférences) pour avoir accepté l'invitation à participer à mon jury de thèse et pour son aide à l'amélioration de la partie géologique de ce travail.

Ma reconnaissance va également à monsieur M. Ross pour m'avoir gentiment envoyé l'échantillon sur lequel j'ai travaillé, et à messieurs V. Petricek, M. Dusek et G. De Titta pour m'avoir aidé par leurs conseils lors du traitement, particulièrement difficile, des données.

J'exprime ma gratitude à tous les membres des laboratoires CRM² et G2R, en particulier à El-Eulmi, Sébastien P., Pierrick, Manu pour nos discussions scientifiques, mais aussi informelles, lors du repas de midi, à Fabien et Bruno pour leur aide face à mes problèmes d'informatique notamment de stockage de quantités conséquentes de données.

Je remercie vivement Nicolas pour son soutien dans les moments difficiles et pour m'avoir aidé lors de mes premiers temps en France.

Je souhaite remercier Bertrand, mon fidèle camarade de bureau, pour m'avoir montré par son exemple, à résister à l'adversité et à toujours penser de manière positive à l'avenir (et pour avoir partagé tous les jours ses gâteaux !).

J'aimerais aussi remercier Maxime pour les échanges culturels franco-italiens et pour m'avoir conseillé et aidé avec le français pendant ma rédaction.

Je remercie, ainsi que tous les autres, les secrétaires Anne et Valérie, Ru-Fen (ma « grande sœur » taïwanaise), Sébastien L., Abdellatif B., Kuan-Ying, Mariya, Bastien, Dorothea, Cristina et Guillaume pour leur amitié.

Pour finir, je remercie chaleureusement mes amis italiens, les deux Valentina, Valerio, Gianluca et surtout ma famille : mon frère et en particulier mes parents pour leur soutien tout au long de mes études supérieures et leurs encouragements.

Sommaire

Introduction.....	1
--------------------------	----------

Chapitre I: Cadre géologique des polytypes à longue période.....	5
---	----------

1.1 Cadre géologique	7
----------------------------	---

1.2 Description macroscopique de l'échantillon	10
--	----

1.3 Description microscopique de l'échantillon	10
--	----

1.4 Description des minéraux	11
------------------------------------	----

Les ferriphlogopites.....	11
---------------------------	----

Les hornblendes.....	15
----------------------	----

Les olivines	17
--------------------	----

Les plagioclases.....	19
-----------------------	----

Les clinopyroxènes.....	23
-------------------------	----

Les fluorapatites	23
-------------------------	----

Les oxydes.....	23
-----------------	----

1.5 Discussion.....	24
---------------------	----

Les ferriphlogopites	24
----------------------------	----

<u>Pléochroïsme</u>	24
---------------------------	----

<u>Incorporation du titane</u>	25
--------------------------------------	----

<u>Incorporation du baryum</u>	27
--------------------------------------	----

<u>Bord réactionnel</u>	29
-------------------------------	----

<u>Le processus d'oxydation des ferriphlogopites</u>	30
--	----

<u>« Texture sagénitique » et « figures de percussion »</u>	34
---	----

Les hornblendes	35
-----------------------	----

Les olivines	37
--------------------	----

Les plagioclases	39
------------------------	----

Les oxydes	41
------------------	----

1.6 Histoire géologique de l'échantillon de Ruiz Peak	42
---	----

Chapitre II: Cristallographie de micas.....47

2.1 Les micas	49
2.2 Classification de micas	51
2.3 Distorsions structurales dans les phyllosilicates.....	55
2.4 Polytypisme.....	59
2.5 Polytypes et structures OD	62
2.6 Interprétation OD de la structure des micas	65
2.7 Symétrie du feuillet M	70
2.8 Symboles utilisés pour la description des polytypes des micas	71
2.9 Symboles OD et détermination de la symétrie d'un polytype.....	74
2.10 Structure et sous-réseau de famille	78
2.11 Caractéristiques du cliché de diffraction des micas.....	81
2.12 Identification d'un polytype à partir du cliché de diffraction.....	87

Chapitre III: Diffraction de rayons X et mesures réalisées.....91

3.1 Introduction.....	93
3.2 La sélection des cristaux.....	94
3.3 Les diffractomètres utilisées	96
3.4 La correction d'absorption.....	100
La correction analytique	101
<u>La méthode d'intégration gaussienne</u>	101
<u>La méthode de Clark et Reid</u>	102
<u>Les corrections sphérique et cylindrique</u>	103
La correction empirique et semi-empirique.....	104
<u>La correction semi-empirique proposée par Blessing</u>	104
<u>La correction empirique ψ-scan</u>	104

3.5 Le problème du faisceau	105
3.6 Les données collectées sur le diffractomètre KappaAPEX.....	107
3.7 Les données collectées sur le diffractomètre Supernova.....	111
3.8 Les données collectées sur le diffractomètre Mar345	115

Chapitre IV: Résultats expérimentaux.....116

4.1 Introduction.....	118
4.1.1 La composition chimique.....	119
4.1.2 L'analyse Mössbauer	120
4.1.3 La construction du modèle structural	123

4.2 Le polytype à 4 feuillets (Oxyb_1)

4.2.1 La collecte des données	130
4.2.2 La géométrie des clichés de diffraction.....	134
4.2.3 La séquence d'empilement	135
4.2.4 L'affinement structural	139
4.2.5 Discussion des résultats de l'affinement	146

4.3 Le polytype à 5 feuillets (Oxyb_45)

4.3.1 La collecte des données	149
4.3.2 La géométrie des clichés de diffraction.....	153
4.3.3 La séquence d'empilement	155
4.3.4 L'affinement structural	157
4.3.5 Discussion des résultats de l'affinement	163

4.3 Les autres polytypes non-MDO trouvés

4.3.1 Polytype à 4 feuillets (Oxyb_76).....	168
4.3.2 Polytype à 5 feuillets (Oxyb_99).....	171
4.3.3 Polytype à 4 feuillets (Oxyb_63).....	173

Chapitre V: Discussion.....174

5.1 Modèle de la matrice parfaite (PMM) et Modèle de la matrice défectueuse (FMM).....	177
5.2 Théorie perturbatrice ("perturbative theory").....	179
5.3 Le polytype à 4 feuillets (Oxyb_1).....	183
5.4 Le polytype à 5 feuillets (Oxyb_45).....	184
5.5 Histoire géologique et la formation des polytypes non-MDO	187

Conclusions et perspectives 188

Références bibliographiques 192

Annexes

Annexe 1 : La réduction des données collectées	212
Annexe 2 : Autres méthodes d'analyse utilisées	215
Microscope à balayage (MEB)	215
Microsonde électronique (EMPA).....	218
Spectroscopie Mössbauer	220
Annexe 3: Les arbres de Bärninghausen.....	223

Introduction

Dans cette thèse nous traiterons le problème cristallographique du polytypisme et nous étudierons en particulier les polytypes à longue période, qui sont des cristaux rares avec une séquence d'empilement variable entre quelques dizaines et centaines d'Angströms (expliquant l'utilisation de l'adjectif « long »). En sachant que ces polytypes se forment en conditions hors équilibre, liées à un événement plutôt occasionnel, l'intérêt de cette étude consiste à comprendre comment et pourquoi leur formation a lieu.

Les polytypes à longue période analysés sont des cristaux de micas provenant d'une rhyodacite du volcan Ruiz Peak (Nouveau Mexique). La particularité de cet échantillon est due au fait qu'il contient un tiers de polytypes longs, les autres étant courts ou désordonnés (Ross *et al.*, 1966). Même si le polytypisme dans les micas a été remarqué depuis longtemps par Pauling (dans une conversation privée en 1934) et confirmé par les premières études de diffraction de rayons X du siècle passé, le mécanisme de formation de ces polytypes n'est pas encore déterminé avec certitude et plusieurs modèles de formation ont été proposés.

Pour mieux comprendre la formation des polytypes à longue période, deux approches différentes, l'une cristallographique et l'autre géologique, ont été développées dans cette thèse. Dans la partie cristallographique, l'étude de ces polytypes a été effectuée par diffraction des rayons X, méthode qui nous permet de connaître la séquence d'empilement « moyenne », en négligeant tout défaut d'empilement, toujours présent dans ce type de cristaux. Cette séquence se développe pendant la croissance par spirale et se répète automatiquement tant que la spirale est active. Il est très probable, ainsi, qu'il y ait un « effet mémoire » (Dekeyser et Amelicks, 1952) qui permette la répétition de la séquence pendant la formation du cristal.

Sur les clichés de diffraction, on peut remarquer la présence d'un désordre plus ou moins marqué. Certaines réflexions, en fait, apparaissent plus ou moins allongées ou se superposent pour former une ligne continue (« streak ») en fonction du degré de désordre. Le désordre complique les étapes de l'expérience de diffraction (collecte, intégration, réduction des données) et en particulier la possibilité d'obtenir des affinements structuraux des polytypes longs avec un facteur d'accord faible. Cela est indispensable pour analyser la distribution cationique dans chaque feuillet, car il existe vraisemblablement une relation entre cette distribution et la formation des polytypes (Nespolo, 2001). Les résultats des affinements peuvent ensuite être utilisés pour formuler des hypothèses de formation des polytypes longs. Dans la littérature il n'y a pas d'affinements de polytype long avec une qualité suffisante pour obtenir une information sur la distribution cationique.

L'objectif de l'étude géologique est la reconstruction de l'histoire évolutive de la roche de provenance des polytypes, pour mieux comprendre les conditions géologiques dans lesquelles

ils se sont formés. Dans le passé, en fait, il n'a jamais été effectué de lien entre les caractéristiques structurales de ces polytypes et l'environnement géologique. Seule une courte description des minéraux présents dans la rhyodacite a été reportée (Takeda et Ross, 1975), sans approfondir les indications sur son évolution, obtenues par l'analyse des différents caractéristiques texturales des minéraux.

Ce mémoire sera divisé en 5 parties. Le premier chapitre place cette étude dans le cadre de la géologie des polytypes à longue période. Le deuxième chapitre présente la cristallographie des micas et la nomenclature relative. Le troisième chapitre discute de l'application des rayons X aux micas et présente les conditions expérimentales utilisées. Les quatrième et cinquième chapitres sont consacrés à une synthèse et à une discussion des résultats obtenus.

Chapitre I
Cadre géologique
des polytypes à longue période

Les cristaux de ferriphlogopite, analysés dans la partie cristallographique de cette thèse, ont été séparés de l'échantillon N. 3149-8 cordialement envoyé par le professeur M. Ross (US Geological Survey).

L'échantillon provient de la partie supérieure d'une coulée de rhyodacite du Volcan Ruiz Peak, au Nouveau Mexique (Takeda et Ross, 1975). L'intérêt de cet échantillon est dû au fait qu'un tiers des polytypes des micas présents sont de type $1M$, un tiers de type $2M_1$ et un tiers sont des polytypes à longue période (Ross *et al.*, 1966 ; Takeda et Ross, 1975), en général très rares.

Trois lames minces ont été confectionnées pour l'étude pétrographique. Elles nous ont permis de reconnaître l'association minéralogique de la roche. Cette étude a été complétée par la détermination de la composition chimique des minéraux, effectuée à la microsonde électronique, et par l'analyse de textures de déséquilibre au microscope électronique à balayage (MEB). L'objectif de l'étude pétrographique est la reconstruction de l'histoire évolutive de la roche pour comprendre les conditions et les processus géologiques qui expliquent la formation des polytypes à longue période.

1.1 Cadre géologique

L'échantillon N. 3149-8 provient de la zone du Volcan Ruiz Peak qui fait partie d'un ensemble montagneux appelé Jemez Mountains (zone très étendue, d'environ 4000 km²) dans le centre-nord du Nouveau Mexique (fig. 1.1).

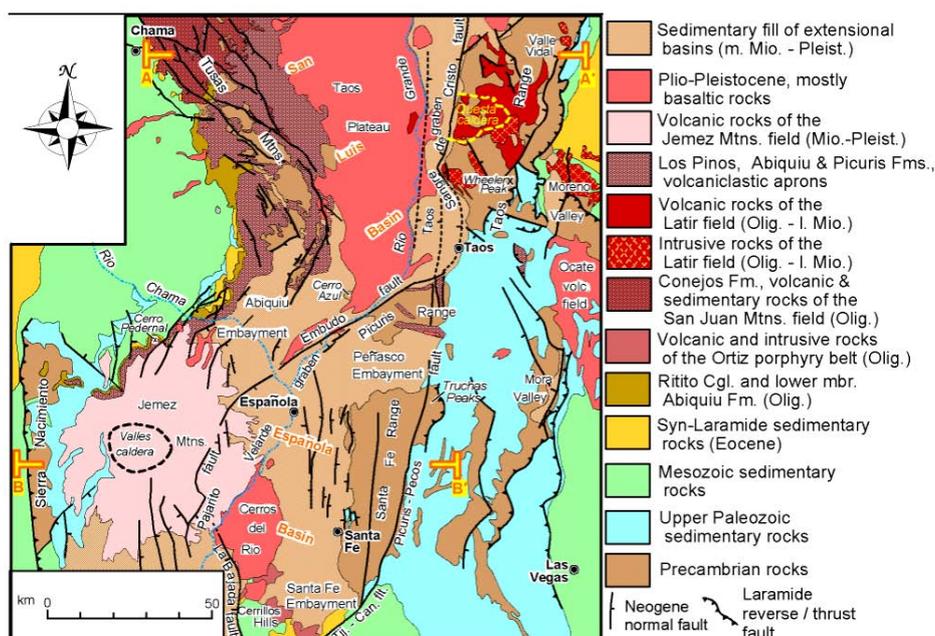


Fig. 1.1 : Carte géologique de la partie septentrionale du Nouveau Mexique (G. Smith, University of New Mexico, 2003).

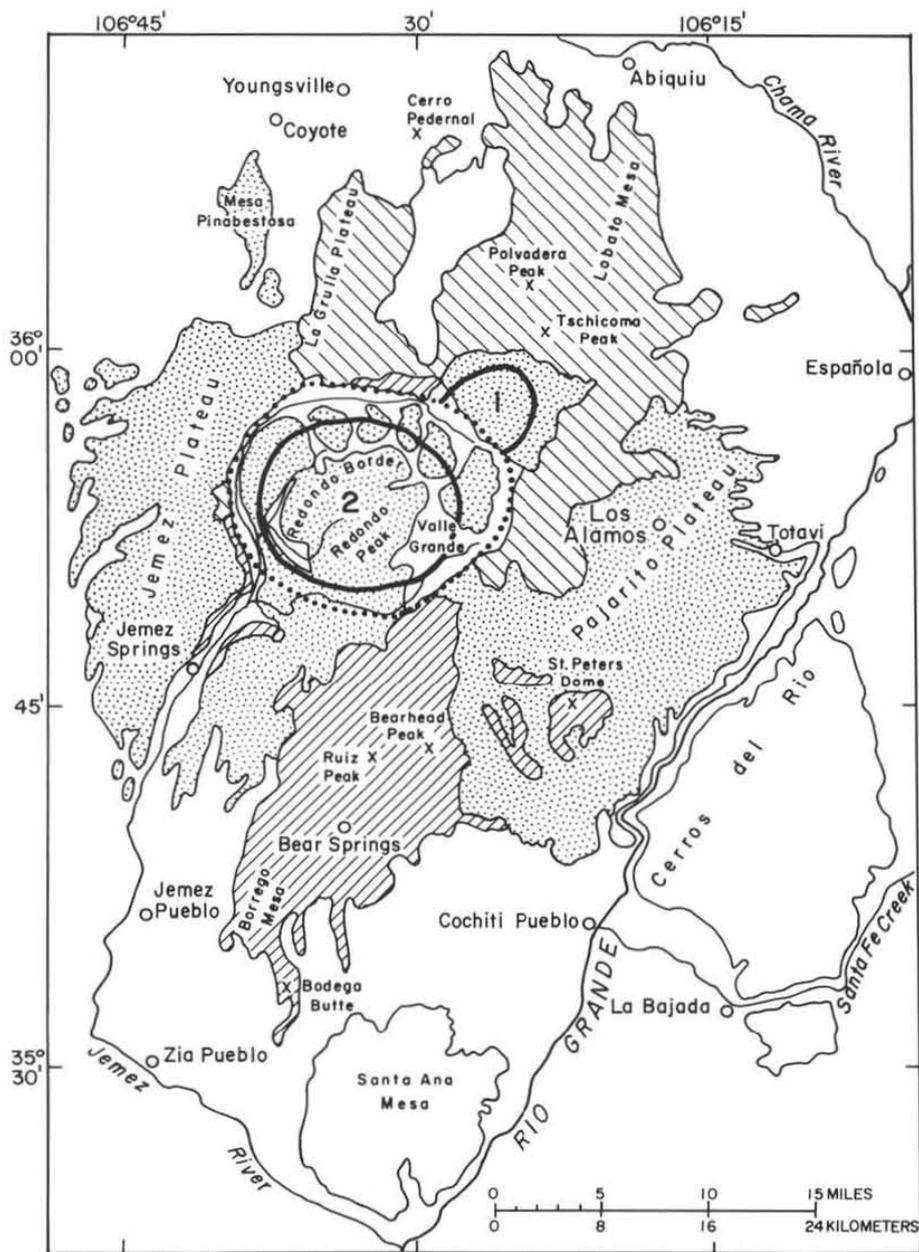
L'ensemble montagneux Jemez Mountains est constitué d'un assemblage complexe de roches volcaniques d'âge fin Tertiaire à début Quaternaire. Il est entouré par quatre provinces : au nord le bassin de Chama, à l'est le bassin Espanola, au sud le bassin d'Albuquerque-Belen et à l'ouest le soulèvement de Nacimiento (Guilbeau, 1982). La zone de Jemez Mountains est caractérisée par une intense activité volcanique qui a débuté au Pliocène et s'est achevée au Pléistocène avec des éruptions explosives qui sont à l'origine de la formation de deux calderas : la caldera de Toledo, puis la caldera de Valles (Kudo, 1974). Dans ces régions, plusieurs phases volcaniques peuvent être distinguées: la phase pre-caldera, la phase synchrone de la formation des calderas, et la phase post-caldera.

Les roches de la phase pre-caldera sont divisées en deux groupes stratigraphiques : « Keres Group » dans la partie méridionale de Jemez Mountains et « Polvadera Group » dans la partie septentrionale.

L'étude stratigraphique détaillée des formations précitées a été effectuée pendant les années 1960-70 par Ross *et al.* (1961), Smith et Bailey (1966, 1968), Bailey *et al.* (1969), Smith *et al.* (1970). Le nom « Keres Group » a été choisi par Bailey *et al.* (1969), pour désigner les formations pre-caldera dans la zone méridionale de Jemez Mountains, en référence à son nom « Keresan Range ». Les auteurs ont distingué quatre formations dans ce groupe, qui, de la plus ancienne à la plus récente, sont appelées: « Basalt of Chamisa Mesa », « Canovas Canyon Formation », « Paliza Canyon formation » et « Bearhead Rhyolite Formation ». Les études pétrologiques et géochimiques de Guilbeau (1982), puis de Guilbeau et Kudo (1985) ont apporté une subdivision supplémentaire dans la stratigraphie de « Keres Group » faisant apparaître la rhyodacite de « La Jara Canyon », qui auparavant, faisait partie de « Paliza Canyon Formation ».

Ère	Système	Série	Unités lithologiques		
Cénozoïque	Tertiaire	Pliocène moyen	Bearhead Rhyolite	Coulée et dôme	
				Peralta Tuf	
			Formation Paliza Canyon	Rhyodacite	
				Dacite	
		Andesite supérieure			
					Rhyodacite La Jara Canyon
		Pliocène inférieur	Canovas Canyon Rhyolite	Dôme	
				Coulée et tuf	
		Basalte de Chamisa Mesa	Coulée de basalte avec olivine		

Tableau 1.1 : Stratigraphie de « Keres Group » modifiée par Guilbeau (1982) et Guilbeau et Kudo (1985).



EXPLANATION

- | | | | |
|---|---|---|---|
|  |  |  |  |
| Tewa Group | Polvadera Group | Keres Group | Basalts of Cerros del Rio and Santa Ana Mesa |
|  | Toledo Caldera |  | Valles Caldera |
|  | Ring fracture |  | Caldera wall |

Fig. 1.2 : Carte de la région de Jemez Mountains (Kudo, 1974).

1.2 Description macroscopique de l'échantillon

L'échantillon N. 3149-8 présente macroscopiquement une structure porphyrique constituée par des phénocristaux de plagioclases de taille comprise entre 4mm et environ 1 cm dans une mésostase rougeâtre, dont la couleur a été attribuée à la formation d'hématite post-éruptive (Takeda et Ross, 1975).

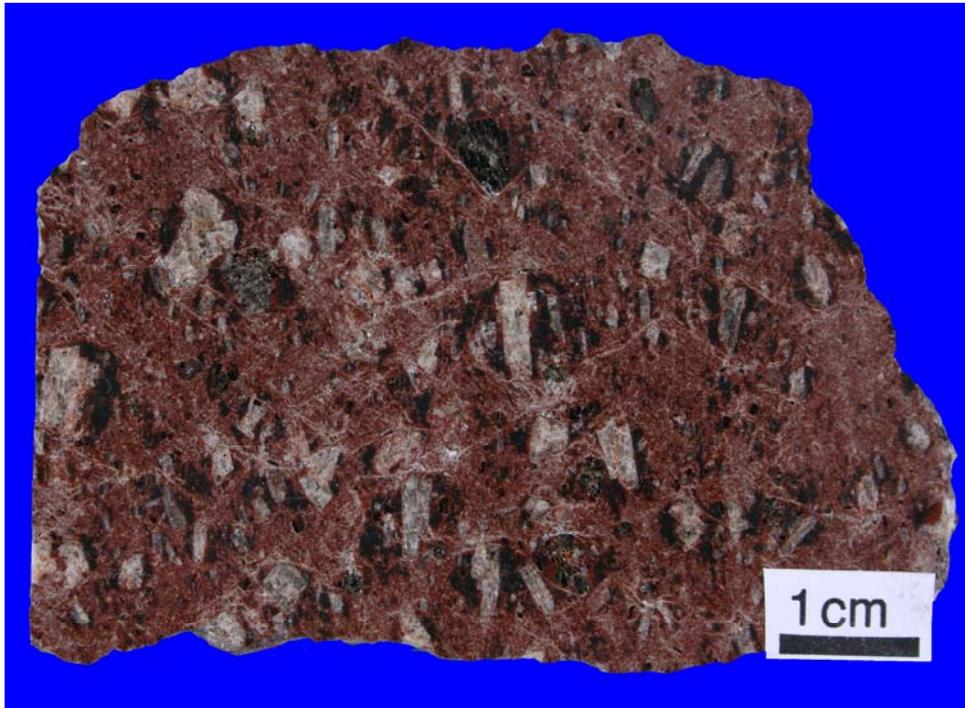


Fig. 1.3 : Photo de l'échantillon N. 3149-8.

Les plus gros phénocristaux de plagioclases sont entourés par une mésostase grisâtre qui semble former des « enclaves » arrondies dans la mésostase rougeâtre. On peut aussi observer la présence de minéraux mafiques et d'oxydes, dont l'éclat métallique est mis en évidence par la réflexion de la lumière sur la surface polie de l'échantillon. Il est important de noter également qu'aucune trace de vésiculation n'est observable à cette échelle.

1.3 Description microscopique de l'échantillon

Pour l'analyse microscopique, trois lames minces ont été coupées perpendiculairement à la surface polie de l'échantillon montrée sur la photographie de la figure 1.3. L'observation au microscope optique a confirmé la présence d'une structure porphyrique, même si certaines parties de l'échantillon présentent une structure glomérofirique. Les phénocristaux sont des plagioclases, phlogopites, oxydes et en quantité moindre des augites, hornblendes et olivines. Les mésostases de deux couleurs différentes, plus difficilement distinguables au microscope,

sont hypocristallines parce que formées essentiellement par des cristaux de plagioclases en forme de baguette. Les associations minéralogiques observées et l'analyse chimique globale de la roche semblent bien confirmer que l'échantillon a été prélevé dans la rhyodacite de « La Jara Canyon ».

Les minéraux précités peuvent se trouver dans les deux mésostases ou dans des cumulats, mais avec des caractéristiques différentes, décrites dans les paragraphes suivantes. Les cumulats sont formés par une majorité de plagioclases, des phlogopites et des augites.

Une description minéralogique plus détaillée de l'échantillon est présentée ci-après.

Les formules chimiques reportées dans les paragraphes suivants ont été calculées à partir des analyses effectuées à la microsonde électronique de type CAMECA SX100 au Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses (SCMEM) situé à la faculté des Sciences et Technologies de l'Université UHP de Nancy 1. C'est dans ce laboratoire que nous avons aussi utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL J7600F pour effectuer des images des minéraux en électrons rétrodiffusés.

1.4 Description des minéraux

Les ferriphlogopites

Les cristaux de micas présents dans l'échantillon ont la formule chimique moyenne suivante, calculée sur une maille primitive à partir de 34 points d'analyse:



La détermination de la formule est basée sur $(22 + z)$ charges positives, où z est le contenu en Fe^{3+} , conformément aux méthodes de calcul développées par Foster (1960) et Rimšaitė (1970), et en accord avec les résultats de l'analyse Mössbauer qui ont mis en évidence un taux d'oxydation élevé. Si la formule des ferriphlogopites est calculée sur 22 atomes d'oxygènes, on constate un déficit en silicium et en aluminium dans les tétraèdres qui n'apparaît pas si la formule est calculée sur le nombre total des charges positives.

Selon le diagramme de Tischendorf *et al.* (1997), présenté dans la figure 1.4, la composition des cristaux analysés est comprise entre celle de biotites riches en magnésium et de phlogopites. Le terme « phlogopite » a été choisi pour désigner ces cristaux, car il s'applique aux micas trioctaédriques où le magnésium occupe la majorité des sites octaédriques, même si d'autres cations sont présents (Forster, 1960). Le préfixe « ferri » est ajouté à phlogopite, car le fer octaédrique de ces minéraux est sous forme Fe^{3+} d'après les résultats de l'analyse Mössbauer.

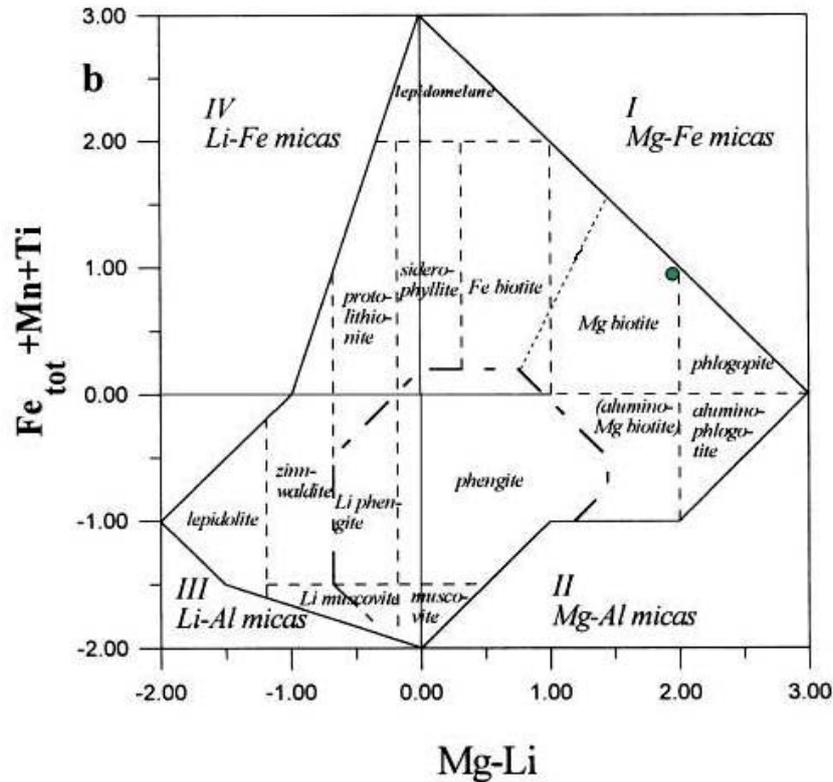


Fig. 1.4 : Diagramme de Tischendorf *et al.* (1997). Le point vert caractérise les phlogopites étudiées.

Dans les lames minces étudiées, les sections basales pseudo-hexagonales, parallèles aux plans (001) et (00 $\bar{1}$) du pinacoïde ne sont pas nombreuses. En revanche, on observe surtout des sections de forme rectangulaire allongée (coupées avec un angle quelconque par rapport au pinacoïde) et qui présentent les traces des plans du clivage parallèles à (001).

Les ferriphlogopites examinées en lumière polarisée non analysée apparaissent rougeâtre-brun sur les sections basales et sont caractérisées par un pléochroïsme plus au moins intense sur les autres sections (jaune à brun foncé).

Les observations en lumière polarisée et analysée montrent que les ferriphlogopites présentent une biréfringence faible sur les sections basales et élevée (teinte jaune-orange du III ordre), souvent « masquée » par la couleur propre du minéral. A cause de la petite valeur de l'angle $2V$ (0° - 15°) entre les axes optiques, les phlogopites peuvent être considérées comme des uniaxes, bien qu'elles soient monocliniques (biaxes). Par conséquent, les sections présentant le clivage ont une extinction presque droite par rapport au clivage et les sections basales sont toujours éteintes, car elles sont presque perpendiculaires aux axes optiques.

Presque toutes les sections sont entourées par des minéraux opaques formant un halo noirâtre, dont l'épaisseur est variable d'une section à l'autre.

Certaines sections de ferriphlogopites présentent parfois des inclusions dans un réseau de fractures qui se croisent à 60° (fig. 1.5). Ce type de section n' a été observé que dans les cumulats. Les analyses en dispersion d'énergie (EDS) réalisées au MEB de ces cristaux ont montré que les inclusions sont des oxydes de fer (fig. 1.6).

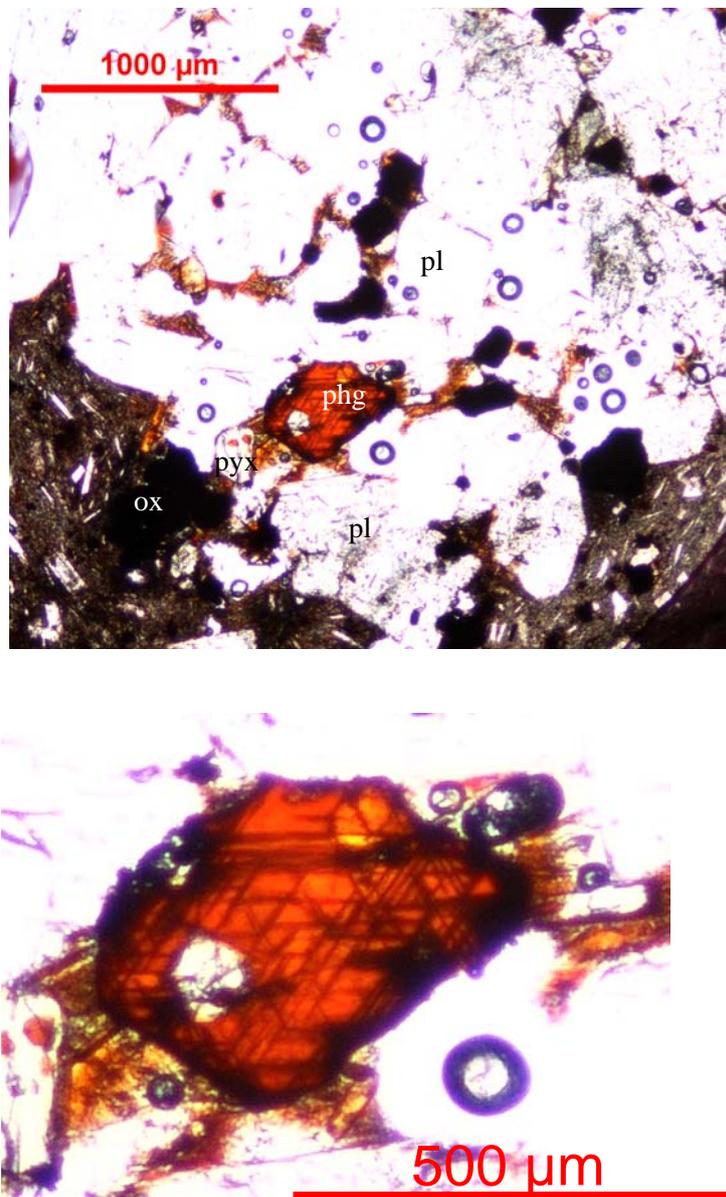


Fig. 1.5 : Cristal de ferriphlogopite, observé dans un cumulat, présentant des inclusions d'oxyde de fer dans des fractures (Pl = plagioclase, phg = phlogopite, ox = oxyde, pyx = oxyde).

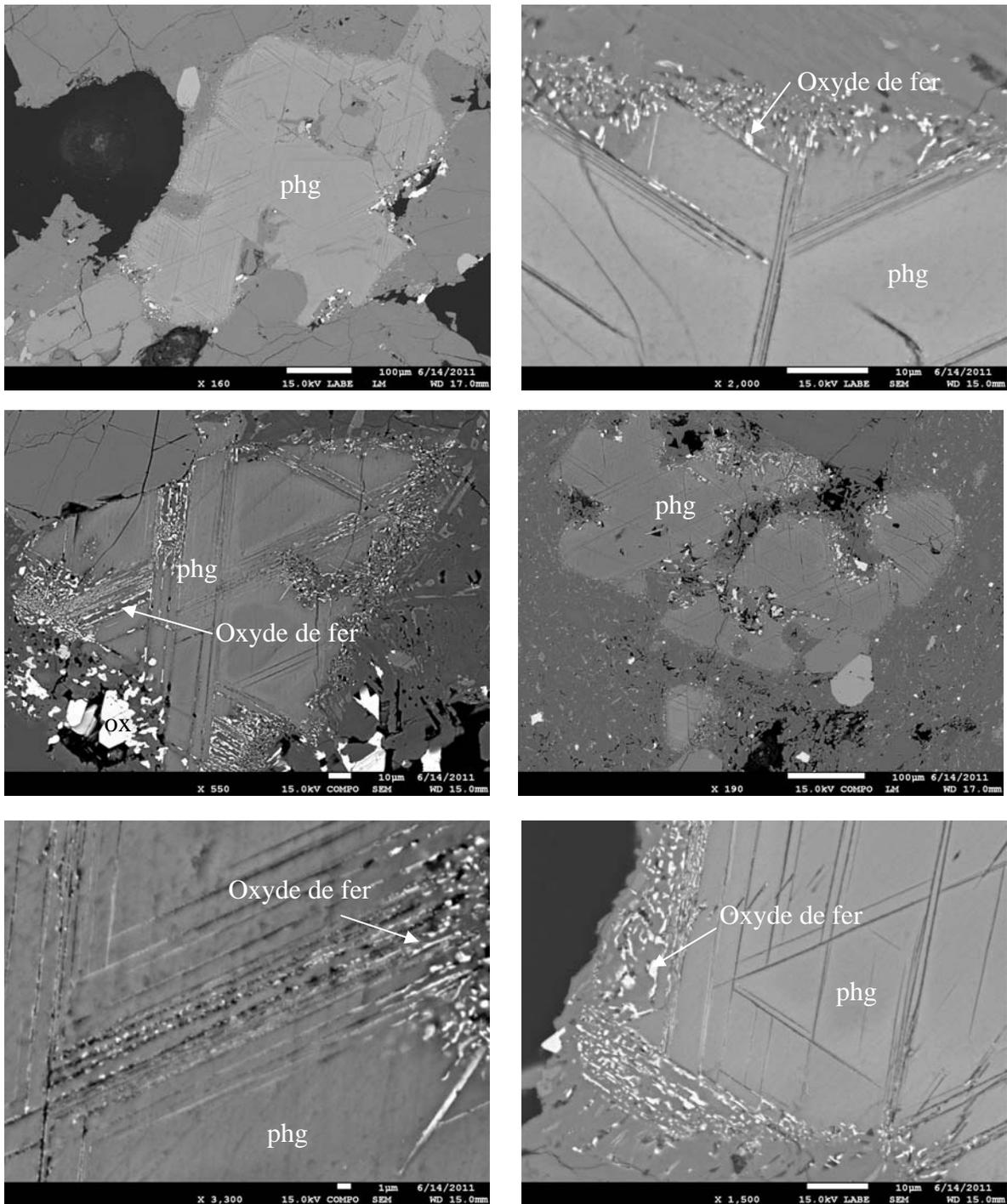
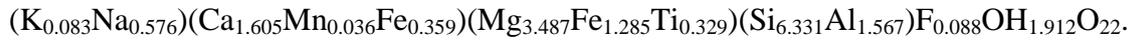


Fig. 1.6 : Images MEB de certains cristaux de ferriphlogopite (indiqué par phg dans les images).

Les hornblendes

La formule structurale moyenne des hornblendes, calculée sur 23 atomes équivalents d'oxygènes (22O + 2OH) à partir de 16 analyses est :



La formule présente un déficit en silicium et en aluminium dans les sites tétraédriques et un excès en fer (la valeur obtenue par les analyses à la microsonde est 1.771 apfu, où apfu indique « atomes par unité de formule »). Cela est dû au fait que le fer est considéré comme Fe^{2+} dans le calcul de la formule, mais il est probable que les hornblendes sont en partie oxydées comme les ferriphlogopites. Les phénocristaux de hornblende observés dans les lames minces ne sont pas aussi abondants que ceux des ferriphlogopites et sont difficiles à distinguer de ces derniers, car ils présentent certaines caractéristiques optiques voisines. Les sections de hornblende sont subautomorphes mais présentent parfois des formes arrondies avec un pléochroïsme fort rougeâtre-brun. Les traces du double clivage caractéristique à 120° n'ont pas été observées.

Les sections sont également entourées par un bord noirâtre d'épaisseur variable (fig. 1.7), qui est appelé « bord opacitique » ou « opacite » selon Vogelsang (1867) pour désigner des minéraux non identifiables mais opaques en lumière transmise.

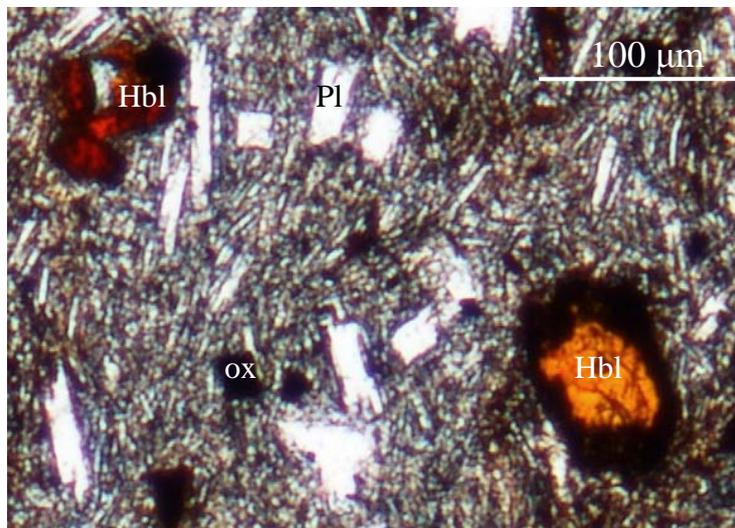


Fig. 1.7 : Deux cristaux de hornblende présentant un bord opacitique ou noirâtre (Hbl = hornblende, pl = plagioclase, ox = oxyde).

Les bords noirâtres des hornblendes ont été analysés au MEB. Les analyses EDS montrent qu'ils sont formés par plusieurs phases minéralogiques de types plagioclases et oxydes de fer et titane et que deux textures sont présentes, une première formée par des petits cristaux (type granulaire) et une deuxième symplectique qui semble la plus développée (fig. 1.8).

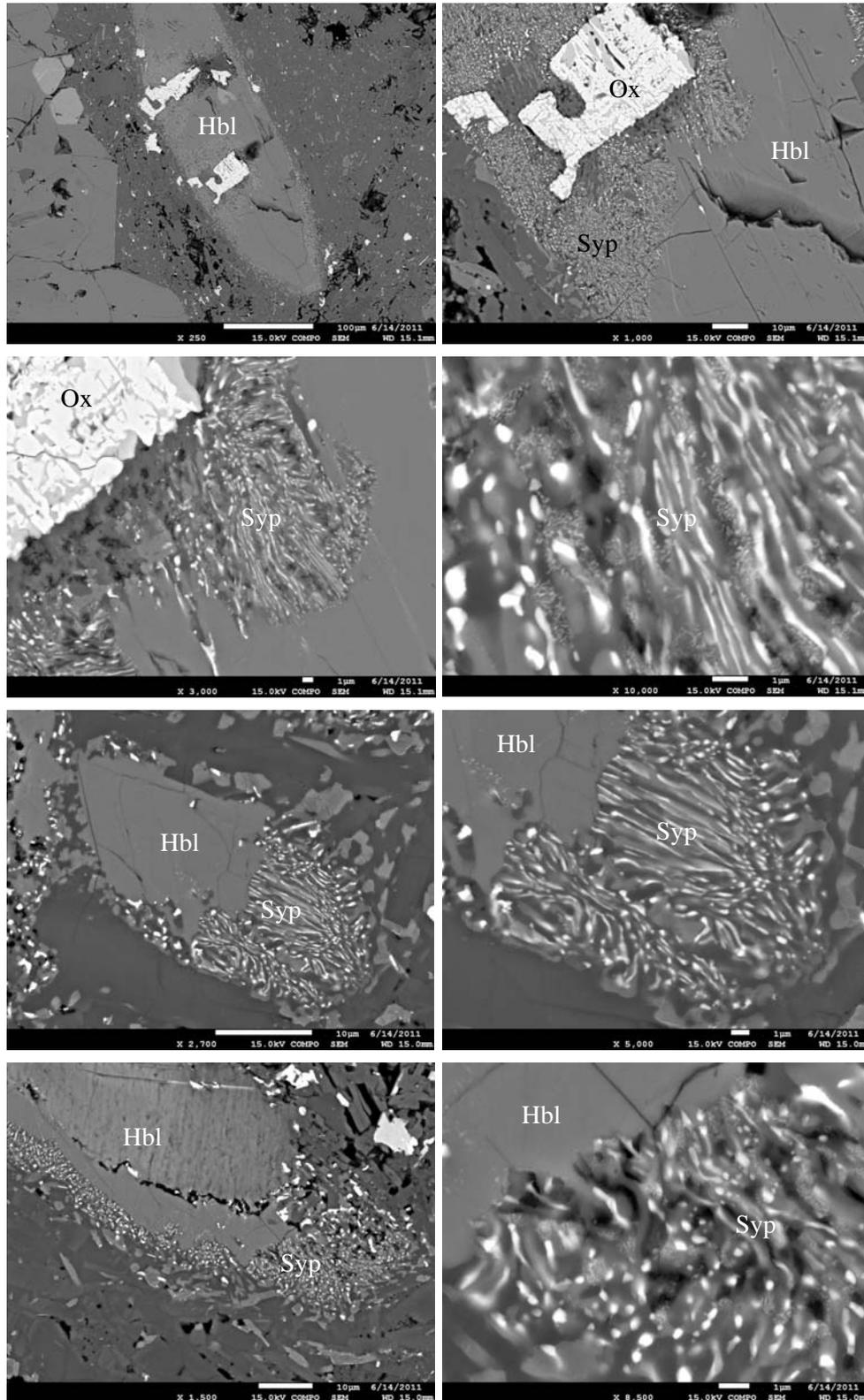


Fig. 1.8: Images MEB des bords réactionnels des hornblendes (hbl), présentant essentiellement une texture symplectitique (syp).

Les olivines

Les phénocristaux d'olivine ne sont pas fréquents dans les lames minces. Ils sont automorphes, incolores et souvent très déstabilisés en iddingsite, de couleur jaunâtre-rougeâtre (fig. 1.9).

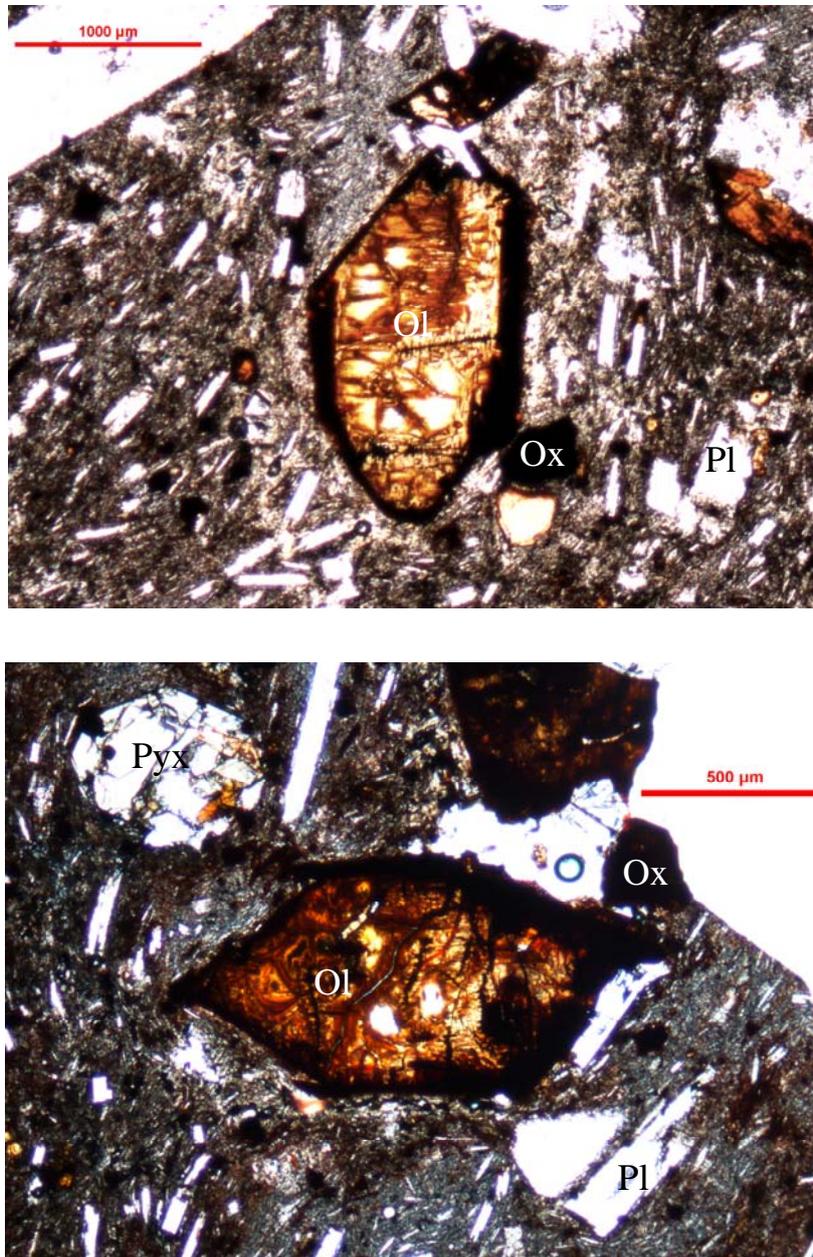


Fig. 1.9: Cristaux d'olivines (Ol) déstabilisés en iddingsite et présentant des dendrites sur leurs sommets (Pl = plagioclase, ox = oxyde, pyx = pyroxène).

À cause du degré d'altération élevé, peu de points d'analyse ont été pris en compte pour la détermination de la formule chimique de l'olivine. La formule calculée traduit une olivine relativement magnésienne de composition FO_{77} ($Mg_{1.515}Fe_{0.453}SiO_4$).

Les olivines présentent des fractures et un bord d'altération noir, d'épaisseur variable d'un cristal à l'autre et aussi le long d'un même cristal.

Certains phénocristaux sont caractérisés par la présence d'excroissances qui se sont développées sur la forme automorphe du cristal. Les photos MEB de la figure 1.10 illustrent parfaitement ces bourgeonnements. En particulier, il est possible de voir qu'une de ces excroissances est localisée à l'intersection des faces $\{021\}$. De façon similaire, une excroissance formant une "aile" apparaît sur la face (010) du cristal. Il est d'autre part important de noter la présence d'une inclusion magmatique montrant une forme allongée et dont les bords sont parallèles aux faces $\{021\}$. Les produits de déstabilisation apparaissant brillants sur les photos MEB recourent les bourgeonnements et envahissent l'intérieur du cristal via les fractures. Cependant, les produits de déstabilisation se développent selon une direction qui ne semble pas correspondre à des fractures et qui correspond à la trace des plans $\{001\}$ de l'olivine. De plus, tout un ensemble de fractures de grande taille, certaines traversant le cristal dans son ensemble, ne semble pas être affecté par l'épisode de déstabilisation.

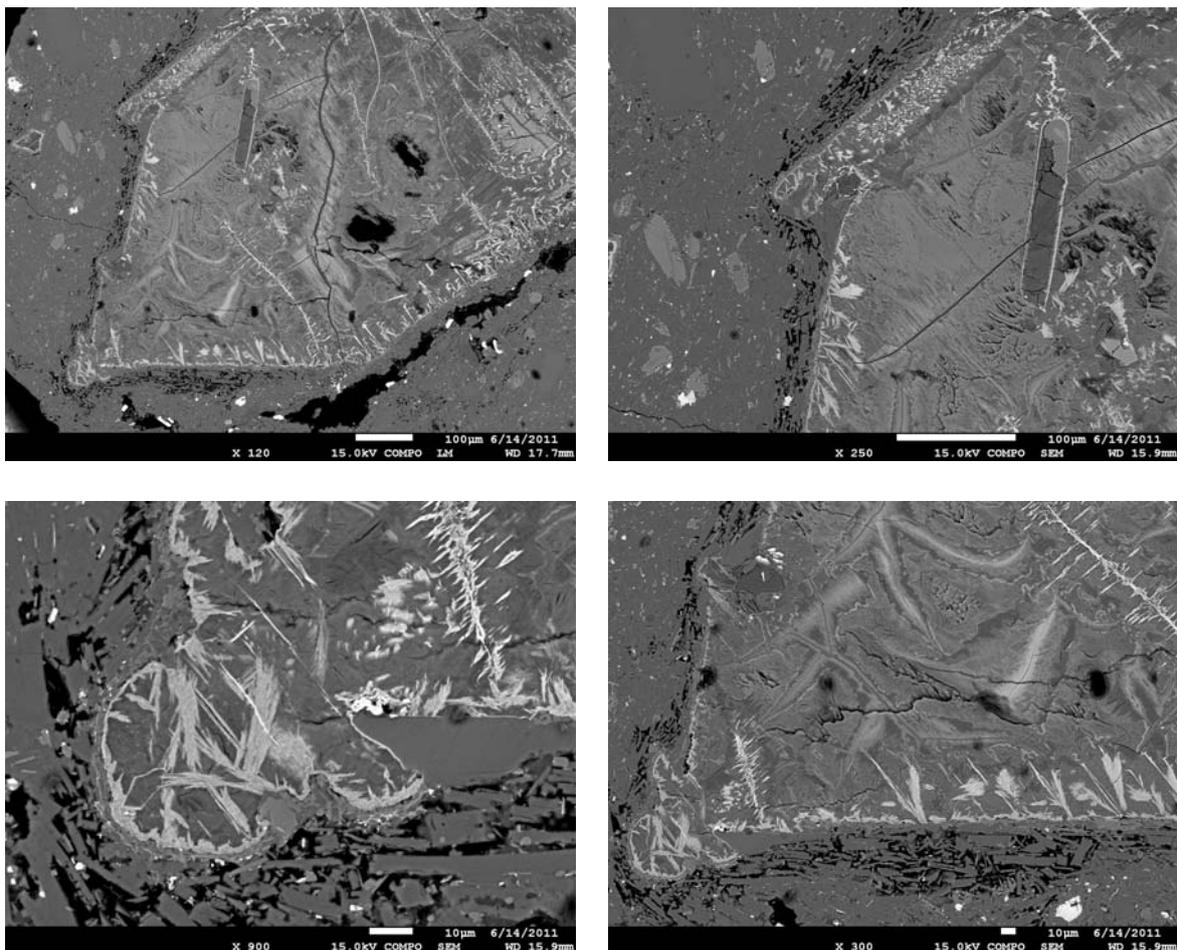


Fig. 1.10: Images MEB des cristaux d'olivines caractérisés par la présence de dendrites.

Les plagioclases

Les plagioclases sont les minéraux les plus abondants dans l'échantillon étudié. Quatre grandes familles de plagioclases peuvent être distinguées en fonction de leurs tailles.

Les phénocristaux correspondent aux plagioclases de grande taille (~ 1 cm). Quelle que soit la couleur de la mésostase les entourant, grise ou rouge, ces phénocristaux présentent tous la même orientation préférentielle qui confirme l'observation réalisée à l'échelle macroscopique. Optiquement, les phénocristaux présentent une morphologie automorphe ou subautomorphe (fig. 1.11). Cependant, des zones noirâtres peuvent apparaître soit au cœur du minéral ou bien en dessinant une zonation dans le cristal. Cette zonation noirâtre est mise en évidence par l'existence d'une bordure externe fine de recristallisation incolore qui rétablit une morphologie automorphe ou subautomorphe au cristal. Les zones noirâtres correspondent à des régions renfermant une multitude de petites inclusions magmatiques.

Ces plagioclases de grande taille sont le plus souvent zonés mais pas résorbés à l'exception de quelques cristaux situés sur les bords des cumulats, qui montrent un aspect légèrement spongieux dû à un faible degré de résorption.

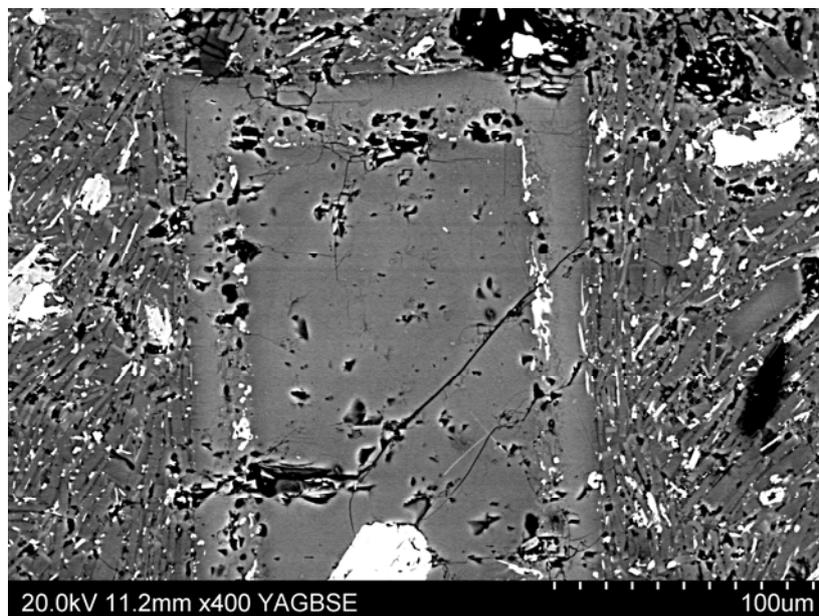


Fig. 1.11 : Image MEB d'un cristal de plagioclase présentant une zone de résorption entourée par une bordure de plagioclase recristallisé.

Par ailleurs, trois tailles de microlites peuvent aussi être distinguées chez les plagioclases. Les plus grands microlites (> 50 microns) sont souvent zonés et présentent parfois une texture spongieuse interne ou une zonation externe marquée par des granules noirs. Les microlites de

taille intermédiaire (taille comprise entre 10 et 50 microns) présentent une morphologie squelettique, seulement observable au plus fort grossissement (fig. 1.12). Ces derniers semblent avoir une orientation préférentielle.

La dernière famille de microlites présente de plagioclases encore plus petites (<10 microns). Les cristaux sont de forme aciculaire. Ces cristaux, associés à des microlites de pyroxènes, d'oxydes et de petites plages de verre constituent la mésostase de la lave (fig.1.13). D'autre part, les images MEB montrent que ces tous petits plagioclases n'ont pas une orientation préférentielle, contrairement à ceux de taille comprise entre 10 et 50 microns.

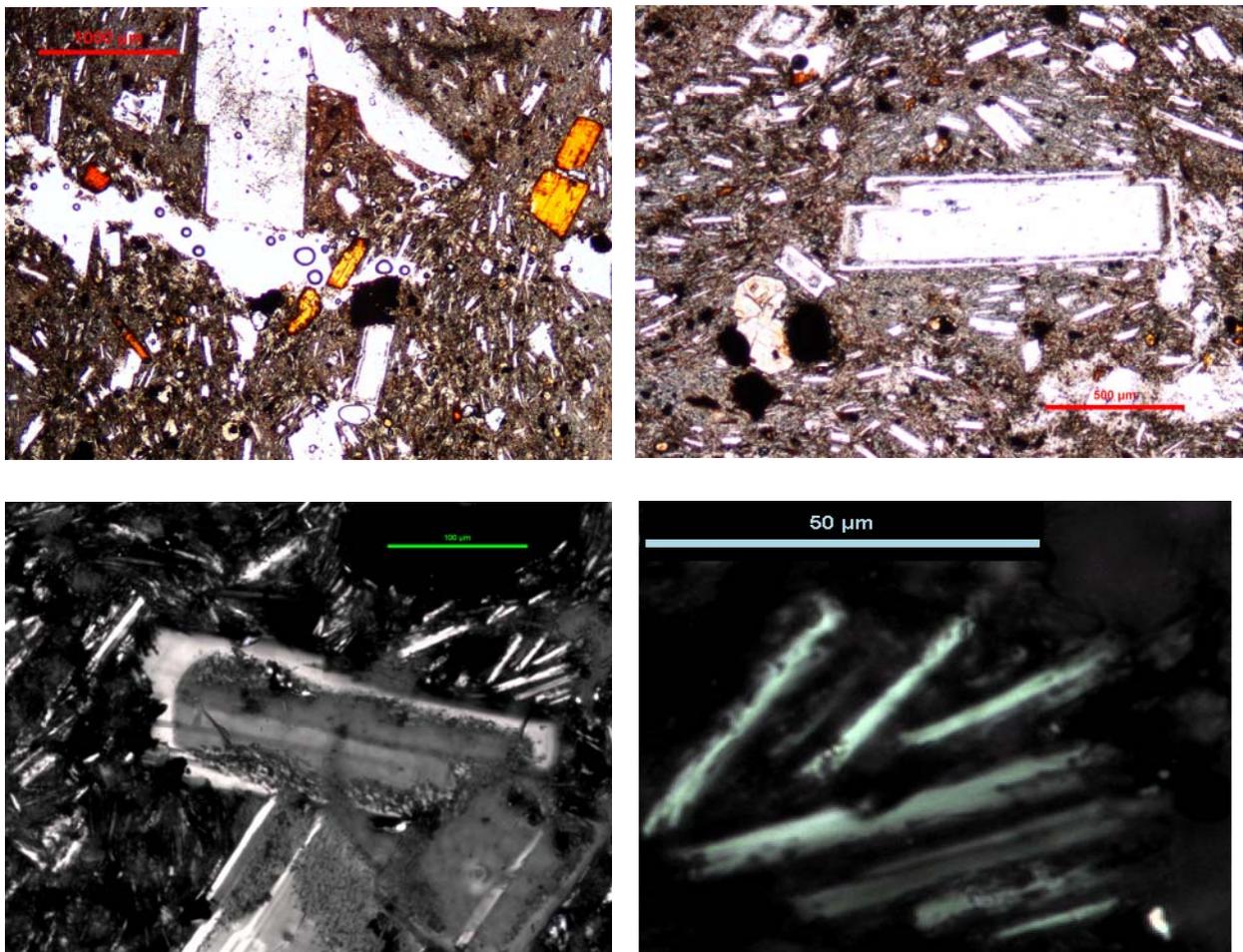


Fig. 1.12 : Observations au microscope optique en lumière polarisée et en lumière polarisée et analysée des plagioclases. On peut observer les tailles différentes de plagioclases et la morphologie squelettique des microlites.

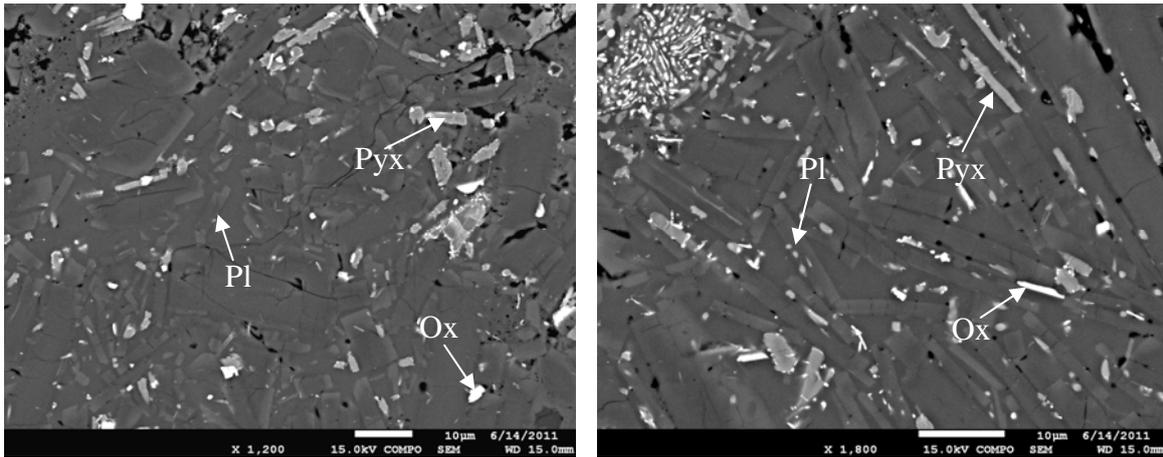


Fig. 1.13 : Images MEB des cristaux des plagioclases (pl), pyroxènes (pyx) et oxydes (ox) qui forment la mésostase.

Plusieurs cristaux de plagioclases ont été analysés à la microsonde électronique. Le diagramme présentant la variation du pourcentage d’anorthite en fonction de la taille des cristaux non résorbés (fig 1.14) montre que les plagioclases de taille inférieure à 500 µm sont enrichis en calcium par rapport aux autres. Pour les cristaux résorbés le bord et le centre ont été analysés séparément, comme montré dans la figure 1.15. On peut observer que les variations chimiques entre les centres et les bords sont faibles et qu’aucune évolution claire du contenu en calcium entre les bords et les centres n’est observée.

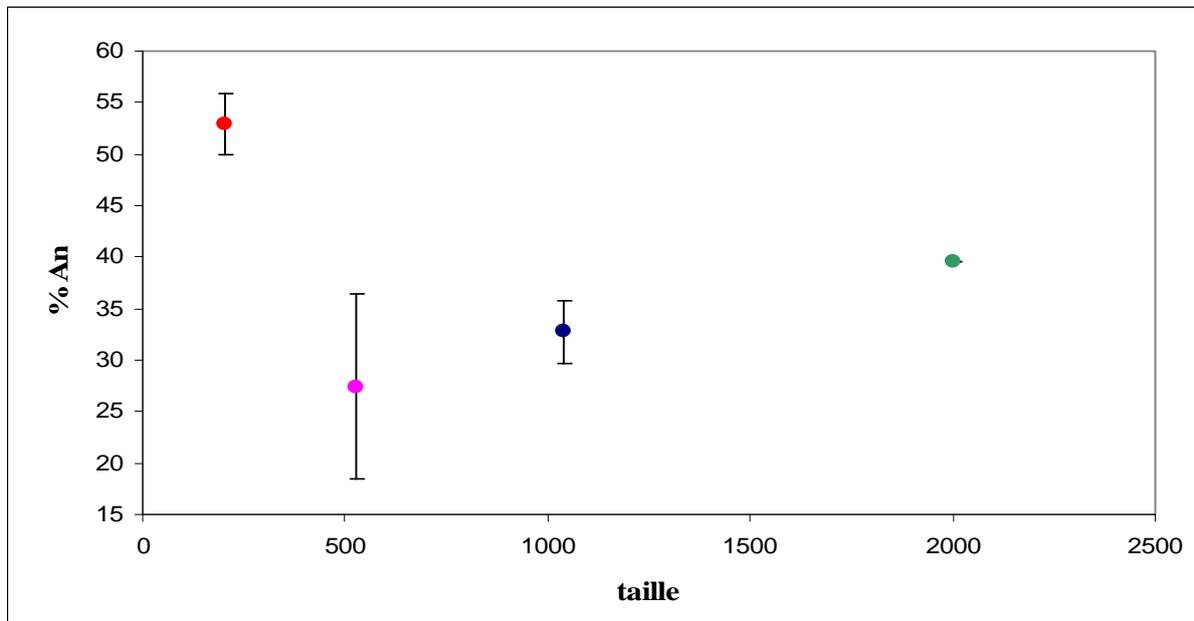


Fig. 1.14: Variation du pourcentage d’anorthite (An) en fonction de la taille (en µm) des cristaux non résorbés.

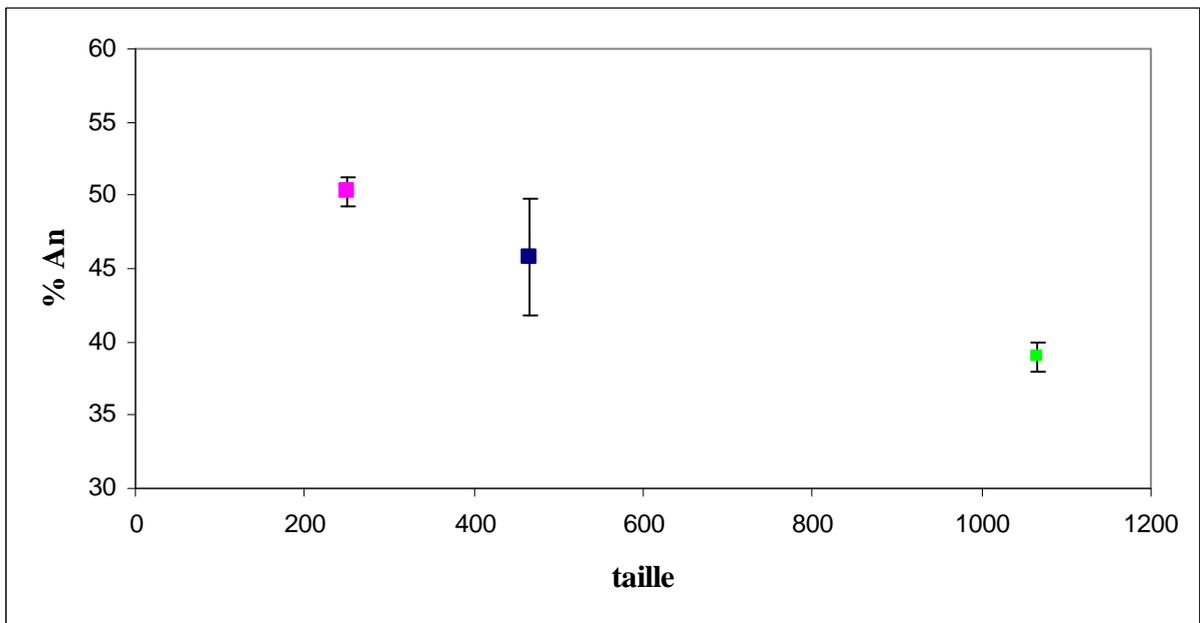
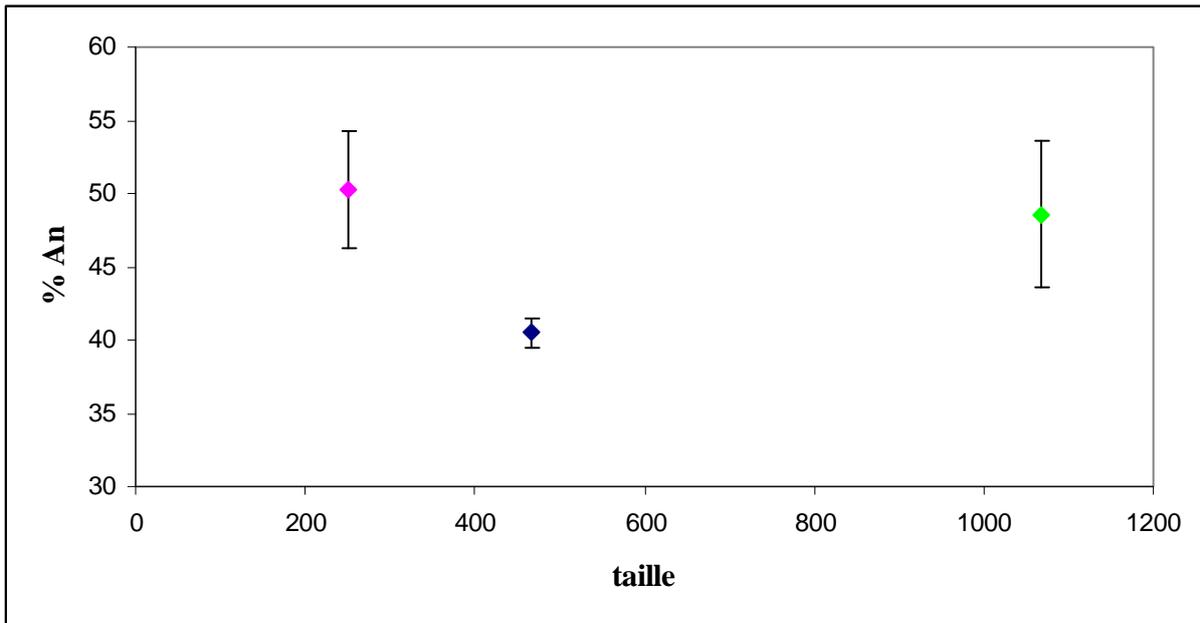
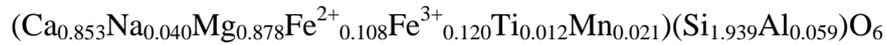


Fig. 1.15: Variation du pourcentage d'anorthite (An) en fonction de la taille (en μm) des plagioclases résorbés. Le contenu en calcium des bords des cristaux résorbés est indiqué par des losanges et le contenu des centres par des carrés.

Les clinopyroxènes

Les clinopyroxènes observés dans les lames minces sont le plus souvent xénomorphes. Parfois des sections prismatiques automorphes de forme trapue sont observées dans les cumulats. Ils sont jaune clair-verdâtre, peu pléochroïques et ont une biréfringence moyenne avec des teintes de polarisation du deuxième ordre et une extinction oblique par rapport au clivage. Certaines sections automorphes présentent la macle en sablier caractéristique. La formule chimique moyenne, déterminée sur 6 atomes d'oxygène, est :



Les teneurs en Fe^{2+} et Fe^{3+} ont été estimées par la méthode de Dropp (1987).

Les fluorapatites

Les cristaux d'apatite sont présents principalement comme inclusions dans les ferriphlogopites et les plagioclases, mais parfois on les observe aussi en petits cristaux dans la mésostase (fig. 1.16). Les cristaux présentent des bordures rougeâtres de nature indéterminée.

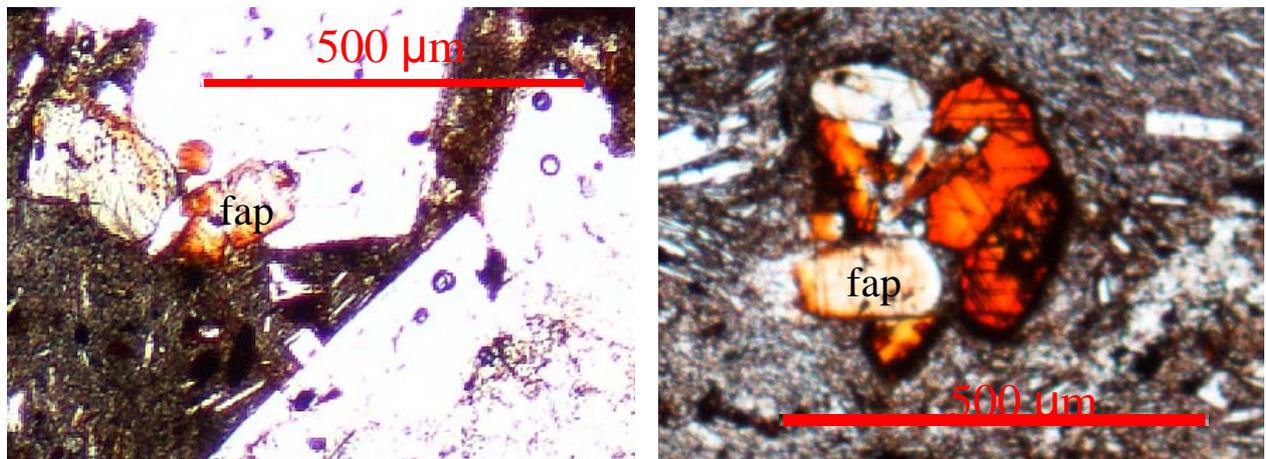


Fig. 1.16 : Cristaux de fluorapatites (fap).

Les oxydes

Les oxydes ont été analysés au MEB et au microscope optique en lumière réfléchie (Fig. 1.17). Les analyses ont mis en évidence la présence de deux phases minéralogiques : une optiquement isotrope riche en titane et fer (qui au MEB apparaît gris sombre) de type

titanomagnétite et une autre phase, anisotrope et riche en fer (gris clair sur les images MEB) de type hématite à titanohématite (si un peu de titane est présent dans l'analyse).

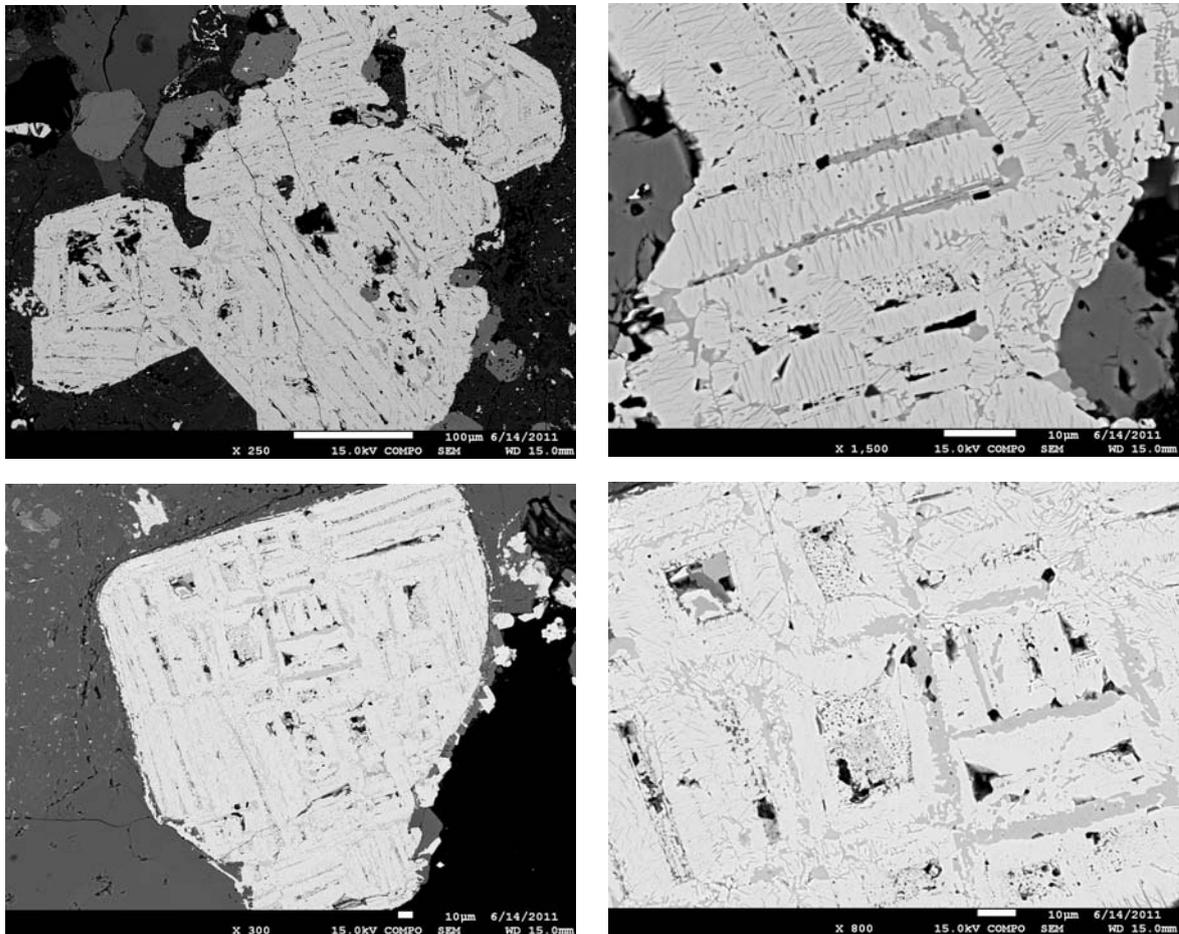


Fig. 1.17: Images MEB des oxydes de fer et fer-titane.

1.5 Discussion

Les ferriphlogopites

Pléochroïsme

Le même type de pléochroïsme marqué des ferriphlogopites étudiées a été observé dans des biotites riches en titane et baryum par Mansker *et al.* (1979), qui l'ont attribué à la présence de Ti et/ou Fe^{3+} . La couleur des ferriphlogopites est donc influencée par la composition chimique, en particulier par le contenu en TiO_2 et le rapport $Fe_2O_3/(Fe_2O_3+FeO)$. La présence de Ti^{4+} dans les sites octaédriques donne une couleur rouge-marron et Fe^{3+} une couleur verdâtre (Robbins et Strens, 1972 ; Deer *et al.* 1962). Ainsi, la couleur résultante est déterminée par la combinaison des deux éléments (Deer *et al.*, 1962). Selon Takeda et Ross (1975), la couleur

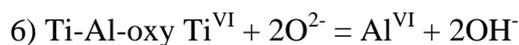
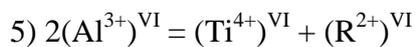
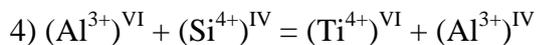
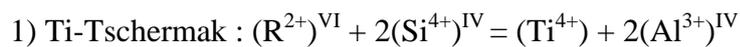
rougeâtre-brun est une conséquence de l'oxydation du fer. Des cristaux non oxydés ne montrent pas cette couleur et présentent une faible quantité de Fe^{3+} .

Incorporation du titane

La formule chimique moyenne montre que les ferriphlogopites contiennent une teneur en titane élevée (0.37 apfu pour une maille primitive).

L'incorporation de titane dans la structure des micas a été beaucoup étudiée dans le passé.

Ti^{4+} peut substituer Si^{4+} dans les sites tétraédriques si $\Sigma(\text{Si}+\text{Al}) < 4$ (Kunitz, 1936, Mansker *et al.*, 1979, Abrecht et Hewitt, 1988). Engel et Engel (1960) affirment que Ti^{3+} peut remplacer Al^{3+} dans les sites octaédriques. L'étude de diffraction d'Evans et Raftery (1980) couplée à des études de spectroscopie optique a relevé une bande d'absorption associée au transfert de charge $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ dans certaines biotites, transfert également évoqué par Faye (1968) et Burns et Vaughan (1975). Mais Ti se trouve généralement sous la forme Ti^{4+} dans les sites octaédriques et plusieurs substitutions ont donc été proposées (Dymek, 1983 ; Abrecht et Hewitt, 1988):



Le titane remplace R^{2+} (Fe, Mg) préférentiellement dans le site octaédrique $M1$. Dans les micas où le rapport entre Mg et la somme des cations octaédriques est supérieur à 0.5, la présence du titane est en partie balancée par des lacunes octaédriques ou par la substitution Al/Si selon les réactions 1 et 2 (Brigatti *et al.*, 1991). En particulier la réaction 1 semble être importante pour réduire les différences entre les dimensions latérales de la couche octaédrique et tétraédrique (pour les détails voir le Chapitre II) (Abrecht et Hewitt, 1988 ; Guidotti *et al.*, 1977).

Dans l'échantillon étudié, les corrélations entre $\text{Mg} + 2\text{Si}$ et $\text{Ti} + 2\text{Al}^{\text{IV}}$ (fig. 1.18) et $\text{Ti} + \text{Al}^{\text{IV}}$ et $\text{Al}^{\text{VI}} + \text{Si}$ (fig. 1.19) indiquent que très probablement l'incorporation de Ti s'est vérifiée selon la réaction 1 et/ou 4.

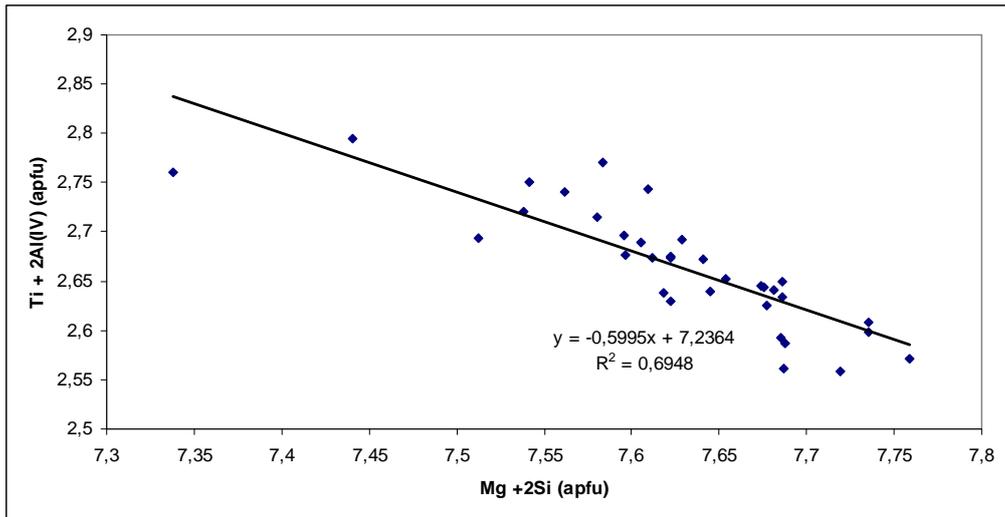


Fig. 1.18 : $Ti + 2^{VI}Al$ (apfu = atomes par unité de formule) en fonction de $Mg + 2Si$ (apfu) dans la ferriphlogopite étudiée. Formule structurale calculée sur une maille primitive à partir des analyses effectuées à la microsonde électronique (SCMEM).

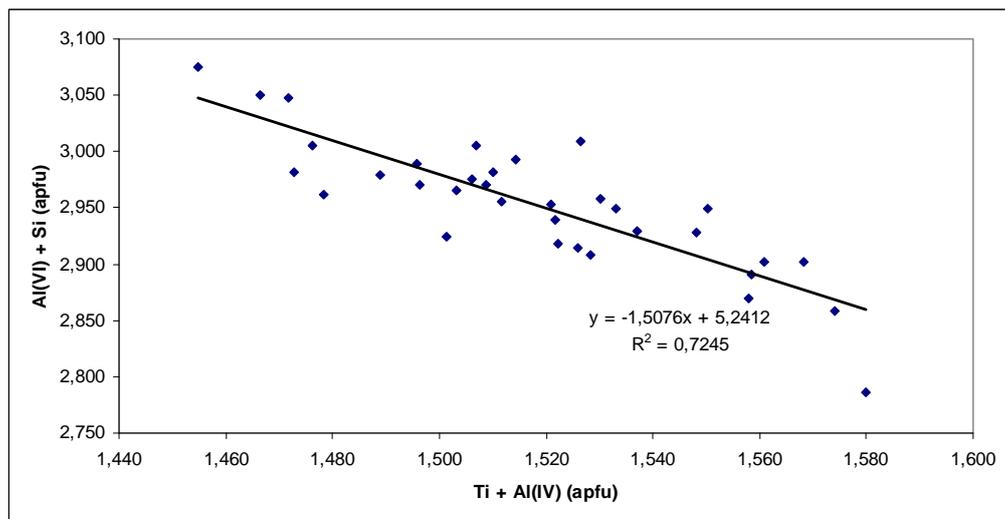


Fig. 1.19 : $^{VI}Al + Si$ (apfu) en fonction de $Ti + ^{IV}Al$ (apfu) dans la ferriphlogopite étudiée. Formule structurale calculée sur une maille primitive à partir des analyses effectuées à la microsonde électronique (SCMEM).

D'après Takeda et Ross (1975), le rééquilibrage des charges suite à l'incorporation du titane dans la structure pendant la croissance des ferriphlogopites peut expliquer l'excès d'oxygène par rapport au fluor et l'hydroxyle : dans ce cas, on a une double substitution qui intéresse Ti^{4+} et Fe^{2+} :



Le contenu en titane dans les micas varie considérablement en fonction des conditions physiques de leur formation (Robert, 1976). La quantité de titane dans les micas des roches magmatiques est en général plus élevée que dans les micas des roches métamorphiques (Velde, 1969). Cette différence est due à la haute température de cristallisation des micas dans les roches magmatiques.

Le contenu en titane augmente avec la température et diminue avec la pression (Abrecht et Hewitt, 1988 ; Robert, 1976, Foley, 1990). Par contre, l'augmentation de la pression entraîne l'exsolution de Ti à une température comprise entre 600°C et 1000°C (Robert, 1976). La quantité de titane augmente aussi avec la fugacité en oxygène (Foley, 1989, 1990 ; Tronnes *et al.*, 1985). La composition chimique du mica a également une influence : le contenu en titane augmente avec le contenu en fer (Ariam et Edgar, 1981 ; Abrecht et Hewitt, 1988 ; Robert, 1976). Cela est dû au fait que le fer et le titane ont un effet opposé sur l'augmentation des dimensions latérales de la couche octaédrique : le fer entraîne une expansion, tandis que le titane (comme l'aluminium) entraîne une réduction (Dahl, 1970).

Dans les phlogopites étudiées, l'excès d'oxygène pourrait donc s'expliquer à la fois par l'incorporation d'une grande quantité de titane dans la structure (le milieu de cristallisation des phlogopites est un milieu magmatique de haute température propice à un enrichissement en titane) et l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} lors d'un évènement géologique particulier (par exemple une éruption).

Incorporation du baryum

D'après la littérature, l'incorporation du baryum a lieu pendant les premiers stades de la cristallisation (Henderson, 1982 ; Shaw et Penczack, 1996). Cet élément peut remplacer le sodium, le potassium et le calcium dans les sites inter-feuillets (Mansker *et al.*, 1979). Dans les phlogopites le cation inter-feuillet prédominant est K^+ , ainsi l'excès de charge dû à la présence de Ba^{2+} peut être compensé par la formation de lacunes selon la substitution : $Ba^{2+} + \square = 2K^+$, ou par la double substitution $Ba + Al^{IV} = K + Si^{VI}$ proposée par Wendlandt (1977), Mansker *et al.* (1979), Bol *et al.* (1989). Le graphique de la figure 1.20 montre qu'il y a une diminution du potassium et du silicium ($K+Si$) corrélée à l'augmentation de l'aluminium et du baryum ($Al+Ba$). Cela indique probablement que la double substitution $Ba + Al^{IV} = K + Si^{VI}$ peut être utilisée pour expliquer l'enrichissement en baryum dans les ferriphlogopites étudiées.

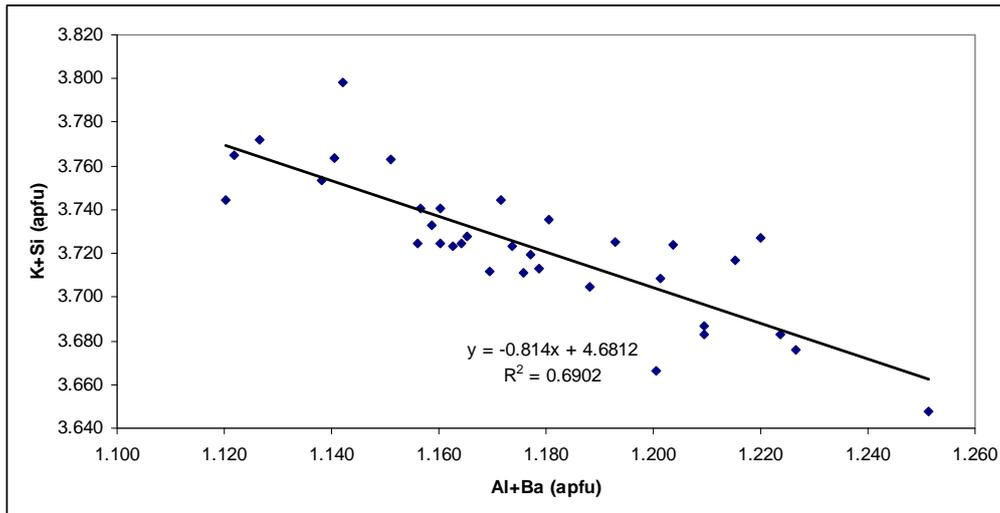


Fig. 1.20 : K + Si (apfu) en fonction de Al + Ba (apfu) dans la ferriphlogopite étudiée. Formule structurale calculée sur une maille primitive à partir des analyses effectuées à la microsonde électronique (SCMEM).

Sur la base d'études expérimentales, Guo et Green (1990) ont montré que la quantité de baryum dans la structure de micas peut être dépendante de la solubilité du titane. Le partage du baryum entre les micas et le liquide magmatique est contrôlé, ainsi, par la chimie du milieu de croissance et par les conditions thermiques. Quatre substitutions ont été proposées par Mansker *et al.* (1979) et Velde (1979) pour expliquer l'incorporation de Ba et de Ti^{VI} dans les biotites:

- 1) $Ba + 3Ti^{VI} + 4Al^{IV} = 2K + 4(Mg + Fe^{2+}) + 4Si^{IV}$
- 2) $Ba + 2Ti^{VI} + 3Al^{IV} = K + 3(Mg + Fe^{2+}) + 3Si^{IV}$
- 3) $Ba + 2Ti^{VI} + 3Al^{IV} = (K + Na) + 3(Mg + Fe^{2+} + Mn) + 3Si^{IV}$
- 4) $Ba + 2Ti^{VI} + 3Al^{IV} = (K + Na + 1/2Ca) + 3(Mg + Fe^{2+} + Mn) + 3Si^{IV}$.

De plus, le contenu en baryum diminue avec l'augmentation de la pression (Guo et Green, 1990). Par contre, il augmente en condition haute température, f_{O_2} élevée et f_{H_2O} faible (Yavuz *et al.* 2002).

Les études de Yavuz *et al.* (2002) sur des biotites riches en titane et baryum ont mis en évidence que ces micas se sont formés dans un magma de la croûte contaminé par un magma provenant du manteau. Les ferriphlogopites étudiées contenant du baryum et une teneur non négligeable en titane pourraient donc s'être formées dans un environnement magmatique perturbé (mélange de magmas).

Bord réactionnel

Plusieurs interprétations ont été données pour expliquer la présence d'une bordure noirâtre autour des ferriphlogopites. Cette bordure formée surtout par des oxydes prend le nom d'« altération basaltique » et selon Roubault (1982) indique l'instabilité du minéral en condition de basse pression.

Pichler et Schnitt-Riegraf (1997) indiquent que le bord des micas n'est pas composé seulement d'oxydes, mais qu'il est constitué d'un ensemble de petits cristaux de magnétite, hématite, spinelle et pyroxène. Selon ces auteurs, ces minéraux se formeraient à cause d'une diminution rapide de la pression.

Selon Feldstein *et al.* (1996) les bords réactionnels autour des micas se développent à haute température, suite à la perte des hydroxydes OH^- de la structure des micas pendant un processus de déhydroxylation $2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

Feeley et Sharp (1996) ont interprété la formation des bordures réactionnelles autour de la biotite comme le résultat d'une intrusion de magma mafique à la base d'une chambre magmatique dans la croûte. Cet événement entraîne un dégagement de chaleur dans la chambre, qui déstabilise les minéraux hydratés et quand leur seuil de stabilité thermique est dépassé, entraîne une volatilisation. Ce modèle montre que le dégazage se vérifierait in situ et pas pendant ou après l'éruption.

Tepley *et al.* (1999) attribuent la formation des bords réactionnels à l'augmentation de la température et à la diminution de la pression, liées à un mélange de magmas.

Enfin, Takeda et Ross (1975) soutiennent que les bords sont constitués par de l'hématite formée par oxydation du mica, de la sanidine, de la magnétite métastable et du verre.

Pour les ferriphlogopites présentes dans l'échantillon de Ruiz Peak, la formation du bord d'altération peut être due à la combinaison de deux phénomènes : l'instabilité thermique lors d'un mélange de magmas et l'oxydation. Cela peut aussi expliquer pourquoi l'épaisseur des bords n'est pas constante. En fait, l'épaisseur peut varier en fonction du chimisme du magma qui entoure les cristaux après le mélange, et aussi en fonction du degré d'oxydation.

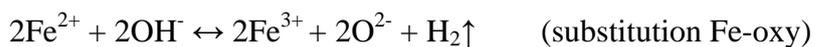
Le processus d'oxydation des ferriphlogopites

L'analyse Mössbauer, effectuée sur une poudre obtenue en broyant plusieurs cristaux de ferriphlogopite, a montré que l'ion Fe^{3+} est nettement prédominant dans les octaèdres des ferriphlogopites.

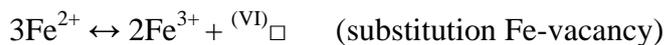
La présence de Fe^{3+} dans les sites octaédriques peut être due à l'oxydation de l'ion Fe^{2+} , ou à la substitution ferri-Tschermak $(\text{R}^{2+})^{\text{VI}} + (\text{Si}^{4+})^{\text{IV}} = (\text{Fe}^{3+})^{\text{VI}} + (\text{Al}^{3+})^{\text{IV}}$ qui est prépondérante quand les micas coexistent avec des phases saturées en Fe^{3+} comme la magnétite ou l'hématite (Dymek, 1983). L'oxydation, au contraire du mécanisme de déshydratation par déhydroxylation $2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, est réversible et, selon Feldstein *et al.* (1996), n'implique pas forcément la formation des opaques de bordure.

Quatre mécanismes ont été proposés pour expliquer l'oxydation de Fe^{2+} dans les micas (Rancourt *et al.*, 2001) *:

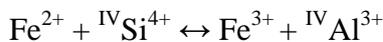
1) la déshydrogénation



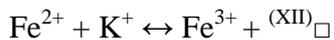
2) la perte de fer structural



3) la substitution Si/Al



4) la perte du potassium



Le rôle de chaque substitution est difficile à déterminer sur la base des données chimiques, parce que l'analyse à la microsonde ne permet pas l'estimation de Fe^{2+} , Fe^{3+} et OH^- . De plus, la complexité chimique des micas naturels empêche la détermination de l'ensemble des substitutions (Rebbert *et al.*, 1995). Malgré cela, la première réaction semble être la plus probable. Virgo et Popp (2000) ont démontré que dans les phlogopites naturelles la présence de Fe^{3+} est due à la réaction (1). Selon ces auteurs, le déficit d'hydrogène serait du non seulement à la substitution « Fe-oxy », mais aussi à la substitution « Ti-oxy ».

Dans les ferriphlogopites étudiées, une relation entre le contenu en OH^- et Fe^{3+} apparaît (fig. 1.21). Elle confirme que la réaction (1) est probable.

* Les équations ne sont pas des réactions chimiques, mais des explications des processus mis en joue. Ces équations sont reportées en l'état à partir des références bibliographiques citées dans le texte.

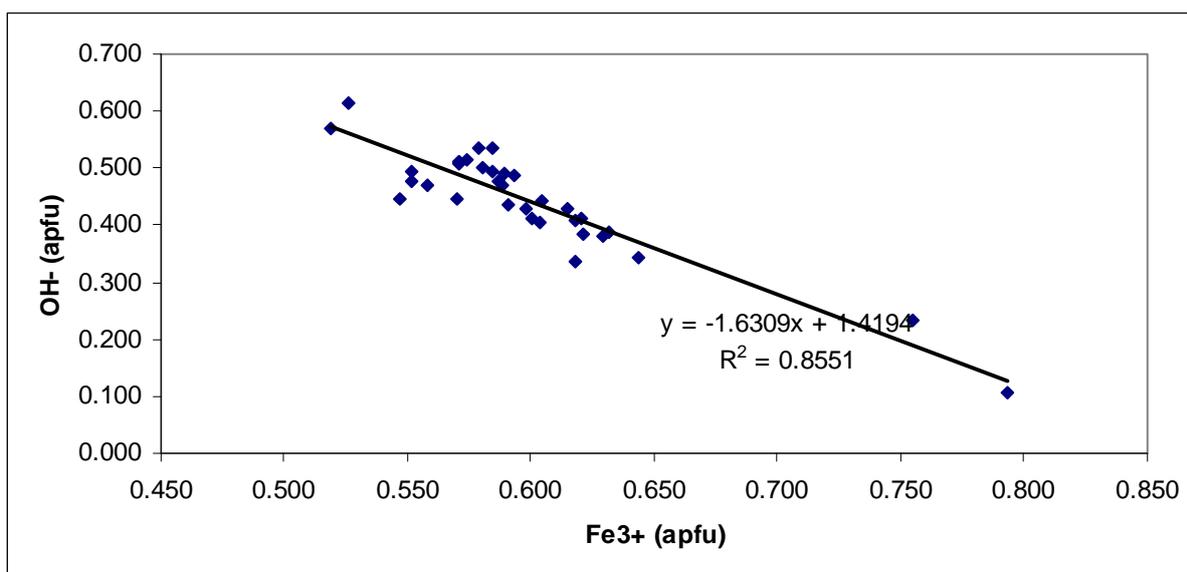
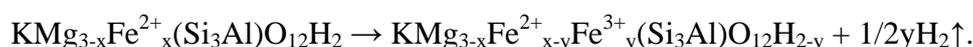


Fig. 1.21 : OH⁻ (apfu) en fonction de Fe³⁺ (apfu) dans la ferriphlogopite étudiée. Formule structurale calculée sur une maille primitive à partir des analyses effectuées à la microsonde électronique (SCMEM).

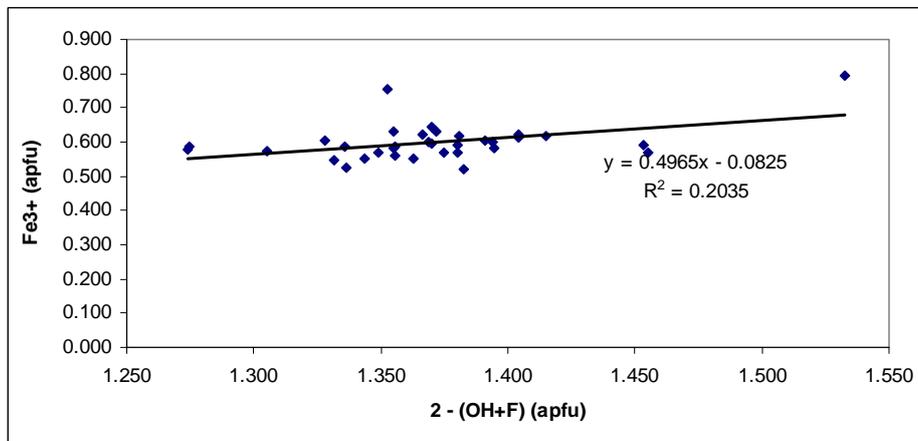
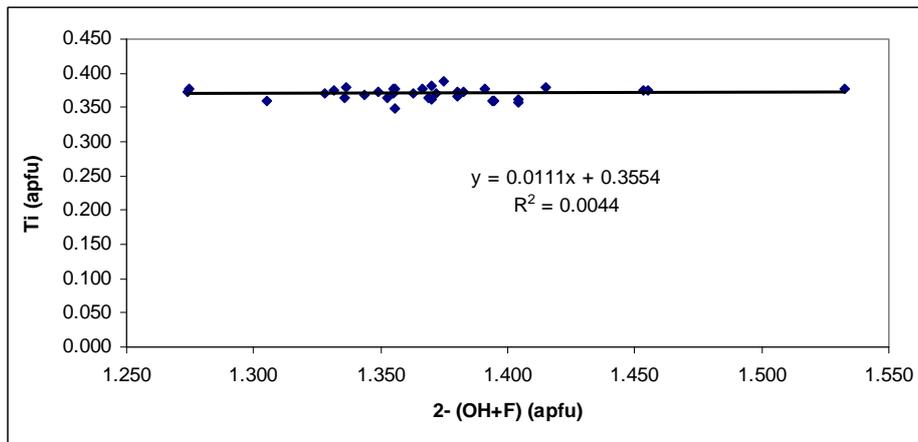
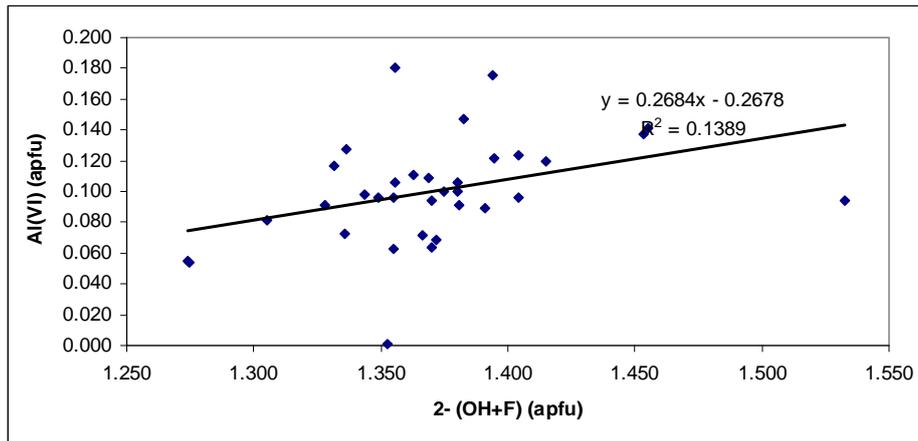
Takeda et Ross (1975) reportent que l'oxydation a eu lieu pendant et après l'éruption. Elle peut affecter les cristaux de deux façons différentes : 1) les surfaces exposées des cristaux réagissent, ainsi l'hématite et autres produits de réaction se forment ; 2) les cristaux se rééquilibrent en fonction de la fugacité en hydrogène selon la réaction :



Le processus d'oxydation est, ainsi, principalement dû à la réaction d'oxydation-réduction (1), qui se vérifie très probablement à l'état solide pendant l'éruption.

Righter *et al.* (2002) affirment que la déshydrogénation peut se vérifier dans le champ de stabilité des micas, sans nécessairement impliquer une destruction des micas. Ils ont aussi démontré que, même s'il existe une faible corrélation entre OH⁻ et Fe³⁺ (apfu), le processus qui contrôle la présence de Fe³⁺ est bien plus complexe que celui décrit par l'équation 1.

Le fait qu'il n'y ait pas de corrélation entre [2-(OH+F+Cl)] et les cations Fe³⁺, Al, et Ti ou entre [2-(OH+F+Cl)] et (Fe³⁺+Ti) ou (Al+Ti), montre qu'il faut considérer plusieurs substitutions pour prédire l'équation qui relie Fe³⁺ et OH⁻. Cela est confirmé par la corrélation entre [2-(OH+F+Cl)] et les cations (Al+Cr+Ti+Fe³⁺) : cette corrélation prend en compte plusieurs cations qui peuvent être impliqués dans les substitutions (fig. 1.22).



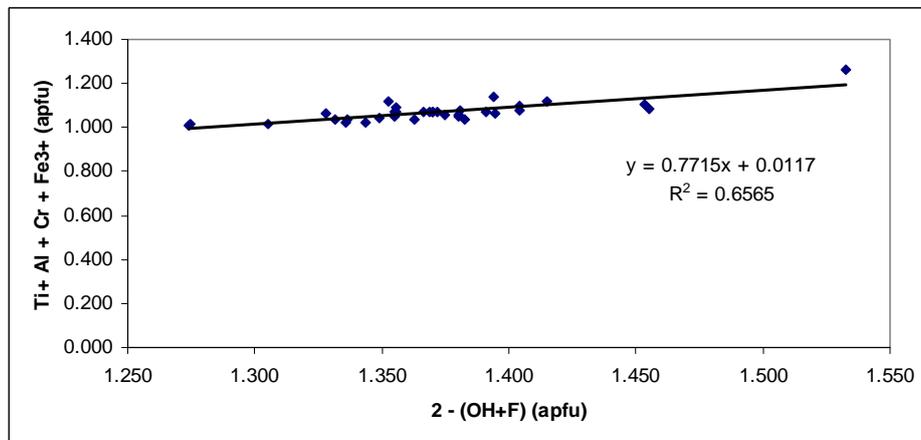
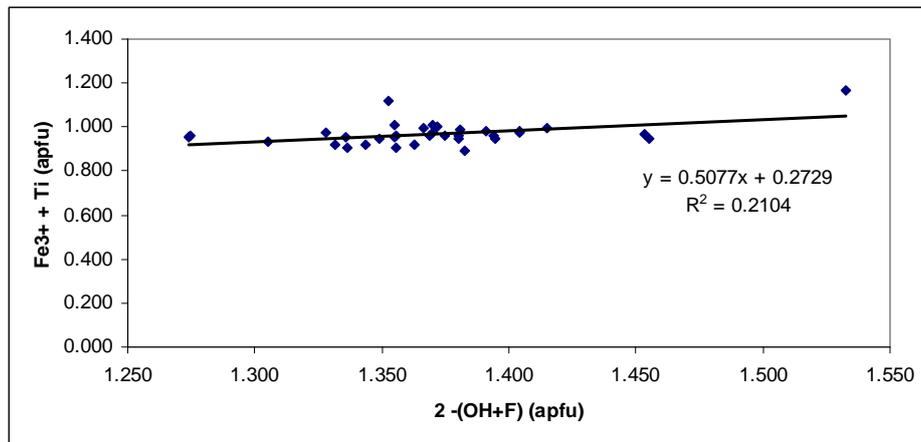
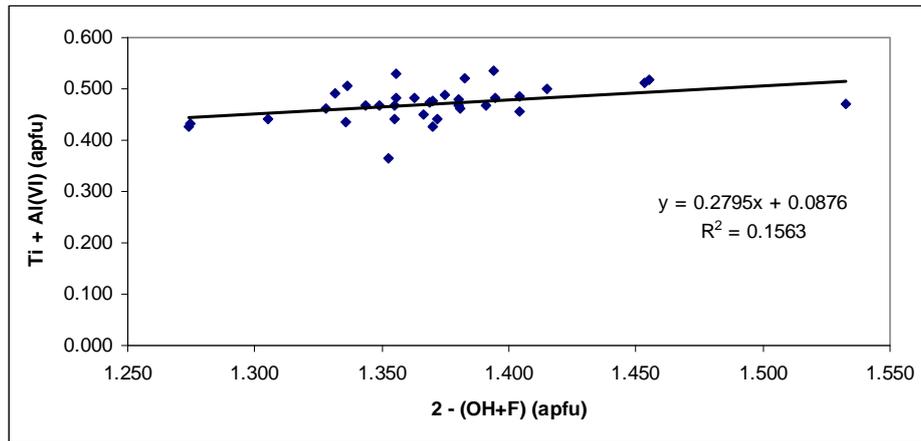


Fig. 1.22 : VIAl , Fe^{3+} , Ti , $(\text{Fe}^{3+} + \text{Ti})$, $(\text{Ti} + \text{VIAl})$ et $(\text{VIAl} + \text{Cr} + \text{Ti} + \text{Fe}^{3+})$ en fonction de $[2-(\text{OH}+\text{F})]$ (apfu). Formule structurale calculée sur une maille primitive à partir des analyses effectuées à la microsonde électronique (SCMEM).

Le fait que la structure des phlogopites peut accommoder une quantité plus élevée d'oxygène, déplace leur champ de stabilité vers des conditions significativement plus oxydantes et à plus hautes températures (Virgo et Popp, 2000).

Les traitements thermiques des biotites en condition oxydantes effectués par Hogg et Meads (1975) ont montré que l'oxydation a lieu à des températures inférieures à 400 °C, mais que la déhydroxylation s'opère à des températures plus élevées. La biotite devient instable à 900 °C.

« Texture sagénitique » et « figures de percussion »

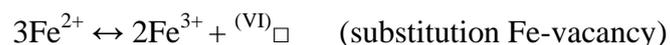
Sur certaines sections de ferriphlogopites observées au microscope optique (fig. 1.5), des traces orientées à 60° les unes des autres (inclusions ? fractures ?) ont été observées. Dans un premier temps, une texture de type sagénitique (Gary *et al.*, 1972) a été évoquée. En effet, dans les biotites ou les phlogopites, la présence d'inclusions aciculaires de titanite et de rutile présentant une orientation à 60° est fréquente et décrite dans la littérature comme une texture sagénitique (Niggli, 1965, Rimšaitė, 1964, Rimšaitė et Lachance, 1966, Shau *et al.*, 1991, Xu et Ji, 1991, Yui *et al.*, 2001 et Yavuz *et al.*, 2002).

Grâce à l'analyse MEB des phlogopites de Ruiz Peak, il a été démontré qu'il ne s'agit pas d'inclusions orientées, mais de fractures à 60° remplies par des oxydes de fer.

Les fractures orientées à 60° sont décrites dans la littérature sous le nom de « figures de percussion » ou « figures de pression » selon que les fractures sont dues à une alternance de relâchement de contraintes rapides et lentes ou à une application continue du stress (Xu et Ji, 1991). Des « figures de percussion » ont été observées dans des biotites provenant des mylonites d'Anhui (Chine) par Xu et Ji (1991). Selon ces auteurs, les « figures de percussion » agissent comme des sites de nucléation pour des petites inclusions de titanite, dont la formation est réalisée à partir du calcium provenant d'une source externe (décalcification des plagioclases) et du titane provenant de la biotite.

Contrairement à ces études, les fractures de nos cristaux de ferriphlogopite ne contiennent pas de titanite, mais des oxydes de fer, dont la formation peut être due à l'incorporation de titane à la place du fer dans les sites octaédriques du mica selon la double substitution (Takeda et Ross, 1975):

$$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_{12} + (\text{Mg}, \text{Fe})^{2+} + 2\text{H}^+$$
ou une oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} avec création de lacunes (Rancourt *et al.*, 2001):

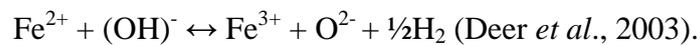


Les hornblendes

Les sections de hornblende sont de forme arrondie, avec un pléochroïsme très marqué et souvent entourées d'un bord réactionnel d'épaisseur variable.

L'arrondissement des amphiboles peut être le résultat d'un phénomène de résorption ou de dissolution lié au réchauffement lors d'un mélange de magma (Murphy *et al.*, 2000 ; Rutherford et Devine, 2003).

Le pléochroïsme rougeâtre-brun reflète très probablement les conditions d'oxydation pendant la remontée du magma ou après l'éruption (Tepley *et al.*, 1999). Comme pour les ferriphlogopites, la présence de Fe³⁺ dans la hornblende peut être due à une réaction d'oxydation du type :



D'après la littérature, les bords réactionnels se développent de l'extérieur vers l'intérieur du cristal quand la hornblende réagit avec le magma qui l'entoure. La formation de ces bords réactionnels implique plusieurs facteurs : la pression, la température et les caractéristiques du magma (composition, viscosité, contenu en eau). En sachant que la hornblende devient instable quand la concentration d'eau dans le magma diminue avec la pression (c'est-à-dire pendant la remontée du magma) et que la viscosité du magma varie fortement avec le contenu d'eau, on peut affirmer que la pression a un rôle prédominant par rapport aux autres facteurs pour la formation de ces bords réactionnels (Browne et Gardner, 2006).

Lorsque la viscosité du magma est faible, les bords réactionnels ne se forment pas et dans ce cas, les produits d'altération de la hornblende sont transportés loin de l'interface hornblende-magma et forment des minéraux anhydres (plagioclases, pyroxènes ou oxydes de fer et titane) (Nicholis et Rutherford, 2004).

Le fait que l'épaisseur des bords change d'une section de hornblende à l'autre peut indiquer une variabilité des processus dans le conduit magmatique (Rutherford et Hill, 1973). Des bords épais sont dus à un déplacement lent du magma depuis la chambre magmatique et à une longue halte dans le dôme. Par contre, des bords fins sont dus à une remontée rapide (Buckley *et al.*, 2006). Browne et Gardner (2006) ont aussi démontré que des bords réactionnels d'épaisseur constante d'un cristal à l'autre pourraient traduire une histoire plus complexe de la remontée du magma (vitesse variable).

Pletchov *et al.* (2006, 2008) ont examiné les bords des hornblendes d'une andésite provenant du volcan Bezymianniy (Kamchatka). Ces bords, constitués de plagioclases, pyroxènes et titanomagnétites, n'ont pas la même texture selon l'orientation cristallographique des faces

sur lesquelles ils se développent. Sur les faces (110), ($\bar{1}\bar{1}0$), ($\bar{1}10$), ($\bar{1}\bar{1}0$), (010), ($0\bar{1}0$) deux parties sont distinguées: une partie interne « granulaire », formée par des petits cristaux et une autre partie externe, qui présente des textures symplectiques. Les deux parties présentent une distribution zonale des oxydes, avec de moins en moins d'oxydes du centre vers l'extérieur (Pletchov *et al.*, 2008).

Sur les faces (001) et ($00\bar{1}$) seule la texture symplectique est observée. Selon les auteurs, l'assemblage plagioclase-pyroxène-titanomagnétite s'est formé en condition isobare et la déstabilisation de la hornblende est due à une augmentation de température. Ils pensent, en fait, que l'éruption a été précédée par un réchauffement de 890 à 1005 °C dans la chambre magmatique suite à l'arrivée d'un magma plus chaud.

De même, Conte (1993) attribue la formation des bords de réactions au réchauffement du magma entraînant la déstabilisation de la hornblende à haute température.

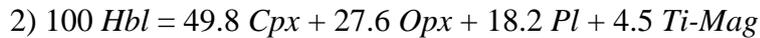
Garcia et Jacobson (1979) distinguent deux types de bords réactionnels :

- « black type » : texture fine de pyroxènes et oxydes qui remplacent complètement ou presque l'amphibole. La texture se forme par déshydrogénation et oxydation pendant l'éruption, provoquée par une augmentation drastique du rapport f_{O_2}/f_{H_2} et une diminution de f_{H_2O} (Kuno, 1950).
- « gabbroic type » : texture fine à moyenne de plagioclases, pyroxènes et oxydes qui se forment suite à la déshydrogénation dans la chambre magmatique liée à la diminution de f_{H_2O} .

Murphy *et al.* (2000) ont reconnu trois types de textures pour les bords réactionnels des hornblendes (sur certains cristaux on peut observer les trois textures ou la combinaison des textures de Type 1 et 3) :

- Type 1 : texture fine formée par une pseudomorphose de pyroxènes, plagioclases et titanomagnétites sur la hornblende, due à la décompression pendant la remontée du magma (la hornblende n'est plus stable à une pression voisine de 1,5 kbar) ;
- Type 2 : texture plus grossière avec les mêmes phases minéralogiques, qui se forment quand les hornblendes passent un temps long dans le conduit magmatique, en dehors de leur champ de stabilité, où quand un magma est réchauffé par l'intrusion d'un magma basique ;
- Type 3 : texture fine où la titanomagnétite est la phase prédominante, qui prend le nom de « bord opacitique » (la phase prédominante peut être aussi la magnétite, d'après Rutherford et Devine, 2003). Cette texture se forme dans la dernière étape de l'éruption, pendant l'oxydation de la lave à l'intérieur d'un dôme.

Les bords réactionnels se forment selon des réactions de décomposition de la hornblende (exprimés en pourcentage pondéré %) proposées par Rutherford et Hill (1993) ou par Buckley *et al.* (2006) :



Des processus métasomatiques entre la hornblende et le magma sont évoqués pour décrire les variations minéralogiques observées dans les bords réactionnels:



Ces réactions entraînent une migration de SiO₂ du magma vers la hornblende et un départ de CaO de la hornblende (Pletchov *et al.*, 2008).

Les hypothèses les plus souvent évoquées pour expliquer la formation des bords réactionnels autour des hornblendes sont un dégazage pendant la décompression (Kuno, 1950 ; Rutherford et Hill, 1973 ; Garcia et Jacobson, 1979 ; Tepley *et al.*, 1999 ; Rutherford et Devine, 2003 ; Buckley *et al.*, 2006), l'augmentation de la température (Rutherford et Devine, 2003 ; Tamura *et al.*, 2003), et/ou l'oxydation (Garcia et Jacobson, Murphy *et al.*, 2000 ; Rutherford et Devine, 2003).

Le fait d'avoir différents types de bords réactionnels autour des hornblendes d'une même roche et éventuellement aussi des cristaux de hornblende non altérés, indique que plusieurs facteurs peuvent intervenir en même temps pour déstabiliser ce minéral (Pletchov *et al.*, 2008). Les analyses au MEB des bords réactionnels observés sur les hornblendes de l'échantillon de Ruiz Peak montrent à la fois une texture granulaire et une texture symplectique. Ces deux types de texture ne présentant pas de chronologie et d'arrangement particuliers, tous les processus évoqués ci-dessus peuvent être envisagés et en particulier un dégazage pendant une décompression lors de la remontée du magma ainsi qu'une oxydation lors de l'éruption.

Les olivines

La présence de dendrites sur les sommets de certains cristaux met en évidence la présence de variations des conditions thermiques pendant la formation des olivines. En effet, la morphologie des cristaux dépend de la vitesse de croissance des faces des cristaux qui va être contrôlée par le degré de surfusion (équivalent au degré de sursaturation) du liquide magmatique, c'est-à-dire la différence entre la température liquidus et la température réelle

régnant à l'interface cristal liquide (Sunagawa, 1981). La relation entre le taux de croissance R et la sursaturation σ (ou surfusion) est montrée dans la figure 1.23.

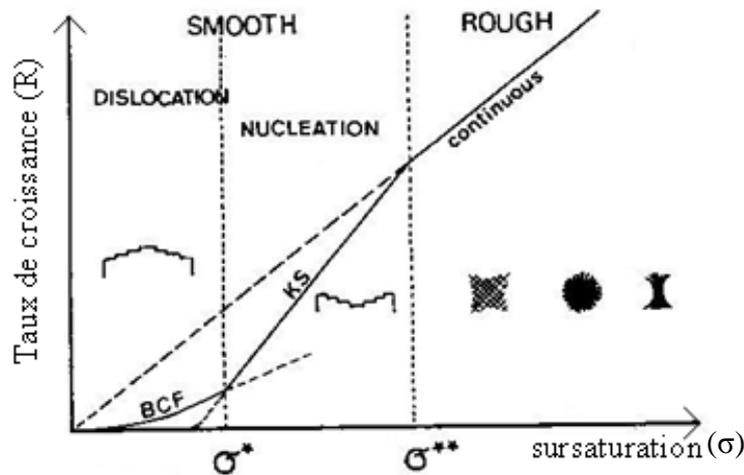


Fig. 1.23: Taux de croissance en fonction de la sursaturation σ . Le changement de la morphologie est représenté schématiquement en fonction de la sursaturation. Si la sursaturation est $< \sigma^*$, le mécanisme de croissance par spirale (ou mécanisme de Burton-Cabrera-Frank) est dominant ; entre σ^* et σ^{**} la croissance par nucléation bidimensionnelle est prédominante ; si la sursaturation est $> \sigma^{**}$ la croissance des dendrites domine (Sunagawa, 1981).

Dans la première région ($< \sigma^*$) la courbe BCF (Burton-Cabrera-Frank, 1951), qui représente le mécanisme de croissance par spirale, est au-dessus de la courbe KS (Kossel, 1927 ; Stranski, 1928), représentative du mécanisme de croissance par nucléation bidimensionnelle. La spirale de croissance est le mécanisme dominant et les faces des cristaux sont bien développées. Dans la région comprise entre σ^* et σ^{**} le mécanisme prédominant est la nucléation bidimensionnelle et les cristaux présentent une morphologie squelettique ou en trémie. Enfin, si la sursaturation est supérieure à σ^{**} , le mécanisme de croissance est de type « adhésif » (*adhesive-type growth*) et les cristaux ont une morphologie dendritique.

En considérant la relation R - σ et les caractéristiques morphologiques des olivines observées dans les lames minces, on peut distinguer deux étapes dans la cristallisation de ces minéraux : la formation de faces bien développées pendant un refroidissement lent, puis la formation des dendrites quand la vitesse du refroidissement augmente. Le fait que les dendrites se développent sur les sommets des cristaux est en accord avec l'« effet Berg » (Berg, 1938) qui explique que la sursaturation est plus forte aux sommets et le long des cotés d'un cristal, alors qu'au centre des faces elle est minimale. L'évolution de la morphologie des olivines en

fonction des conditions thermiques a été de plus confirmée expérimentalement (Donaldson, 1976, Faure *et al.*, 2003; 2007). Ainsi la cristallisation de cristaux automorphes présentant des excroissances dendritiques sur les sommets s'explique facilement par une variation des vitesses de refroidissement: vitesse lente permettant la formation des formes automorphes puis vitesse de refroidissement rapide du magma entraînant la formation des dendrites. L'épisode de croissance rapide est de plus confirmé par la présence d'inclusions magmatiques allongées et disposées parallèlement aux faces au sein de la partie automorphe du cristal (Faure et Schiano, 2005). Les dendrites sont caractérisées par le développement d'une très grande surface par rapport au volume d'olivine cristallisé. Ceci implique donc des formes métastables qui doivent impérativement diminuer leurs énergies de surface en formant des objets plus compacts (augmentation de l'énergie volumique). C'est ce qui est observé dans les lames minces puisque les excroissances dendritiques apparaissent comme des petits bourgeons compacts. Cela traduit donc un événement de mûrissement textural qui montre ici encore un changement dans les conditions thermiques. De telles textures dendritiques mûries ont été reproduites expérimentalement en alternant un épisode de refroidissement rapide par un épisode de réchauffement limité à une température sous le liquidus (Faure et Schiano, 2004). Le mélange d'un magma chaud avec un magma plus différencié et donc plus froid est donc susceptible de créer une telle histoire thermique. En revanche, la présence d'iddingsite à la fois au cœur des cristaux d'olivines et dans les excroissances dendritiques muries implique que l'épisode d'oxydation soit tardif: c'est-à-dire postérieure à un mélange magmatique

Les plagioclases

La texture de résorption dans les plagioclases peut être composée d'hyperstène, de hornblende, d'oxydes, d'apatite et de liquides magmatiques résiduels à différentes étapes de cristallisation. Si ces inclusions sont disposées en zones concentriques ou remplissent des canaux, la texture est connue sous le terme anglais de « coarse sieve-texture ». Par contre, si les inclusions sont allongées et orientées parallèlement à (010), on parle de « fine sieve-texture ». Parfois, une combinaison des deux types de textures est observée (Nixon et Pearce, 1987). Les canaux se forment à cause de la dissolution du plagioclase en réponse aux changements physiques et chimiques dans le réservoir magmatique ou dans le conduit. La recristallisation autour du plagioclase résorbé est une conséquence de la perte de volatiles ou du refroidissement avant l'éruption (Nelson et Montana, 1992).

Le développement et la distribution des inclusions minérales sur la section du plagioclase dépendent de l'orientation cristallographique de la section, du taux de dissolution, de la température et des défauts du cristal (Nakamura et Shimakita, 1998). Les défauts peuvent jouer un rôle fondamental dans le contrôle du processus de dissolution et des caractéristiques des inclusions comme la taille, la distance entre elles, la distribution, la forme (Nakamura et Shimakita, 1998). Evidemment les inclusions se forment autour des défauts, car la réaction de dissolution est accélérée par l'excès d'énergie libre des défauts.

Selon les auteurs, les causes proposées pour expliquer ce type de texture sont un mélange de magma (Dungan et Rhodes, 1978 ; Tsuchiyama, 1985 ; Nixon et Pearce, 1987 ; Tepley *et al.*, 1999 ; Murphy *et al.*, 2000) ou de la décompression (Vance, 1965 ; Stormer, 1972 ; Nelson, 1989) ou les deux phénomènes ensemble (Nelson et Montana, 1992).

Lors d'un mélange de magmas, la composition chimique du liquide silicaté qui entoure les phénocristaux est variable (intermédiaire entre celles des deux magmas) et la température et la pression au sein de la chambre magmatique ne sont pas homogènes. Ceci pourrait expliquer la présence des différents types de plagioclases observés dans l'échantillon de Ruiz Peak (plagioclases résorbés, plagioclases non résorbés, plagioclases squelettiques) ainsi que les variations de composition mesurées entre les bords et les centres des cristaux de plagioclases résorbés.

A partir des caractéristiques des plagioclases, on peut établir une chronologie relative de la formation de ces minéraux. Les premiers phénocristaux peuvent être divisés en deux groupes selon la composition du centre (plus sodique ou calcique). Cela indique qu'ils se sont formés très probablement dans deux environnements de cristallisation différents et qu'on les retrouve ensemble suite à un phénomène de mélange des magmas. Les microlites de taille supérieure à 50 μm ont cristallisés aussi dans deux magmas différents, car ils présentent les effets de la résorption. Par contre, les autres microlites (< 50 μm) se sont formés après le mélange des magmas : l'orientation préférentielle des microlites de taille comprise entre 10 et 50 μm indique qu'ils se sont formés probablement dans le conduit pendant la remontée du magma ; et au contraire, l'absence d'une orientation préférentielle pour les microlites encore plus petits indique qu'ils ont cristallisé pendant le refroidissement en surface d'une lave stagnante.

Les oxydes

La titanomagnétite peut s'oxyder selon deux mécanismes, en formant une solution solide d'ilménite-hématite :

- oxydation à basse pression et température comprise entre 400-600 °C : une phase métastable (qui appartient à la série titanomaghémite) est d'abord observée, puis, si la température augmente, la solution solide hématite-ilménite se forme (Nicholls, 1955; Verhoogen, 1962) ;
- oxydation à basse pression ou pression modérée et température > 600 °C : des exsolutions d'ilménite se forment, classées selon leur texture (Haggerty, 1976). Lorsque l'oxydation devient importante, la titanomagnétite résiduelle s'appauvrit en titane et se transforme en hématite (Gabenisch, 1984). La variation de la fugacité d'oxygène, le taux de refroidissement et le degré d'oxydation expliquent les différentes étapes dans la formation des exsolutions (Haggerty, 1976).

Le deuxième mécanisme a été démontré expérimentalement par Lindsely (1962). Par contre, le premier reste une hypothèse, car les phases métastables n'ont jamais été synthétisées (Haggerty, 1976 ; Gabenish, 1984).

Si la remontée du magma est rapide, peu d'exsolutions sont observées car le magma est refroidi avant l'oxydation. Au contraire, si la remontée est lente, le magma reste dans le conduit magmatique ou dans les dômes et l'oxydation a lieu (Turner *et al.*, 2008). Le taux de formation des exsolutions dans un dôme est variable, car il dépend de la multiplicité du contact entre une surface de refroidissement plus riche en oxygène et d'une zone interne plus chaude et pauvre en oxygène (Saito *et al.*, 2004). On peut, ainsi, affirmer qu'en général, une population d'oxydes sans exsolution indique une remontée rapide du magma. Par contre, si les oxydes présentent différents taux d'exsolution, la remontée était lente (Turner *et al.*, 2008), ce qui est probablement le cas pour l'échantillon de Puiz Peak car les oxydes observés présentent tous systématiquement des exsolutions.

1.6 Histoire géologique de l'échantillon de Ruiz Peak

Les caractéristiques texturales de la roche étudiée indiquent qu'elle s'est formée lors d'un mélange de magmas. Sur la base des observations optiques et des analyses MEB, on peut supposer au départ l'existence de deux réservoirs magmatiques à différentes profondeurs. Le magma occupant le réservoir le plus profond est de nature trachydacitique à trachyandésitique alors que celui du réservoir le moins profond a une composition rhyolitique à rhyodacitique. Ce dernier est plus acide, plus riche en eau et moins chaud que le magma du réservoir le plus profond. Macroscopiquement, l'échantillon de Ruiz Peak présente des parties grisâtres plus ou moins arrondies qui correspondent à des enclaves de rhyolite et qui sont composées de phénocristaux de plagioclases enrichis en sodium, d'augites, de ferriphlogopites et d'apatites. La présence de phénocristaux de plagioclases de grande taille et de cumulats indique que très probablement ce magma avait déjà un taux de cristallisation élevé. Ces enclaves sont entourées d'une matrice de couleur rouge et de nature trachydacitique correspondant au magma du réservoir le plus profond. L'association minéralogique caractéristique de cette matrice est constituée de plagioclases plus riches en calcium, de hornblendes et d'olivines. Dans les associations minéralogiques des deux magmas, des cristaux d'oxydes de fer et titane sont présents.

La remontée du magma issu du réservoir plus profond dans le réservoir plus superficiel contenant le magma plus acide s'accompagne de plusieurs modifications majeures (variations de température, pression et contenu en eau) au moment du mélange des deux magmas. Ces modifications provoquent un phénomène de dégazage et des déséquilibres minéralogiques dans les magmas.

Le dégazage est mis en évidence par la déstabilisation des minéraux hydratés. Les ferriphlogopites et les hornblendes sont partiellement déshydratées respectivement à cause d'un réchauffement lors de l'intrusion du magma du réservoir le plus profond dans le réservoir superficiel et à cause d'une diminution de pression pendant cette remontée du magma. La déstabilisation des minéraux hydratés libère des volatiles dans le réservoir superficiel. La présence des volatiles fait augmenter la pression à l'intérieur du réservoir et contribue à déclencher l'éruption. L'augmentation de pression dans le réservoir est aussi due à l'arrivée d'un nouveau volume de magma, qui peut provoquer la fracturation du toit du réservoir et déclencher l'éruption. De plus, le transfert de chaleur du magma du réservoir le plus profond au magma le plus acide du réservoir superficiel peut induire des mouvements convectifs qui facilitent la remontée du magma dans la phase éruptive (Murphy *et al.*, 2000).

Lors du mélange, des « gouttes » des deux magmas se forment qui sont ensuite dispersées dans le réservoir par les mouvements convectifs. Cela est favorisé par la libération de volatiles dans les « gouttes » suite aux changements de température et de pression. Les volatiles restent piégés dans les « gouttes » de magma et réduisent leur densité. Les « gouttes » se comportent alors comme des corps partiellement solidifiés qui peuvent « flotter » dans le mélange. Les « gouttes » peuvent aussi se désagréger pendant les mouvements convectifs et libérer des cristaux dans le mélange (Tepley *et al.*, 1999). C'est pourquoi, des cristaux issus des deux associations minéralogiques différentes caractéristiques des deux magmas peuvent ensuite se trouver ensemble.

Le mélange de magmas comme facteur déclenchant d'une éruption a déjà été décrit dans la littérature par plusieurs auteurs (Yanagi *et al.*, 1992 ; Tepley *et al.*, 1999 ; Tamura *et al.*, 2003 ; de Silva *et al.*, 2008 ; Murphy *et al.*, 2000 ; Brophy, 2009 ; Feeley et Sharp, 1996).

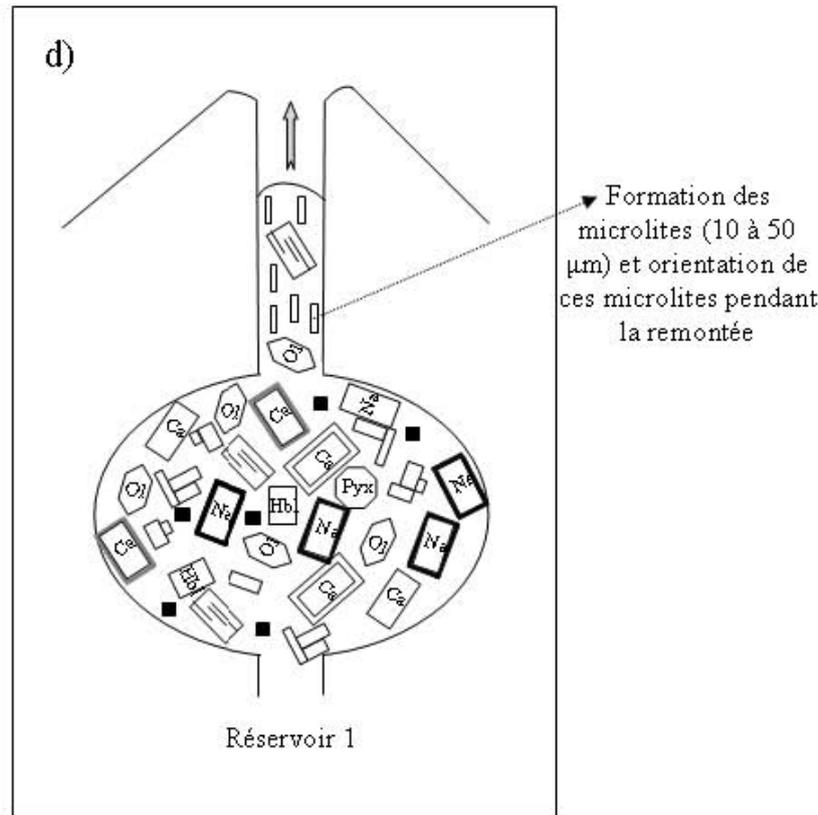
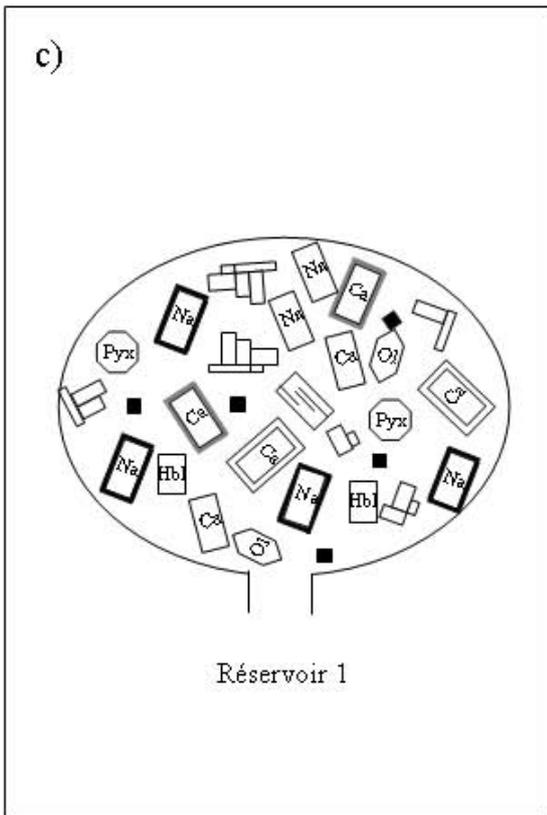
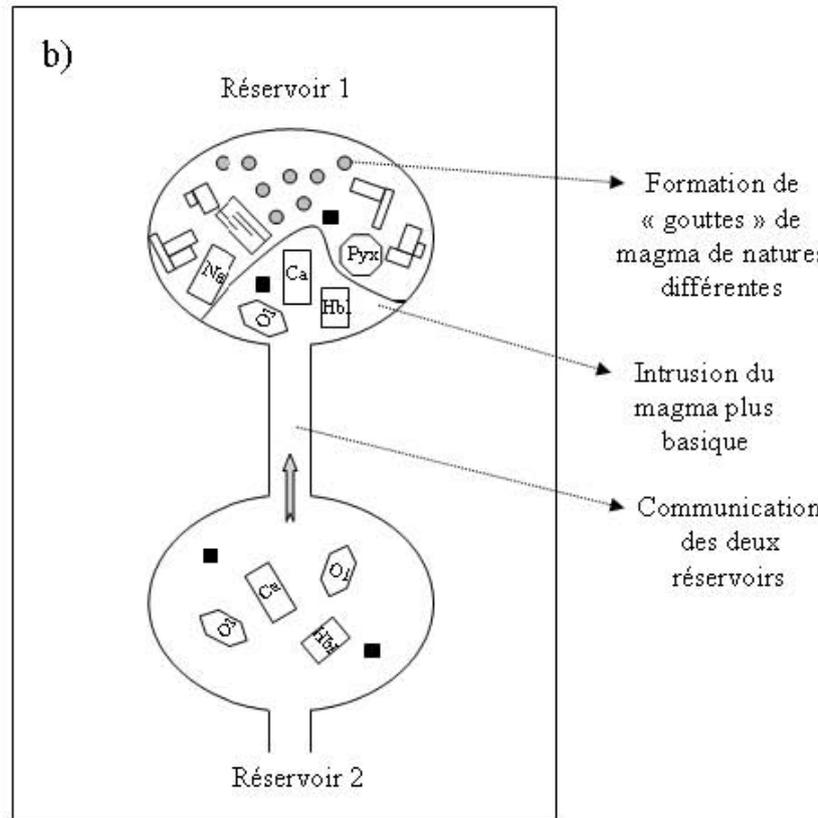
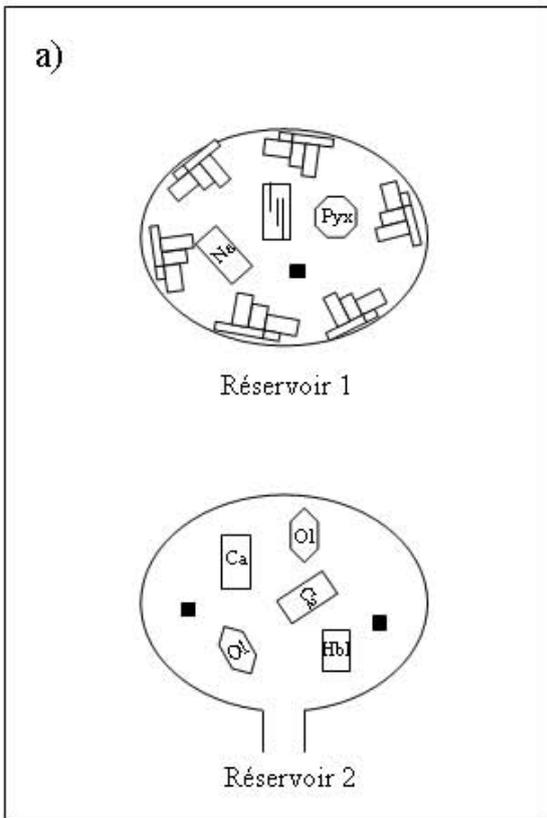
Les évidences minéralogiques et texturales qui nous ont permis de reconstruire l'histoire de la roche sont nombreuses et sont expliquées ci-dessous. Dans les ferriphlogopites des cumulats, on peut observer des figures de percussion qui indiquent une augmentation de pression brutale dans le réservoir superficiel à cause de l'intrusion d'un nouveau volume de magma. La présence des bords réactionnels autour des ferriphlogopites témoigne de leur déstabilisation liée à une augmentation de température lors du mélange des magmas. Les hornblendes sont entourées par un bord d'altération suite à la diminution de la pression et à celle de la fugacité de l'eau lors de la remontée du magma du réservoir le plus profonde dans le réservoir superficiel ainsi que pendant l'éruption. La formation des dendrites sur les sommets des olivines indique un refroidissement rapide qui intervient lors du contact du magma le plus chaud issu du réservoir le plus profond avec le magma moins chaud situé dans le réservoir plus superficiel. Enfin, la résorption observée dans les plagioclases aussi que la bordure recristallisée de composition différente de celle du centre des cristaux confirment les variations de température : un refroidissement pour le magma du réservoir le plus profond et un réchauffement pour l'autre magma. Les compositions chimiques des bordures de recristallisation sont, en fait, très dépendantes de l'environnement proche de chacun des cristaux (chimisme du magma) et du phénomène de dégazage (enrichissement en calcium pour les plagioclases dont le centre est déjà calcique). La présence des plagioclases qui ne montrent pas de résorption ni de recristallisation est indicative du fait que ces cristaux pourraient ne pas avoir été en contact avec du magma de composition différente car positionnés au milieu de l'intrusion magmatique ou en périphérie du réservoir envahi. Smith *et al.* (2009) ont, en effet, démontré que le degré de résorption et la composition de la bordure

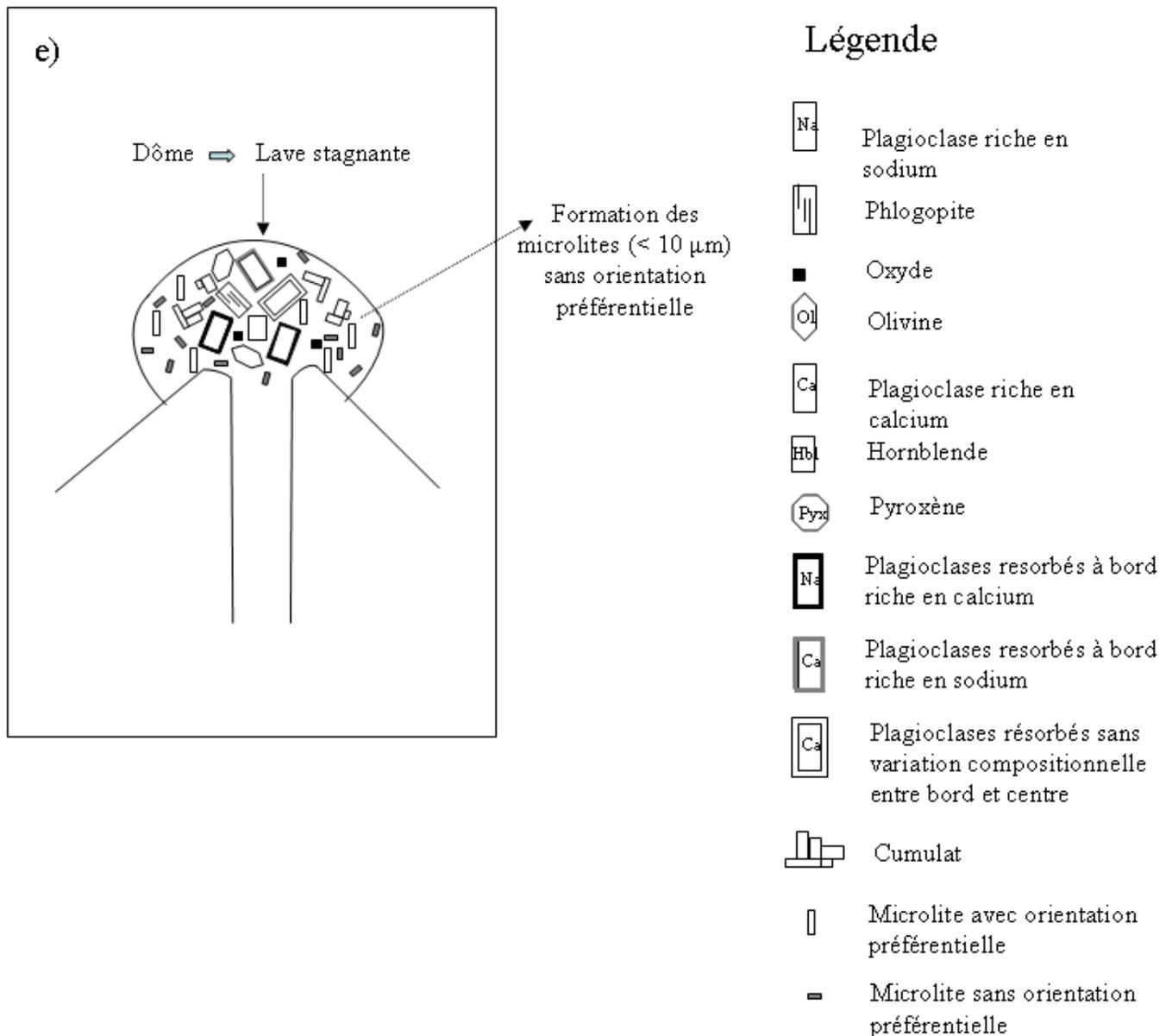
de recristallisation sont très sensibles à la localisation des plagioclases dans le réservoir magmatique et à leur position par rapport à l'intrusion magmatique.

Les plagioclases de taille comprise entre 10 et 50 microns, qui présentent une morphologie squelettique, se sont formés très probablement pendant le dégazage du magma lors de la remontée dans le conduit. Le dégazage est cohérent avec leur enrichissement en calcium : le passage d'un système hydraté à un système anhydre déplace le champ de stabilité des plagioclases vers une composition plus calcique (Housh et Luhr, 1991). Le passage du magma dans le conduit explique aussi leur orientation préférentielle. Les plagioclases de taille inférieure à 10 microns sont parmi les derniers minéraux à cristalliser. Ils ne présentent pas d'orientation préférentielle ni de morphologie squelettique. Cela indique un refroidissement lent proche de la surface ou en surface d'un magma statique qui pourrait être caractéristique d'un dôme.

Le fait qu'un processus d'oxydation a eu lieu pendant et/ou après l'éruption est confirmé par les l'altération en iddingsite des olivines, la déstabilisation d'oxydes de type titanomagnétite en titanohématite et ilménite, le pléochroïsme marqué et les bords réactionnels des ferriphlogopites et des hornblendes. Les différents degrés d'oxydation des minéraux peuvent être dus à leur position dans le dôme, car la partie externe du dôme est plus exposée à l'oxydation que la partie interne.

La figure 1.24 résume en quelques dessins l'histoire géologique de la roche étudiée.





a) Coexistence de deux réservoirs magmatiques à différentes profondeurs. Le réservoir 2 contient un magma de nature trachydacitique à trachyandésitique. Le réservoir 1 contient un magma de nature rhyolitique à rhyodacitique.

b) Remontée du magma issu du réservoir plus profond.

c) Mélange des magmas

d) Remontée du magma

e) Refroidissement de la lava et formation d'un dôme.

Fig. 1.24: Représentation schématique de l'histoire géologique de la roche étudiée (N.B. : les schémas ne sont pas réalisés à l'échelle).

Chapitre II

Cristallographie de micas

2.1 Les micas

Les micas sont des minéraux en feuillet (phyllosilicates, du grec φύλλον = feuille), qui se forment dans un grand intervalle des conditions géologiques (pression, température, fO_2 , fH_2O). Leur formule générale est $I_1Y_{2-3}\square_{1-0}T_4O_{10}A_2$ (Rieder, 1998), où :

- $I = K, Na, Ca, Cs, NH_4, Rb, Ba$
- $Y = Mg, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Al, Ti, Li, Mn^{+2}, Mn^{+3}, Zn, V, Cr$
- \square est une lacune
- $T = Si, Al, Fe^{+3}, Be, B$
- $A = OH, O, F, Cl, S$

Le feuillet des micas est composé par deux couches tétraédriques (T) entre lesquelles il y a une couche octaédrique (O). Ce feuillet est couramment appelé "feuille T-O-T" ou "2:1", mais il est aussi connu comme "feuillet M" (Takéuchi, 1971 ; Takéuchi et Haga, 1971). Ces paramètres sont : $a \sim 5.3 \text{ \AA}$, $b \sim 9.2 \text{ \AA}$ et $c \sim 10 \text{ \AA}$.

Les feuillets M successifs dans la structure d'un mica sont liés par un plan de cation inter-feuillet (I). Dans chaque feuillet M on peut distinguer huit plans atomiques, qui du bas vers le haut de l'axe c sont (fig. 2.1).

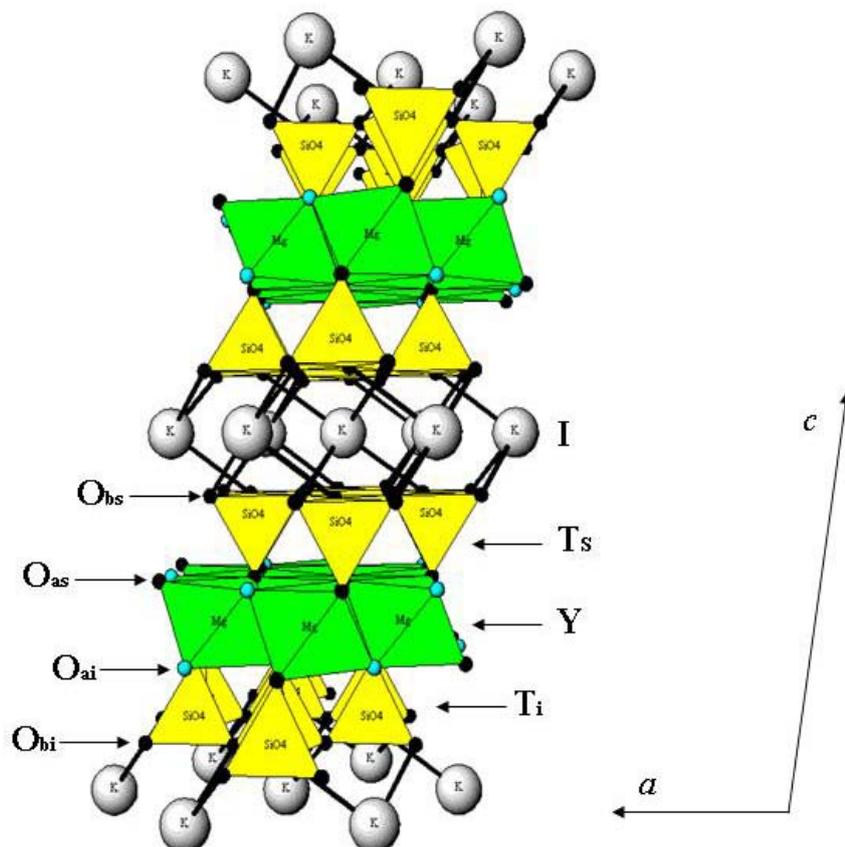


Fig 2.1 : Représentation des plans atomiques dans la structure des micas. Dans cette figure les ions OH^- et O^{2-} sont indiqués respectivement en azur et en noir.

I : plan des cations inter-feuillet.

O_{bi} : plan inférieur des oxygènes basaux qui définissent les bases des tétraèdres et sont coordonnés aussi aux cations inter-feuillet.

T_i : plan inférieur des cations en coordination tétraédrique.

O_{ai} : plan inférieur des oxygènes apicaux des tétraèdres. Ces oxygènes sont communs à la couche tétraédrique et à la couche octaédrique. Sur le plan O_{ai} on trouve aussi les ions (OH⁻, F⁻, Cl⁻) qui appartient exclusivement à la couche octaédrique.

Y : plan des cations en coordination octaédrique.

O_{as} : plan supérieur des oxygènes apicaux des tétraèdres (même caractéristiques que le plan O_{ai}).

T_s : plan supérieur des cations en coordination tétraédrique.

O_{bs} : plan supérieur des oxygènes basaux des tétraèdres (même caractéristiques que le plan O_{bi}).

Les plans O_b, T et O_a forment la couche tétraédrique (inférieure et supérieure) et les plans O_{ai}, Y et O_{as} la couche octaédrique. La symétrie de la couche octaédrique est $P(\bar{3})1m$ (la direction sans périodicité est indiquée entre parenthèses, selon la notation de Dornberger-Schiff, 1959) si on suppose que le contenu atomique est le même dans tous les sites octaédriques. La symétrie de la couche tétraédrique est idéalement hexagonale $P(6)mm$ mais elle devient ditrigonale $P(3)1m$ à cause de la rotation des tétraèdres autour de la perpendiculaire à (001) (ditrigonalisation ; pour plus de détails voir le paragraphe sur les distorsions structurales). Si on néglige toute distorsion structurale, le réseau bidimensionnel du feuillet M peut être considéré hexagonal ; ainsi il peut être décrit soit par une maille primitive p définie par les axes A_1, A_2 , soit par une maille orthohexagonale centrée c où $b = a\sqrt{3}$. On peut choisir parmi trois mailles bidimensionnelles orthohexagonales centrées, qui en trois dimensions correspondent aux mailles C_1, C_2 et C_3 (Tables Internationales de Cristallographie Volume A, Arnold, 2002) représentés en fig. 2.2. Pour les micas la maille bidimensionnelle la plus communément utilisée est celle correspondante à C_1 ; en revanche, dans la théorie OD (voir paragraphe 2.9) on utilise la maille correspondante à C_2 .

En réalité le réseau du feuillet M n'est pas vraiment hexagonal, parce que les paramètres A_1 et A_2 ne sont pas exactement égaux et l'angle γ n'est pas exactement de 120°. Le réseau est, ainsi, pseudo-hexagonal et est décrit par une maille orthorhombique pseudo-orthohexagonale centrée c , où la relation entre les axes a et b est approximée (Ferraris & Ivaldi, 2002).

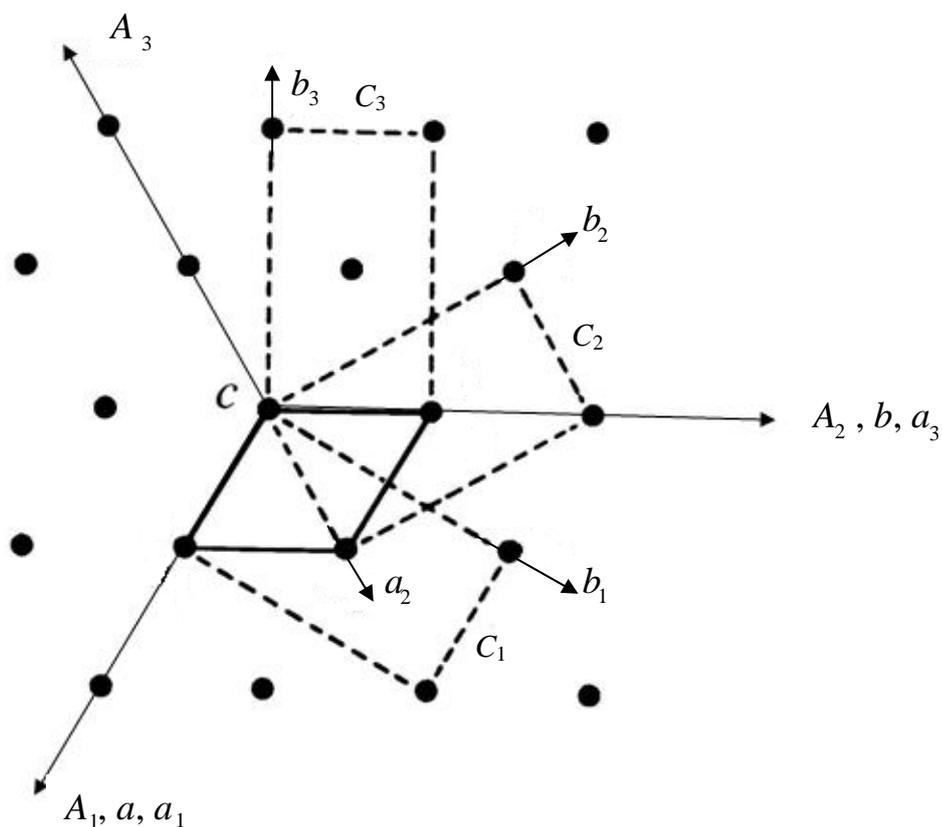


Fig 2.2 : Relation entre la maille hexagonale P avec les axes A_1, A_2, c et les trois mailles orthorhombiques C_1, C_2, C_3 (Tables Internationales de Cristallographie Volume A, Arnold, 2002).

2.2 Classification de micas

Selon la *Mica Nomenclature Subcommittee* (Rieder *et al.*, 1998) les micas peuvent être classés en trois groupes par rapport aux cations inter-feuillets I : les « micas vrais » si 50% ou plus de cations I sont monovalents, les « micas cassants » si plus de 50% de I sont divalents. On parle de « micas à déficit de charges interfoliaires » si la formule présente une charge inter-feuillet comprise entre 0.6 et 0.85. Ce dernier nom remplace « hydromicas » précédemment utilisé dans la littérature.

Une autre sous-division est possible si on prend en considération les sites cationiques de la couche octaédrique. Dans cette couche on trouve trois sites cationiques dans la maille primitive (fig. 2.3), qui peuvent être différenciées en fonction de leur position par rapport au group OH : $M1$ est le site en position *trans*, $M2$ et $M3$ sont en position *cis* (le site $M2$ est celui avec la coordonnée y négative, si on regarde vers la direction positive de l'axe c).

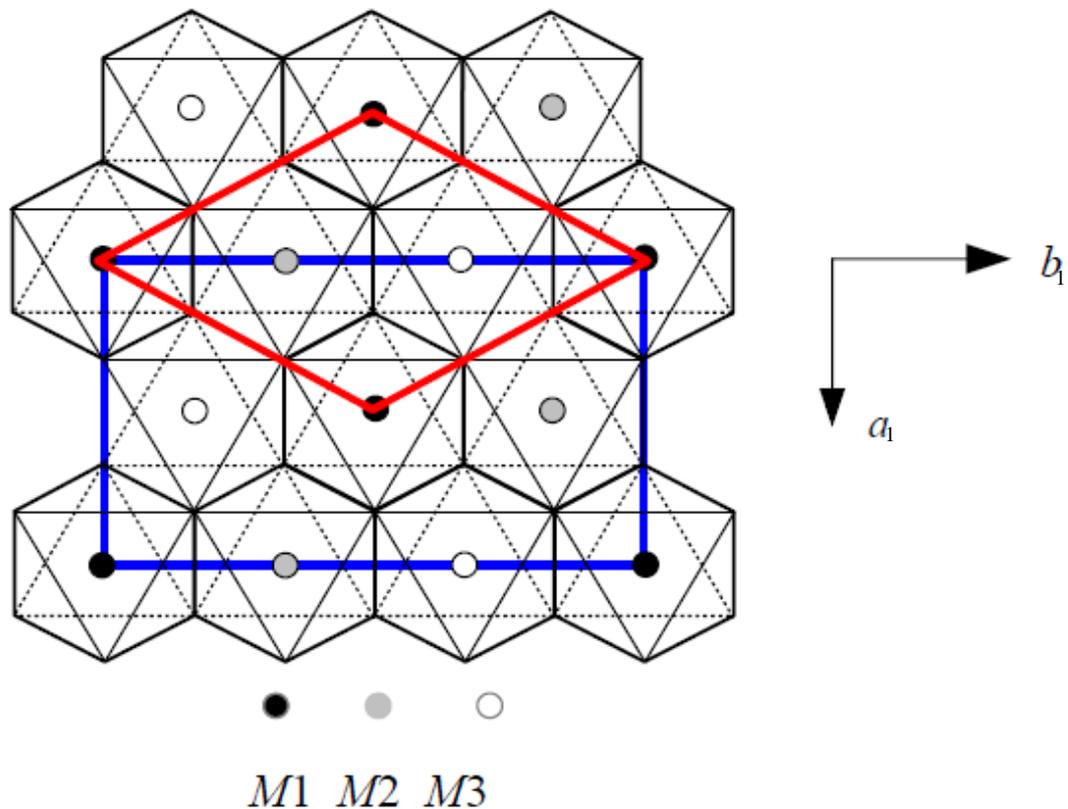


Fig 2.3 : La maille primitive contient trois sites cationiques octaédriques ; la maille centrée en contient le double.

Le coefficient Y_{2-3} dans la formule chimique indique que la couche octaédrique peut ne pas être complètement occupée. Si les trois sites sont tous occupés, la couche est *trioctaédrique* de type brucite; en revanche, si seulement deux sites sont occupés (\square_1 indique que le troisième est vacant) la couche est *dioctaédrique* de type gibbsite (fig. 2.4). Cependant, la coexistence des cations avec différents états d'oxydation peut mener à une occupation globale de la couche octaédrique intermédiaire, comprise entre 2 et 3. La distinction entre trioctaédrique et dioctaédrique donne, ainsi, une description de la couche pas toujours adaptée.

Une classification plus rigoureuse est celle en *familles*: si les trois sites cationiques ont la même occupation et dimension, le mica appartient à la famille *homo-octaédrique* ; si les sites ont tous des occupations ou dimensions différentes, il appartient à la famille *hétéro-octaédrique*. Si deux sites ont la même occupation et dimension, la famille est *més-octaédrique*.

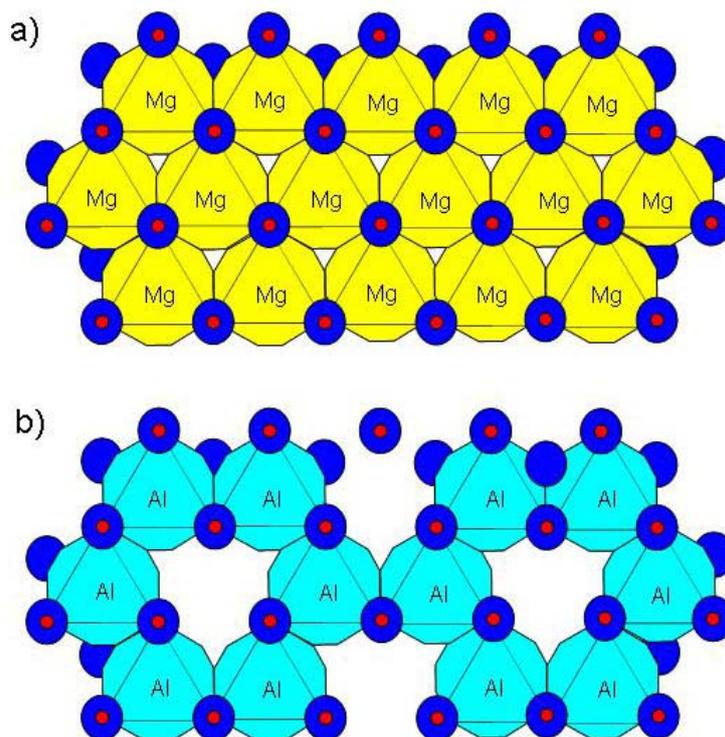


Fig 2.4 : a) couche octaédrique de type brucite $Mg(OH)_2$ qui dans le feuillet de micas devient $Mg_3O_4(OH)_2$; b) couche octaédrique de type gibbsite $Al(OH)_3$ qui devient $Al_2O_4(OH)_2$.

Les membres terminaux des micas vrais, cassants et des micas à déficit de charges interfoliaires sont reportés dans les tableaux de fig. 2.5 avec les formules respectives. Le nom de chaque membre terminal peut être précédé par le préfix «hydroxy », «fluoro » ou « oxy » en fonction de l'anion A dominant.

Les variations chimiques par rapport à la composition d'un membre terminal peuvent être indiquées par l'utilisation d'adjectifs comme « rubidian », « ferrian », etc. en référence à l'élément qui varie. La variation de cet élément doit être comprise entre 10% et 50% de l'occupation respective dans la formule du membre terminal, autrement l'utilisation d'un adjectif n'est pas justifiée. Dans ce cas on parle simplement de « micas riches en ... ». Si un élément peut avoir plusieurs coordinations dans la structure des micas, une dernière précision est nécessaire : on distingue, par exemple, un mica « tetra-ferrian » de un mica « octa-ferrian » selon que le fer est dans les tétraèdres ou les octaèdres (Rieder *et al.*, 1998).

Dans les études géologiques ou pétrographiques, où les micas ont été examinés seulement optiquement et on ne connaît pas leur composition chimique précise, on peut utiliser les noms de *séries*, comme par exemple « biotite », qui s'applique aux micas trioctaédriques avec composition comprise entre l'annite, la phlogopite, la siderophyllite et l'eastonite.

TABLE 1. TRUE MICAS: END-MEMBER FORMULAS AND TYPICAL RANGES FOR MINERAL SPECIES

DIOCTAHEDRAL	
muscovite	$K Al_2 \square AlSi_3 O_{10} (OH)$ $^{IV}Si: 3.0 - 3.1$ $^{VI}Al: 1.9 - 2.0$ $K: 0.7 - 1.0 (I \geq 0.85)$ $^{VI}R^{2+}/(^{VI}R^{2+} + ^{VI}R^{3+}) < 0.25$ $^{VI}Al/(^{VI}Al + ^{VI}Fe^{3+}): 0.5 - 1.0$
aluminoceladonite	$K Al(Mg,Fe^{2+})\square Si_4 O_{10} (OH)$ $^{VI}R^{2+}/(^{VI}R^{2+} + ^{VI}R^{3+}) \geq 0.25$ $^{VI}Al/(^{VI}Al + ^{VI}Fe^{3+}): 0.5 - 1.0$ $Mg/(Mg + ^{VI}Fe^{2+}) > 0.5$
ferro-aluminoceladonite	$K Al(Fe^{2+},Mg)\square Si_4 O_{10} (OH)$ $^{VI}Al/(^{VI}Al + ^{VI}Fe^{3+}): 0.5 - 1.0$ $Mg/(Mg + ^{VI}Fe^{2+}) \leq 0.5$
celadonite	$K Fe^{3+}(Mg,Fe^{2+})\square Si_4 O_{10} (OH)$ $^{VI}R^{2+}/(^{VI}R^{2+} + ^{VI}R^{3+}) \geq 0.25$ $^{VI}Al/(^{VI}Al + ^{VI}Fe^{3+}) < 0.5$ $Mg/(Mg + ^{VI}Fe^{2+}) > 0.5$
ferroceladonite	$K Fe^{3+}(Fe^{2+},Mg)\square Si_4 O_{10} (OH)$ $^{VI}Al/(^{VI}Al + ^{VI}Fe^{3+}) < 0.5$ $Mg/(Mg + ^{VI}Fe^{2+}) \leq 0.5$
roscoelite	$K V_2 \square AlSi_3 O_{10} (OH)$
chromphyllite	$K Cr_2 \square AlSi_3 O_{10} (OH)$
boromuscovite	$K Al_2 \square BSi_3 O_{10} (OH)_2$
paragonite	$Na Al_2 \square AlSi_3 O_{10} (OH)$ $Ca < 0.11$
nanpingite	$Cs Al_2 \square AlSi_3 O_{10} (OH)$
tobelite	$(NH_4) Al_2 \square AlSi_3 O_{10} (OH)$
TRIOCTAHEDRAL	
annite	$K Fe^{2+}_3 AlSi_3 O_{10} (OH)$
phlogopite	$K Mg_3 AlSi_3 O_{10} (OH)$
siderophyllite	$K Fe^{2+}_2 Al Al_2 Si_2 O_{10} (OH)$
eastonite	$K Mg_2 Al Al_2 Si_2 O_{10} (OH)$
hendricksite	$K Zn_3 AlSi_3 O_{10} (OH)$ $Zn > 1.5$
montdorite*	$K Fe^{2+}_{1.5} Mn^{2+}_{0.5} Mg_{0.5} \square_{0.5} Si_4 O_{10} \square$
tainiolite	$K LiMg_2 Si_4 O_{10} \square$
polyolithionite	$K Li_2 Al Si_4 O_{10} \square$
trilithionite*	$K Li_{1.5} Al_{1.5} AlSi_3 O_{10} \square$
masutomilite	$K LiAlMn^{2+} AlSi_3 O_{10} \square$ $Mn^{2+}: 1.0 - 0.5$ $Li: 1.0 - 1.5$ $^{IV}Al: 1.0 - 0.5$
norrishite	$K LiMn^{3+}_2 Si_4 O_{12}$
tetra-ferrri-annite	$K Fe^{2+}_3 Fe^{3+} Si_3 O_{10} (OH)_2$
tetra-ferrri-phlogopite	$K Mg_3 Fe^{3+} Si_3 O_{10} (OH)_2$
aspidolite	$Na Mg_3 AlSi_3 O_{10} (OH)_2$
preiswerkite	$Na Mg_2 Al Al_2 Si_2 O_{10} (OH)_2$
ephesite	$Na LiAl_2 Al_2 Si_2 O_{10} (OH)_2$

TABLE 2. BRITTLE MICAS: END-MEMBER FORMULAS AND TYPICAL RANGES FOR MINERAL SPECIES

DIOCTAHEDRAL	
margarite	$Ca Al_2 \square Al_2 Si_2 O_{10} (OH)_2$ $I: Ca, Na$ $M: Al, Li, \square > Li$ $T: Al, Si, Be$
chernykhite	$Ba V_2 \square Al_2 Si_2 O_{10} (OH)_2$ $M: V, Al, Fe, Mg$
TRIOCTAHEDRAL	
clintonite	$Ca Mg_2 Al Al_3 Si O_{10} (OH)_2$ $I: Ca, Na, K$ $M: Mg, Fe^{2+}, Al, Fe^{3+}, Mn$ $T: Al, Si, Fe^{3+}$
bityite	$Ca LiAl_2 BeAlSi_2 O_{10} (OH)_2$ $^{VI}Li > ^{VI}\square$
anandite	$Ba Fe^{2+}_3 Fe^{3+} Si_3 O_{10} S(OH)$ $I: Ba, K, Na$ $M: Fe^{2+}, Mg, Fe^{3+}, Mn, Al$ $A: S > (OH, Cl, F)$
kinoshitalite	$Ba Mg_3 Al_2 Si_2 O_{10} (OH)_2$ $I: Ba + K \approx 1.0$ $M: Mg, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Al, Fe, Ti$ $A: OH, F$

TABLE 3. INTERLAYER-DEFICIENT MICAS: REPRESENTATIVE FORMULAS AND RANGES

DIOCTAHEDRAL ⁸	
idealized general formula	$(K,Na)_{x-y} (Mg,Fe^{2+})_y (Al,Fe^{3+})_{2-x} \square Si_{4-y} (Al,Fe^{3+})_y O_{10} (OH)_2$ $0.6 \leq x + y < 0.85$ $Mg > Fe^{2+}$ $^{IV}Al > ^{IV}Fe^{3+}$
illite (a series name)	$K_{0.65} Al_{2.0} \square Al_{0.65} Si_{3.35} O_{10} (OH)_2$ $^{VI}R^{2+}/(^{VI}R^{2+} + ^{VI}R^{3+}) \leq 0.25$ $^{VI}Al/(^{VI}Al + ^{VI}Fe^{3+}) \geq 0.6$
glauconite (a series name)	$K_{0.8} R^{3+}_{1.33} R^{2+}_{0.67} \square Al_{0.13} Si_{3.87} O_{10} (OH)_2$ $^{VI}R^{2+}/(^{VI}R^{2+} + ^{VI}R^{3+}) \geq 0.15$ $^{VI}Al/(^{VI}Al + ^{VI}Fe^{3+}) \leq 0.5$
brammalite (a series name)	$Na_{0.65} Al_{2.0} \square Al_{0.65} Si_{3.35} O_{10} (OH)_2$
TRIOCTAHEDRAL	
wonesite*	$Na_{0.5} \square_{0.5} Mg_{2.5} Al_{0.5} AlSi_3 O_{10} (OH)_2$

Fig. 2.5 : Formules chimiques des membres terminaux des micas vrais, cassants et des micas à déficit de charges interfoliaires (Rieder *et al.*, 1998).

2.3 Distorsions structurales dans les phyllosilicates

Les dimensions latérales de la couche octaédrique (O) et tétraédrique (T) doivent être proches pour former un feuillet M. En réalité, si on prend la période le long de l'axe b comme mesure du désaccord, on peut observer qu'en général les paramètres de deux couches ne sont pas identiques. Pour une couche tétraédrique le paramètre b est de 9.15 \AA s'il y a seulement du silicium et de 9.53 \AA si la couche contient 50% d'aluminium (une teneur supérieure en aluminium est difficilement envisageable en vue de la loi de Lowestein); enfin pour une composition intermédiaire Si_3Al b est 9.34 \AA . Pour une couche octaédrique le paramètre b est de 9.36 et 8.65 \AA respectivement si elle est de type brucite ou gibbsite. En général, ainsi, le paramètre b de la couche T est supérieur à celui de la couche O, sauf pour la serpentine où $b_T < b_O$ ($b_T = 9.15 \text{ \AA}$ et $b_O = 9.36 \text{ \AA}$, car on a seulement du silicium dans les tétraèdres et la couche O est de type brucite). Dans les micas, pour réduire le désaccord, il est nécessaire que des distorsions structurales ou substitutions isomorphes aient lieu dans une couche ou dans les deux.

Ditrigonalisation: cette distorsion consiste en une rotation des tétraèdres autour de la perpendiculaire à (001). Elle résulte en une contraction des paramètres a et b , alors que c n'est pas affecté. La ditrigonalisation, qui entraîne une réduction de la symétrie de la couche tétraédrique d'idéalement hexagonale à ditrigonale, est mesurée par un angle α , qui est l'angle entre les arêtes de deux tétraèdres partageant un sommet (fig. 2.6). L'angle α peut varier entre 0° (symétrie hexagonale) et 30° . À 30° l'anneau hexagonal des tétraèdres devient parfaitement ditrigonal et les oxygènes basaux forment une distribution compacte de type hcp. Les valeurs les plus élevées de α ont été reportées pour les micas cassants, en particulier la valeur maximale de 23° a été mesurée dans une clintonite.

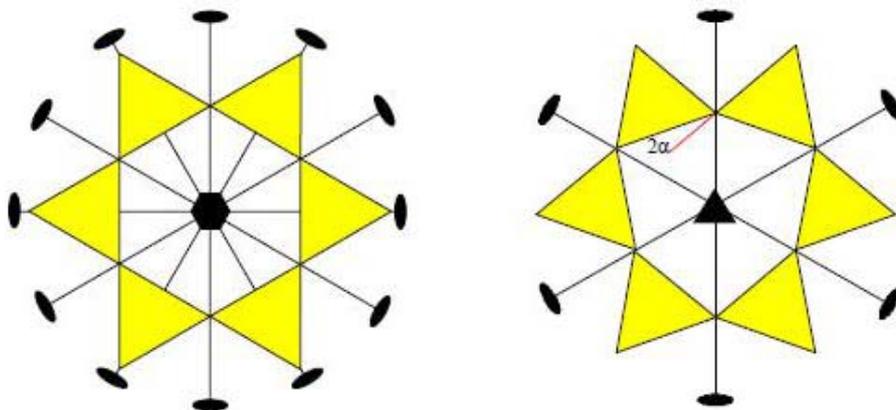


Fig. 2.6 : À gauche la couche tétraédrique avec symétrie hexagonale ; à droite avec symétrie ditrigonale (α est l'angle entre les arêtes de deux tétraèdres partageant un sommet).

La rotation des tétraèdres peut être de deux types (fig.2.7) (Griffen, 1992) :

- rotation O : les triangles qui forment les bases des tétraèdres ont des orientations opposées par rapport aux faces triangulaires des octaèdres qui partagent les oxygènes apicaux des tétraèdres ;
- rotation S : les bases des tétraèdres et les faces triangulaires des octaèdres ont la même orientation.

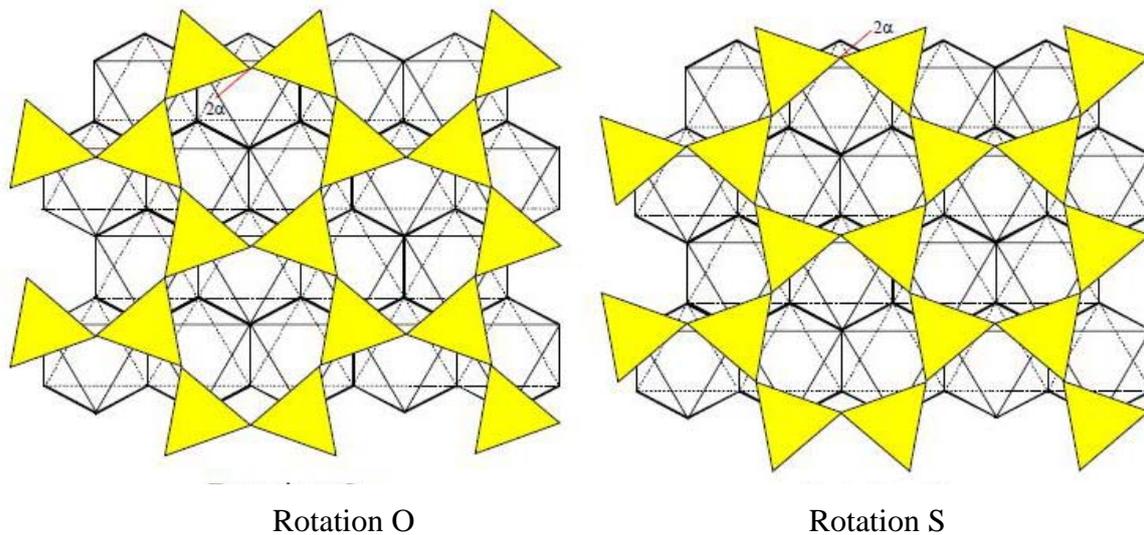


Fig. 2.7 : Les deux types de rotations des tétraèdres (à gauche la rotation O, à droite la rotation S).

L'orientation des bases des tétraèdres est exactement opposée ou identique à celle des faces triangulaires des octaèdres pour les valeurs de α respectivement de 0° et 30° . Pour les valeurs intermédiaires, le type de rotation est aisément déterminé en extrapolant à la rotation maximale.

Dans la rotation O les oxygènes basaux se rapprochent de la verticale des cations octaédriques et produisent un effet d'écran entre ceux-ci et les cations inter-feuillet. Au contraire, dans la rotation S les oxygènes basaux s'éloignent des cations et n'exercent plus cet effet. Pour cette raison dans les micas la rotation S ne se vérifie presque jamais, bien qu'on la retrouve parfois dans d'autres phyllosilicates, comme les chlorites, où elle est stabilisée par la formation de liaisons hydrogènes. Un seul exemple de mica présentant la rotation S a été reporté dans la littérature : il s'agit d'un mica synthétisé à haute pression (Comodi *et al.*, 2003).

Basculement des tétraèdres : cette distorsion consiste en le fait que la direction passant par le cation du tétraèdre et l'oxygène apical n'est pas perpendiculaire au plan de la couche, mais légèrement inclinée.

Le basculement est plus marqué dans les micas dioctaédriques, parce que les atomes d'oxygène partagés par le site M vacant et les tétraèdres se rapprochent des sites M occupés, en entraînant une distorsion des octaèdres et un basculement des tétraèdres autour du plan (001). Par conséquent, la distance entre les oxygènes apicaux communs aux tétraèdres et aux sites M vacants est augmentée ; au contraire, la distance entre les oxygènes apicaux partagés par les tétraèdres et les sites M occupés est réduite.

Le résultat du basculement des tétraèdres est, ainsi, une corrugation du plan des oxygènes basaux, dont la valeur est mesurée par $\Delta z = [z_{Ob(max)} - z_{Ob(min)}]c\sin\beta$ (fig. 2.8) (Griffen, 1992).

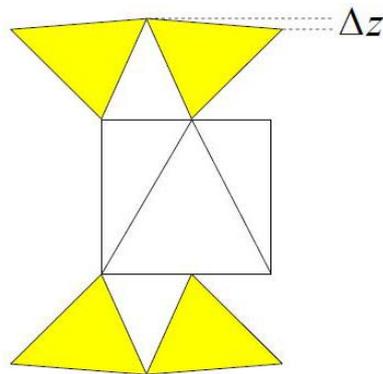


Fig. 2.8 : Tilting des tétraèdres, mesuré par Δz .

Elongation des tétraèdres : les tétraèdres peuvent se déformer dans la direction perpendiculaire à la couche T et se contracter latéralement (Radoslovich et Norrish, 1962). Par conséquent le polyèdre de coordination ne correspond plus à un vrai tétraèdre, mais à une pyramide trigonale. L'effet de l'élongation est mesuré par l'angle O_b-T-O_a , appelé τ_{tet} , qui est supérieur à l'angle idéal, 109.47° , du tétraèdre régulier (fig. 2.9).

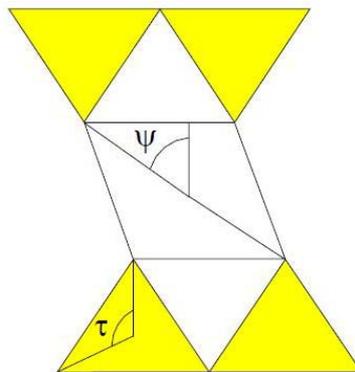


Fig. 2.9 : Représentation de l'angle ψ , qui mesure la distorsion des octaèdres, et de l'angle τ , qui mesure l'élongation des tétraèdres.

Aplatissement des octaèdres : dans les phyllosilicates les octaèdres peuvent être compressés ou étendus perpendiculairement au plan (001); en conséquence le polyèdre de coordination ne correspond plus à un vrai octaèdre, mais plutôt à un antiprisme trigonal. En considérant que dans la plus part des phyllosilicates $b_T > b_O$, les octaèdres sont souvent compressés perpendiculairement à (001) pour réduire le désaccord entre b_T et b_O .

Cette déformation de l'octaèdre est mesurée par l'angle ψ entre la diagonale et la base de l'octaèdre (Donnay *et al.*, 1964). L'angle $\psi = \cos^{-1}[t_o/2\langle Y-O \rangle]$ (où t_o est l'épaisseur de la couche T et $\langle Y-O \rangle$ la distance moyenne entre le cation et l'oxygène) est de 54.73° pour un octaèdre régulier (fig. 2.9). Si ψ est supérieur à cette valeur, les octaèdres sont compressés, au contraire, s'il est inférieur il y a une expansion des octaèdres. Dans les micas les octaèdres sont compressés car le paramètre b de la couche tétraédrique non déformée est supérieur à celui de la couche octaédrique non déformée. La compression augmente les dimensions latérales de la couche octaédrique et contribue à réduire le désaccord entre les deux paramètres.

Rotation des faces triangulaires des octaèdres : cette rotation, due aux différentes dimensions des octaèdres proches (Lin et Guggenheim, 1983), est mesurée par l'angle compris entre les faces triangulaires parallèles à (001) du même octaèdre. L'angle est calculé comme $\omega = |(\varepsilon_1 + \varepsilon_3 + \varepsilon_5)/3 - 60^\circ| = |(\varepsilon_2 + \varepsilon_4 + \varepsilon_6)/3 - 60^\circ|$, où ε_i correspond à l'angle O-Y-O mesuré dans la projection de l'octaèdre sur le plan (001) (fig. 2.10). En absence de distorsion, $\varepsilon_i = 60^\circ$ et $\omega = 0^\circ$. La cause principale de la rotation ω est la différente occupation des sites octaédriques : en fait, la rotation est plus importante dans les micas qui ont une occupation cationique très différente et moins marqué dans les micas homo-octaédriques.

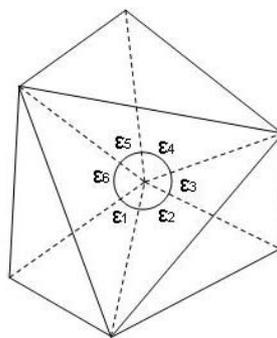


Fig 2.10 : Rotation ω des octaèdres et représentation des angles ε_i .

2.4 Polytypisme

La caractéristique structurale la plus remarquable des micas est le polytypisme, phénomène connu depuis que Baumhauer (1912, 1915) l'a observé pendant ses études sur des cristaux de SiC.

Le polytypisme est un cas particulier de polymorphisme : dans les polymorphes les changements structuraux peuvent avoir lieu sans restriction dans les trois directions de l'espace, alors que les polytypes se différencient seulement par l'arrangement des atomes le long d'une direction. Du point de vue structural, le polytypisme peut être considéré comme polymorphisme monodimensionnel (Schneer, 1955). Les polytypes sont, en fait, formés par l'empilement d'un feuillet de composition et de structure constantes le long d'une direction cristallographique (Guinier *et al.*, 1984). Les feuillets peuvent ne pas être cristallographiquement identiques, mais ils doivent être similaires. Les feuillets peuvent aussi présenter de petites différences dans leur composition chimique, mais elles ne doivent pas excéder 0.25 apfu pour chaque élément présent dans la formule. Les structures qui présentent une différence plus élevée ne sont pas considérées comme des polytypes, mais comme des polytypoides (Bailey *et al.*, 1977).

Dans les micas, le polytypisme est la conséquence de l'empilement le long de l'axe cristallographique c du feuillet M. La clef pour comprendre le polytypisme dans ces minéraux est la distribution compacte d'anions dans le plan des oxygènes apicaux (Bailey, 1984).

Les oxygènes apicaux et les groupes OH du plan O_a forment une distribution topologiquement compacte bidimensionnelle des sphères, comme le montre la fig. 2.11. Les distances entre les oxygènes, environ 3.1 Å, sont, cependant, un peu plus élevées que celles attendues pour une distribution compacte typique d'atomes d'oxygène (2.6 Å, comme observé dans les structures de l'olivine ou de spinelle) (Ferraris & Ivaldi, 2002).

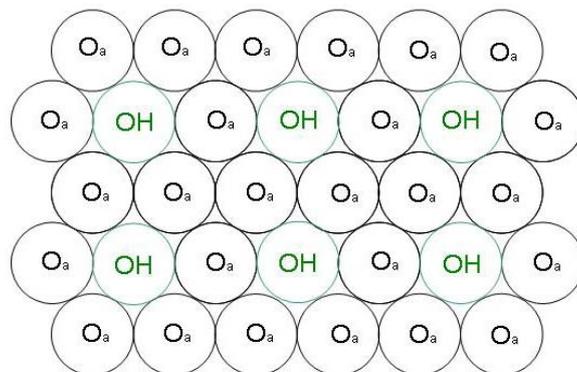


Fig. 2.11 : Projection sur le plan (001) du plan O_a formé par les oxygènes apicaux et les groupes OH.

En revanche les distances entre les oxygènes basaux (environ 2.7 Å) sont plus proches de la valeur attendue (2.6 Å), mais ces anions ne forment pas une distribution compacte *sensu stricto*. En fait, la configuration du plan des oxygènes basaux (fig. 2.12) peut être obtenue en prenant une distribution compacte hexagonale des sphères et en supprimant un tiers des celles-ci (qui sur la projection (001) du plan occuperaient le centre de l'anneau hexagonal). De cette façon, on obtient une distribution dite « pseudo-compacte », parce que le plan O_b contient des lacunes par rapport à une véritable distribution compacte (Ferraris & Ivaldi, 2002).

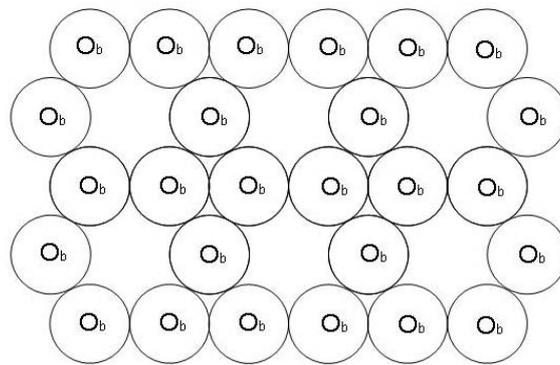


Fig. 2.12 : Projection sur le plan (001) du plan O_b formé par les oxygènes basaux.

La couche octaédrique peut ainsi être décrite comme ayant un topologie $A(-1)B$ (brucite) ou $A(-2/3)B$ (gibbsite) selon la notation de Zoltai et Stout (1984) ; le plan O_{as} , et ainsi la couche tétraédrique supérieure, est déplacé de $|a|/3$ par rapport au plan O_{ai} . Par conséquent, dans le feuillet M l'axe 3 de la couche O et l'axe 6 de la couche T sont perdus (fig. 2.13), ainsi que deux des trois axes 2 perpendiculaires à c et les miroirs m leur perpendiculaires. La symétrie du feuillet M est, finalement, réduite à une symétrie monoclinique $C12/m(1)$ (fig. 2.14) alors que la symétrie du plan des oxygènes basaux est ditrigonale (Pabst, 1955). En conséquence, le feuillet M peut prendre six orientations non-équivalentes, tournées d'angles multiples de 60° , ce qui explique le polytypisme dans les micas.

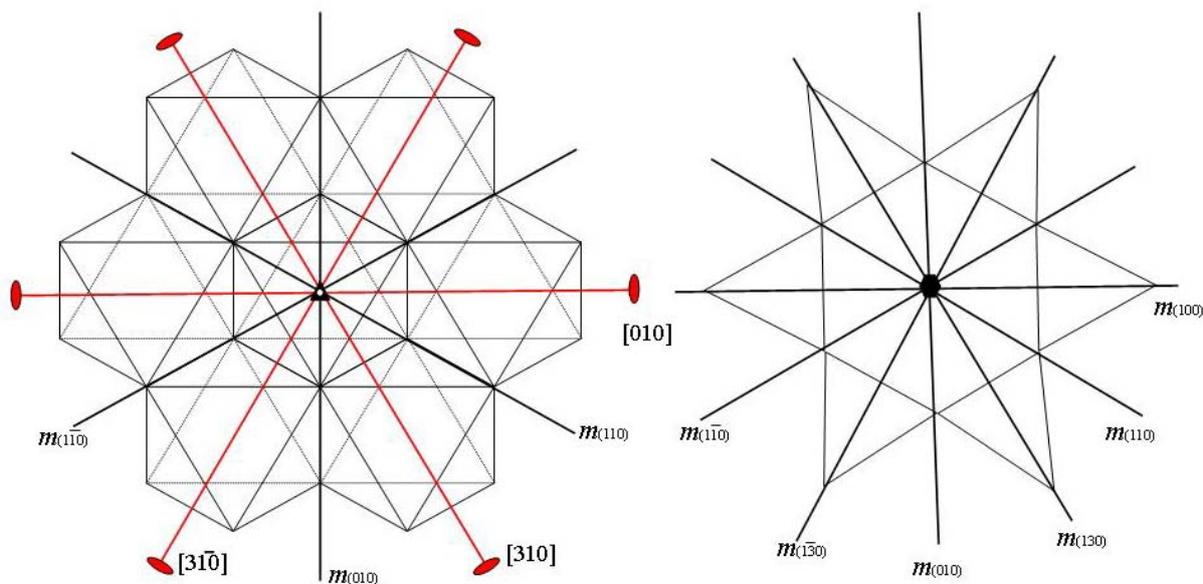


Fig. 2.13: À gauche on observe les operateurs de symétrie dans la couche octaédrique avec la même distribution cationique dans les sites M ($P\bar{3}1m$), à droite ceux de la couche tétraédriques ($P(6)mm$). Les axes de rotation d'ordre 2 sont représentés en rouge, les miroirs m en noir.

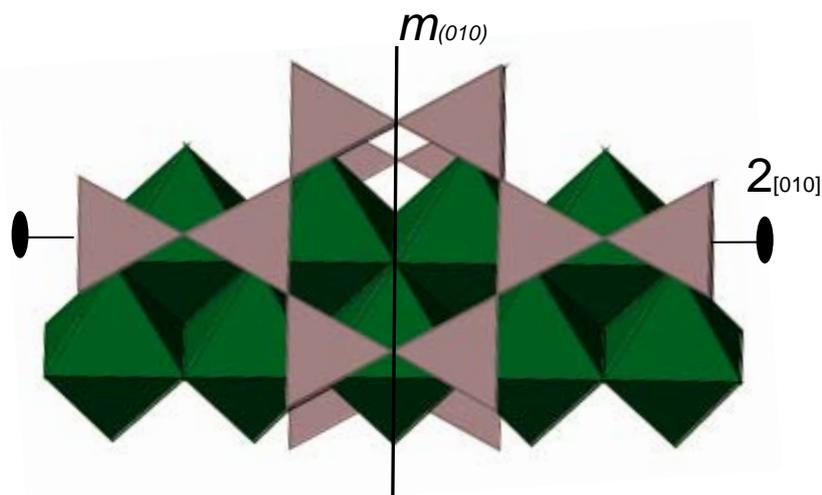


Fig. 2.14: Les éléments de symétrie dans le feuillet M.

Etant formés par des feuillets de composition et structure presque constante, les polytypes des micas ont tous en commun les paramètres $a \sim 5.3 \text{ \AA}$ et $b \sim 9.2 \text{ \AA}$ (maille orthohexagonale), tandis que le paramètre c varie en fonction du nombre N de feuillets présents dans la structure. Le paramètre c d'un polytype dont la période est formée d'un seul feuillet est environ 10 \AA , ainsi celui d'un polytype à N feuillets sera égal à $\sim 10 \cdot N \text{ \AA}$. Les polytypes des micas les plus longs trouvés jusqu'au présent comprennent 94, 36 et 32 feuillets (Fregola et Scandale, 2011 ;

Kogure et Nespolo, 1999); évidemment le polytype le plus court est celui dont la période correspond à un seul feuillet (polytype 1M).

2.5 Polytypes et structures OD

Dornberger-Schiff (1956, 1964, 1966 et 1979) a recherché les causes du polytypisme en relation à la symétrie des feuillets et à leur empilement, en faisant abstraction de la composition chimique. Dornberger-Schiff et ses collaborateurs ont, ainsi, développé la théorie OD (« order-disorder »), qui représente la véritable théorie géométrique du polytypisme (Đurovič, 1997).

La notion de « structures OD » a été introduite pour identifier les structures formées par des parties périodiques, appelé « *feuillets OD* », qui ne coïncident pas forcément avec le feuillet cristallographique et dont le choix n'est pas unique (Grell, 1984). Le terme anglais « order-disorder » indique que l'empilement des feuillets peut former des structures ordonnées (périodiques) ou désordonnées (non périodiques). Le concept d'« ordre-désordre », ainsi, n'est pas lié au désordre chimique.

Un rôle fondamental dans la théorie OD est joué par la « condition de voisinage » (en anglais « vicinity condition », VC), qui affirme l'équivalence géométrique de paires de feuillets. La VC consiste en trois règles (Dornberger-Schiff, 1964 and Dornberger-Schiff & Fichtner, 1972) :

- (α) tout feuillet est géométriquement équivalent ou, le cas échéant, le nombre de types des feuillets différents est limité ;
- (β) les groupes de translation des feuillets sont identiques ou ils ont un sous-groupe commun ;
- (γ) les côtés équivalents des feuillets équivalents sont proches de côtés équivalents des feuillets adjacents, de façon à ce que l'ensemble résultant soit aussi équivalent.

Dans les structures OD les feuillets géométriquement équivalents sont reliés par l'application de deux types d'opérations de symétrie : les opérations τ , qui ne changent pas le signe de la coordonnée dans la direction d'empilement, et les opérations ρ , qui, au contraire, changent le signe en renversant le feuillet. Le produit de deux opérations ρ équivaut à une opération τ ($\rho \cdot \rho = \tau$). Les opérations τ et ρ peuvent être *locales* ou *globales* selon qu'elles opèrent seulement dans un sous-espace du cristal ou dans tout l'espace.

Pour mieux comprendre ces concepts de la théorie OD on peut prendre en considération l'exemple d'une structure à empilement compact des sphères A (Đurovič, 1997), représentée

en figure 2.15. Chaque sphère A est entourée par 6 sphères et 6 cavités, en deux groupes de trois représentés respectivement par les symboles Δ et ∇ , sur lesquelles peuvent se placer les sphères du feuillet suivant.

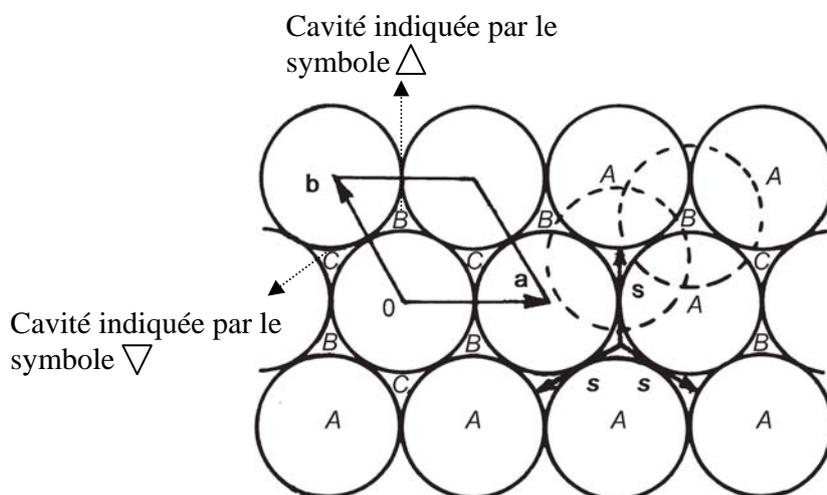


Fig 2.15 : L'empilement compact des sphères (Đurovič, 1997).

Si les sphères du feuillet suivant sont positionnées en correspondance des cavités Δ , le couple de feuillets obtenu sera de type AB, en revanche, si elles sont en correspondance des cavités ∇ , on obtient le couple AC. L'équivalence géométrique des cavités Δ et ∇ implique que les deux couples de feuillets AB et AC sont aussi équivalents : les réflexions par les miroirs passant par le centre des sphères A transforment B en C et *vice versa*.

Le feuillet des sphères a symétrie $P(6/m)mm$, comme montré sur la figure 2.16.

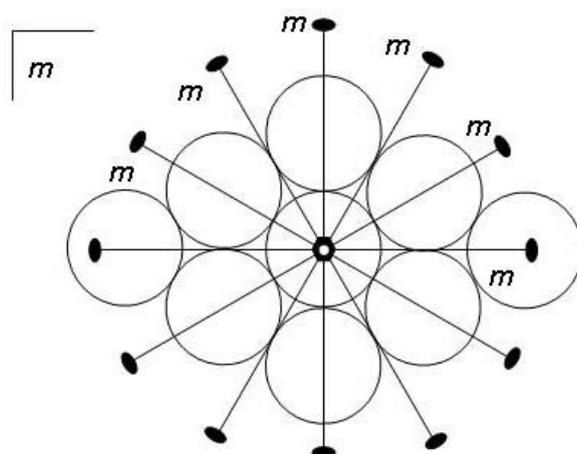


Fig. 2.16 : Symétrie du feuillet des sphères : on observe la présence d'un axe d'ordre 6, d'un miroir orthogonal à l'axe 6 (coïncidant ainsi avec le plan du dessin) et 6 autres miroirs m perpendiculaires au plan du dessin (qui contiennent l'axe 6), plus les axes d'ordre 2 leur perpendiculaires et le centre d'inversion.

Douze opérations parmi les 24 de $P(6/m)mm$ sont de type τ et forment un sous-groupe d'indice 2 ($P(6)mm$); en revanche les 12 autres opérations sont de type ρ et correspondent au coset obtenu en décomposant $P(6/m)mm$ en termes de $P(6)mm$. Si on analyse les 12 opérations τ , on observe que seulement 6 sont valides pour chaque couple de feuillets adjacents (fig. 2.17); ainsi il s'agit d'opérations globales. Ces 6 opérations forment un sous-groupe ($P(3)m1$) d'indice 4 par rapport à $P(6/m)mm$ et d'indice 2 par rapport à $P(6)mm$. Si N est l'ordre du groupe des opérations τ ($P(6)mm$) et F celui du sous-groupe des 6 opérations ($P(3)m1$), $Z = N/F = 2$ indique le nombre des positions possibles pour un feuillet successif, de façon à former un couple de feuillets géométriquement équivalents (relation NFZ valide avec quelques modifications pour toutes les catégories des OD structure ; Dornberger-Schiff, 1964).

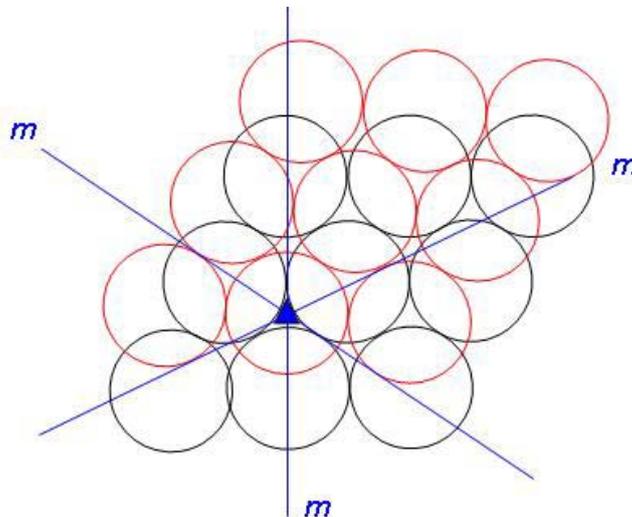


Fig 2.17 : La symétrie de l'empilement compact de 2 feuillets des sphères : les opérations τ valides pour les deux feuillets sont : 1, $6^2(=3^1)$, $6^4(=3^2)$, $m_{[100]}$, $m_{[010]}$, $m_{[110]}$ (les opérations non valables sont : 6^1 , $6^3(=2^1)$, 6^5 , $m_{[210]}$, $m_{[120]}$, $m_{[1\bar{1}0]}$).

Les structures de différentes substances (qui diffèrent, ainsi, par la composition, les paramètres de maille, etc.), bâties sur le même principe de symétrie, c'est-à-dire qui sont formés par feuillets équivalents (c'est-à-dire feuillets du même type), appartiennent à la même famille. Cette famille prend le nom de famille du groupoïde (« OD *groupoid family*»). En cristallographie la notion mathématique de groupoïde (catégorie plus générale du groupe, qui comprend aussi les opérations valables dans un sous-espace, Brandt, 1927), à été appliquée par Dornberger-Schiff (1964) et Fichtner (1977, 1980). Le terme « groupoïde » est utilisé

pour désigner l'ensemble des opérations valides dans un sous-espace d'un cristal, plus toutes les opérations de son groupe d'espace, c'est-à-dire l'ensemble des opérations locales et globales.

La famille du groupoïde est caractérisée par deux types de symétries : la symétrie propre du feuillet (symétrie λ) et la symétrie d'un couple de feuillets (symétrie σ ; les opérations de symétrie σ transforment un feuillet en son voisin).

Le symbole de la famille du groupoïde consiste en deux lignes : une contenant les symétries λ et σ , l'autre contenant la projection sur le plan ab du vecteur qui relie l'origine d'un feuillet à l'origine du feuillet successif.

2.6 Interprétation OD de la structure des micas

Selon la théorie OD, les micas sont formés par deux types de feuillets OD non-polaires, qui ne coïncident pas avec le feuillet cristallographique : le feuillet octaédrique (Oc) et celui tétraédrique (Tet). Le feuillet OD octaédrique comprend le plan des cations octaédriques et la moitié des atomes d'oxygène des deux côtés de ce plan; le feuillet OD tétraédrique est formé par le plan des cations inter-feuillet et par les deux couches tétraédriques adjacentes au plan (Dornberger-Schiff *et al.*, 1982). Ces feuillets OD sont indiqués avec la lettre L : les feuillets tétraédriques avec L_{2n} et ceux octaédriques avec L_{2n+1} , d'après leur séquence dans la structure (fig. 2.18). Pour les micas, le symbole de la famille du groupoïde contient dans la première ligne les symétries λ du feuillet OD tétraédrique et octaédrique et dans la deuxième ligne la projection sur le plan ab du vecteur qui relie l'origine de L_{2n} à l'origine de L_{2n+1} (Dornberger-Schiff *et al.*, 1982 ; Backhaus & Āurovič, 1984).

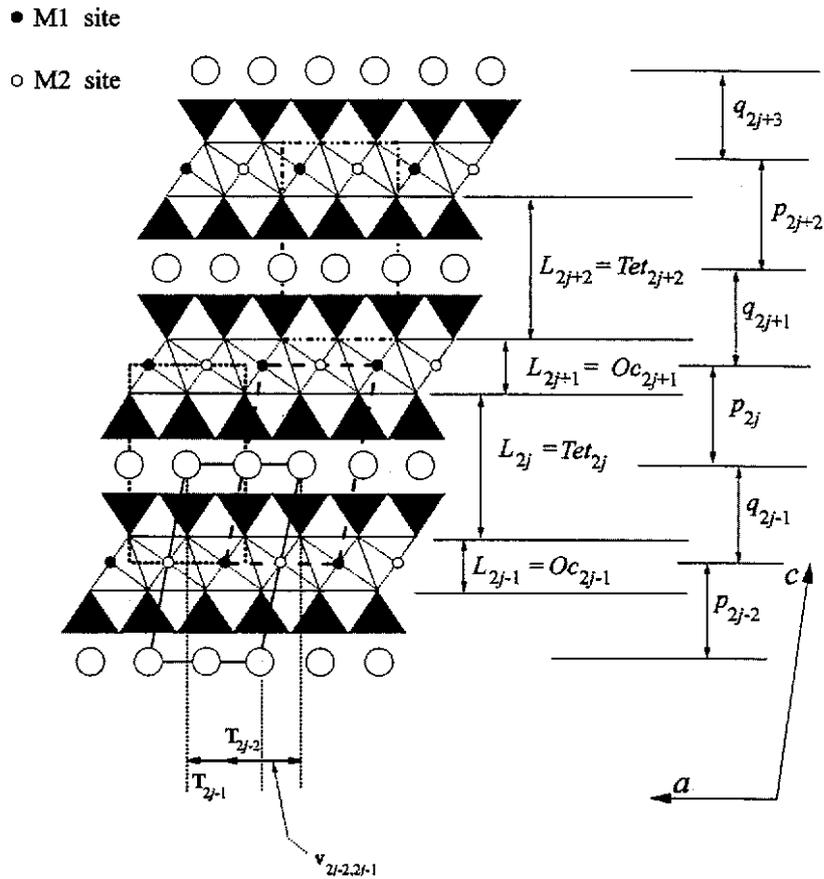


Fig. 2.18 : Représentation schématique de feuillets OD, indiqué par la lettre L et des packets OD, indiqué par les lettre p et q, selon la polarité (Nespolo et Āuroviĉ, 2002).

Feuillet OD tétraédrique (Tet) : deux modèles ont été proposés pour décrire la symétrie de ce feuillet. Selon le modèle de Pauling (1930), qui ignore toute distorsion structurale, la symétrie est $P(6/m)mm$. Le modèle trigonal, en revanche, prend en considération la ditrigonalization de la couche tétraédrique et néglige toute autre distorsion. Ces dernières, en effet, influencent la géométrie du cliché de diffraction de façon négligeable et, en première approximation, peuvent être ignorées (Nespolo et Āuroviĉ, 2002). Dans le modèle trigonal, la symétrie du feuillet tétraédrique est $P(\bar{3})1m$ ou $P(\bar{6})2m$ selon que les rotations des feuillets M successifs correspondent à $2n \times 60^\circ$ ou $(2n+1) \times 60^\circ$ (Nespolo et Āuroviĉ, 2002) (fig. 2.19).

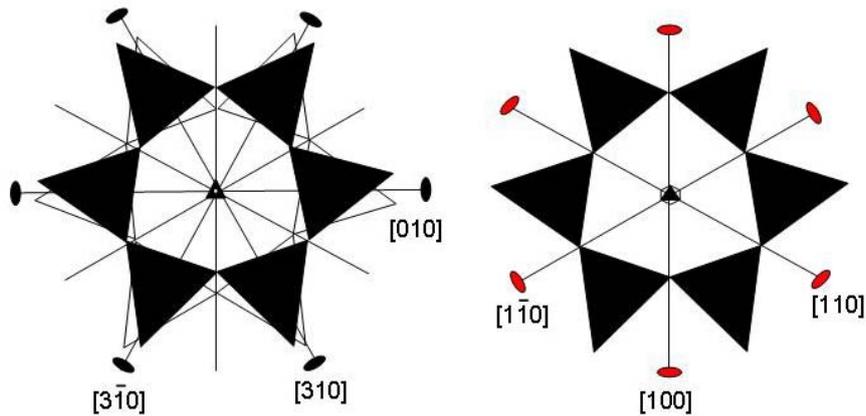


Fig. 2.19 : Symétries du feuillet tétraédrique dans le modèle trigonal. À gauche la symétrie $P(\bar{3})1m$, à droite $P(\bar{6})2m$

Si les rotations sont des multiples paires de 60° , les cations inter-feuillet sont en coordination ditrigonale antiprismatique et le polytype appartient à la *sous-famille A* ; en revanche si les rotations sont des multiples impairs de 60° , la coordination des cations I est trigonale prismatique et le polytype appartient à la *sous-famille B* (Backhaus & Āuroviĉ, 1984) (fig. 2.20).

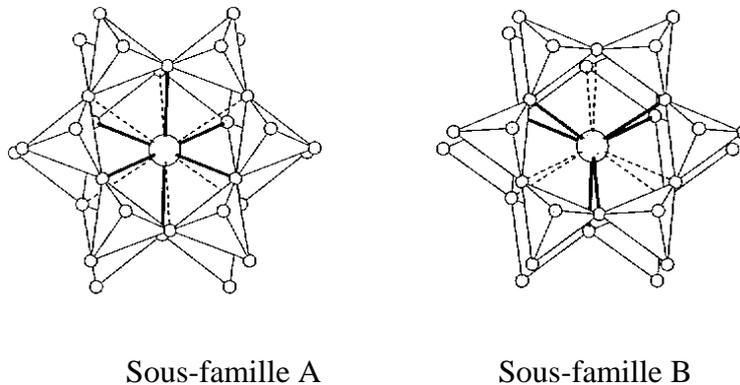


Fig. 2.20 : Coordination ditrigonale antiprismatique du cation inter-feuillet dans un polytype de la *sous-famille A* (à gauche) et coordination trigonale prismatique dans un polytype de la *sous-famille B* (à droite) (Ferraris et Ivaldi, 2002).

Les polytypes où les feuillets Tet des deux symétries coexistent ont été appelés « mixed-rotation polytypes » (Nespolo, 1999). Ces polytypes sont des structures OD seulement dans le modèle de Pauling (c'est-à-dire quand la ditrigonalisation est nulle), autrement l'empilement des feuillets ne respect plus la « vicinity condition » (Backhaus & Āuroviĉ, 1984). Dans ce cas les côtés du feuillet OD octaédrique sont proches respectivement d'un feuillet OD tétraédrique à symétrie $P(\bar{3})1m$ et d'un autre à symétrie $P(\bar{6})2m$. Les deux côtés du feuillet OD octaédrique ne sont, ainsi, pas proches des feuillets tétraédriques équivalents et la règle

γ de la « vicinity condition » n'est plus respectée. Cela montre que tous les polytypes ne sont pas forcément des structures OD, alors que le contraire est toujours vrai (Zvyagin, 1993).

Feuillet OD octaédrique (Oc) : la symétrie du feuillet octaédrique est différente pour les trois familles : $H\bar{3}1m$ pour les micas homo-octaédriques, $P\bar{3}1m$ pour les méso-octaédriques et $P(3)12$ pour les hétéro-octaédriques (fig. 2.21). Le feuillet Oc des micas hétéro-octaédriques, en fait, inclut 6 opérations de symétrie : les 3 opérations τ 1 , $3^+_{[001]}$, $3^-_{[001]}$ et les 3 opérations ρ $2_{[010]}$, $2_{[310]}$ et $2_{[3\bar{1}0]}$ (indices exprimés dans la maille orthohexagonale). Le feuillet Oc des micas méso-octaédriques présente 12 opérations : les 6 opérations τ 1 , $3^+_{[001]}$, $3^-_{[001]}$, $m_{(010)}$, $m_{(110)}$, $m_{(\bar{1}\bar{1}0)}$ et les 6 opérations ρ $2_{[010]}$, $2_{[310]}$ et $2_{[3\bar{1}0]}$, $\bar{3}^+_{[001]}$, $\bar{3}^-_{[001]}$ et $\bar{1}$. Pour les feuillets Oc des micas homo-octaédriques, ces 12 opérations doivent être multipliées par 3 ; à cause des translations additionnelles qui font que, par rapport au référentiel commun, la maille est centrée H (cette dernière résulte du fait que les trois sites M ont la même occupation et dimension) (fig.2.22).

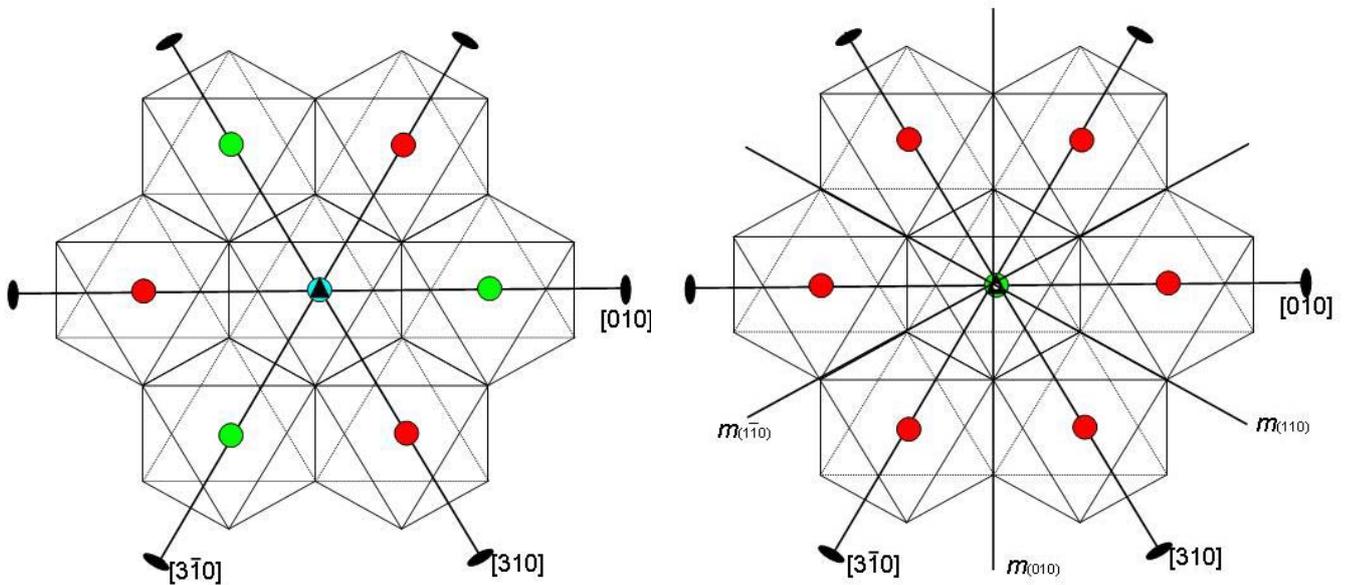


Fig. 2.21: Symétrie $P(3)12$ du feuillet Oc pour les micas hétéro-octaédrique (à gauche), symétrie $P\bar{3}1m$ du feuillet Oc pour les micas méso-octaédriques (maille orthohexagonale).

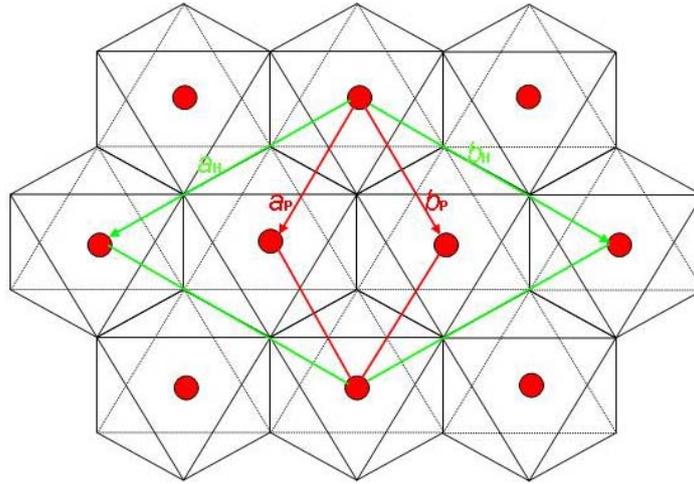


Fig. 2.22 : Maille H (en vert) et P (en rouge) pour les micas homo-octaédriques.

Le choix de l'origine dans le feuillet Oc dépend de la famille : pour les micas homo-octaédriques l'origine est choisie au point de symétrie $\bar{3}1m$, c'est-à-dire sur l'un des trois sites M ; pour la famille méso-octaédrique l'origine est également au point avec symétrie $\bar{3}1m$, qui correspond au site avec une occupation différente (Dornberger-Schiff *et al.*, 1982). Pour les micas hétéro-octaédriques l'origine pourrait être choisie arbitrairement sur un des sites M (points avec une symétrie 312). En considérant que dans les micas dioctaédriques l'origine est choisie dans le site vacant, pour les micas hétéro-trioctaédriques elle est prise sur le site de densité électronique la plus basse (Đurovič *et al.*, 1984). Selon que l'origine se trouve dans un site *trans* ou *cis*, le feuillet M peut être distingué en feuillet $M1$ ou $M2$ (Nespolo *et al.*, 1999) Par rapport aux symétries du feuillet Oc , les symboles des familles du groupoïde OD sont reportés dans le tableau 2.1.

	Familles du groupoïde	
	Sous-famille A	Sous-famille B
Micas homo-octaédriques	$P(\bar{3})1m$ $H(\bar{3})1m$ [1/3, 0]	$P(\bar{6})2m$ $H(\bar{3})1m$ [1/3, 0]
Micas méso-octaédriques	$P(\bar{3})1m$ $P(\bar{3})1m$ [1/3, 0]	$P(\bar{6})2m$ $P(\bar{3})1m$ [1/3, 0]
Micas hétéro-octaédriques	$P(\bar{3})1m$ $P(3)12$ [1/3, 0]	$P(\bar{6})2m$ $P(3)12$ [1/3, 0]

Tableau 2.1 : Symétries des familles du groupoïde OD par rapport aux symétries des feuillets OD octaédriques et tétraédriques.

On peut simplifier la description des polytypes des micas, en introduisant une autre unité OD à la place des deux feuillets non-polaires (Dornberger-Schiff *et al.* 1982). Cette unité, appelée « packet OD », est formé par la moitié d'un feuillet OD octaédrique et la moitié d'un feuillet OD tétraédrique. Dans la structure des micas il y a un seul type de packet OD, qui est polaire, au contraire des deux feuillets OD. Le feuillet M est, ainsi, formé par deux packets OD de polarité opposé par rapport à la direction d'empilement, qui sont indiqués avec les lettres p and q ($p_{2n} = \text{Tet}_{2n}/2 + \text{Oc}_{2n+1}/2$ et $q_{2n-1} = \text{Oc}_{2n-1}/2 + \text{Tet}_{2n}/2$) (Dornberger-Schiff *et al.* 1982) (voir la figure 2.18). Les packets OD ont symétrie $P(3)1m$, $P1m(1)$ et $P(1)$ respectivement pour les familles homo, méso et hétéro-octaédriques.

2.7 Symétrie du feuillet M

La symétrie λ idéale du feuillet M dépend de la famille et du type de feuillet, comme montré dans le tableau 2.2. La symétrie maximale pour un feuillet de type M1 des micas homo-octaédriques ou meso-octaédriques est $C12/m(1)$. Dans ce cas il y a seulement un site tétraédrique indépendant et le site octaédrique $M2$ est équivalent à $M3$. En revanche, la symétrie maximale pour un feuillet de type M1 des micas hétéro-octaédrique ou d'un feuillet de type M2 est $C12(1)$.

Dans les structures réelles la symétrie λ peut être inférieure à $C12/m(1)$ ou $C12(1)$. Ce phénomène, qui prend le nom de *désymétrisation*, est dû au fait que dans les structures OD réelles, tant ordonnées que désordonnées, les opérations de symétrie locales sont seulement approchées et les coordonnées atomiques peuvent être légèrement différentes par rapport aux valeurs imposées par la famille du groupoïde OD (Đurovič, 1979). Par conséquent, la symétrie λ peut être inférieure à la symétrie maximale, mais doit être compatible avec le groupe d'espace du polytype. La symétrie λ , ainsi, peut être un sous-groupe de $C12/m(1)$ ou $C12(1)$ (Ferraris & Ivaldi, 2002) :

- $C1m(1)$: le miroir coïncide avec le plan ac du feuillet. $M2$ et $M3$ sont équivalents ; seulement deux sites tétraédriques indépendants sont présents ($T1_{\text{sup}} = T2_{\text{sup}}$ et $T1_{\text{inf}} = T2_{\text{inf}}$, où « inf » et « sup » indiquent respectivement la couche tétraédrique inférieure et supérieure).
- $C12(1)$: l'axe 2 est le long de l'axe b du feuillet. Les sites $M2$ et $M3$ ne sont plus équivalents et les relations de symétrie entre les sites tétraédriques sont : $T1_{\text{sup}} = T1_{\text{inf}}$ et $T2_{\text{sup}} = T2_{\text{inf}}$.
- $\bar{C}1$: $M2$ et $M3$ sont équivalents et $T1_{\text{sup}} = T2_{\text{inf}}$, $T2_{\text{sup}} = T1_{\text{inf}}$
- $C1$: tant les sites octaédriques que les tétraédriques sont tous indépendants.

Ferraris et Ivaldi (2002) ont résumé, dans le tableau 2.2, la symétrie possible du feuillet M pour chaque famille des micas, les relations de densité électronique dans les sites M, l'origine du feuillet Oc et le type de feuillet M :

Famille	Densité électronique dans les sites M	Symétrie λ du feuillet	Origine	Type de feuillet M
Homo-octaédrique $M1 = M2 = M3$	$\delta(M1) = \delta(M2) = \delta(M3)$	$C12/m(1)$	--	M1
Méso- octaédrique $M1 \neq M2 = M3$ $M1 = M2 \neq M3$ $M1 = M3 \neq M2$	$\delta(M1) \neq \delta(M2) = \delta(M3)$ $\delta(M1) = \delta(M2) \neq \delta(M3)$ $\delta(M1) = \delta(M3) \neq \delta(M2)$	$C12/m(1)$ $C12(1)$ $C12(1)$	$M1$ $M3$ $M2$	M1 M2 M2
Hétéro-octaédrique $M1 \neq M2 \neq M3$	$\delta(M1) \leq \delta(M2); \delta(M1) \leq \delta(M3)$ $\delta(M2) < \delta(M1); \delta(M2) < \delta(M3)$ $\delta(M3) < \delta(M1); \delta(M3) < \delta(M2)$	$C12(1)$ $C12(1)$ $C12(1)$	$M1$ $M2$ $M3$	M1 M2 M2

Tableau 2.2 : Les symétries λ possibles du feuillet M, par rapport à la famille et au type de feuillet (Ferraris et Ivaldi, 2002).

2.8 Symboles utilisés pour la description des polytypes des micas

Selon le comité conjoint IUCr-IMA ad hoc sur la nomenclature des structures désordonnées, modulées et polytypiques (Guinier *et al.*, 1984) le symbolisme pour les polytypes peut être divisé en deux catégories : le symbolisme indicatif, qui peut être utilisé sans connaître la structure cristalline, et le symbolisme descriptif, qui spécifie la séquence d'empilement des feuillets, en permettant d'identifier la structure et la symétrie d'un polytype.

Le symbolisme indicatif communément utilisé pour les phyllosilicates est celui de Ramsdell (1947). Les symboles de Ramsdell peuvent être écrits comme NM_n où N correspond au nombre des feuillets dans la période du polytype et M au système cristallin ou réticulaire (par exemple C indique le système cubique, T celui trigonal, Q tétragonal, A triclinique, etc.). L'indice n est un nombre séquentiel qui indique souvent l'ordre dans lequel le polytype a été découvert, mais pour les micas les indices 1, 2 et 3 indiquent souvent la série structurale à laquelle le polytype appartient (Takeda et Ross, 1995).

Dans le cadre du symbolisme descriptif, les polytypes des micas peuvent être décrits par des symboles rotationnels, qui donnent la rotation relative entre deux feuillets successifs, ou des symboles orientationnels, qui donnent l'orientation des feuillets M par rapport à un référentiel fixe dans l'espace (Nespolo & Āurovič, 2002). Les symboles rotationnels et orientationnels les plus utilisés sont respectivement les symboles RTW et les symboles OD.

Les symboles RTW (Ross *et al.*, 1966) sont formés par une séquence de N caractères ($N =$ nombre des feuillets dans la période du polytype) $A_j = 0, \pm 1, \pm 2, 3$ où le j -ième caractère indique l'angle de rotation entre le j -ième et le $(j+1)$ -ième feuillets, comme multiple entier de 60° .

Les symboles OD (Āurovič & Dornberger-Schiff, 1979 ; Dornberger-Schiff *et al.*, 1982 ; Backhaus & Āurovič, 1984 ; Āurovič *et al.*, 1984) consistent en deux lignes de caractères entre deux barres verticales qui délimitent la période du polytype. Si N est le nombre de feuillets dans la période du polytype, la première ligne est composée par $2N$ caractères T_j ($j = 0, 2N-1$), qui indiquent les orientations des packets OD, la deuxième ligne par N caractères $v_{2j,2j+1}$, qui correspondent à la somme de $T_{2j} + T_{2j+1}$ et donnent l'orientation du feuillet formé par les deux packets. Le caractère « . » dans la première ligne indique la position du feuillet OD octaédrique. Le vecteur somme $v_{2j,2j+1}$ peut correspondre aux caractères 0~5 (fig. 2.23), +, - (déplacement respectivement de $+b/3$ et $-b/3$) et * (s'il est zero). Dans les micas la présence des cations inter-feuillet empêche le déplacement d'un feuillet par rapport au successif ; la deuxième ligne contient alors le caractère *.

$$\begin{vmatrix} T_0 & \cdot & T_1 & T_2 & \cdot & T_3 & \dots \\ v_{0,1} & & * & v_{2,3} & & \dots \end{vmatrix}$$

La différence $v_{2j,2j+1} - v_{2j-2,2j-1}$ entre deux vecteurs $\langle v \rangle$ successifs correspond au j -ième symbole RTW avec un changement de signe, dû au fait que les symboles OD sont définis en sens horaire, les symboles RTW en sens antihoraire (Nespolo & Āurovič, 2002).

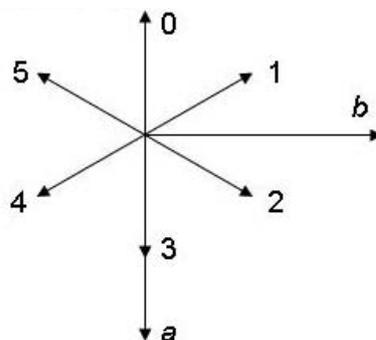


Fig 2.23 : Les vecteurs OD.

Selon la famille des micas, le symbole OD peut être plus ou moins modifié (Dornberger-Schiff *et al.*, 1982):

- famille homo-octaédrique : on peut distinguer seulement deux orientations du packet OD, parce que les sites M, qui ont la même occupation, forment un motif de symétrie hexagonale, mais la symétrie du feuillet est monoclinique. Les deux orientations sont tournées de 180° et sont indiquées avec les lettres *e* (“even” pour les vecteurs 0, 2 et 4) et *u* (“uneven” pour les vecteurs 1, 3 et 5). Le choix entre *e* et *u* est déterminé par la nécessité d’obtenir un angle β obtus (*b-unique setting*, selon la définition de Tables Internationales de Cristallographie Volume A). La première ligne qui en résulte est, ainsi, redondante et le symbole OD peut être écrit en utilisant seulement les vecteurs $\langle v \rangle$, comme montré dans l’exemple du paragraphe 2.9.
- Famille méso-octaédrique : puisque le vecteur $v_{2j,2j+1}$ est la somme des vecteurs T_{2j} et T_{2j+1} , seule la première ligne est nécessaire pour décrire le polytype.
- Famille hétéro-octaédrique : le point « . » dans la premier ligne du symbole indique la position du site octaédrique dans lequel l’origine est fixée, mais dans le cas des micas hétéro-octaédriques il reste le problème de savoir la disposition des autres cations dans les autres sites. Pour éliminer cette ambiguïté, le point est substitué par le symbole ' ou '' pour indiquer la chiralité du packet. Par convention la chiralité est déterminée par la direction qui connecte le site octaédrique de densité électronique la plus basse (où est fixée l’origine du feuillet O_c) à celui de densité électronique la plus élevée : si la direction est horaire, le packet est dextrogyre (indiqué par ') et *vice versa* (Đurovič *et al.*, 1984) (fig. 2.24).

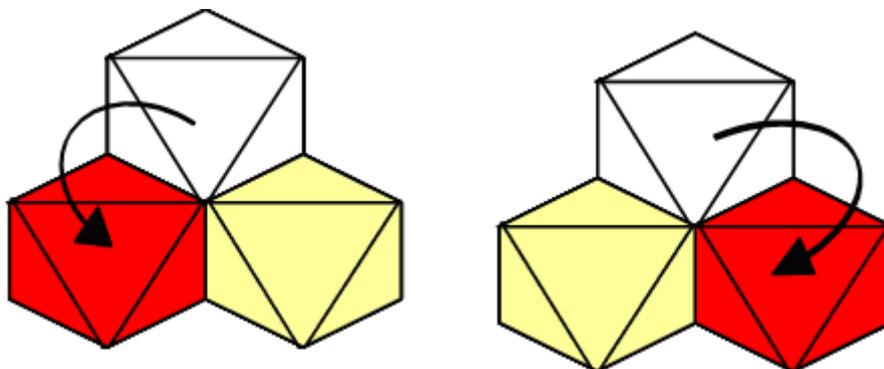


Fig 2.24: rouge = site de densité plus élevée ; blanc = site de densité plus basse ; jaune = site de densité intermédiaire; à gauche le packet est lévogyre (''), à droite dextrogyre (').

2.9 Symboles OD et détermination de la symétrie d'un polytype

Les symboles OD permettent d'identifier de façon unique la séquence d'un polytype. Leur importance est due au fait qu'ils permettent de déterminer non seulement la symétrie du polytype, mais aussi celle des ses feuillet, en utilisant les propriétés de symétrie reportées dans les tableaux 2.3.

Les polytypes de micas peuvent avoir une symétrie hexagonale, trigonale, orthorhombique, monoclinique ou triclinique (Takeda, 1971). Il y a, ainsi, au maximum 24 opérations de symétrie possibles (qui constituent le groupe ponctuel $6/mmm$) pour les polytypes. L'effet de chacune d'elles sur les vecteurs OD est reporté dans le tableau 2.3, où les vecteurs OD sont indiqués par les lettres i, j, ...p. Les opérations, divisées en τ et ρ , sont représentées par les symboles Hermann-Mauguin étendus (H-M) et par rapport au référentiel orthohexagonal (ORT) de la maille C_2 (Tables Internationales de Cristallographie Volume A, Arnold, 2002) (Nespolo et Đurovič, 2002).

τ -point operation		Character conversion by point operation j: 0 1 2 3 4 5 eu*	ρ -point operation	
H-M	ORT		H-M	ORT
1		j: 0 1 2 3 4 5 eu*	$\bar{1}$	$\bar{1}$
$(6)^{-1}$	$(6)^{-1}$	1+j: 1 2 3 4 5 0 ue*	$(\bar{6})^{-1}$	$(\bar{6})^{-1}$
$(3)^{-1}$	$(3)^{-1}$	2+j: 2 3 4 5 0 1 eu*	$(\bar{3})^{-1}$	$(\bar{3})^{-1}$
$(2)^1$	$(2)^1$	3+j: 3 4 5 0 1 2 ue*	$(\bar{2})^1 = m_{(001)}$	$(\bar{2})^1 = m_{(001)}$
$(3)^1$	$(3)^1$	4+j: 4 5 0 1 2 3 eu*	$(\bar{3})^1$	$(\bar{3})^1$
$(6)^1$	$(6)^1$	5+j: 5 0 1 2 3 4 ue*	$(\bar{6})^1$	$(\bar{6})^1$
'	'		'	'
"	"		"	"
τ -point operation		Character conversion by point operation j: 0 1 2 3 4 5 eu*	ρ -point operation	
H-M	ORT		H-M	ORT
$[m \dots (\dots)]$	$m_{(1\bar{3}0)}$	5-j: 5 4 3 2 1 0 ue*	$[2 \dots (\dots)]$	$2_{[1\bar{1}0]}$
$[\dots (\dots) m \dots]$	$m_{(1\bar{1}0)}$	4-j: 4 3 2 1 0 5 ue*	$[\dots (\dots) 2 \dots]$	$2_{[3\bar{1}0]}$
$[\dots m (\dots)]$	$m_{(100)}$	3-j: 3 2 1 0 5 4 ue*	$[\dots 2 (\dots)]$	$2_{[100]}$
$[\dots (\dots) m \dots]$	$m_{(110)}$	2-j: 2 1 0 5 4 3 ue*	$[\dots (\dots) 2 \dots]$	$2_{[310]}$
$[m \dots (\dots)]$	$m_{(130)}$	1-j: 1 0 5 4 3 2 ue*	$[2 \dots (\dots)]$	$2_{[110]}$
$[\dots (\dots) \dots m]$	$m_{(010)}$	-j: 0 5 4 3 2 1 ue*	$[\dots (\dots) \dots 2]$	$2_{[010]}$
'	'		'	'
"	"		"	"

τ -point operation		effect on OD symbol sequence	ρ -point operation		effect on OD symbol sequence
H-M	ORT		H-M	ORT	
1		$\langle i' \rangle, \langle j' \rangle, \dots, \langle p' \rangle$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\langle p'' \rangle, \dots, \langle j'' \rangle, \langle i'' \rangle$
$(6)^{-1}$	$(6)^{-1}$	$\langle 1+i' \rangle, \langle 1+j' \rangle, \dots, \langle 1+p' \rangle$	$(\bar{6})^{-1}$	$(\bar{6})^{-1}$	$\langle 1+p'' \rangle, \dots, \langle 1+j'' \rangle, \langle 1+i'' \rangle$
$(3)^{-1}$	$(3)^{-1}$	$\langle 2+i' \rangle, \langle 2+j' \rangle, \dots, \langle 2+p' \rangle$	$(\bar{3})^{-1}$	$(\bar{3})^{-1}$	$\langle 2+p'' \rangle, \dots, \langle 2+j'' \rangle, \langle 2+i'' \rangle$
$(2)^1$	$(2)^1$	$\langle 3+i' \rangle, \langle 3+j' \rangle, \dots, \langle 3+p' \rangle$	$(\bar{2})^1 = m_{(001)}$	$(\bar{2})^1 = m_{(001)}$	$\langle 3+p'' \rangle, \dots, \langle 3+j'' \rangle, \langle 3+i'' \rangle$
$(3)^1$	$(3)^1$	$\langle 4+i' \rangle, \langle 4+j' \rangle, \dots, \langle 4+p' \rangle$	$(\bar{3})^1$	$(\bar{3})^1$	$\langle 4+p'' \rangle, \dots, \langle 4+j'' \rangle, \langle 4+i'' \rangle$
$(6)^1$	$(6)^1$	$\langle 5+i' \rangle, \langle 5+j' \rangle, \dots, \langle 5+p' \rangle$	$(\bar{6})^1$	$(\bar{6})^1$	$\langle 5+p'' \rangle, \dots, \langle 5+j'' \rangle, \langle 5+i'' \rangle$
$[m \dots (\dots)]$	$m_{(\bar{1}\bar{3}0)}$	$\langle 5-i'' \rangle, \langle 5-j'' \rangle, \dots, \langle 5-p'' \rangle$	$[2 \dots (\dots)]$	$2_{[1\bar{1}0]}$	$\langle 5-p' \rangle, \dots, \langle 5-j' \rangle, \langle 5-i' \rangle$
$[\dots (\dots) m \dots]$	$m_{(1\bar{1}0)}$	$\langle 4-i'' \rangle, \langle 4-j'' \rangle, \dots, \langle 4-p'' \rangle$	$[\dots (\dots) 2 \dots]$	$2_{[3\bar{1}0]}$	$\langle 4-p' \rangle, \dots, \langle 4-j' \rangle, \langle 4-i' \rangle$
$[\dots m (\dots) \dots]$	$m_{(100)}$	$\langle 3-i'' \rangle, \langle 3-j'' \rangle, \dots, \langle 3-p'' \rangle$	$[\dots 2 (\dots) \dots]$	$2_{[100]}$	$\langle 3-p' \rangle, \dots, \langle 3-j' \rangle, \langle 3-i' \rangle$
$[\dots (\dots) m \dots]$	$m_{(110)}$	$\langle 2-i'' \rangle, \langle 2-j'' \rangle, \dots, \langle 2-p'' \rangle$	$[\dots (\dots) 2 \dots]$	$2_{[310]}$	$\langle 2-p' \rangle, \dots, \langle 2-j' \rangle, \langle 2-i' \rangle$
$[m \dots (\dots) \dots]$	$m_{(130)}$	$\langle 1-i'' \rangle, \langle 1-j'' \rangle, \dots, \langle 1-p'' \rangle$	$[\dots 2 (\dots) \dots]$	$2_{[110]}$	$\langle 1-p' \rangle, \dots, \langle 1-j' \rangle, \langle 1-i' \rangle$
$[\dots (\dots) \dots m]$	$m_{(010)}$	$\langle -i'' \rangle, \langle -j'' \rangle, \dots, \langle -p'' \rangle$	$[\dots (\dots) \dots 2]$	$2_{[010]}$	$\langle -p' \rangle, \dots, \langle -j' \rangle, \langle -i' \rangle$

Tableaux 2.3: Tableaux de conversion des symboles OD pour les polytypes des micas.

Ici on reporte des exemples pour comprendre comment on détermine la symétrie d'un polytype en analysant les opérations τ et ρ qui relient les packets (Backhaus & Đurovič, 1984). Si on considère un polytype homo-octaédrique à deux feuillets tournés de 120° (indiqué par

$2M_1$ d'après la notation de Ramdell), le symbole OD complet est : $\begin{vmatrix} e & e & e & e \\ 5 & * & 1 & \end{vmatrix}$, parce que

les packets OD ont tous la même orientation e (voir paragraphe 2.8). Dans ce cas la première ligne est redondante et le symbole se réduit aux seuls vecteurs 51. Les opérations locales τ et ρ qui font passer de e à e sont : $(3)^{-1}$, $(3)^1$, $m_{(110)}$ et $m_{(1\bar{1}0)}$, $(\bar{3})^1$, $2_{[3\bar{1}0]}$ et $2_{[310]}$. Les opérations globales sont : l'opération $\tau_{c(010)}$ et l'opération $\rho_{2_{[010]}}$ qui relient le vecteur 5 à 1 et l'opération $\rho_{\bar{1}}$ qui relie 5 à 5 et 1 à 1.

Les opérations locales sont valides pour certains couples des packets, contrairement aux opérations globales qui sont valides pour tous les packets ; pour cette raison ces dernières nous permettent de trouver le groupe d'espace du polytype. En considérant le réseau orthohexagonal centré C commun à tous les polytypes, le groupe d'espace pour ce polytype est $C2/c$.

Si le polytype était méso-octaédrique au lieu de homo-octaédrique, mais composé de deux feuillets de type $M1$, le symbole OD complet serait : $\begin{vmatrix} 2 & 2 & 4 & 4 \\ 5 & * & 1 & \end{vmatrix}$. Les vecteurs $\langle v \rangle$ (5 et 1)

sont la somme des deux vecteurs d'orientation (2.2 et 4.4. respectivement), la deuxième ligne est, ainsi, redondante et seule la première ligne $[2.2 \ 4.4]$ est nécessaire pour décrire le

polytype. On peut analyser en détail les opérations de symétrie, en prenant une ligne étendue de caractères du symbole :

$$\dots 2.2 \quad 4.4 \quad 2.2 \quad 4.4 \dots$$

$$\dots p_0 \cdot q_1 \quad p_2 \cdot q_3 \quad p_0 \cdot q_1 \quad p_2 \cdot q_3 \dots$$

Les opérations valides seulement dans le premier feuillet |2.2| sont :

- opérations ρ qui relient le packet p_0 à q_1 ($2 \rightarrow 2$) : $\bar{1}$ et $2_{[3\bar{1}0]}$
- opérations τ qui relient les packet p_0 et q_1 à eux-mêmes ($2 \rightarrow 2$) : 1 et $m_{(1\bar{1}0)}$

Pour le deuxième feuillet |4.4| les opérations sont :

- opérations ρ qui relient le packet p_2 à q_3 ($4 \rightarrow 4$) : $\bar{1}$ et $2_{[310]}$
- opérations τ qui relient le packet p_2 et q_1 à eux-mêmes ($4 \rightarrow 4$) : 1 et $m_{(110)}$.

Les opérations globales, valides pour tout le polytype, sont :

- opération τ qui relie chaque packet à lui-même : 1
- opération τ qui relie le packet p_0 à p_2 et q_1 à q_3 (*i.e.* le vecteur 2 à 4) et les autres packets selon la relation $p_{2n} \rightarrow p_{2n+2}$ et $q_{2n+1} \rightarrow q_{2n+3}$: $c_{(010)}$
- opération ρ qui relie le packet p_{2n} à q_{2n+1} (*i.e.* le vecteur 2 à 2 et 4 à 4): $\bar{1}$
- opération ρ qui relie le packet q_{2n+1} à p_{2n+2} (*i.e.* le vecteur 2 à 4) : $2_{[010]}$ Le groupe d'espace du polytype est encore $C2/c$.

Si le polytype était méso-octaédrique mais avec les feuillets de type M2, le symbole OD serait

par exemple $\left| \begin{array}{cc|cc} 0 & 4 & 0 & 2 \\ 5 & * & 1 & \end{array} \right|$. Dans ce cas les opérations de symétrie sont :

$$\dots 0.4 \quad 0.2 \quad 0.4 \quad 0.2 \dots$$

$$\dots p_0 \cdot q_1 \quad p_2 \cdot q_3 \quad p_0 \cdot q_1 \quad p_2 \cdot q_3 \dots$$

Les opérations valides dans le premier feuillet |0.4| sont :

- opération τ qui relie chaque packet à lui-même : 1
- opération ρ qui relie le packet p_0 à q_1 ($0 \rightarrow 4$) : $2_{[3\bar{1}0]}$
- opération ρ qui relie le packet q_1 à p_0 ($4 \rightarrow 0$) : $2_{[3\bar{1}0]}$

Pour le deuxième feuillet |0.2| les opérations sont :

- opération τ qui relie chaque packet à lui-même : 1
- opération ρ qui relie le packet p_0 à q_1 ($0 \rightarrow 2$) : $2_{[310]}$
- opération ρ qui relie le packet q_1 à p_0 ($2 \rightarrow 0$) : $2_{[310]}$

Les opérations globales valides pour tous les packets sont l'identité et l'opération τ $c_{(010)}$ qui relie le packet p_0 à p_2 et q_1 à q_3 ($0 \rightarrow 0$ et $4 \rightarrow 2$) selon la relation $p_{2n} \rightarrow p_{2n+2}$ et $q_{2n+1} \rightarrow q_{2n+3}$. Le groupe d'espace du polytype est Cc .

Si le polytype était hétéro-octaédrique composé de deux feuillets de type M1, un dextrogyre et

l'autre lévogyre, le symbole serait : $\left| \begin{array}{cccc} 2 & ' & 2 & 4 & '' & 4 \\ 5 & & * & & 1 & \end{array} \right|$.

En écrivant la ligne étendue des caractères OD, on peut analyser les opérations τ et ρ :

$$\begin{array}{cccccc} \dots & 2'2 & 4''4 & 2'2 & 4''4 & \dots \\ \dots & p_0 \cdot q_1 & p_2 \cdot q_3 & p_0 \cdot q_1 & p_2 \cdot q_3 & \dots \end{array}$$

Les opérations locales valides pour certains couples des packets sont :

- opération ρ qui relie le packet p_0 à q_1 ($2' \rightarrow '2$) : $2_{[3\bar{1}0]}$
- opération ρ qui relie le packet p_2 à q_3 ($4'' \rightarrow ''4$) : $2_{[310]}$

Il y a une seule opération globale, à part l'identité, c'est-à-dire l'opération $\tau_{c_{(010)}}$ qui relie le packet p_0 à p_2 et q_1 à q_3 ($2' \rightarrow 4''$ et $'2 \rightarrow ''4$) selon la relation p_{2n} à p_{2n+2} et q_{2n+1} à q_{2n+3} .

Le groupe d'espace du polytype est à nouveau Cc .

Si le polytype était hétéro-octaédrique composé de feuillets de type M2, l'un dextrogyre et

l'autre lévogyre, le symbole serait $\left| \begin{array}{cccc} 0 & ' & 4 & 0 & '' & 2 \\ 5 & & * & & 1 & \end{array} \right|$. Dans ce cas les opérations de symétrie sont :

$$\begin{array}{cccccc} \dots & 0'4 & 0''2 & 0'4 & 0''2 & \dots \\ \dots & p_0 \cdot q_1 & p_2 \cdot q_3 & p_4 \cdot q_5 & p_6 \cdot q_7 & \dots \end{array}$$

L'opération locale est:

- opérations ρ qui relient le packet p_0 à q_1 et p_2 à q_3 ($0' \rightarrow '4$ et $0'' \rightarrow ''2$) : $2_{[3\bar{1}0]}$ et $2_{[310]}$

Sauf l'identité, l'unique opération valide pour tous les packets est l'opération $\tau_{c_{(010)}}$ qui relie p_0 à p_2 et q_1 à q_3 ($0' \rightarrow 0''$ et $'4 \rightarrow ''2$) selon la relation p_{2n} à p_{2n+2} et q_{2n+1} à q_{2n+3} .

Le groupe d'espace du polytype est toujours Cc .

Enfin, si on fait l'hypothèse que le polytype était hétéro-octaédrique et que les deux feuillets

de types M2 sont dextrogyres, le symbole serait : $\left| \begin{array}{cccc} 0 & ' & 4 & 0 & ' & 2 \\ 5 & & * & & 1 & \end{array} \right|$.

Si on écrit la ligne étendue des caractères du polytype

$$\begin{array}{cccccc} \dots & 0'4 & 0'2 & 0'4 & 0'2 & \dots \\ \dots & p_0 \cdot q_1 & p_2 \cdot q_3 & p_0 \cdot q_1 & p_2 \cdot q_3 & \dots \end{array}$$

Les opérations valides dans les deux feuillets sont :

- opération τ qui relie chaque packet à lui-même : 1
- opération ρ qui relie le packet p_0 à q_1 (i.e. le vecteur $0'$ à $'4$) : $2_{[310]}$
- opération ρ qui relie le packet p_2 à q_3 ($0' \rightarrow '2$) : $2_{[3\bar{1}0]}$

Dans ce cas, il n'y a pas d'opérations globales à part les translations, ainsi la symétrie de ce polytype est $C1$.

2.10 Structure et sous-réseau de famille

Avant d'introduire le concept de structure et sous-réseau de famille, nous rappelons les relations entre le réseau réciproque et le réseau direct d'un cristal. A partir d'un réseau direct dont les vecteurs de base sont \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} et chaque famille de plans réticulaires (hkl) est constituée d'un nombre infini de plans parallèles avec une distance d_{hkl} , appelée distance réticulaire, on peut construire un réseau réciproque défini par les vecteurs \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* et \mathbf{c}^* .

Les relations entre les vecteurs du réseau direct et réciproque sont :

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1.$$

Le réseau réciproque est une construction mathématique qui permet de associer à une famille des plans (hkl) du réseau direct un nœud hkl dont la distance de l'origine est donnée par le vecteur $\mathbf{r}^{*2} = h^2\mathbf{a}^{*2} + k^2\mathbf{b}^{*2} + l^2\mathbf{c}^{*2} = 1/d^2_{hkl}$. Etant donné qu'il existe une relation inverse en ces deux réseaux duaux, à une superstructure dans le réseau direct correspond une sous-structure dans le réseau réciproque et vice-versa.

Dans la partie expérimentale de cette thèse, on pourra distinguer sur les clichés de diffraction deux types des réflexions : les réflexions caractéristiques de chaque polytype et les réflexions communes à tous les polytypes. Ces dernières forment un sous-réseau correspondant dans le réseau direct à la *structure de famille*, qui est un cas particulier de *structure de superposition*.

Une *structure de superposition* est une structure obtenue en superposant deux ou plusieurs copies du même polytype déplacées d'un vecteur égal à un sous-multiple de la période de translation (*vecteur de superposition*). Parmi l'infinité des structures de superposition possibles, la *structure de famille* est celle formée par toutes les superpositions de tous les feuillet OD. Cette structure est commune à tous les polytypes qui appartiennent à la même famille, y compris les polytypes désordonnés (Dornberger-Schiff, 1964 ; Āurovič, 1984). Du point de vue de la théorie de groupes, la structure de famille est le résultat de la transformation des opérations de symétrie locales du groupoïde en opérations globales (Fichtner 1977, 1980). Elle est, ainsi, une construction mathématique, dans laquelle des atomes « virtuels » peuvent être ajoutés en appliquant les vecteurs de superposition.

Pour comprendre comment détermine-t-on une structure de famille, on peut analyser trois polytypes hypothétiques reportés dans la figure 2.25 (Āurovič, 1997).

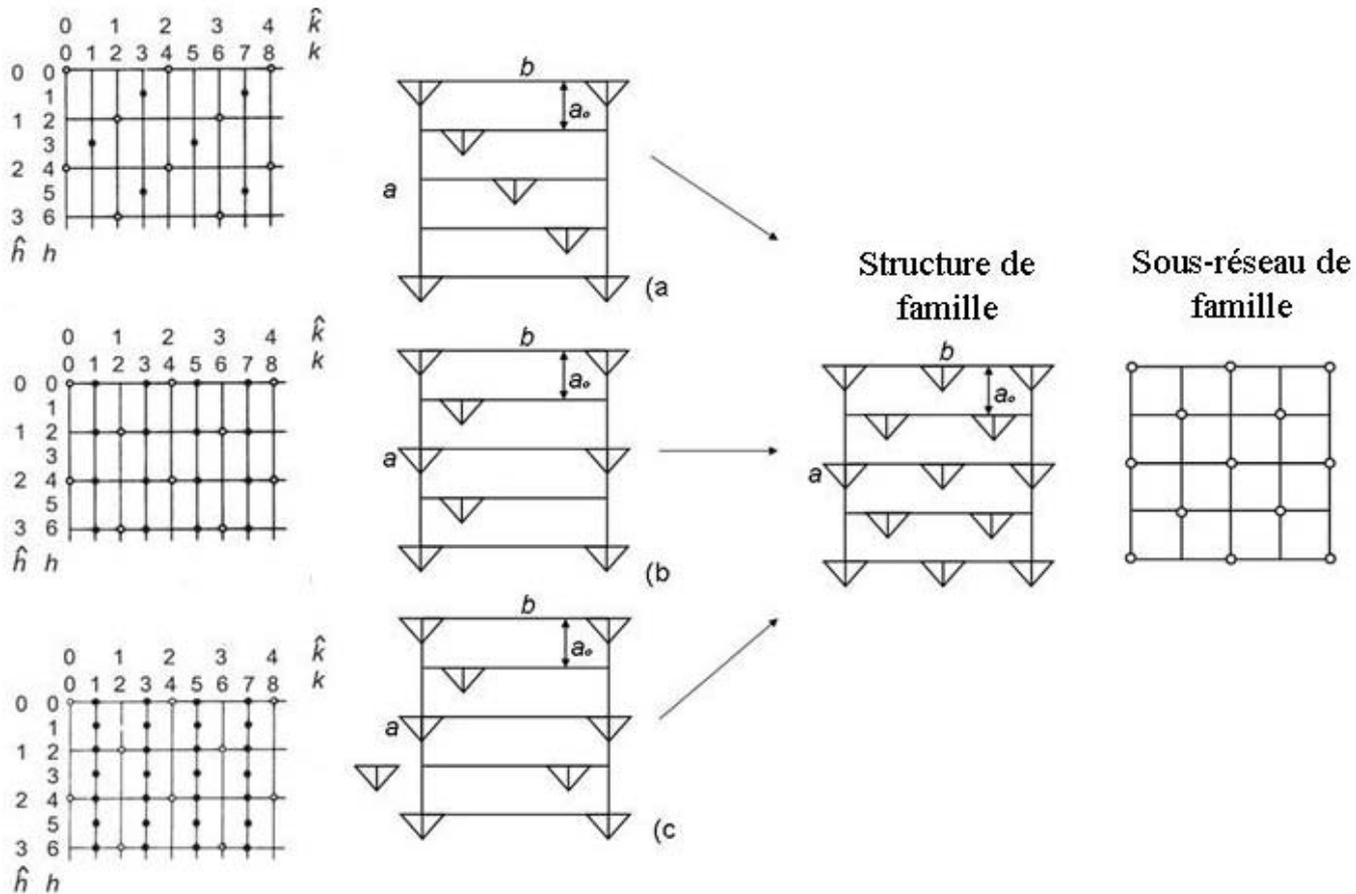


Fig. 2.25: Représentation graphique des trois polytypes hypothétiques formé par l'empilement du feuillet avec symétrie $\lambda P(1)m1$ et de leur structure de famille. A gauche on montre les clichés de diffraction correspondants à chaque polytype ; le cliché de diffraction de la structure de famille est montré à droite (Āuroviĉ, 1997).

Tous ces polytypes sont formés par des feuillets, perpendiculaires au plan du dessin, empilés le long de a et ayant la symétrie $\lambda P(1)m1$ (indiquée graphiquement par des triangles). Pour le premier polytype l'opération de symétrie globale est la translation de $a_0 + b/4$ ($|a_0|$ est la distance verticale entre deux feuillets adjacents) ; ses vecteurs de base sont $a_1 = a_0 + b/4$, $b_1 = b$, $c_1 = c$ et son group d'espace est $P111$. Les opérations globales du deuxième polytype sont la translation $a = 2a_0$ et le miroir translatore a positionné à $y = 1/8$ et $5/8$; le groupe d'espace du polytype est $P1a1$ et les vecteurs de base sont : $a_2 = 2a_0$, $b_2 = b$, $c_2 = c$. Enfin, les vecteurs de base du troisième polytype sont $a_3 = 4a_0$, $b_3 = b$, $c_3 = c$; les opérations globales sont la translation $\mathbf{a} = 4a_0$ et le miroir a à $y = 0$ et $1/2$; le groupe d'espace est à nouveau $P1a1$.

La structure de famille des trois polytypes a les vecteurs de base $A = 2a_0$, $B = b/2$ et $C = c$ et la symétrie $C1m1$. Comme on peut observer dans la figure 2.25, cette structure peut être obtenue de celle de l'un des trois polytypes en appliquant un vecteur de superposition de $b/2$ (Āuroviĉ,

1997). Dans ce cas, l'application du vecteur de superposition ajoute à chaque atome « réel » un atome « virtuel » avec coordonnées $(x, y+1/2)$.

La transformée de Fourier de la structure de famille donne un sous-réseau commun à tous les polytypes (*sous-réseau de famille*). Les réflexions qui correspondent au sous-réseau de famille sont appelées « *réflexions de famille* ». En revanche, les réflexions qui ne sont pas communes, mais sont caractéristiques de chaque polytypes, sont connues comme « *réflexions caractéristiques* » (en anglais « *non-family reflections* »). Si on regarde, en fait, les clichés de diffraction des trois polytypes précédemment décrits (fig. 2.25), on remarque que chacun d'entre eux peut être divisés en deux parties : $\hat{k} = 2k$ (cercles blancs) et $\hat{k} = 2k+1$ (cercles noirs). L'application du vecteur de superposition $b/2$ comporte dans le réseau réciproque la présence des réflexions à $\hat{k} = 2k$, communes à tous les trois polytypes (réflexions de famille). Les autres réflexions ayant $\hat{k} = 2k+1$ sont, au contraire, typiques de chaque polytype (réflexions caractéristiques).

Pour les micas, si on prend en considération le modèle de Pauling, la structure de famille est obtenue en appliquant les vecteurs de superpositions $\pm a/3$ et $\pm b/3$. Dans la structure de famille, chaque atome possède huit atomes équivalents de coordonnées $(x\pm 1/3, y)$, $(x, y\pm 1/3)$, $(x\pm 1/3, y\pm 1/3)$. Les vecteurs de base de la structure de famille sont : $a = a_1/3$, $a_2 = a_2/3$ et $c = c_0 = 1/c^*_{1M} = c_{1M}\sin\beta_{1M}$ et sa symétrie est $P6/mmm$ (Đurovič *et al.*, 1984). Les réflexions de famille sont celles ayant $h = 0(\text{mod}3)$ et $k = 0(\text{mod}3)$. En revanche, si on considère le modèle trigonal, il y a deux structures de familles : une pour la sous-famille A et l'autre pour la sous-famille B. Les vecteurs de base de la structure de famille de la sous-famille A sont a_1 , a_2 et $3c_0$; la symétrie est $H_R(\bar{3})1m$ (où l'indice R indique la possibilité de sélectionner la maille rhomboédrique plus petite avec axes hexagonaux $a_1 = 1/3(a_1 + 2a_2)$, $a_2 = 1/3(2a_1 + a_2)$, $c = 3c_0$). La structure de famille de la sous-famille B a la symétrie $H6_3/mcm$ et les vecteurs de base : a_1 , a_2 et $2c_0$ (Backhaus & Đurovič, 1984). Pour les deux sous-familles les vecteurs de superpositions sont $\pm b/3$, ainsi les coordonnées des atomes virtuels ajoutés par l'application de ces vecteurs sont $(x, y\pm 1/3)$. Par conséquent, sur la carte de densité électronique de la structure de famille on observe trois pics, dont la densité électronique est la moyenne des densités des trois sites:

$$\hat{\rho}(x, y, z) = 1/3[\rho(x, y, z) + \rho(x, y+1/3, z) + \rho(x, y-1/3, z)].$$

Les vecteurs de superposition $\pm b/3$ impliquent aussi que dans le sous-réseau de famille, obtenu par la transformée de Fourier de la structure de famille, les réflexions de famille ont $k = 0(\text{mod}3)$. Les autres réflexions avec $k \neq 0(\text{mod}3)$ sont les réflexions caractéristiques.

La structure de famille des mixed-rotation polytypes correspond à celle du modèle de Pauling, parce que ces polytypes sont des structures OD seulement si la ditrigonalisation est nulle (Nespolo & Āuroviĉ, 2002).

2.11 Caractéristiques du cliché de diffraction des micas

Sur la base de ce qui a été dit précédemment sur la structure de famille et sur les vecteurs de superposition, dans le cliché de diffraction des polytypes des micas on peut distinguer trois types de rangées (Āuroviĉ, 1982) :

- rangées S [$h = 0(\text{mod}3)$, $k = 0(\text{mod}3)$]: réflexions de famille communes à tous les polytypes de la même famille.
- Rangées D [$h \neq 0(\text{mod}3)$, $k = 0(\text{mod}3)$]: réflexions communes aux polytypes qui appartiennent à la même sous-famille. Le long de ces rangées, dans la période 0.1 \AA^{-1} qui correspond à la période du polytype $1M$, on peut observer une réflexion (pour la sous-famille A), deux (sous-famille B) ou N réflexions (polytypes mixed-rotation). Ces réflexions sont de famille pour les polytypes de la sous-famille A et B, caractéristiques pour les polytypes « mixed-rotation ».
- Rangées X [$k \neq 0(\text{mod}3)$]: réflexions caractéristiques de chaque polytype : si la période du polytype est de N feuillet, le long les rangées X on trouve N réflexions dans 0.1 \AA^{-1} .

Les réflexions de famille et caractéristiques ne présentent pas les mêmes caractéristiques sur le cliché de diffraction. Les réflexions de famille ont en général une forme bien définie même si le polytype est désordonné, car le désordre d'empilement influence seulement les réflexions caractéristiques, et elles révèlent la symétrie de la structure de famille (Āuroviĉ *et al.*, 1984).

Les réflexions caractéristiques sont typiques de chaque polytype et sont celles utilisées pour identifier la séquence d'empilement. Si le polytype est désordonné, ces réflexions peuvent être plus ou moins allongées selon le degré de désordre d'empilement. Quand le désordre est important, les réflexions caractéristiques peuvent être tellement allongées qu'elles se superposent à former une ligne (« streak ») et ne peuvent plus être distinguées les une des autres (diffusion diffuse). Même quand le désordre n'est pas si marqué, la qualité des données expérimentales peut être influencée par la forme irrégulière de ces réflexions.

Au contraire du désordre d'empilement, qui influence seulement les réflexions caractéristiques, le désordre chimique influence les deux types des réflexions : suite à la présence de substitutions isomorphes, les réflexions peuvent présenter des traces de diffusion

asymétriques dues aux distorsions provoquées par les substitutions des atomes avec des dimensions différentes dans le même site (Guinier, 1994).

À cause du désordre d'empilement, les réflexions de famille et celles caractéristiques peuvent ne pas être à la même échelle. Si on force ces deux types des réflexions sur la même échelle, on observe sur la carte de densité électronique la présence de pics additionnels (*effet Ďurovič*, Nespolo & Ferraris, 2001). Ces pics représentent la trace de la structure de famille, commune à tous les polytypes de la même famille. Ils correspondent, en fait, aux atomes virtuels ajoutés par l'application des vecteurs de superpositions $\pm b/3$.

L'existence de l'effet Ďurovič peut être montrée en effectuant le raisonnement contraire. Pour cette démonstration on a utilisé la structure du polytype le plus simple de symétrie $C2/m$, dont la période est formée par un seul feuillet (polytype $1M$). En sachant que dans les micas la distance entre les trois sites $M1$, $M2$ et $M3$ est exactement $\pm b/3$, on a distribué le fer et le titane dans le site octaédriques $M1$ et le magnésium dans le site $M2$ de la structure du polytype $1M$. Cela nous permettrait de pouvoir distinguer plus facilement les deux sites octaédriques sur la carte de densité électronique. Sur cette dernière, en fait, la hauteur du pic correspondant au site $M1$ sera plus élevée de celle du pic du site $M2$ à cause de la nature différente des atomes qui les occupent.

On a effectué une simulation pour obtenir un ensemble de facteurs de structure F_{hkl} à partir de la structure du polytype $1M$, grâce à une option du logiciel Jana2006 (Patricek *et al.*, 2006). Ce fichier a été, puis ensuite utilisé comme input pour l'affinement: évidemment, étant le résultat d'une simulation, l'accord entre les facteurs de structure observés et calculés est presque parfait après l'affinement ($R_{obs} < 1\%$). Par ailleurs, pour la même raison, les réflexions de famille et caractéristiques sont sur la même échelle et, ainsi, un seul facteur d'échelle* a été utilisé pour calculer les cartes de densité électronique de chaque plan cationique (partie gauche de fig. 2.26, 2.27, 2.28). Dans ces cartes on peut observer seulement les pics correspondant aux atomes de la structure. Pour pouvoir montrer l'effet Ďurovič, on a recalculé les cartes de densité électronique, en utilisant deux facteur d'échelle différents pour les réflexions de famille et caractéristiques. En particulier, on a attribué la valeur 1 aux réflexions de famille et la valeur 0 aux réflexions caractéristiques : cela correspond à utiliser seulement les réflexions de famille.

* facteur d'échelle $K = \Sigma|F_{calc}| / \Sigma|F_{obs}|$

Ainsi, dans la carte de densité électronique in s'attend à observer la structure de famille. Sur la partie droite des fig. 2.26, 2.27 et 2.28, en fait, on voit apparaître des pics additionnels, qui correspondent aux atomes virtuels générés par l'application des vecteurs de superposition $\pm b/3$.

Sur la fig. 2.26, à gauche, on peut observer les pics correspondant au cation K avec coordonnées (0, 1/2, 0) et aux positions équivalentes. Dans la carte de droite on remarque la présence de pics additionnels, reliés aux pics de la carte de gauche par les vecteurs de superposition $\pm 1/3$. Par ailleurs on voit que la somme de la charge du pic du K et de deux pics correspondant aux atomes virtuels ($17.25e^-$) est presque égale à la hauteur du pic du K dans la carte de densité électronique de gauche.

Sur la fig. 2.27 on observe les pics correspondant au cation tétraédrique de coordonnées (0,073, 0,167, 0,223) et ses équivalents, qui forment un anneau hexagonal. Sur la carte de droite, les pics additionnels sont soit sur des nouvelles positions, soit superposés à des pics réels. Par exemple si on prend le cation de coordonnées (0,573, 0,333, 0,223) et on applique les vecteurs de superposition, deux atomes virtuels sont générés : l'un avec coordonnées (0,573, 0,666, 0,223), dont la position va coïncider avec celle d'un autre cation tétraédrique de la structure, et l'autre avec coordonnées (0,573, 0,000, 0,223) qui va se trouver au milieu de l'anneau hexagonal. Les hauteurs des pics de la carte dans la partie gauche de la figure correspondent à la superposition de deux pics dont la hauteur est 1/3 de celle du pic réel.

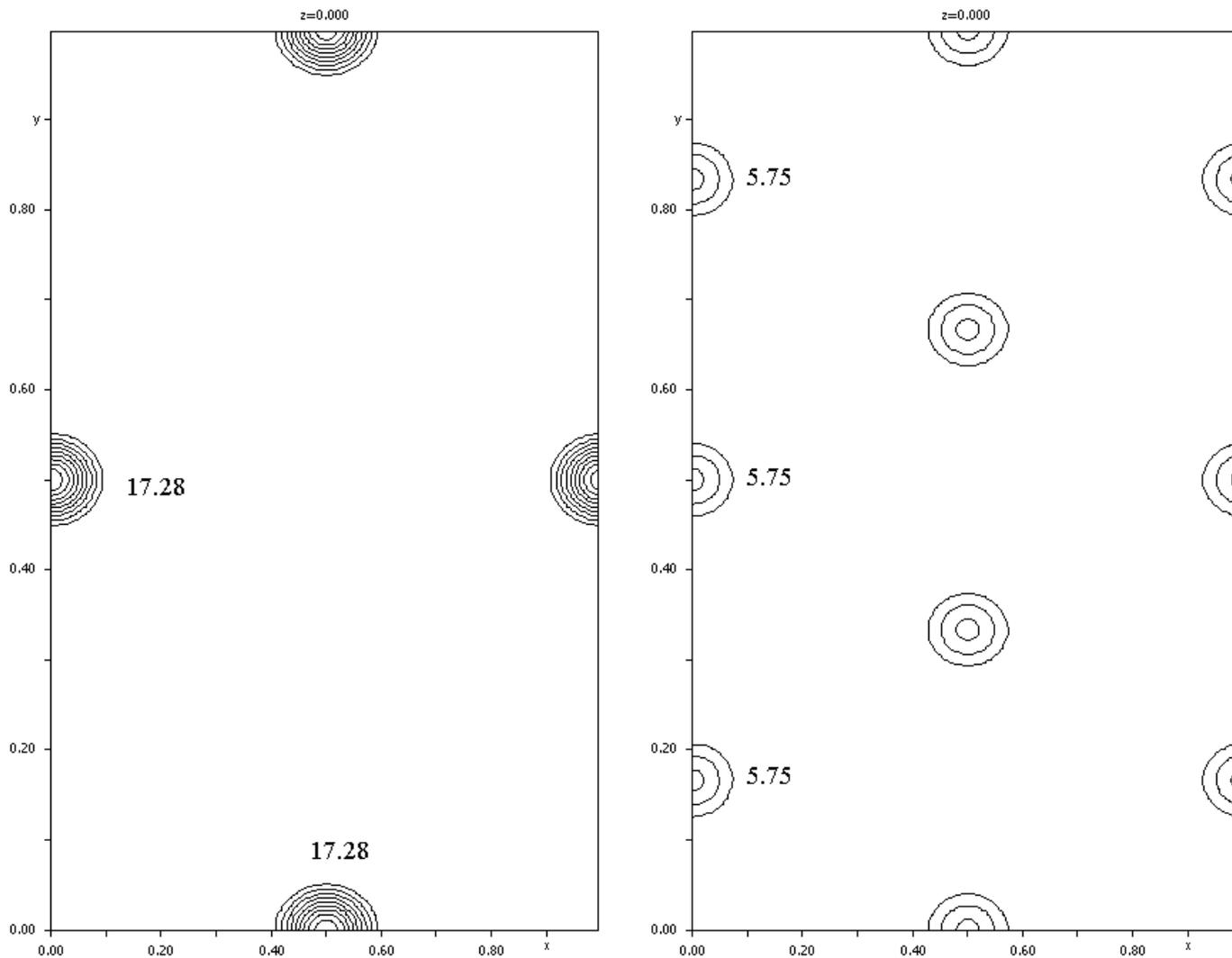


Fig. 2.26 : Les cartes de densité électronique du plan des cations inter-feuillet obtenue en utilisant soit un seul facteur d'échelle (à gauche) soit deux facteurs d'échelle (à droite). À côtés des pics on reporte la hauteur respective (en e^-).

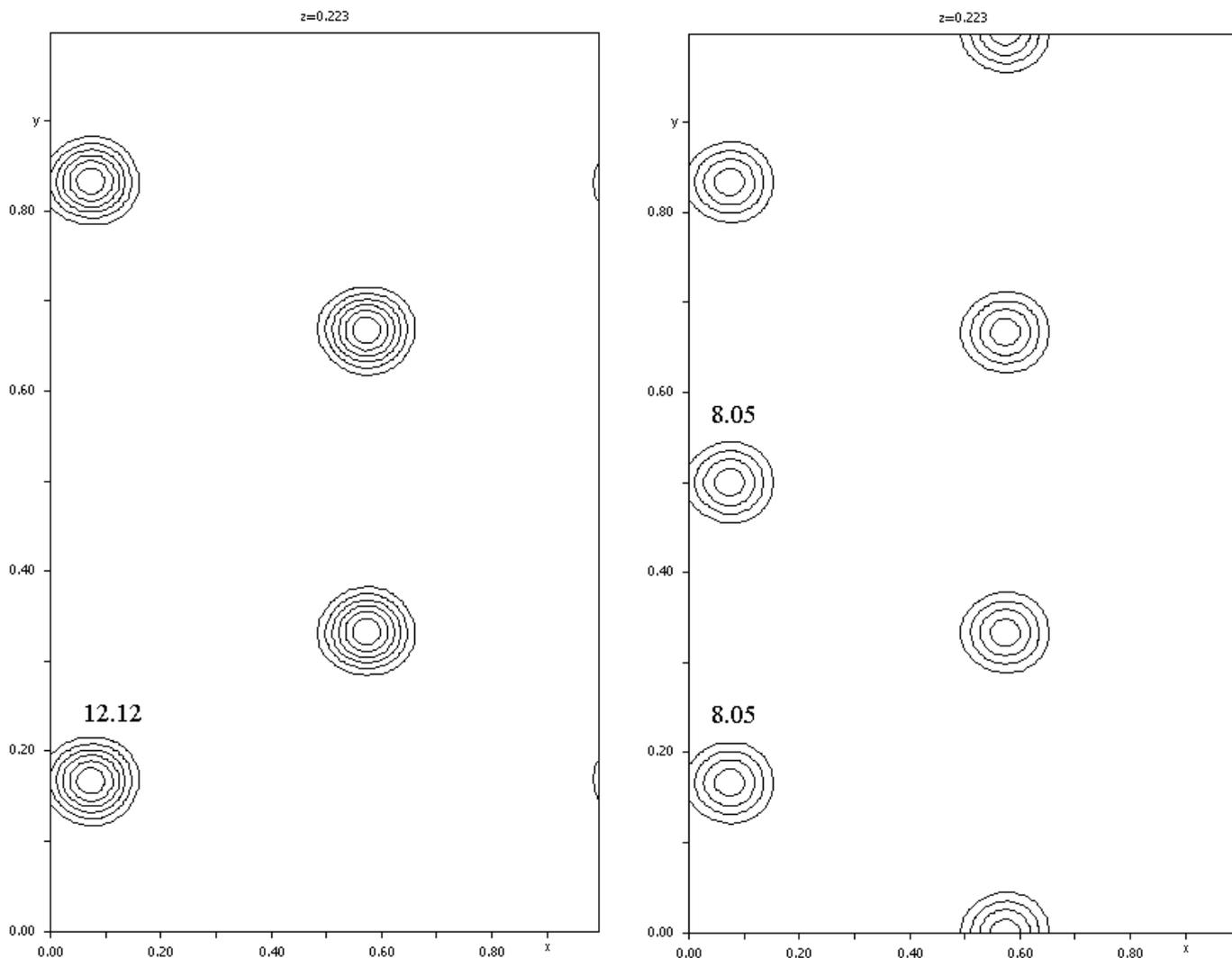


Fig. 2.27 : Les cartes de densité électronique du plan des cations tétraédriques obtenues en utilisant soit un seul facteur d'échelle (à gauche) et soit deux facteurs d'échelle (à droite). À côtés des pics on reporte la hauteur respective (en e^-).

Sur la fig. 2.28 la carte de densité électronique du plan des cations octaédriques M sur la gauche de fig. 2.28, montre que les hauteurs des pics des sites $M1$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) et $M2$ ($\frac{1}{2}, 0.166, \frac{1}{2}$) sont différents à cause de la présence de fer et titane dans l'un site et du magnésium dans l'autre. Dans la carte sur la droite on peut remarquer que les pics ont la même hauteur, parce que chaque pic virtuel coïncide avec un pic réel d'un autre atome, ce qui résulte en égalité pour tous les pics.

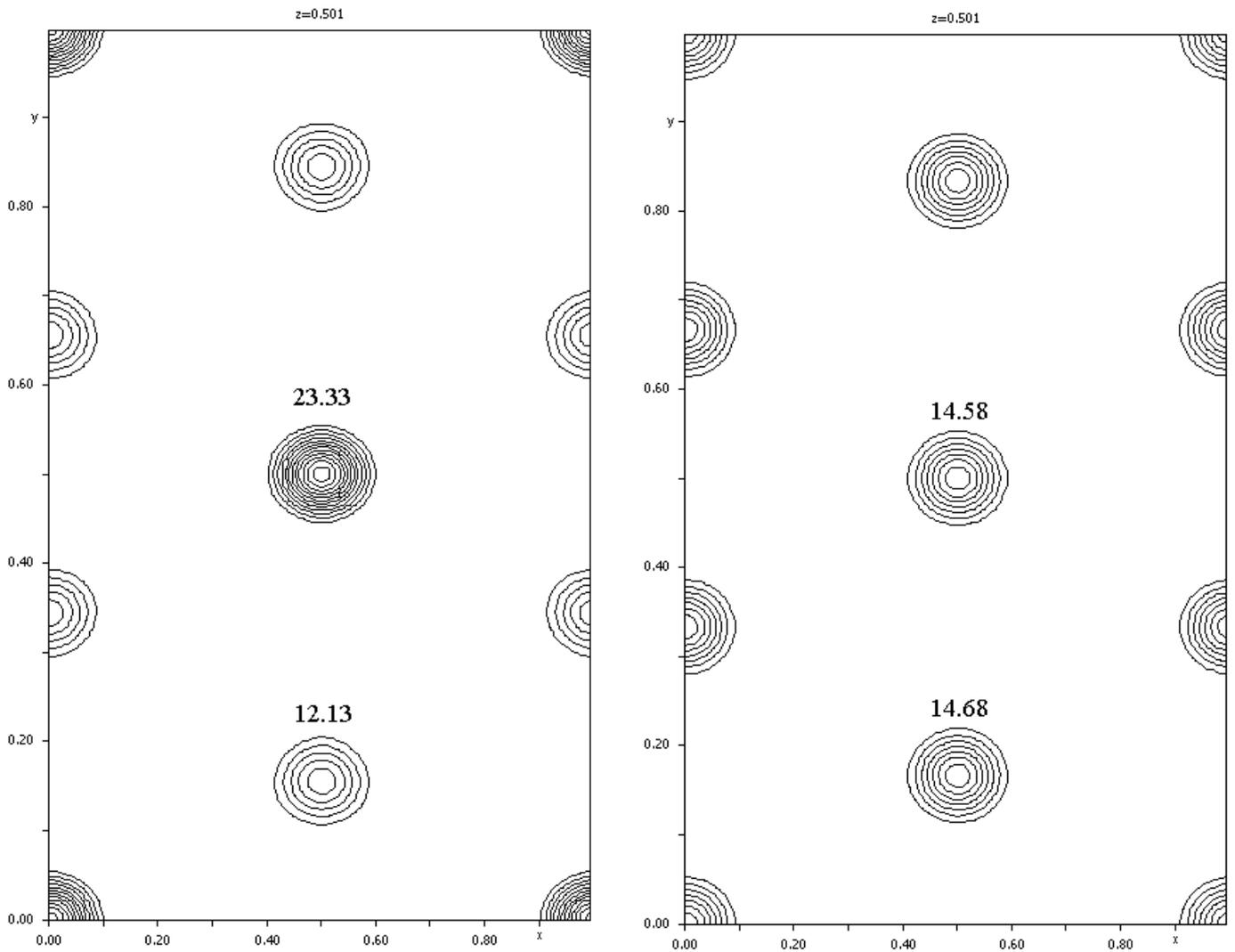


Fig. 2.28 : La carte de densité électronique du plan des cations octaédriques obtenue en utilisant un seul facteur d'échelle (à gauche) et en utilisant deux facteurs d'échelle (à droite). À côtés des pics on reporte la hauteur respective (en e^-).

Les cartes reportées dans ces figures représentent, ainsi, les deux cas extrêmes possibles : l'utilisation d'un facteur d'échelle ou deux facteurs. Pour tous les cas intermédiaires, la hauteur des pics additionnels baisse au fur et à mesure que les deux facteurs d'échelle se rapprochent.

2.12 Identification d'un polytype à partir du cliché de diffraction

Dans la théorie OD, les polytypes qui contiennent le plus petit nombre de type de triplet, quadruplet...n-ples des feuillets sont appelés *MDO* (Maximum Degree Order), les autres sont *non-MDO* (Dorneberger-Schiff *et al.*, 1982).

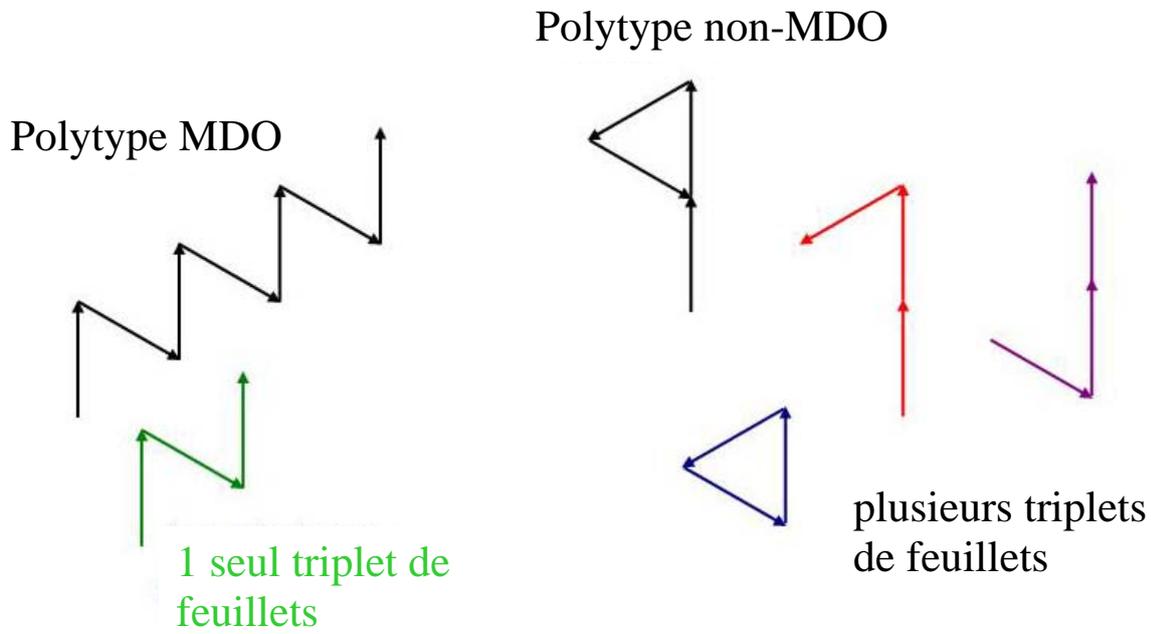


Fig. 2.29: Différence entre un polytype MDO et un polytype non-MDO : la séquence d'empilement du polytype MDO contient un seul type de triplet de feuillets, au contraire de la séquence d'un polytype non-MDO.

La figure 2.29 peut nous aider à mieux comprendre la différence entre un polytype MDO et un polytype non-MDO. Les vecteurs d'empilement des deux polytypes sont montrés en noir. À gauche on peut observer que la séquence du polytype MDO contient un seul type de triplet de feuillets, au contraire du polytype non-MDO à droite de la figure. Dans ce cas il contient plusieurs triplets de feuillets, qui sont représentées en bleu, rouge et violet.

Selon la notation de Ramsdell, pour les micas les polytypes MDO sont : $1M$, $2M_1$, $2M_2$, $2O$, $3T$ et $6H$, mais le dernier n'a jamais été trouvé (fig. 2.30).

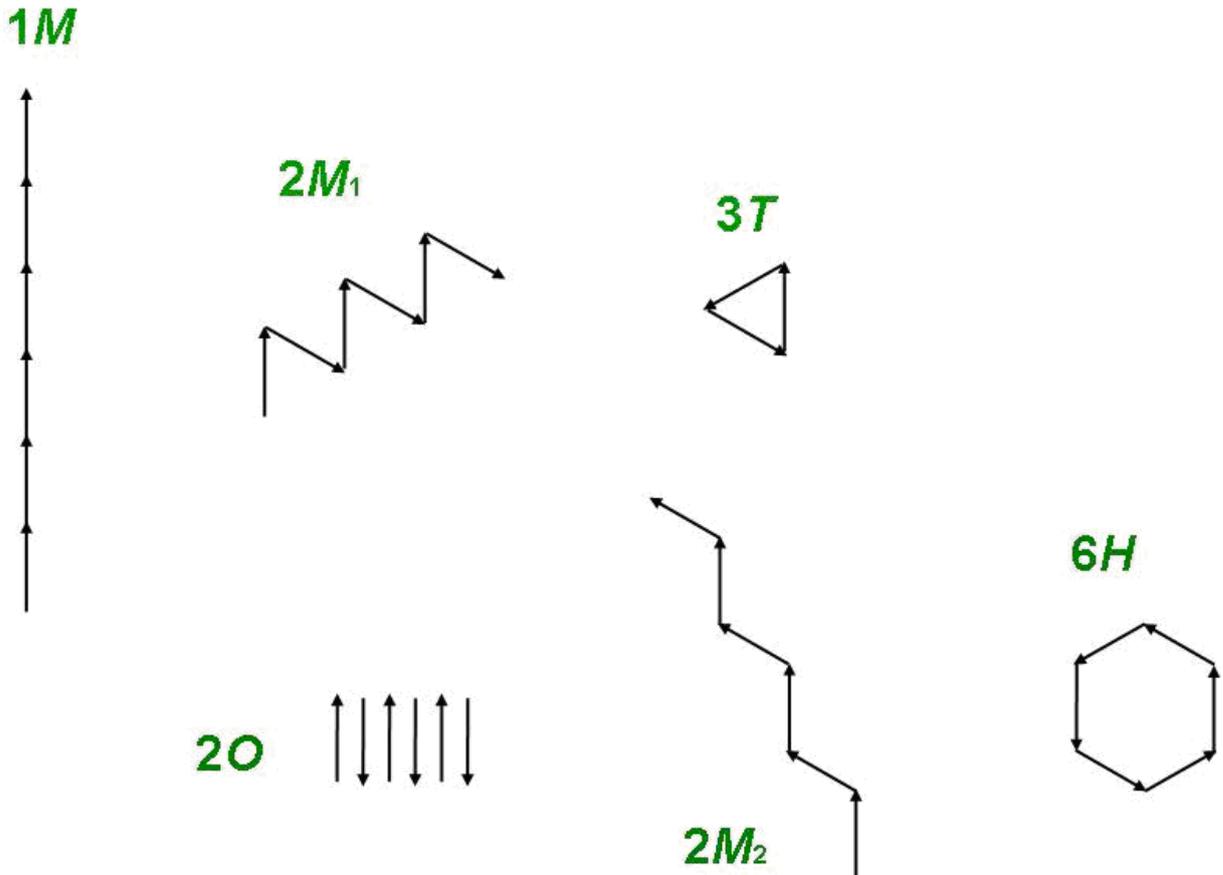


Fig. 2.30: Représentation graphique des polytypes MDO.

Les reconstructions de deux plans réciproques orthogonaux $(h0l)^*$ et $(0kl)^*$ sont suffisantes pour identifier sans ambiguïté les polytypes MDO (Đurovič et al., 1984). Le plan $(h0l)^*$ contient les rangées S et D : les rangées S sont communes à tous les polytypes d'une famille ; les rangées D sont utilisées pour déterminer la sous-famille. Le plan $(0kl)^*$ contient les rangées S et X : ce plan est utilisé pour l'identification du polytype car les rangées X donnent des informations sur le nombre de feuillets. Par exemple si on a un polytype à trois feuillets, dans la période 0.1 \AA^{-1} on observe trois réflexions, une pour chaque feuillet, comme montré dans la figure 2.31 :

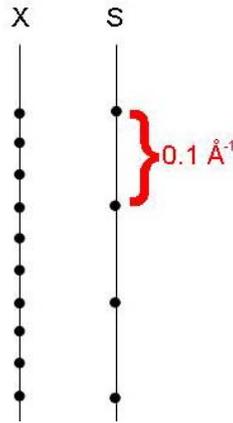


Fig. 2.31: Géométrie des rangées X et S d'un polytype à 3 feuillets. Dans la période 0.1 \AA^{-1} (correspondant à la période du polytype $1M$) le long de la rangée X on observe trois réflexions, une pour chaque feuillet.

Même s'il y a trois polytypes à deux feuillets, la géométrie du cliché de diffraction nous permet de les distinguer facilement: le plan $(h0l)^*$ est orthogonal pour le polytype $2O$ mais pas dans les deux autres cas ; en outre le polytype $2M_1$ appartient à la sous-famille A, $2M_2$ à la sous-famille B.

Cette procédure n'est pas suffisante pour l'identification des polytypes non-MDO, parce que le nombre de polytypes à N feuillets possibles augmente rapidement avec N (Mogami *et al.*, 1978 ; McLarnan, 1981). Après avoir déterminé la sous-famille et le nombre de feuillets, il faut déterminer aussi la séquence d'empilement pour pouvoir identifier un polytype non-MDO. La séquence d'empilement est déterminée à l'aide de la fonction PID (Periodic Intensity Distribution) ; il s'agit de la transformée de Fourier de la séquence d'empilement obtenue en supprimant du facteur de structure l'effet modulant du feuillet (Takeda, 1967). Si la transformée de Fourier du polytype à N feuillets est :

$$G^N(hkl) = \sum_{j=1}^N G_j(hkl) \exp 2\pi i(t_{x,j}h + t_{y,j}k + t_{z,j}l)$$

où $t_{x,j}$, $t_{y,j}$ et $t_{z,j}$ sont les composantes (x , y , z) du vecteur d'empilement qui relie le feuillet j -ième au feuillet $(j+1)$ -ième et G_0 est la transformée d'un seul feuillet, la fonction PID est :

$$S^N(hkl) \approx G^N(hkl)/G_0(hkl).$$

Les périodes où G_0 est faible ne sont pas prises en considération pour le calcul de la fonction PID, parce que des erreurs relativement importantes sur des intensités faibles donnent de valeurs de la fonction PID non fiables (Nespolo *et al.*, 1999).

La fonction PID obtenue de cette façon nous donne la séquence d'empilement exprimée par les symboles RTW. Ces vecteurs ne permettent pas de différencier les familles des micas, ni de distinguer le feuillet de type M1 de celui de type M2, car il ne passe pas par un site octaédrique. La séquence d'empilement obtenue par la PID correspond, en fait, à celle d'un

mica homo-octaédrique, parce que dans cette famille il n'y a pas de distinction entre un feuillet M1 et M2. À cause du fait que tous les feuillets sont considérés homo-octaédriques et de type M1, on parle d'*approximation homo-octaédrique* (Nespolo *et al.*, 1999).

La fonction PID obtenue à partir des intensités expérimentales doit être comparée avec les fonctions PID calculées pour tous les possibles polytypes dont la période est formée par le même nombre de feuillets N et qui appartiennent à la même sous-famille du polytype étudié. Les valeurs de la fonction PID expérimentale et celles des fonctions PID calculées doivent être à la même échelle, pour cette raison la PID expérimentale est normalisée de la façon suivante :

$$\sum_{j=1}^N [S_j^N(hk\hat{l})]^2 = N^2 \quad \text{où } \hat{l} = l(\text{mod}N).$$

L'accord entre la PID expérimentale et calculée est donné par un facteur R_{PID} , qui est défini comme :

$$R_{\text{PID}} = \frac{\sum_{j=1}^N |S_j^N(hkl)_O - S_j^N(hkl)_C|}{\sum_{j=1}^N S_j^N(hkl)_O}$$

où $S_j^N(hkl)_O$ et $S_j^N(hkl)_C$ sont respectivement les valeurs de la PID observée et calculée du feuillet j -ième (Nespolo & Takeda, 1999).

Chapitre III

Diffraction de rayons X et mesures réalisées

3.1 Introduction

Pour l'étude des polytypes non-MDO nous avons choisi d'utiliser la diffraction des rayons X, car cette méthode nous permet de connaître la séquence d'empilement « moyenne », qui se développe pendant la croissance par la spirale et qui se répète tant que la spirale est active à cause d'un effet « mémoire ». Cela n'est pas possible avec l'utilisation de la microscopie électronique en transmission, qui nous donne des informations sur la structure locale des polytypes, en prenant en considération aussi les defaults d'empilement, toujours présents dans ces cristaux. Grâce à la diffraction des rayons X on peut déterminer le nombre de feuillettes dans la période du polytype, en analysant la géométrie du cliché de diffraction, et aussi la séquence d'empilement, en utilisant la fonction PID (Periodic intensity distribution). La diffraction des rayons X permet surtout d'étudier la structure des polytypes: d'abord on détermine les paramètres de maille ensuite on détermine la nature et la distribution des atomes dans la maille à partir des intensités expérimentales I_{hkl} . Ces intensités sont obtenues au terme d'une expérience de diffraction, qui consiste en trois étapes fondamentales : collecte, intégration et réductions des données. A partir des intensités I on peut extraire le module des facteurs de structure $|F_{hkl}|$ grâce à la relation $I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$ où $F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot \exp(i\varphi_{hkl})$. Toutefois, l'information sur la phase n'est pas disponible dans une expérience de diffraction. Cette perte d'information prend le nom de « problème de la phase » et plusieurs méthodes ont été développées pour résoudre le problème : les méthodes directes (Karle et Hauptman, 1950 ; Hauptman et Karle, 1953, 1956 ; Sayre, 1952 ; Giacovazzo, 1998), la méthode de Patterson (Patterson, 1934, 1935) et la récente méthode Charge flipping (Oszlányi et Sütő, 2004, 2005 ; Coelho, 2007 ; Palatinus *et al.*, 2007). Les phases ainsi obtenues permettent de déterminer un modèle de la structure cristalline.

Dans ce chapitre on discute des principaux problèmes rencontrés pendant la collecte et le traitement des données. En particulier, on traite le problème de l'absorption, qui a été difficile à corriger à cause de la morphologie anisotrope des cristaux et de la taille du faisceau par rapport aux dimensions des cristaux. Les autres corrections qui font partie de la réduction des données sont détaillées dans l'annexe 1.

3.2 La sélection des cristaux

Les cristaux de ferriphlogopite ont été séparés d'un échantillon de roche provenant du volcan Ruiz Peak (Nouveau Mexique, Etats-Unis), probablement avec la méthode de la séparation magnétique et puis des liquides lourds, environ 30 ans avant cette étude (communication personnelle du prof. M. Ross, US Geological Survey).

Les cristaux se présentent comme des plaquettes, très fines, de morphologie pseudo-hexagonale.

Hartman et Perdock (1955) ont classifié les faces des cristaux en F, S et K, en fonction du nombre de vecteurs PBC qu'ils contiennent, c'est-à-dire des vecteurs indiquant les directions des liaisons fortes. Par rapport à cette classification, la morphologie des phlogopites est déterminée seulement par des faces de type F et S, les faces K n'étant pas développées. Les faces F correspondent aux plans (001) et (00 $\bar{1}$) et sont les plus larges ; les faces S, moins développées, sont perpendiculaires au plan (001) et sont typiquement {100}, {110}, {010} et {130} (Sunagawa et Tomura, 1976). Un exemple de la morphologie typique des cristaux de phlogopite est montré dans la fig. 3.1

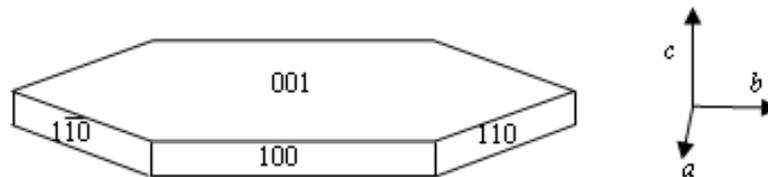


Fig. 3.1 : Morphologie typique des cristaux de ferriphlogopites, qui se présentent sous forme de plaquette avec trois formes développées.

L'observation optique des cristaux en lumière polarisée non analysée montre qu'ils sont fortement pléochroïques. Ce pléochroïsme très marqué est dû à la présence de titane (Deer *et al.*, 1962 ; Robbins et Strens, 1972) et/ou à l'oxydation du fer (Takeda et Ross, 1975). En lumière polarisée analysée, la couleur rougeâtre-brun très intense des cristaux rend plus difficile la détermination des teintes de polarisation (voir le Chapitre I pour détails sur la description optique).

Le choix des cristaux à analyser par diffraction X a été effectué selon trois critères : la taille, la morphologie et la qualité cristalline apparente. Afin d'avoir le cristal toujours complètement irradié, sa longueur maximale doit être inférieure à la taille du faisceau incident pour réduire les problèmes de correction d'absorption. Les cristaux ne doivent être trop petits non plus, notamment pour pouvoir collecter les réflexions faibles. Même si on a essayé de

sélectionner les cristaux les plus petits, en général ils se sont révélés plus grands que la taille du faisceau du diffractomètre Supernova, au moins dans une orientation (voir paragraphes suivants).

L'observation optique permet d'écarter les cristaux avec des inclusions, des fractures (qui désorientent deux ou plusieurs portions cristallines, ce qui rend le traitement des données plus compliqué, surtout pour les réflexions superposées) et ceux avec des bords très irréguliers, qui rendent difficile l'indexation des faces. Les cristaux manifestement maclés ont été éliminés. Une macle est une association de deux ou plusieurs cristaux (« individus ») d'un même composé, qui ont une orientation différente et sont reliés par une opération de symétrie qui n'appartient pas à leur groupe ponctuel. Grâce à l'observation optique en lumière polarisée et analysée on peut en général distinguer la présence de la macle par (pseudo)-mériédrie réticulaire, car les individus ont un angle d'extinction différent, à cause de leur différente orientation. En tournant la platine du microscope, ainsi, quand un individu apparaît éteint, on peut observer les teintes de polarisation de l'autre et vice-versa. Cette méthode de reconnaissance optique de macle n'est pas valide pour les macles par (pseudo)-mériédrie. Dans ce cas le réseau de la macle coïncide avec celui des individus, ainsi la présence des plusieurs individus ne peut pas être détectée optiquement. L'observation optique ne permet pas non plus de distinguer les macles ayant comme plan de composition (001) si le cristal supérieur a des dimensions plus élevées et cache les autres ; on peut distinguer seulement les caractéristiques optiques du premier cristal et on n'arrive pas à détecter la présence des autres cristaux.

Parfois les cristaux maclés peuvent être reconnus par l'observation en lumière polarisée non analysée lorsqu'ils présentent un ou plusieurs angles rentrants (Sunagawa, 2005). Ces angles correspondent à des sites de croissance préférentielle et leur présence modifie la morphologie du cristal maclé par rapport au monocristal.

Les cristaux sélectionnés ont été montés sur des tiges en verre avec de la colle (araldite) pour éviter qu'ils bougent pendant la collecte. Chaque tige était montée sur un support métallique et ensuite placée sur une tête goniométrique.

L'objectif de l'étude par diffraction des rayons X des cristaux de ferriphlogopite est de déterminer la structure des polytypes non-MDO. Toutefois dans notre échantillon seulement un tiers des phlogopites sont non-MDO (Ross, Takeda et Wones, 1966) et, pour les distinguer de polytypes MDO, une sélection supplémentaire est nécessaire. Cette sélection peut être effectuée en analysant le cliché de diffraction, dans lequel trois types de rangées peuvent être distingués : les rangées S, D (communes à tous les polytypes respectivement de la même

famille et de la même sous-famille) et les rangées X (caractéristiques de chaque polytype). Les polytypes MDO peuvent être identifiés sans ambiguïté grâce à la reconstruction du plan de réseau réciproque $(h0l)^*$, qui contient les rangés S et D et du plan $(0kl)^*$, contenant les rangés S et X. Les rangés X permettent de connaître le nombre N de feuillettes dans la période du polytype (fig. 2.31). Le fait de connaître N n'est pas suffisant pour identifier sans ambiguïté un polytype non-MDO, parce que le nombre de possibles polytypes à N feuillettes augmente avec N (Mogami *et al.*, 1978 ; McLarnan, 1981). La séquence d'un polytype non-MDO est, en fait, déterminée en manière univoque par la fonction PID, comme expliqué dans le Chapitre II. La reconstruction des plans de réseau réciproque est tout de même une étape importante pour la sélection des polytypes non-MDO. Pour cette reconstruction il faut mesurer un nombre suffisant de réflexions, sinon l'image sera reconstruite en partie et il peut être difficile de déterminer N . C'est pour cette raison qu'on a effectué une collecte pour chaque échantillon et au total 120 cristaux ont été analysés. Ces collectes ont été effectuées avec le diffractomètre Bruker KappaAPEX (pour les détails voir le paragraphe 3.6). Tous les cristaux examinés étant des polytypes du même échantillon, ils ont en commun les paramètres de maille a et b , en revanche le paramètre c dépend du nombre N de feuillettes dans la période du polytype, c'est-à-dire il sera égal à $\sim 10 \cdot N \text{ \AA}$, où $\sim 10 \text{ \AA}$ est la valeur de c pour un feuillet. La majeure partie d'entre eux étaient de polytypes MDO ($1M$ ou $2M_1$, très peu des polytypes $3T$), d'autres étaient aussi désordonnés et il n'a pas été possible de déterminer les paramètres de maille ; sur leur cliché de diffraction les réflexions caractéristiques se superposent et forment une ligne. Seuls 5 cristaux se sont révélés être des polytypes non-MDO donnant une diffraction de qualité suffisante.

3.3 Les diffractomètres utilisées

Pour les collectes de données trois modèles de diffractomètres ont été utilisés: KappaAPEX (Bruker-Nonius), Supernova (Oxford Diffraction) et Mar345 (Mar Research).

Les deux premiers ont une géométrie kappa, le troisième une géométrie phi. La géométrie kappa est caractérisée par quatre axes θ , φ , ω et κ , définis par rapport à un système de référence cartésien dextrogyre (\mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 , \mathbf{e}_3 , dont \mathbf{e}_1 pointe vers la source de rayons X) représenté sur la figure 3.2. Quand tous les angles du diffractomètre sont égaux à zéro, l'axe ω est parallèle à \mathbf{e}_3 ; les axes κ et φ sont dans le plan \mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_3 : ils forment avec \mathbf{e}_3 un angle respectivement $\alpha \approx 50^\circ$ et $\beta \approx 0^\circ$ (NB : les axes φ et ω sont parallèles seulement si tous les angles sont à zéro). Enfin l'axe θ est parallèle à l'axe ω , ainsi, quand θ change, le détecteur se

déplace au tour de l'axe ω . La géométrie ϕ est caractérisée par un seul axe ϕ (le détecteur est fixe, ainsi, on n'a même pas d'axe θ). Dans ce cas l'axe ϕ n'est plus vertical, mais horizontal et parallèle à e_2 .

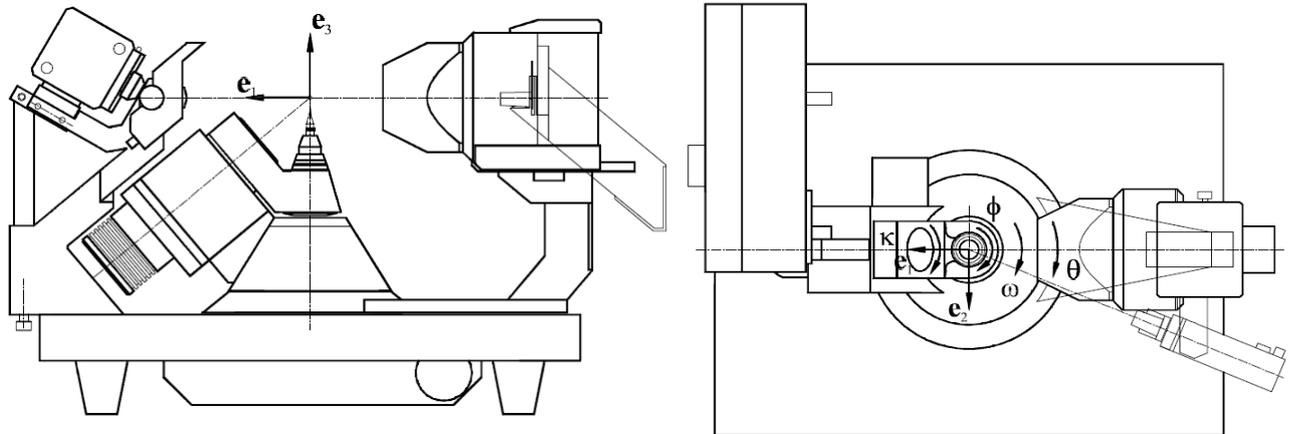


Fig. 3.2: Représentation du système cartésien de référence à gauche et des axes θ , ω , ϕ et κ à droite (Thèse de Mathias Meyer, 1998).

Les autres différences les plus importantes entre ces diffractomètres sont dues au type de détecteur, à la taille du faisceau, à la distance cristal-détecteur, au type de monochromateur et aux logiciels qui pilotent le diffractomètre et permettent l'intégration et la réduction des données.

Les diffractomètres KappaAPEX et Supernova sont équipés de détecteurs plans à semi-conducteur, appelés CCD (« Charge-Couplage Device »), le diffractomètre Mar345 d'un détecteur à plaque image (« image plate »). Les détecteurs CCD sont constitués d'une plaque appelée « phosphore », qui convertit les rayons X arrivant sur la plaque en lumière visible. Cette lumière est transmise par des fibres optiques au « chip » du détecteur, qui est une plaque semi-conductrice de silicium. L'arrivée de la lumière génère dans le « chip » des couples électron-trou par effet photoélectrique. Un ensemble de circuits électriques permet la lecture des pixels de la plaque, en détectant les charges qui se sont accumulées pendant l'exposition aux rayons X.

Les détecteurs à plaque image sont formés par une couche de BaFCl dopée à l'euporium Eu^{2+} . L'exposition aux rayons X provoque la formation de centres de couleur. Eu^{2+} est ionisé et se transforme en Eu^{3+} , en libérant des électrons dans la bande de conduction. La lecture de la plaque image, effectuée par un laser émettant dans le rouge, permet à l'ion Eu^{3+} de se retransformer dans l'ion Eu^{2+} . Par conséquent une lumière bleue est émise. Son intensité, proportionnelle à l'intensité des rayons X absorbés par chaque pixel de la plaque, est

déterminée par un système électronique. Après chaque lecture, la plaque est réinitialisée par exposition à une lumière jaune et est à nouveau prête pour enregistrer une image. Ce type de détecteur permet, ainsi, de collecter les données plus lentement que le détecteur CCD, mais avec un bruit de fond beaucoup plus faible.

La taille du faisceau du diffractomètre Supernova est beaucoup plus petite de celle du Bruker (~ 350 μm pour le deuxième). Cela complique la correction d'absorption pour les données collectées avec ce diffractomètre : si les cristaux analysés ont une morphologie très anisotrope, la portion du cristal irradiée varierait selon l'orientation pendant la collecte (voir paragraphe 3.4).

La taille du faisceau du diffractomètre Supernova a été mesurée avec la Camera X Basler de notre laboratoire par E. Wenger et les résultats sont reportés sur la figure 3.3.

Les mesures, effectuées en utilisant le collimateur de 500 μm pour la radiation $\text{CuK}\alpha$ et $\text{MoK}\alpha$, montrent que la largeur à mi-hauteur est bien inférieure à 500 μm : respectivement ~148 μm pour $\text{MoK}\alpha$ et ~196 μm pour $\text{CuK}\alpha$.

La taille du faisceau du Mar345 est variable : 4 fentes manuelles permettent de régler la taille horizontalement et verticalement pour l'adapter aux dimensions du cristal analysé.

Les distances maximales cristal-détecteur des trois diffractomètres sont aussi très différentes : pour le KappaAPEX la distance maximale est de 165 mm, pour le Supernova de 75 mm (mais elle peut aller jusqu'à 100 mm si on débloque le système de sécurité qui évite les collisions), tandis que pour le diffractomètre Mar345 le détecteur peut reculer jusqu'à 427 mm, permettant ainsi une meilleure séparation entre les taches de diffraction sur les images collectés, ce qui était extrêmement important dans notre cas compte tenu de la grandeur du paramètre c .

Par ailleurs le diffractomètre Supernova est équipé d'un système de miroirs au lieu d'un monochromateur à graphite.

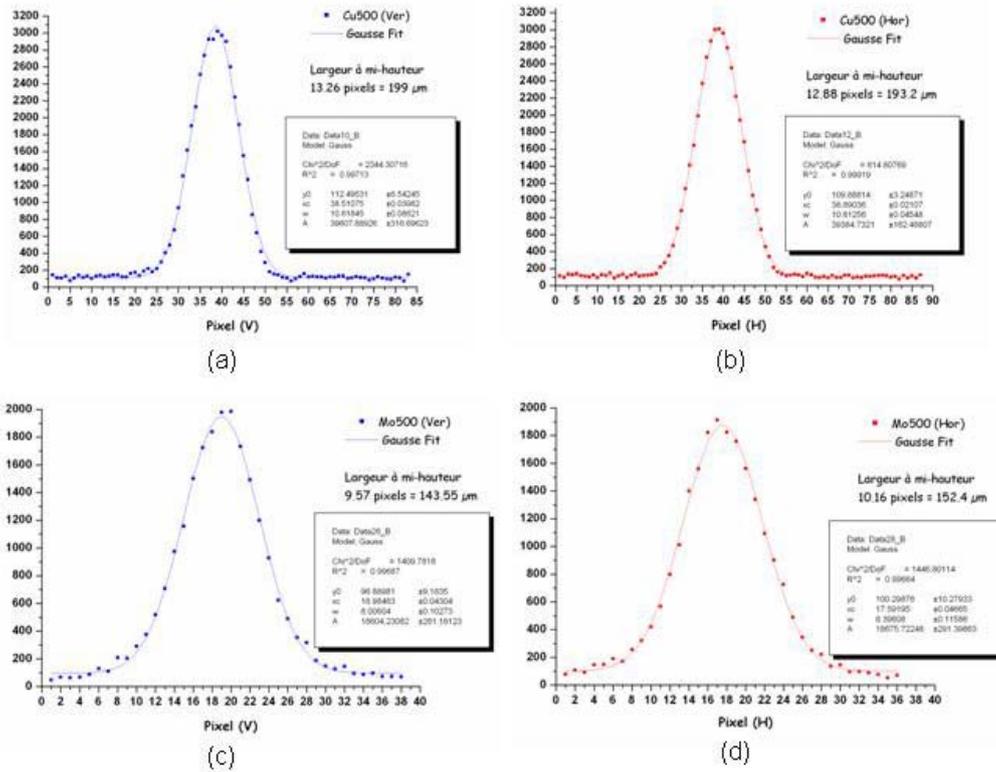


Fig. 3.3: Les graphiques des mesures du faisceau du diffractomètre Supernova sur un coupe verticale et horizontale pour la radiation $\text{CuK}\alpha$ (a) et (b) et pour la radiation $\text{MoK}\alpha$ (c) et (d).

Le grand avantage du diffractomètre Supernova par rapport aux deux autres diffractomètres est qu'il est équipé des deux sources RX, une pour la radiation $\text{MoK}\alpha$ et l'autre pour la $\text{CuK}\alpha$ et qu'on peut passer d'une à l'autre facilement sans changer de tube (fig.3.4).

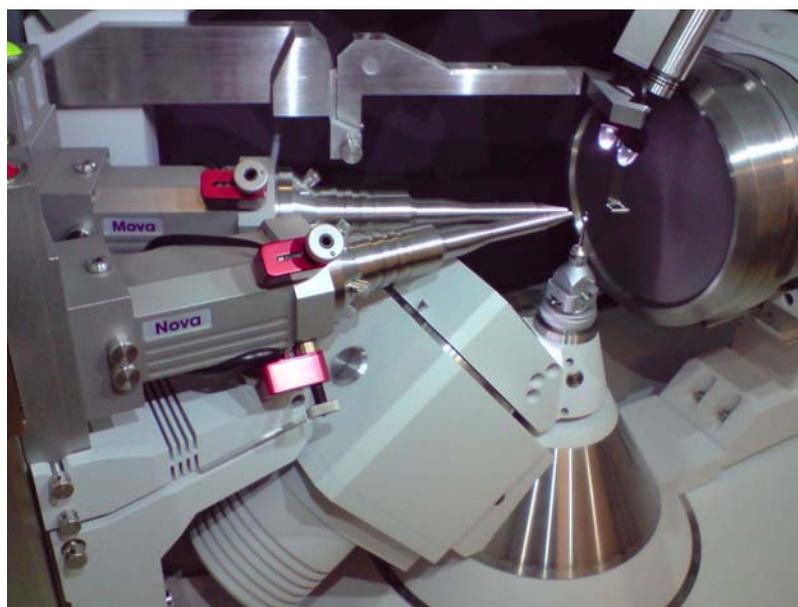


Fig. 3.4 : Diffractomètre Supernova : on peut observer la présence des deux sources $\text{MoK}\alpha$ et $\text{CuK}\alpha$

De plus le logiciel CrysAlisPro, utilisé pour la collecte et pour le traitement des données, est très performant et permet aussi d'effectuer le traitement de données collectées avec d'autres diffractomètres, en important les images enregistrées.

3.4 La correction d'absorption

Quand un faisceau de rayons X traverse un cristal, son intensité est atténuée à cause de la diffusion élastique (Thomson) et inélastique (Compton) et surtout de l'effet photo-électrique. Ces phénomènes qui contribuent à l'absorption totale se corrigent par la loi de Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\mu t)$$

où I_0 et I sont les intensités du faisceau incident et diffracté respectivement, t est le chemin des rayons X dans le cristal et μ est le coefficient d'absorption linéaire. Si on définit le coefficient de transmission $T = 1/V_{\text{cristal}} \cdot \int_V \exp(-\mu t) dV$, l'intensité corrigée $I_{\text{corrigée}}$ est égale au rapport $I_{\text{intégrée}}/T$. En considérant le chemin t comme la somme du chemin du faisceau incident t_i et celui du faisceau diffracté t_d dans le cristal, cette équation peut être écrite comme :

$$T = 1/V_{\text{cristal}} \cdot \int_V \exp[-\mu(t_i + t_d)] dV.$$

L'inverse du facteur de transmission définit le facteur d'absorption A ($A = 1/T$).

Le coefficient d'absorption linéaire dépend de la nature des atomes composant le cristal et de la longueur d'onde de la radiation utilisée. Ce coefficient s'exprime comme: $\mu = 1/V_{\text{maille}} \cdot \sum_i \sigma_i$ où i correspond au nombre total d'atomes dans la maille et σ_i (barns/atomes) est la section efficace* d'interaction totale. Les valeurs de σ_i pour chaque atome et pour les longueurs d'onde comprises entre $\lambda_{\text{AgK}\alpha}$ et $\lambda_{\text{TiK}\alpha}$ sont reportées dans le tableau 4.2.4.2 des Tables Internationales de Cristallographie Volume C (Creagh & Hubbell, 2004).

*La section efficace est une grandeur physique reliée à la probabilité d'interaction d'une particule pour une réaction donnée. L'unité de section efficace est une unité de surface qui est appelé barn (b) : $1 \text{ b} = 10^{-24} \text{ cm}^2 = 100 \times 10^{-30} \text{ m}^2$.

La correction d'absorption dépend de la valeur de μ (cm^{-1}), de la dimension et de la morphologie du cristal. Si la valeur de μ est inférieure à $0,1 \text{ cm}^{-1}$ on peut considérer que la correction n'est pas nécessaire; si la forme du cristal est très anisotrope la correction est fondamentale. Dans ce cas, selon l'orientation du cristal, on peut avoir une grande différence dans les chemins parcourus par les rayons X et ainsi une erreur importante dans l'intensité mesurée. En conséquence, on aura une erreur très significative sur les positions atomiques, mais surtout sur les paramètres d'agitation thermique pendant l'affinement structural.

Deux types de correction d'absorption sont possibles, appelées correction analytique (dite aussi numérique) et correction empirique.

La correction analytique nécessite la connaissance de la morphologie du cristal, de la composition chimique, du volume de la maille et de l'orientation des axes cristallographiques par rapport au référentiel solide avec le goniomètre.

En revanche la correction empirique n'utilise aucune connaissance de la morphologie du cristal ni de la composition chimique. Si on utilise au moins μ (fonction de la composition chimique), la correction est dite « semi-empirique ».

Les corrections les plus utilisées sont expliquées ci-dessous.

La correction analytique

La méthode d'intégration gaussienne (Busing et Levy, 1957 ; Coppens, 1970).

A partir de la formule chimique et du volume de la maille, il est possible de calculer μ ; l'orientation des axes cristallographiques par rapport au référentiel goniométrique permet d'indexer les faces du cristal et de décrire sa morphologie. On détermine la distance de chaque face hkl par rapport à une origine fixe à l'intérieur ou sur la surface du cristal, qui correspond dans la plus part des cas à l'origine des axes cristallographiques. L'ensemble des faces décrit un polyèdre, dont le volume est divisé en plusieurs éléments grâce à l'utilisation d'une grille en général non isométrique (fig. 3.5): dans ce cas la taille des éléments de volume diminue à partir du centre vers les bords du cristal, où le changement de l'absorption avec le pas de la grille est plus marqué.

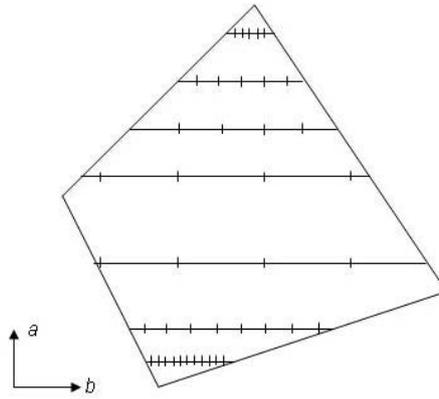


Fig. 3.5 : Exemple d'une grille non isométrique sur le plan ab .

Dans chaque élément de volume de la grille, t_i et t_d sont estimés pour chaque réflexion et un coefficient de transmission partiel T_j est calculé selon l'équation : $T_j = R_j \cdot \exp(-\mu t_j)$ où la pondération R_j correspond à la fraction du volume de l'élément j -ième et $t_j = t_i + t_d$ dans l'élément. L'équation du coefficient de transmission, ainsi, est :

$$T = 1/V_{\text{cristal}} \cdot \sum_j R_j \cdot \exp(-\mu t_j)$$

Il y a plusieurs possibilités pour construire une grille: les trois directions qui définissent la grille peuvent être choisies par défaut le long des axes cristallographiques, ou le long de diagonales majeures, ou des arêtes les plus développées du cristal. On peut aussi utiliser une grille isométrique ou anisotrope : le pas peut être choisi constant le long des trois directions ou variable. Pour les cristaux fortement anisotropes, il est préférable de choisir un pas différent pour chaque direction (en particulier le pas doit être plus élevé pour la direction la plus courte qui, par exemple, dans le cas d'une plaquette est l'épaisseur).

La méthode de Clark et Reid (1995) est similaire à la précédente, mais dans ce cas le volume d'un cristal est approché par une somme de plusieurs polyèdres, qui correspondent à l'extension dans trois dimensions de polygones de Howells (1950). Les polyèdres de Howells ainsi obtenus sont de portions de volume du cristal incluses dans un ensemble de plans. Cet ensemble est formé par les plans qui définissent les faces du cristal, les plans parallèles au faisceau incident et ceux parallèles au faisceau diffracté (fig. 3.6). Les arêtes des polyèdres sont données par la ligne d'intersection entre un couple des plans et les sommets par l'intersection des arêtes avec les autres plans. Les polyèdres sont construits de façon que les

faisceaux incident et diffracté traversent chacun une seule face et que le nombre de plans pour décrire un polyèdre soit minimum, ainsi que le nombre total de polyèdres utilisé.

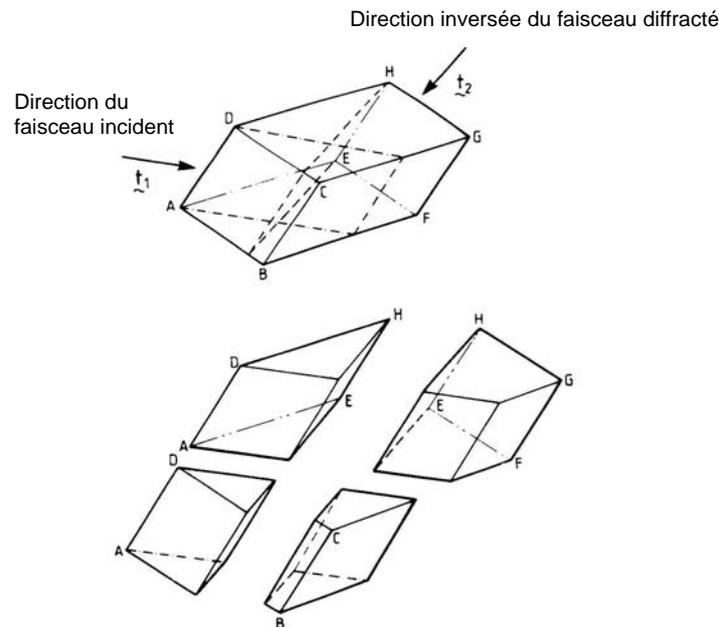


Fig. 3.6 : Exemple de la subdivision du volume du cristal en quatre polyèdres de Howells (Clark et Reid, 1995).

Clark (1993) a montré que le coefficient de transmission dépend seulement des arêtes de polyèdres de Howells ; la méthode de Clark et Reid permet ainsi de réduire la formule du facteur de transmission à un somme de fonctions calculées le long des arêtes des polyèdres, au lieu d'intégrer la fonction $\exp(-\mu t_j)$ sur le volume de chaque polyèdre.

Cette méthode est une évolution de celle de De Meulenaer et Tompa (1965) (puis améliorée par Alcock (1970, 1974), dans laquelle les polyèdres de Howells étaient ultérieurement subdivisés en tétraèdres.

Les corrections sphérique et cylindrique sont appliquées respectivement quand la forme du cristal peut être approximée à une sphère ou est aciculaire. Pour les deux corrections le facteur de transmission dépend du produit μR (R étant le rayon du cylindre ou de la sphère) et de l'angle θ de Bragg. La surface de transmission peut être calculée par l'interpolation des valeurs μR et θ reportés dans les Tables Internationales de Cristallographie Volume C. Si le facteur de transmission est exprimé en fonction de $\sin^2\theta$ au lieu de θ , l'équation de T se simplifie et peut être approximé par : $T = \exp[-(a_1 + b_1 \sin^2\theta) \mu R - (a_2 + b_2 \sin^2\theta)]$ où a_1 , a_2 , b_1 et b_2 sont de coefficient définis pour une sphère et pour un cylindre par Rouse et Cooper (1970).

La correction empirique et semi-empirique

La correction semi-empirique proposée par Blessing (1995, logiciel Sortav) permet aussi de corriger les problèmes dus à un faisceau incident inhomogène, à un cristal trop grand par rapport à la taille du faisceau ou mal centré (ainsi selon l'orientation il peut y avoir une partie du cristal non irradiée par le faisceau). Le facteur de transmission est défini comme $T = T_{\text{sph}}/T_{\text{aniso}}$ où T_{sph} est le facteur de transmission d'une sphère (T_{sph} a une dépendance linéaire de l'angle de Bragg θ) dont le volume équivalent est celui du cristal. Le rayon de la sphère peut être estimé à partir des dimensions du cristal : le rayon est égal à la moitié d'une arête d'un cube de même volume que le cristal. Pour les cristaux fortement anisotropes le rayon peut être considéré égal à la dimension minimale du cristal. T_{aniso} est défini comme :

$$T_{\text{aniso}} = 1 + \sum_{l=1}^{l_{\text{max}}} \sum_{m=-l}^l a_{lm} [y_m(-\mathbf{u}_0) + y_m(-\mathbf{u}_1)]/2$$

où y_{lm} sont les fonctions harmoniques sphériques d'ordre l , \mathbf{u}_0 et \mathbf{u}_1 les vecteurs unitaires respectivement du faisceau incident et diffracté (déterminés en connaissant l'orientation du cristal par rapport à la géométrie du diffractomètre) et a_{lm} de coefficients calculés par la méthode de moindres carrés, qui minimise les différences entre les intensités collectées des réflexions équivalentes par symétrie et/ou redondantes. Si la multiplicité des réflexions est suffisamment élevée, cette méthode permet de reconstruire la surface de transmission anisotrope du cristal (Blessing, 1995).

La correction empirique ψ -scan est utilisée quand les faces du cristal sont très difficiles à indexer, car elles sont très nombreuses ou trop petites, ou quand les autres corrections ne peuvent pas être appliquées à cause de problèmes dus au montage du cristal (par exemple à cause de la quantité élevée de colle utilisée pour tenir le cristal sur la tige, qui empêche l'indexation des faces). A la fin de la collecte on choisit 6-10 réflexions fortes bien distribuées dans l'espace réciproque et pour chaque réflexion hkl , on suit la variation de son intensité par rapport à l'angle azimutal ψ , qui est l'angle de rotation du cristal autour de la normale au plan hkl . On obtient un ensemble de profils qui nous permet de reconstruire la surface de transmission du cristal. Cette correction est utilisée surtout quand les données sont collectées avec un détecteur ponctuel.

3.5 Le problème du faisceau

La taille du faisceau par rapport aux dimensions du cristal analysé est très importante pour obtenir des intensités diffractées fiables.

Les corrections apportées à l'intensité diffractée brute supposent de conditions expérimentales idéales, un faisceau incident homogène, un cristal bien centré dont la forme est la plus isotrope possible et la taille inférieure à celle du faisceau. Pendant la collecte des données le cristal est, ainsi, toujours complètement irradié par le faisceau (fig. 3.7). Si le cristal est considéré sphérique en première approximation, on peut appliquer la correction d'absorption sphérique.

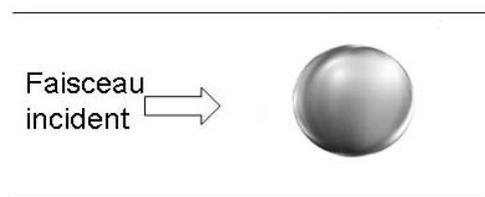


Fig. 3.7 : Le cristal est isotrope et complètement irradié par le faisceau.

Mais les cristaux ne sont pas forcément isotropes, au contraire pour la majorité des cas ils ont une forme anisotrope. Si la taille du faisceau est plus grande de celle du cristal, ce dernier demeure complètement dans le faisceau (fig. 3.8). Dans ce cas la correction sphérique n'est pas possible ; on doit appliquer une correction analytique.

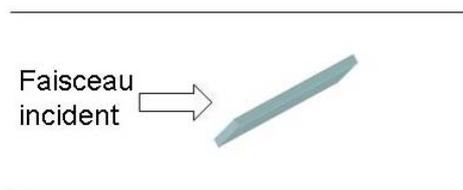


Fig. 3.8 : Le cristal est anisotrope, mais il est complètement irradié dans le faisceau.

Une des conditions expérimentales les plus problématiques pour la correction d'absorption est déterminée par l'utilisation d'un faisceau, même homogène, ayant une taille plus petite que le cristal. Dans ce cas, si le cristal a une morphologie isotrope, on a toujours la même portion de volume complètement irradié (fig. 3.9). Cette portion peut être utilisée pour appliquer la correction d'absorption sphérique, étant représentative du tout le cristal si ce dernier est homogène.

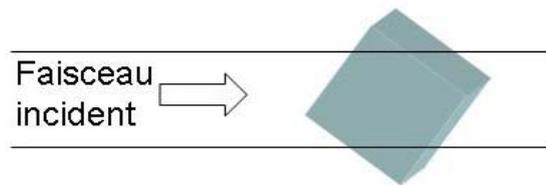


Fig. 3.9 : La taille du cristal est supérieure à celle du faisceau ; la portion de volume irradié est toujours la même.

En revanche, cela n'est plus possible si le cristal est fortement anisotrope, car la portion de volume irradié varie selon l'orientation du cristal pendant la collecte (fig. 3.10). En fonction de l'orientation on peut, ainsi, être dans une situation similaire à celle précédemment discutée, si cette portion est représentative de tout le cristal.

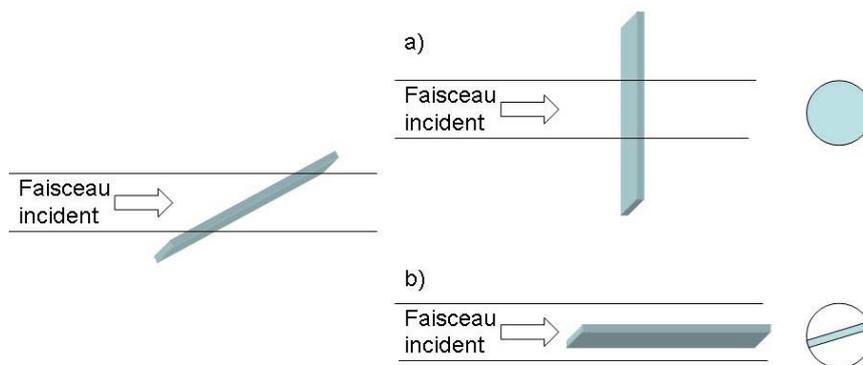


Fig. 3.10 : La taille du cristal est supérieure à celle du faisceau ; la portion de volume irradié varie selon l'orientation du cristal. À droite on a représenté la section du faisceau et la portion irradiée du cristal (en turquoise).

Dans d'autres orientations, la portion irradiée est plus petite que la taille du faisceau et l'application de la correction n'est pas évidente : il faut l'évaluer du cas par cas et combiner la correction semi-empirique de Blessing avec une correction analytique, si possible. Evidemment la situation peut être plus compliquée si le faisceau est inhomogène (par exemple quand l'intensité est plus élevée au bord que au centre) ou si le cristal n'est pas bien centré.

3.6 Les données collectées sur le diffractomètre KappaAPEX

Les collectes de données ont été effectuées à température ambiante avec le diffractomètre KappaAPEX (Bruker-Nonius).

Le logiciel Collect (Nonius, 1999) a été utilisé pour définir les positions angulaires du goniomètre et du détecteur pendant l'acquisition des images. Pour la détermination des paramètres de maille et pour le traitement des données on a utilisé le logiciel DENZO (Otwinowski et Minor, 1997). Ce logiciel, après le processus d'intégration, associe un fichier .x à chaque image enregistrée au format .kcd. Les fichiers .x contiennent, entre autres, les indices hkl , l'intensité intégrée et le bruit de fond pour chaque pic de Bragg prédit par la matrice d'orientation. La procédure de reconstruction des plans de réseau réciproque, implémentée dans DENZO, est appliquée à partir des fichiers .x. Le traitement des données peut être effectué aussi avec le logiciel Apex II (Bruker, 2009), qui peut lire les images collectées avec ce diffractomètre (après une transformation de format), mais il ne peut pas être utilisé pour les collectes, car il a été conçu pour des diffractomètres plus récents.

Pour les premiers cristaux mesurés, on a suivi la procédure standard, c'est-à-dire on a d'abord défini la maille sur un nombre limité d'images, puis on a déterminé la stratégie pour la collecte. Les images ont été enregistrées en utilisant la radiation $K\alpha$ du Mo et en effectuant des rotations autour de l'axe ω avec un pas de 1° , des temps d'exposition de 20 secondes et une distance cristal-détecteur égale à 45mm. La détermination de la maille, effectuée sur les 20 premières images, a été problématique : parfois on arrivait à déterminer les paramètres a et b , mais pas c , parfois aucun des paramètres n'était déterminé. La valeur relativement élevée de c par rapport à a et b et l'allongement des réflexions en fonction du degré de désordre des cristaux analysés en sont certainement les causes (voir Chapitre II pour les détails sur l'effet du désordre sur le cliché de diffraction) Les conditions expérimentales ont été modifiées pour essayer de résoudre le problème : le pas de rotation a été réduit à 0.5° pour éviter la superposition des réflexions proches et la distance cristal-détecteur a été portée à 75mm (plus le cristal est loin du détecteur, plus la portion de la sphère d'Ewald collectée est réduite, moins on mesure de réflexions mais avec une meilleure séparation). Les mesures ont été répétées en utilisant la radiation $CuK\alpha$ au lieu de la radiation $MoK\alpha$ pour améliorer ultérieurement la séparation entre les réflexions ; toutefois on a remarqué que le problème de la détermination des paramètres de maille n'était pas seulement relié au désordre, mais aussi aux limites instrumentales et logicielles. En fait, dans le logiciel DENZO la recherche de la matrice d'orientation et des paramètres de maille n'est possible qu'à partir d'un nombre

d'images limités qui, de plus, sont issues d'une rotation du cristal autour d'un seul axe (φ ou ω). Pour cette raison les images ont été enregistrées en négligeant la détermination de la maille et en mesurant la sphère d'Ewald complète, grâce à une option du logiciel Collect. La maille est ensuite déterminée *a posteriori*, une fois que toutes les données ont été collectées: les paramètres a et b ont été déterminés sans difficulté, en revanche le paramètre c correspondait dans la plus part des cas à la période du polytype $1M$ (0.1 \AA^{-1}). Il a fallu, ainsi, vérifier si le cristal analysé était effectivement un polytype $1M$ ou s'il y a eu une erreur dans la détermination de c . La vérification est effectuée grâce à la reconstruction des plans du réseau réciproque. Comme montré dans l'image à gauche de la figure 3.11 le long des rangées X on a une seule réflexion car le polytype est effectivement $1M$; au contraire à droite dans la période 0.1 \AA^{-1} des rangées X on observe quatre réflexions : le polytype est formé par 4 feuillets, ainsi la détermination de c est incorrecte ($c \sim 40 \text{ \AA}$).

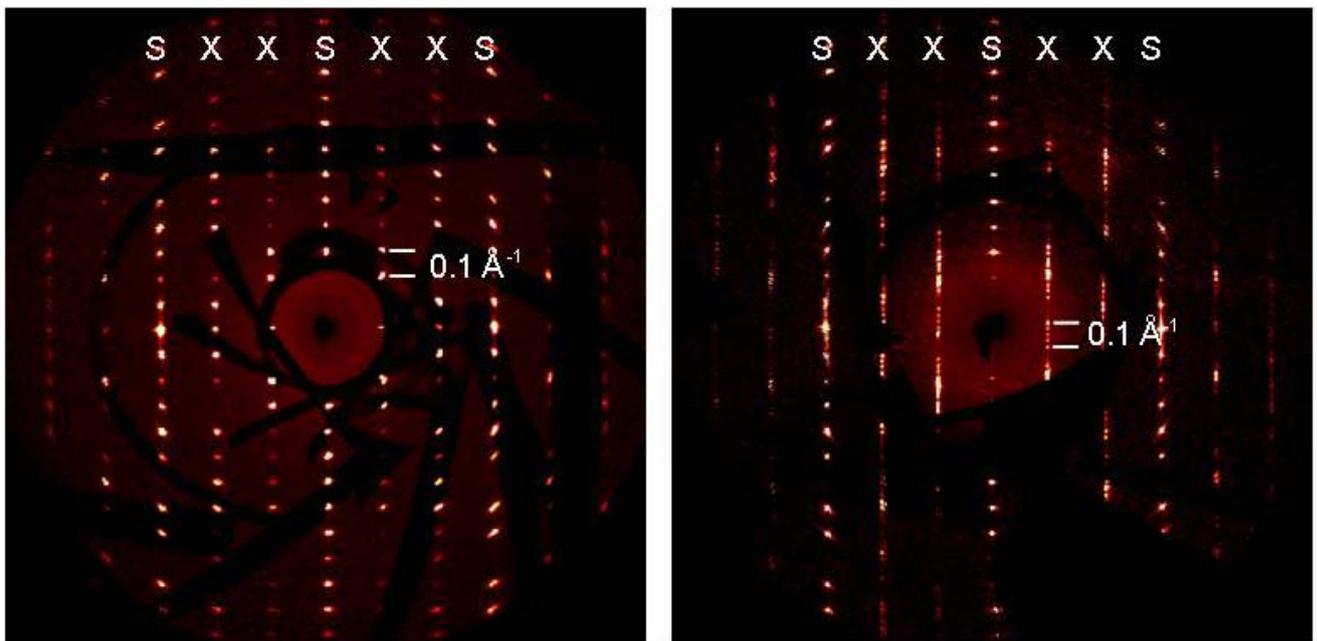


Fig. 3.11 : Reconstruction de l'image du plan de réseau réciproque $(0kl)^*$ d'un polytype $1M$ (à gauche) et d'un polytype formé par quatre feuillets (à droite) effectuée avec le programme Apex II (les zones noires sont un artefact de la reconstruction). Dans la période 0.1 \AA^{-1} le long des rangés X on observe à gauche une seule réflexion, à droite 4 réflexions : cela indique que le polytype à droite est formé par 4 feuillets et son paramètre c est $\sim 40 \text{ \AA}$.

Pour obtenir les reconstructions des plans de réseau réciproque, le logiciel DENZO doit d'abord intégrer les données. Pour intégrer l'intensité, il faut définir une boîte d'intégration de forme carrée, dont la taille ne doit pas être trop petite par rapport aux dimensions du pic, sinon

on perd une portion d'intensité mesurée, mais pas trop grande non plus, parce que autrement on inclut soit des portions de réflexions proches soit une partie du bruit de fond dans l'intensité intégrée.

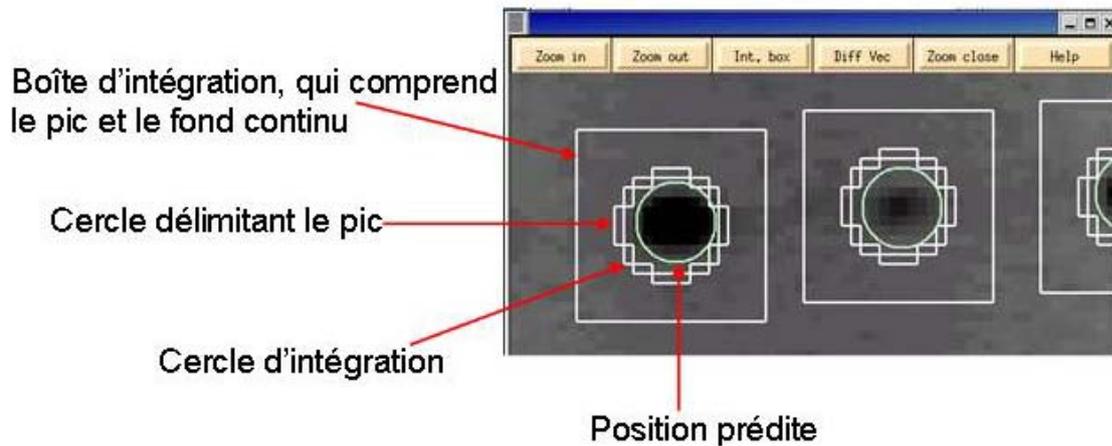


Fig. 3.12 : Représentation de la boîte d'intégration carrée.

Si les réflexions sont allongées, comme dans le cas des cristaux analysés, le logiciel permet de choisir une boîte rectangulaire où le profil du pic est elliptique. Malgré les précautions décrites précédemment au niveau de la collecte et du traitement des données, deux problèmes subsistent et rendent difficile l'obtention des reconstructions de plans de réseau réciproque : le fait que les réflexions n'ont pas toutes la même forme sur les clichés de diffraction et les limites du logiciel. Les réflexions ont une forme variable, parce qu'elles ne sont pas toutes affectées de la même façon par le désordre : les réflexions de famille ont en général une forme bien définie car le désordre d'empilement influence seulement les réflexions caractéristiques. Mais toutes les réflexions sont affectées par le désordre chimique et peuvent présenter des extensions asymétriques. Les réflexions caractéristiques sont affectées par les deux types de désordre et apparaissent plus ou moins allongées selon le degré du désordre d'empilement, jusqu'à former une ligne quand le désordre est élevé. Les limites du logiciel sont dues au fait qu'il ne permet pas d'utiliser deux types de boîte d'intégration pour des régions différentes d'une image. Il faudrait, ainsi, trouver un bon compromis entre la boîte carrée et celle rectangulaire, mais ce n'est pas toujours évident pour des cristaux naturels et présentant du désordre. Par ailleurs, la procédure pour la reconstruction des plans de réseau réciproque est trop longue et souvent le logiciel se bloque.

On a finalement utilisé le logiciel Apex II, parce que la reconstruction est moins longue qu'avec le logiciel DENZO et ne nécessite pas d'intégration : les plans du réseau réciproque sont reconstruits à partir de la position des pics sur les images enregistrées.

En conclusion, l'utilisation du logiciel ApexII nous a permis de reconstruire les plans de réseau réciproque $(0kl)^*$ et $(h0l)^*$ des 120 cristaux analysés et de mettre en évidence les 5 polytypes non-MDO. Parmi ces cristaux, trois sont formés par 4 feuillets (appelés Oxyb_1, Oxyb_63, Oxyb_76) et deux par 5 feuillets (Oxyb_45 et Oxyb_99).

Cette méthode permet aussi d'écarter les bicristaux : leurs paramètres de maille c simulent ceux des cristaux formés par un nombre plus élevé des feuillets, mais la reconstruction du plan $(0kl)^*$ montre qu'il s'agit de deux cristaux tournés d'un angle quelconque. Par exemple le logiciel trouve $c \sim 20 \text{ \AA}$ pour l'échantillon dont la reconstruction du plan $(0kl)^*$ est reportée dans la figure 3.13, au contraire l'image montre qu'il s'agit d'un cristal fracturé ou des deux cristaux superposés, chacun avec $c \sim 10 \text{ \AA}$ (c'est-à-dire il s'agit de deux polytypes $1M$). On observe, en fait, les rangées du deuxième cristal légèrement inclinées par rapport aux rangées du premier.

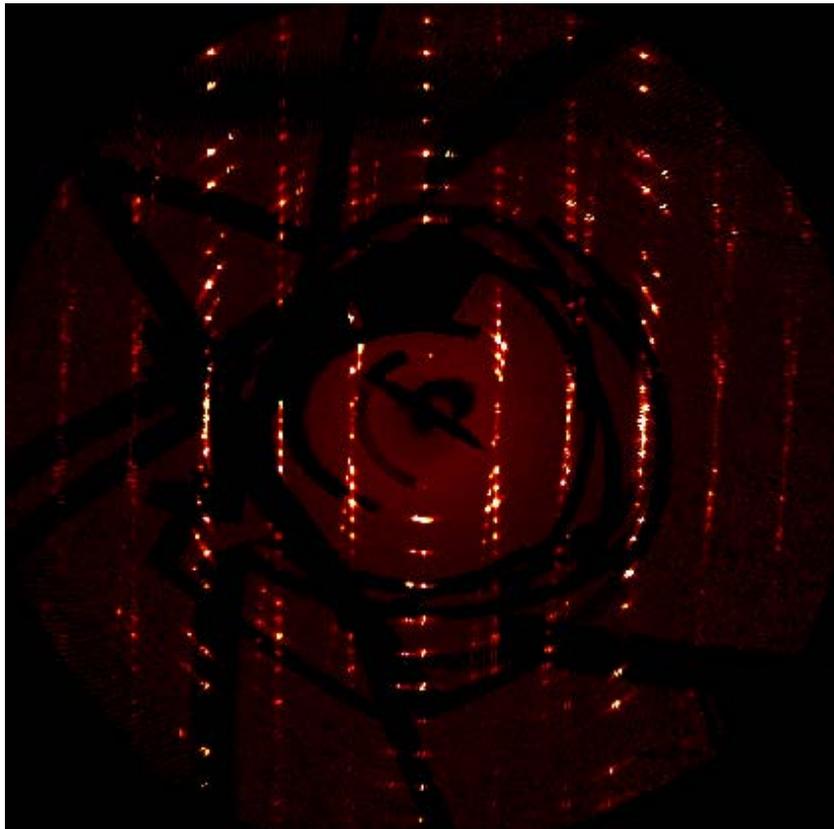


Fig. 3.13 : Reconstruction du plan de réseau réciproque $(0kl)^*$ d'un échantillon formé par deux polytypes $1M$ effectuée avec le programme APEX II (les zones noires sont un artefact de la reconstruction).

3.7 Les données collectées sur le diffractomètre Supernova

En considérant les difficultés pour déterminer la maille et les limites de l'utilisation de la boîte d'intégration pendant le traitement des données, les polytypes non-MDO ont été remesurés avec le diffractomètre Supernova.

Le logiciel utilisé pour collecter et traiter les données est CrysAlisPro (Oxford Diffraction, 2009), plus récent et plus performant que DENZO. Il contient, en fait, plusieurs options pour trouver plus facilement les paramètres de la maille (y compris la possibilité d'appliquer des matrices de transformation des vecteurs de base) et plusieurs méthodes de correction d'absorption. Par rapport à DENZO, CrysAlisPro n'utilise pas une boîte d'intégration : elle est remplacée par un masque qui s'adapte à la forme et à la dimension de chaque réflexion.

Un désavantage de mesurer avec ce diffractomètre, qui utilise un faisceau très petit, est dû au fait que nos cristaux ont une forme de plaquette et au moins une des leurs dimensions est supérieure à la dimension du faisceau (on est, ainsi, dans le cas représenté en figure 3.10).

Pendant la réduction des données on a choisi d'appliquer d'abord la correction d'absorption analytique gaussienne ; la correction sphérique ayant été exclue, à cause de la forme très anisotrope des cristaux. Ensuite les images enregistrées ont été mises à l'échelle en utilisant la procédure « Scale3 ABSPACK ». À la fin du traitement des données, l'accord statistique entre les réflexions équivalentes par symétrie et/ou redondantes de chaque réflexion a été évalué par le facteur R_{int} défini comme $R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_{hkl}^2 - \langle F_{hkl}^2 \rangle|}{\sum |F_{hkl}^2|}$ où F_{hkl}^2 est l'intensité de la réflexion hkl après corrections. La valeur de R_{int} n'est pas suffisante pour évaluer la qualité des données et la courbe de Wilson peut être utilisée pour vérifier ultérieurement si les données ont été traitées correctement. La courbe de Wilson donne une évaluation statistique qui permet d'estimer l'agitation thermique moyenne d'un cristal de composition connue et de déterminer un facteur d'échelle absolu entre les intensités mesurées et les intensités théoriques (Wilson, 1942). Ces dernières sont calculées pour un cristal formé par un assemblage aléatoire des mêmes atomes présents dans le cristal mesuré. Si on représente graphiquement le logarithme de $\langle I_{\text{mesurée}} \rangle / \sum f_i^2$ (où f_i est le facteur de diffusion) en fonction de $\sin^2\theta/\lambda^2$, on peut calculer une ligne de régression. La pente de la ligne nous donne $-2B$ (B étant le facteur de Debye-Waller, égal à $8\pi^2\langle u^2 \rangle$, où $\langle u^2 \rangle$ est le déplacement quadratique moyen de l'atome) et l'intersection avec l'axe y du graphique donne le logarithme du facteur d'échelle entre l'intensité moyenne mesurée et l'intensité moyenne théorique

La courbe de Wilson doit décroître quand $\sin^2\theta/\lambda^2$ augmente, car le facteur de diffusion atomique diminue avec $\sin\theta/\lambda$; ainsi la ligne de régression doit avoir forcément une pente

négative. En cas de problème pendant le traitement des données, la courbe de Wilson peut croître quand $\sin^2\theta/\lambda^2$ augmente et cela conduirait à des paramètres thermiques négatifs dans l'affinement structural. La figure 3.14 montre une courbe croissante obtenue à partir des données d'un polytype à 4 feuillets dont la valeur de R_{int} était autour de 6% (Oxyb_1).

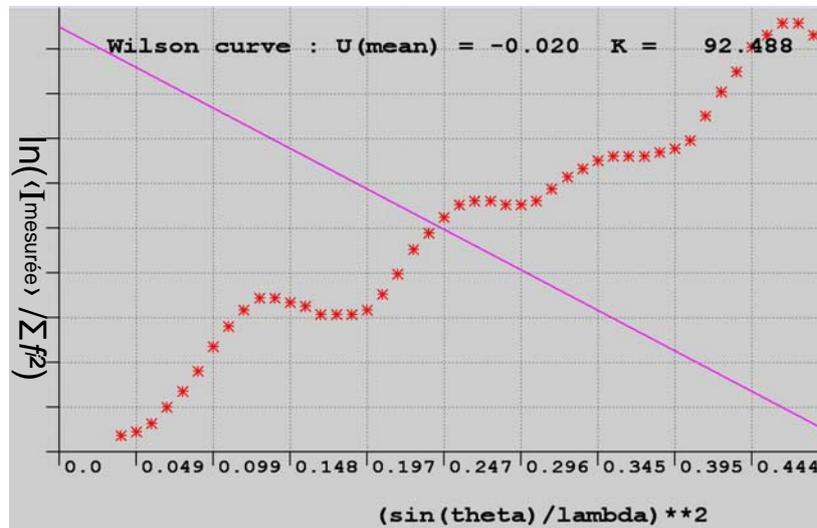


Fig. 3.14 : La courbe de Wilson calculée à partir des données d'un des polytypes à 4 feuillets (Oxyb_1) collectées en utilisant le rayonnement MoK α . Le long de l'abscisse on reporte le carré de $\sin\theta/\lambda$ et le long de l'ordonnée le logarithme de $\langle I_{mesurée} \rangle / \sum f_i^2$. K est le facteur d'échelle entre la valeur absolue du facteur de structure mesurée et celui calculé et U est le facteur de déplacement atomique ($U = \langle u^2 \rangle^{1/2}$ où $\langle u^2 \rangle$ est le déplacement quadratique moyen de l'atome).

Les causes d'une courbe croissante peuvent être multiples: la saturation de l'intensité des réflexions mesurées, des erreurs dans l'indexation et l'intégration des données, une surestimation de l'absorption, qui comporte une correction trop importante. La présence de réflexions saturées peut être exclue, car le logiciel CrysAlisPro remesure en divisant le temps d'exposition par deux. Cette vérification peut être effectuée plusieurs fois de suite pour la même réflexion ; si la réflexion est toujours saturée, elle ne sera pas prise en compte pendant le traitement des données. On peut exclure également l'intégration, parce qu'avec le masque d'intégration on n'a pas le risque de couper une partie d'intensité du pic, ce qui peut en revanche arriver en utilisant la méthode de la boîte d'intégration de DENZO. Enfin on a vérifié qu'aucun problème n'ait eu lieu pendant l'indexation : le pourcentage des réflexions indexées augmente quand σ augmente, σ étant la déviation des indices h, k, l de valeurs entières ($0.125 < \sigma < 0.5$, la valeur par défaut est 0.125). La figure 3.15 montre que le

pourcentage augment progressivement avec σ : cela indique que l'indexation a été effectuée correctement.

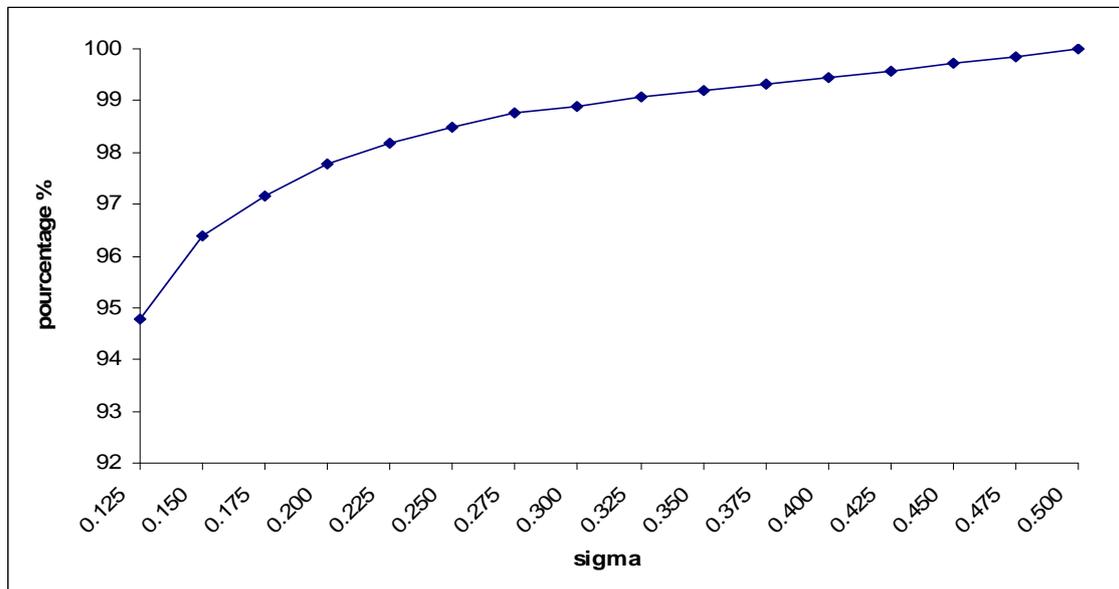


Fig. 3.15: Représentation du pourcentage d'indexation (reporté sur l'axe y) en fonction de σ (reporté sur l'axe x) pour un polytype à 4 feuillets.

La seule cause possible d'une courbe de Wilson croissante reste, ainsi, la correction d'absorption. D'abord on a vérifié si le problème était dû à une estimation incorrecte de l'épaisseur, très petite et aussi difficile à évaluer avec précision, pour le cristal sous forme de plaquette, qui correspond à la distance entre les faces (001) et (00 $\bar{1}$). On a modifié l'épaisseur dans le modèle d'un pas constant de 0.002 mm et pour toutes les valeurs on a calculé R_{int} (fig. 3.16). On a observé que la valeur minimale du facteur d'accord est celle correspondant à l'épaisseur mesurée : on peut ainsi exclure que la divergence soit causée par une estimation incorrecte de l'épaisseur.

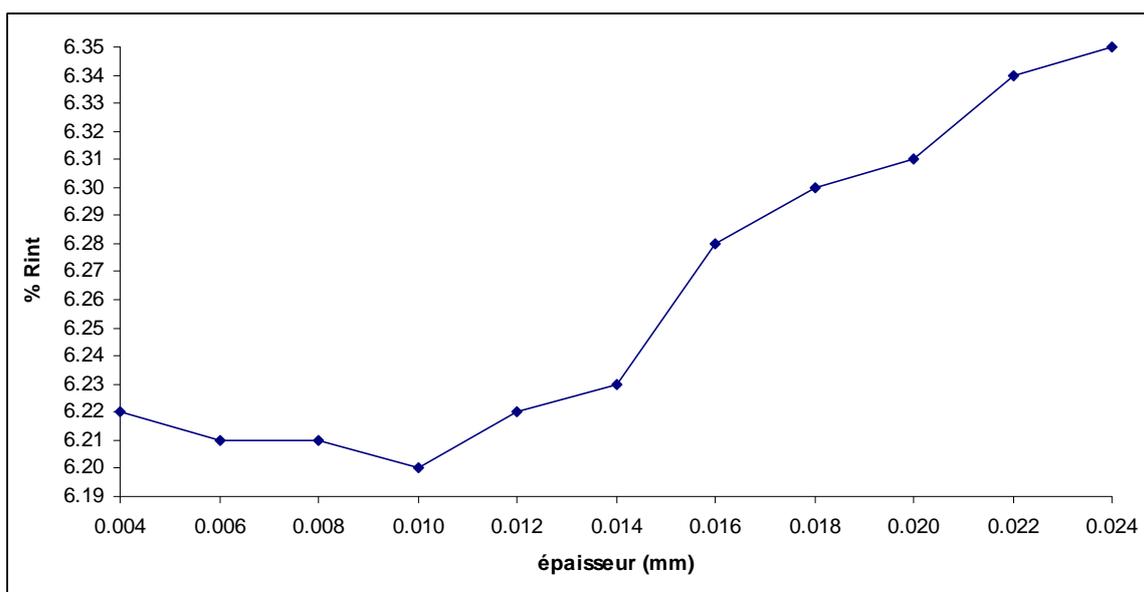


Fig. 3.16: Variation de R_{int} en fonction de l'épaisseur d'un polytype à 4 feuillets (Oxyb_1). On observe que la valeur minimale de R_{int} correspond à une épaisseur de 0.010 mm, qui est la valeur mesurée. Cela indique que la valeur estimée est correcte.

Ensuite on a appliqué la correction analytique gaussienne avec deux autres logiciels, ABSORB (De Titta, 1985) et XPREP (Bruker, 2002), et on a aussi appliqué la correction analytique de Clark & Reid (1995), sans aucune amélioration. Pour les cristaux de ferriphlogopite à forme de plaquette, l'application de la correction analytique peut être problématique, parce que quand le cristal tourne, le chemin optique du faisceau dans le cristal varie fortement suite à la morphologie très anisotrope : les intensités peuvent être ainsi mal corrigées. Pour cette raison, si on utilise la radiation $K\alpha$ du Mo on peut négliger la correction d'absorption analytique, car le coefficient d'absorption linéaire n'est pas très élevé ($\mu = 2.5 \text{ mm}^{-1}$). Au contraire, cette correction n'est plus négligeable si on utilise le rayonnement $\text{Cu}K\alpha$, parce que μ augmente d'un facteur ~ 10 .

3.8 Les données collectées sur le diffractomètre Mar345

Le diffractomètre Mar345 est équipé d'un détecteur à plaque image avec une surface sensible de 345mm de diamètre. L'avantage d'utiliser ce détecteur est dû au fait que le rapport signal/bruit est plus faible et que le détecteur peut être déplacé jusqu'à une distance maximale du cristal de 427 mm ; ainsi la séparation entre les taches de diffraction est plus élevée. En revanche les temps de collecte sont plus importants puisque la plaque image doit être réinitialisée pour effacer les informations de l'image enregistrée avant d'enregistrer une nouvelle image.

Ce diffractomètre, construit essentiellement pour l'étude des macromolécules et des protéines, a un seul axe de rotation, φ . Pour l'étude des polytypes il a été nécessaire de monter l'échantillon sur une tête goniométrique à deux berceaux (comme celle utilisé dans le passé pour la chambre de Weissenberg) qui permettent un ajustement angulaire χ de $\pm 30^\circ$. De cette façon il a été possible d'effectuer plusieurs collectes à différentes valeurs de χ pour mesurer plusieurs portions de la sphère d'Ewald et, ainsi, obtenir une complétude satisfaisante (par complétude on entend le rapport entre le nombre des réflexions mesurées et celles mesurables par rapport à la symétrie du cristal dans un intervalle de résolution donné). Les collectes ont été effectuées avec le détecteur placé à 130 mm : des distances supérieures donnent une résolution inférieure à 0.8 Å ; des distances inférieures ne permettent pas de bien séparer les réflexions sur les images de diffraction et l'indexation devient plus compliquée.

Les images enregistrées ont été traitées avec les logiciels Mar345 (Klein, 2009) et XDS (Kabsch, 2010), spécifiques pour les données collectées avec une plaque image. Dans les deux cas on a eu les mêmes types de problème qu'avec le logiciel DENZO pour la détermination des paramètres de maille. Les images de chaque collecte ont été ensuite traitées avec le logiciel CrysAlisPro, grâce à une option qui permet de les importer. Les fichiers *hkl* respectifs ont été mis à l'échelle et moyennés en C1 avec le logiciel Sortav.

Ce diffractomètre a été utilisé pour la collecte d'un des polytypes à 5 feuillets (Oxyb_45).

Chapitre IV

Résultats expérimentaux

4.1 Introduction

La reconstruction des plans du réseau réciproque (correspondants à des images de précession) à partir des données expérimentales, nous a permis de sélectionner 5 polytypes non-MDO parmi les 120 cristaux mesurés. Les autres étaient surtout des polytypes $1M$ ou $2M_1$, quelques polytypes $3T$, ou encore des polytypes désordonnés, comme montré dans la fig. 4.1.

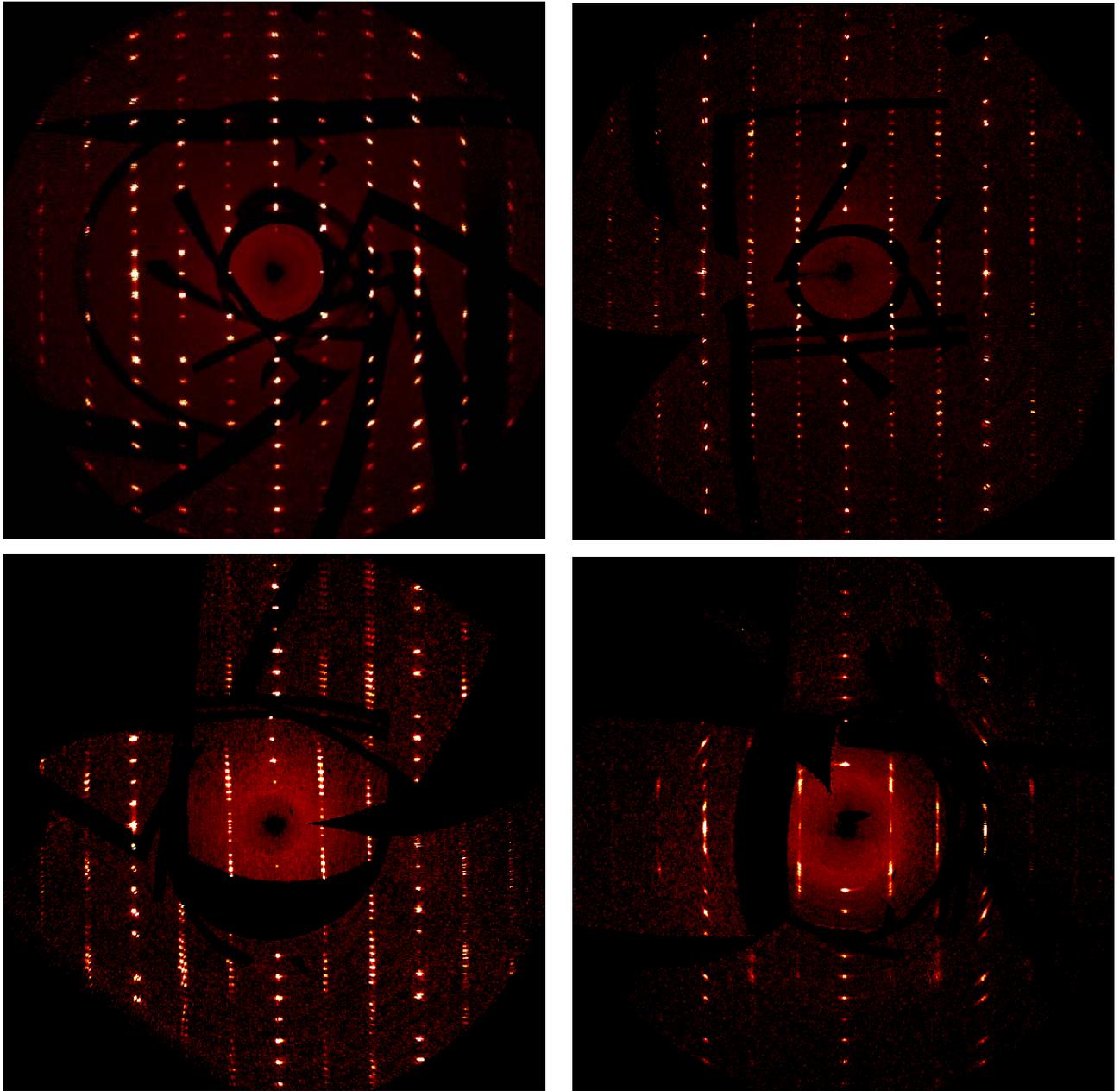


Fig. 4.1 : Les reconstructions des plans du réseau réciproque, dans l'ordre, d'un polytype $1M$, $2M_1$, $3T$ et d'un polytype désordonné. Dans la période 0.1 \AA^{-1} le long des rangés X on observe 1, 2 et 3 réflexions respectivement pour le polytype $1M$, $2M_1$ et $3T$ (ce dernier est fracturé). Pour le polytype désordonné les réflexions caractéristiques sont tellement allongées qu'elles se superposent à former une ligne (« streak ») et ne peuvent plus être distinguées les une des autres.

Dans ce chapitre sont reportés les résultats de l'étude cristallographique de deux polytypes non-MDO (Oxyb_1 et Oxyb_45), formés respectivement par 4 et 5 feuillets, pour lesquelles un affinement complet a été obtenu. Ceux-ci sont les premiers affinements fiables (R relativement faible) de polytypes non-MDO, permettant d'analyser la distribution cationique dans les couches octaédriques. En fait, les seuls affinements des polytypes non-MDO connus auparavant sont ceux des polytypes $6M_1$ et $3M_1$ d'une lepidolite de Tørdal (Norvège), qui convergent respectivement à $R = 23\%$ et 12% (Rule *et al.*, 1987), qualité insuffisante pour estimer la distribution cationique dans la couche octaédrique.

4.1.1 La composition chimique

La composition chimique des polytypes a été obtenue à partir de 21 points d'analyse par microsonde électronique (EPMA) effectuée au SCMEM de l'université UHP de Nancy 1 en utilisant une microsonde de type CAMECA SX100. Avec ce type d'analyse la détermination de l'oxygène présente plusieurs difficultés (le centrage du pic, l'émission de faible énergie et les interférences), qui compromettent la précision de la mesure. Pour cette raison l'oxygène n'est pas mesuré, mais déterminé par stoechiométrie par rapport aux états d'oxydation des autres éléments mesurés. Par ailleurs l'analyse à la microsonde ne permet pas de détecter les états d'oxydation du fer, pour lequel l'étalon utilisé était du Fe^{2+} , ni d'estimer le contenu d'eau dans les minéraux hydratés.

Les détails de l'analyse des ferriphlogopites sont reportés dans le tableau 4.1.

La normalisation des valeurs moyennes a été effectuée en considérant le nombre total des sites atomiques dans la formule (20 sites : 8 sites cationiques et 12 anioniques). Le contenu en oxygène et hydroxyle a été, ensuite, déterminé par différence entre les charges positives et négatives, après avoir estimé le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} .

En général, pour les micas on n'utilise pas cette procédure pour la détermination de la formule, mais la normalisation est effectuée en fixant à 12 le nombre total d'anions dans la formule ($12 = 10O + 2OH$). L'utilisation d'une procédure différente, décrite par Foster (1960), est due au fait que notre échantillon est fortement oxydé (Takeda et Ross, 1975). L'oxydation du fer, en fait, entraîne une déprotonation du groupe anionique OH^- et, par conséquent, un enrichissement en O^{2-} ; le contenu d'oxygène et hydroxyle doit, ainsi, être calculé sur $(22+z)$ charges positives, où z est la quantité de fer trivalent (Foster, 1960 ; Rimšaitė, 1970). La présence de Fe^{3+} explique aussi la surestimation du contenu du fer dans l'analyse à la

microsonde. La valeur 0.848 dans le tableau 4.1 doit être, en fait, réduite à 0.643 pour ramener l'occupation des trois sites octaédriques à 1.

Les résultats de l'analyse chimique montrent un bon accord avec ceux reportés par Takeda et Ross (1975) pour un autre cristal provenant du même échantillon analysé par voie humide.

% Atomique	Na	Si	Al	Fe	O	Mg	K	F	Ti	Ba
1	0.778	14.568	5.783	4.258	58.007	8.875	4.722	0.772	2.084	0.102
2	0.989	15.503	6.265	3.607	58.806	8.434	3.837	0.397	1.789	0.220
3	0.870	14.618	6.417	3.843	58.449	9.427	3.794	0.450	1.854	0.211
4	0.916	14.625	6.318	3.697	58.423	9.621	4.013	0.308	1.833	0.191
5	0.725	14.692	6.007	4.200	58.201	8.887	4.338	0.726	1.976	0.205
6	0.767	14.421	6.194	4.013	58.125	9.218	4.268	0.728	1.966	0.212
7	0.792	14.519	6.164	4.110	58.247	9.275	4.028	0.533	1.922	0.177
8	0.804	14.510	6.116	4.138	58.140	9.163	4.374	0.605	1.913	0.198
9	0.836	14.517	6.183	4.129	58.252	9.179	4.145	0.582	1.974	0.189
10	0.746	14.526	6.206	4.064	58.312	9.173	4.271	0.461	1.968	0.207
11	0.827	14.421	6.256	4.063	58.125	9.273	4.242	0.608	1.906	0.223
12	0.796	14.597	6.193	4.008	58.327	9.077	4.216	0.556	2.032	0.195
13	0.835	14.414	6.109	4.083	58.254	9.237	4.237	0.509	2.083	0.166
14	0.874	14.384	6.081	4.128	58.173	9.272	4.250	0.561	2.028	0.161
15	0.723	14.244	5.994	4.458	58.001	8.652	4.562	0.834	2.223	0.238
16	0.824	14.499	6.119	4.228	58.146	9.038	4.493	0.495	1.893	0.198
17	0.749	14.461	6.216	4.295	58.097	9.006	4.477	0.605	1.847	0.178
18	0.859	14.328	6.092	4.312	58.038	9.202	4.354	0.630	1.951	0.193
19	0.854	14.556	6.263	3.955	58.384	9.210	4.212	0.309	1.925	0.178
20	0.750	14.535	6.312	4.095	58.392	9.135	4.163	0.423	2.001	0.212
21	0.797	14.399	6.668	3.982	57.966	8.928	4.004	1.214	1.808	0.184
moyenne	0.815	14.540	6.188	4.079	58.232	9.109	4.238	0.586	1.951	0.192
normalisation	0.163	2.908	1.238	0.816	11.646	1.822	0.848	0.117	0.390	0.038

Tableau 4.1 : Détails de l'analyse à la microsonde électronique, effectuée au SCMEM de l'université UHP de Nancy 1.

4.1.2 L'analyse Mössbauer

L'analyse Mössbauer a été effectuée sur un échantillon en poudre, obtenu en broyant plusieurs cristaux de ferriphlogopite. Les résultats nous donnent une information moyenne sur le contenu en fer.

Le spectre a été obtenu à température ambiante avec une géométrie en transmission et une source conventionnelle de ^{57}Co dans une matrice non magnétique (Rh) à l'institut Jean Lamour (CNRS – UHP).

Le premier spectre obtenu montre une asymétrie des raies, comme on peut observer dans la figure 4.2, due au fait que les cristaux des micas s'orientent pendant le broyage, en produisant un effet de texture.

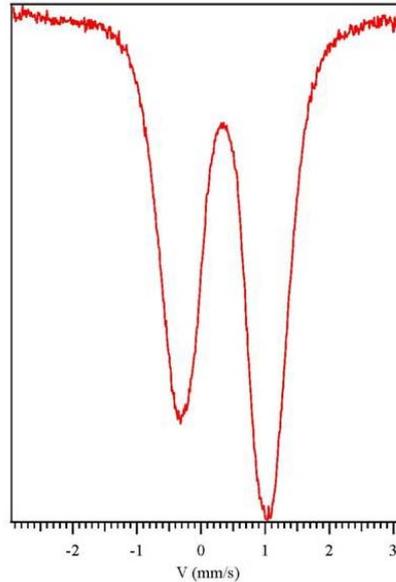


Fig. 4.2: Spectres Mössbauer, où on observe l'asymétrie de raie due à la texture de l'échantillon.

Si le spectre est remesuré avec la technique de l'angle magique, c'est-à-dire en inclinant le faisceau γ d'un angle de $57^\circ 7'$ (Ericson et Wäppling, 1976), l'asymétrie disparaît.

Cette technique a été déjà utilisée pour estimer le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dans les biotites par Kleiman *et al.* (1992).

Le spectre final (fig. 4.3) est caractérisé par la présence de deux raies symétriques centrées respectivement à -0.30 et 1.05 mm/s, qui correspondent au doublet quadripolaire du Fe^{3+} avec un déplacement isomérique δ de 0.37 mm/s. La séparation quadripolaire $\Delta = 1.35$ mm/s indique que le Fe^{3+} est en coordination octaédrique, mais les octaèdres sont un peu déformés (la valeur de Δ est une moyenne sur tous les sites octaédriques de la structure). Le spectre ne présente pas les raies correspondant au doublet quadripolaire du Fe^{2+} , qui, d'après la littérature, sont caractérisées par des valeurs de $\delta = 1.1 - 1.2$ mm/s et de $\Delta = 1.8 - 3.1$ mm/s (Dyar, 1984); ou $\delta = 1.11 - 1.14$ mm/s et $\Delta = 2.31 - 2.72$ mm/s (Redhammer *et al.*, 1995). Cela indique que l'échantillon ne contient pas Fe^{2+} ou, s'il est présent, sa quantité est inférieure à 5% du fer total, c'est-à-dire inférieure au seuil de détection du spectromètre. Par ailleurs, on n'a pas d'indications sur la présence de fer dans les sites tétraédriques, car dans le spectre on n'observe pas les raies correspondant à $^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$, caractérisées par $\delta = 0.15 - 0.30$ mm/s et $\Delta =$

0.30 - 0.60 mm/s (Dyar, 1984) ou $\delta = 0.20- 0.21$ mm/s, $\Delta = 0.28-0.52$ mm/s (Redhammer *et al.*, 1995).

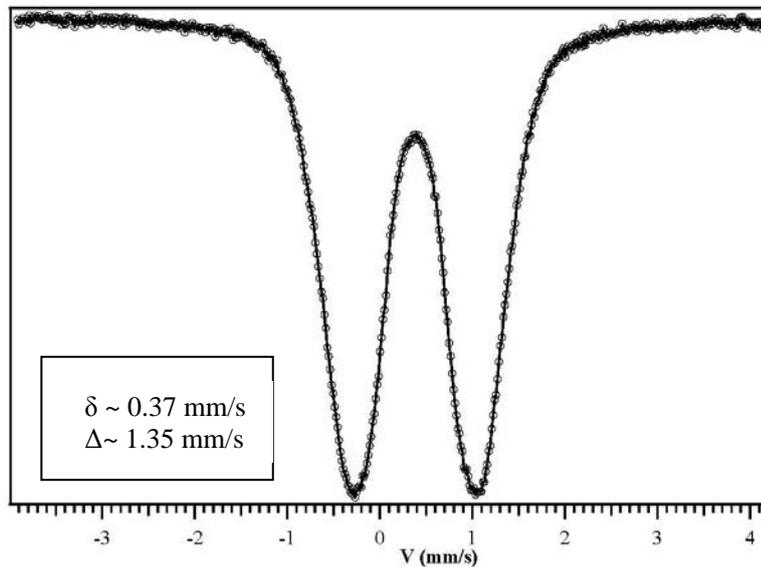


Fig. 4.3: Spectres Mössbauer avec la « technique de l'angle magique ».

En conclusion, les résultats de l'analyse Mössbauer indiquent que l'échantillon analysé est fortement oxydé, en accord avec les données reportées par Takeda et Ross (1975) pour un autre cristal provenant du même échantillon de roche des cristaux analysés. Toutefois on peut supposer que le degré d'oxydation varie d'un cristal à l'autre d'après l'observation optique des plusieurs sections de ferriphlogopites dans les lames minces. Cette observation, en fait, a mis en évidence la présence des bords réactionnels d'épaisseur variables autour des ferriphlogopites, qui probablement est due à la combinaison de deux phénomènes : l'instabilité thermique lors d'un mélange des magmas et l'oxydation. Cela peut expliquer pourquoi l'épaisseur des bords n'est pas constante : elle varie en fonction du chimisme du magma qui entoure les cristaux après le mélange et du degré d'oxydation. Le degré d'oxydation dépend aussi de la position des ferriphlogopites dans le dôme de lave qui s'est formé après l'éruption, car la partie externe du dôme est plus exposée à l'oxydation que la partie interne (pour détails, voir Chapitre I).

On peut, ainsi, supposer que le contenu en Fe^{3+} peut varier légèrement d'un cristal à l'autre en fonction du degré d'oxydation, mais en moyenne reste élevé (au moins 95% d'après l'analyse Mössbauer). Pour cette raison, la valeur précise du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ devrait être évaluée cas par cas.

4.1.3 La construction du modèle structural

Après avoir déterminé le nombre N de feuillets d'un polytype non-MDO et la séquence d'empilement, il faut définir un modèle initial de positions atomiques pour effectuer l'affinement structural. En fait, pour les polytypes formés par plusieurs feuillets, les procédures standard (c'est-à-dire les méthodes directes, la méthode de Patterson et la méthode Charge flipping) ne permettent pas toujours de résoudre la structure, à cause du nombre important d'atomes, des pseudosymétries et du désordre. Pour cette raison, nous avons utilisé une approche différente pour déterminer un modèle initial des positions atomiques, car on connaît les positions atomiques dans le polytype $1M$ (dont la période est un seul feuillet) qui provient du même échantillon et la séquence d'empilement obtenue par la fonction PID. Le modèle structural pour chaque polytype non-MDO peut ainsi être déterminé en appliquant les vecteurs OD de la séquence d'empilement au feuillet simple, comme expliqué ci-dessus. De cette façon on obtient un modèle initial très proche de la solution finale.

Le réseau des polytypes de micas peut être triclinique, monoclinique, orthorhombique, trigonal ou hexagonal. Les polytypes tricliniques ont des angles α et γ très proche de 90° , ainsi tous les polytypes sont métriquement au moins pseudo-monocliniques (Nespolo *et al.*, 1997). Si l'axe c est perpendiculaire au plan (001), les polytypes sont métriquement orthogonaux : leur réseau peut être décrit par une maille C (pseudo)orthohexagonale ; pour les polytypes trigonaux et hexagonaux la maille conventionnelle est primitive. Les polytypes non-orthogonaux peuvent être divisés en deux classes, selon l'inclinaison de l'axe c (Nespolo *et al.*, 1998) : les polytypes appartiennent à la *Classe a* si l'axe c est incliné vers l'axe court dans le plan (001), c'est-à-dire l'axe a du polytype $1M$; ils appartiennent à la *Classe b* si c est incliné vers l'autre axe (axe b du polytype $1M$). Dans la *Classe a* la direction de symétrie est l'axe b et l'angle $\beta > 90^\circ$ (*b-unique setting* selon la définition des Tables Internationales de Cristallographie Volume A) ; dans la *Classe b* la direction de symétrie est l'axe a et l'angle $\alpha > 90^\circ$ (*a-unique setting*). La projection de l'axe c sur le plan (001) est idéalement $(\bar{1}/3, 0)$ et $(0, \bar{1}/3)$ respectivement pour la *Classe a* et *b* (fig. 4.4).

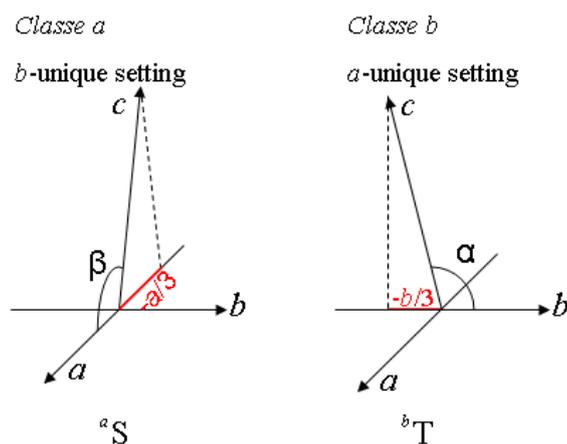


Fig. 4.4: Représentation des orientations des axes cristallographiques pour la *Classe a* et *b* (Nespolo, 1999).

Si on définit comme « *référentiel standard* » (en anglais « *standard setting* ») le référentiel qui a la projection de l'axe *c* plus courte sur le plan (001), parmi les référentiels représentés dans la figure 4.4 seulement celui de la *Classe a* correspond à cette définition et est indiqué par ${}^a\mathbf{S}$. Le référentiel standard de la *Classe b* (${}^b\mathbf{S}$) peut être obtenu à partir de celui de figure 4.4, défini « *transitional* » (${}^b\mathbf{T}$), en appliquant les transformations $a \rightarrow -b$, $b \rightarrow -a$ et $c \rightarrow -c$ (fig. 4.5).

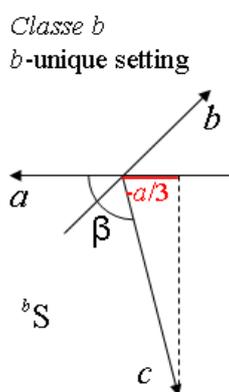


Fig. 4.5: Représentation du référentiel standard de la *Classe b* (Nespolo, 1999).

Les positions atomiques de n'importe quel polytype sont déterminées en partant de celles du polytype *1M* (Otha *et al.*, 1982) en faisant tourner chaque feuillet autour de c^* et en le déplaçant le long de la direction d'empilement d'une quantité égale à $1/N$ (où N est le nombre de feuillet). L'orientation de chaque feuillet est donnée par le vecteur $\text{OD}_{v_{2j,2j+1}}$ correspondant dans la séquence d'empilement.

Pour les polytypes non-orthogonaux, il faut effectuer une orthogonalisation avant de tourner le feuillet, puisque l'axe c est incliné par rapport au plan ab et que la rotation est effectuée autour de c^* . Les polytypes non-orthogonaux et métriquement monocliniques peuvent être

décrits par une maille (pseudo)orthogonale, qui est triple de la maille du polytype, comme montré en figure 4.6, où on représente en rouge la maille d'un polytype non-orthogonal et en noir la maille qui est obtenue en superposant trois mailles le long de c .

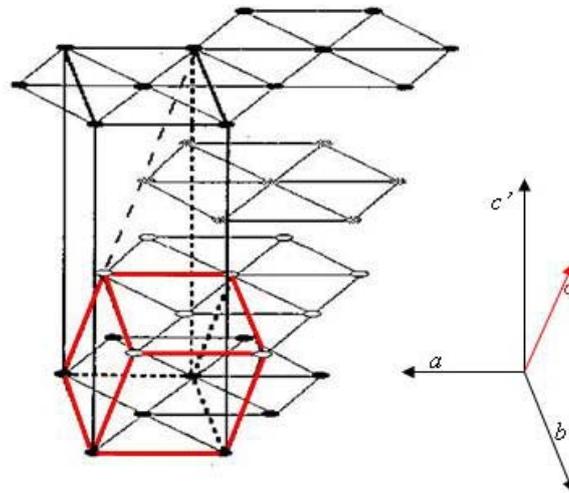


Fig. 4.6 : Représentation d'une maille non-orthogonale (en rouge). Une maille orthogonale (en noir) triple de celle rouge peut être obtenue à partir de trois mailles d'un polytype non-orthogonal (Nespolo *et al.*, 1997).

La transformation, qui permet de passer du référentiel monoclinique à un référentiel (pseudo)orthogonal d'un polytype appartenant à la *Classe a* sans changer l'orientation des axes a et b , est :

$$(a \ b \ c)\Pi = (a \ b \ c') \quad \Pi = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{vmatrix}$$

La matrice Π^{-1} est utilisée pour les composantes contravariantes*.

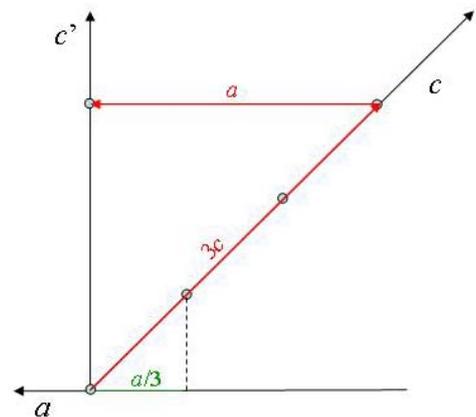


Fig. 4.7 : Représentation graphique de la transformation axiale du référentiel monoclinique à orthohexagonal, avec les axes a et b en commun.

* Toute quantité qui se transforme comme les vecteurs de la base est dite covariante, le contraire est dit contravariante. Les composantes covariantes sont les vecteurs de base de l'espace direct, les indices de Miller d'un plan dans l'espace direct, les coordonnées d'un point dans l'espace réciproque. Les composantes contravariantes sont les coordonnées d'un point de l'espace direct, les vecteurs de base dans l'espace réciproque, les indices d'une direction de l'espace direct.

Pour un polytype qui appartient à la *Classe b*, les axes *a* et *b* du référentiel standard sont

échangés par rapport à la *Classe a* et, ainsi, la matrice de la transformation est : $\Pi = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 3 \end{vmatrix}$.

La rotation d'un feuillet est décrite par la matrice qui fait passer du vecteur OD $v_{2j,2j+1} = 0$ à l'orientation du feuillet. Par exemple, si l'orientation du feuillet est représentée par $v_{2j,2j+1} = 2$, la matrice peut être déterminée dans la façon suivante (l'orientation de l'axe *a* correspond à celle du vecteur $v_{2j,2j+1} + 3$) :

$$X_a = -a \cos 30^\circ = -b/3^{1/2} \cdot 3^{1/2}/2 = -b/2$$

$$Y_a = -a \sin 30^\circ = -a/2$$

$$X_b = -b \sin 30^\circ = -b/2$$

$$Y_b = b \sin 60^\circ = a 3^{1/2} \cdot 3^{1/2}/2 = 3/2 a$$

$$(a \ b \ c) \begin{vmatrix} -1/2 & 3/2 & 0 \\ -1/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = (a_1 \ b_1 \ c)$$

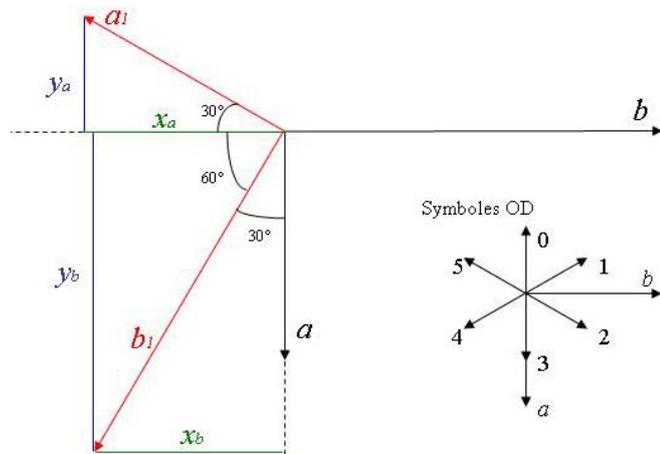


Fig. 4.8 : Représentation graphique pour la détermination de la matrice de transformation, pour passer de l'orientation du vecteur OD $v_{2j,2j+1} = 0$ à celle du vecteur OD $v_{2j,2j+1} = 2$.

Les orientations possibles (6) sont :

OD = 5	OD = 4	OD = 3
$\begin{vmatrix} 1/2 & -3/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -1/2 & -3/2 & 0 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
OD = 1	OD = 0	
$\begin{vmatrix} 1/2 & 3/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	

Après la rotation, pour les polytypes non-orthogonaux un autre passage est nécessaire : il faut deorthogonaliser pour incliner à nouveau l'axe *c*.

Les matrices qui permettent de passer du référentiel orthohexagonal à celui monoclinique pour les polytypes des *Classe a* et *b* sont respectivement :

$$(a \ b \ c') \Pi^{-1} = (a \ b \ c)$$

$$\Pi^{-1} = \begin{array}{c} \text{Classe } a \\ \left| \begin{array}{ccc} 1 & 0 & -1/3 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1/3 \end{array} \right| \\ \text{Classe } b \\ \left| \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1/3 \\ 0 & 0 & 1/3 \end{array} \right| \end{array}$$

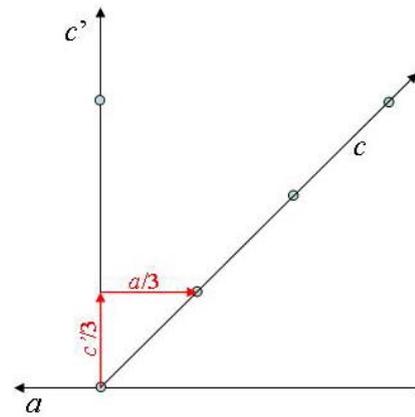


Fig. 4.9 : Représentation graphique de la transformation axiale du référentiel monoclinique à orthohexagonal, sans changer les axes a et b , pour un polytype de la *Classe a*.

Le référentiel obtenu à la fin des trois transformations (orthogonalisation – rotation – deorthogonalisation) ne correspond pas encore au « standard setting » du polytype. On obtient, en fait, un référentiel où l'angle β du polytype à N feuillets correspond à l'angle β du polytype à un feuillet (polytype $1M$), qui en anglais est appelé « *fixed-angle setting* », parce que toutes les transformations ont été effectuées à partir d'un seul feuillet sans modifier l'inclinaison de l'axe c .

Dans le « *fixed-angle setting* » les axes a et b coïncident avec ceux du référentiel standard ${}^a\mathbf{S}$ de la *Classe a*, mais pour la *Classe b* ce sont les axes a et b du référentiel transitionnel ${}^b\mathbf{T}$ qui coïncident avec les axes du « *fixed-angle setting* ». Des matrices de transformation sont nécessaires pour passer d'un référentiel à l'autre (seulement pour le polytype $1M$ le référentiel standard et le « *fixed-angle setting* » coïncident). Ces matrices sont :

$$(a \ b \ c)_{\mathbf{F}} \begin{array}{c} \left| \begin{array}{ccc} 1 & 0 & (N-1)/3 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & N \end{array} \right| \\ \text{Polytypes non-orthogonaux} \end{array} = (a \ b \ c)_{\mathbf{S}}$$

$$(a \ b \ c)_{\mathbf{F}} \begin{array}{c} \left| \begin{array}{ccc} 1 & 0 & N/3 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & N \end{array} \right| \\ \text{Polytypes orthogonaux} \end{array} = (a \ b \ c)_{\mathbf{S}}$$

où N est toujours le nombre des feuillets dans le polytype.

Dans la figure 4.10 est reporté un exemple de transformation du « *fixed-angle setting* » en référentiel standard pour un polytype à 4 feuillets de la *Classe a*:

$$(a \ b \ c)_{\mathbf{F}} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{vmatrix} = (a \ b \ c)_{\mathbf{S}}$$

$$h_{\mathbf{S}} = h_{\mathbf{F}}$$

$$k_{\mathbf{S}} = k_{\mathbf{F}}$$

$$l_{\mathbf{S}} = h_{\mathbf{F}} + 4l_{\mathbf{F}}$$

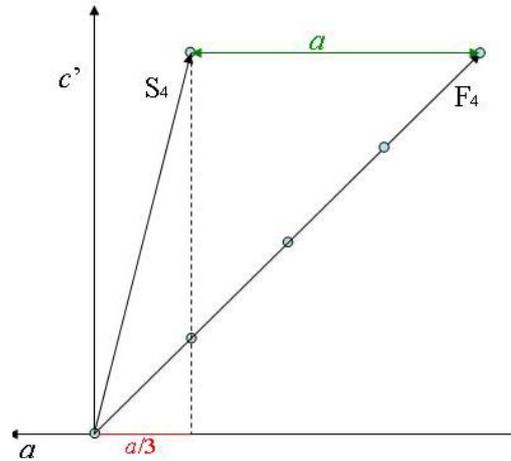


Fig. 4.10 : Représentation du « standard setting » et « fixed-angle setting » pour un polytype à 4 feuillets (à droite) ; à gauche on reporte la matrice de transformation qui permet de transformer un référentiel en l'autre.

La dernière étape dans la construction du modèle structural consiste à fixer la position du premier feuillet dans la structure, en utilisant les coordonnées d'un atome de référence (par exemple $M1$ ou K). De cette façon le positionnement du premier feuillet permet de respecter la multiplicité des positions de Wyckoff du groupe d'espace. Si le groupe d'espace est centrosymétrique, l'atome de référence est un atome en position spéciale sur un centre d'inversion. Si le groupe est non-centrosymétrique mais non-pyroélectrique on peut choisir un atome qui se trouve en position spéciale à l'intersection de deux ou plusieurs axes de rotation. Enfin, si le groupe d'espace est pyroélectrique (son groupe ponctuel fait partie d'un des suivants : 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $4mm$, $3m$, $6mm$) on doit fixer une ou plusieurs coordonnées de l'atome de référence.

En général les coordonnées calculées pour l'atome de référence ne correspondent pas à celles de la position spéciale ou fixée qu'on choisit. Il faut, ainsi, déplacer l'atome de référence d'une quantité Δ_1 , de façon que les coordonnées calculées et celles choisies coïncident. Une dernière correction pour les positions atomiques est nécessaire afin obtenir le modèle structural. Chaque site inter-feuillet I relie deux feuillets M successifs: le feuillet N et celui $N+1$. Les coordonnées atomiques du site I sont calculées deux fois, selon qu'on considère I faisant partie du premier ou du deuxième feuillet. À la fin du calcul on obtient, ainsi, des coordonnées légèrement différentes pour le même site I . Pour les faire coïncider, une translation Δ_2 est nécessaire : les coordonnées du site I au dessous du feuillet $N+1$ sont ramenées à celles du site I au dessus du feuillet N .

Exemple: calcul de la position d'un site $M1$ dans le premier feuillet d'un polytype non-orthogonal appartenant à la *Classe a*, à partir des coordonnées $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ du site $M1$ dans la structure du polytype $1M$.

- Orthogonalisation. Puisque le résultat de l'orthogonalisation est une maille triple par rapport à celle non-orthogonale, la matrice de transformation pour les coordonnées z des atomes dans la maille triple sont un tiers des celles initiales et la matrice pour la transformation est Π^{-1} :

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & -1/3 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1/3 \end{vmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/3 \\ 1/2 \\ 2/3 \end{pmatrix}$$

- Rotation. Si l'orientation du feuillet est exprimée par le vecteur OD $v_{2j,2j+1} = 1$, la transformation est :

$$\begin{vmatrix} -1/2 & -3/2 & 0 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{pmatrix} 1/3 \\ 1/2 \\ 2/3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -11/12 \\ -1/12 \\ 2/3 \end{pmatrix}$$

- Deorthogonalisation : c'est le processus contraire de l'orthogonalisation.

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 3 \end{vmatrix} \begin{pmatrix} -11/12 \\ -1/12 \\ 2/3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/4 \\ -1/12 \\ 13/12 \end{pmatrix}$$

- Passage du fixed-angle setting au référentiel standard : pour la même raison expliquée pour la orthogonalisation, la matrice utilisé ici est l'inverse de celle pour les axes.

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & -1/4 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1/4 \end{vmatrix} \begin{pmatrix} -1/4 \\ -1/12 \\ 13/12 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -25/48 \\ -1/12 \\ 1/48 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0.521 \\ -0.083 \\ 0.021 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.479 \\ 0.917 \\ 0.021 \end{pmatrix}$$

4.2 Le polytype à 4 feuillets (Oxyb_1) (Pignatelli *et al.*, 2011)

4.2.1 La collecte des données

Le cristal du polytype à 4 feuillets, qui se présente comme une plaquette très fine de dimensions $0.20 \times 0.16 \times 0.01 \text{ mm}^3$, a été analysé par diffraction des rayons X sur monocristal avec le diffractomètre Supernova. La collecte des données a été effectuée à température ambiante, avec la radiation $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) et une distance cristal-détecteur de 75 mm. 3718 images ont été collectées, en effectuant des ω -scans, avec un pas de 0.5° et un temps d'exposition de 25 secondes/image. Les données ont été mesurées dans l'intervalle $\theta_{\min} \sim 3.6^\circ$ et $\theta_{\max} \sim 30.8^\circ$, soit une résolution de $\sin(30.8)/\lambda_{\text{K}\alpha\text{Mo}} = 0.72 \text{ \AA}^{-1}$ ($d_{\min} = 0.69 \text{ \AA}$). Le logiciel CrysAlisPro a été utilisé pour la détermination de la maille, la collecte et la réduction des données. Les paramètres de maille, affinés sur 7678 réflexions en utilisant la méthode des moindres carrés, sont : $a = 5.3166(2) \text{ \AA}$, $b = 9.2080(2) \text{ \AA}$, $c = 39.814(1) \text{ \AA}$, $\beta = 92.550(3)^\circ$, $V = 1947.15(6) \text{ \AA}^3$. La correction de Lorentz-polarisation a été appliquée pendant le processus de calcul des intensités intégrées. La réduction des données a été effectuée en $C1$, parce que le polytype est métriquement monoclinique, mais sa structure pourrait présenter une symétrie plus basse. Le choix d'utiliser le groupe d'espace non-conventionnel $C1$ au lieu de $P1$ est dû au fait que les polytypes des micas présentent dans le plan (001) un réseau pseudo-hexagonal décrit par une maille bidimensionnelle orthorhombique pseudo-orthohexagonale centrée, dont les axes a et b satisfont quasiment la relation $b = a\sqrt{3}$. Les deux types de correction d'absorption analytique (gaussienne et la méthode de Clark et Reid, pour détails, voir chapitre III) ont été appliqués et les résultats comparés. Dans les deux cas, à cause de la forme très anisotrope du cristal et du fait que deux des trois dimensions sont plus grandes que la taille du faisceau du diffractomètre, on a obtenu une courbe de Wilson divergente. Pour cette raison, on a décidé d'appliquer seulement la correction semi-empirique (Blessing, 1995), en considérant la faible valeur de μ (2.5 mm^{-1}). La valeur finale du facteur d'accord R_{int} obtenue est 7.9% pour 29651 réflexions (9100 uniques). À cause de la valeur relativement élevée de R_{int} , l'échantillon a été remesuré en utilisant un diffractomètre avec une taille de faisceau plus grande que les dimensions du cristal. Un fragment du même cristal a été envoyé au laboratoire du Pr Dusek à l'Académie des Sciences de la République Tchèque (Prague) (à ce stade, notre laboratoire ne disposait pas encore du diffractomètre Mar345 utilisé pour mesurer l'autre polytype décrit par la suite). Ce fragment a été mesuré avec un diffractomètre Oxford Xcalibur toujours à température ambiante et en utilisant la radiation $\text{MoK}\alpha$. Les données ont

été collectées dans l'intervalle $\theta_{\min} \sim 4.6^\circ$ et $\theta_{\max} \sim 27.6^\circ$ ($\sin(27.6)/\lambda_{K\alpha Mo} = 0.65 \text{ \AA}^{-1} \Rightarrow d_{\min} = 0.77 \text{ \AA}$), en effectuant un ω -scan avec un pas de 0.5° pour image. Le détecteur a été positionné à une distance de 120 mm avec un temps d'exposition de 120 seconds/image, beaucoup plus important de celui choisi pour la collecte précédente. Le logiciel CrysalisPro a été utilisé aussi pour la détermination de la maille, la collecte et la réduction des données effectuée en *P1*. Les images de diffraction de ce fragment montrent deux réseaux réciproques tournés d'un angle quelconque, en révélant que le cristal est fracturé. Les deux réseaux ont été indexés avec la procédure utilisée en général pour les macles, même si il ne s'agit pas d'une macle mais d'un bicristal, dont les deux parties n'ont pas d'orientation cristallographique. Une des deux parties du cristal était beaucoup plus petite que l'autre, cependant sa présence introduit une incertitude dans la détermination des paramètres de maille. En fait, si on transforme les paramètres de la maille primitive, affinés sur 4234 réflexions, $a = 5.3207(2) \text{ \AA}$, $b = 5.3195(3) \text{ \AA}$, $c = 39.842(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 88.695(4)^\circ$, $\beta = 87.445(4)^\circ$ and $\gamma = 60.040(5)^\circ$ dans ceux de la maille monoclinique centrée *C* $a = 5.3207(2) \text{ \AA}$, $b = 9.2173(4) \text{ \AA}$, $c = 39.8413(18) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.969(4)^\circ$, $\beta = 92.556(3)^\circ$ $\gamma = 89.953(3)^\circ$, $V = 1951.96(15) \text{ \AA}^3$, on observe une petite différence entre ces paramètres et ceux de la collecte de Nancy. La différence est certainement due à la fracture ; pour cette raison on a préféré utiliser les paramètres de la collecte de Nancy pour l'affinement structural.

Après avoir effectué la correction de Lorentz-polarisation, on a appliqué la correction semi-empirique de Blessing (1995). A cause de la présence d'une fracture, la correction d'absorption a été effectuée seulement sur les réflexions de l'individu plus grand (8320 mesurées, dont 3799 uniques), en écartant les réflexions de l'autre individu et celles communes. Dans ce cas la redondance des réflexions varie entre 3 et 1.5, selon l'intervalle de résolution, et en moyenne elle est de 2.2. La faible redondance est lié aux conditions de l'expérience de diffraction : à cause d'une grande distance cristal-détecteur et d'un élevé temps d'exposition, seulement 2040 images ont été enregistrées pour plus d'une semaine de collecte (on a obtenu presque le double des images pour la collecte de Nancy, qui été plus courte). La valeur de R_{int} pour les données de Prague, réduits en *P1*, est de 3.1% sur 12065 réflexions.

Les détails des collectes effectuées à Nancy et à Prague sont reportés dans le tableau 4.2 :

	Nancy	Prague
Puissance faisceau rayons X	50 kV 30mA	55kV 40mA
Longueur de la radiation	MoK α	MoK α
Température	296° K	297° K
Distance cristal-détecteur	75 mm	120 mm
Nombre d'images	3683	2040
Pas de rotation pour image	0.5°	0.5°
Temps d'exposition	25 s	120 s
θ_{\min}	3.58°	4.61°
θ_{\max}	30.80°	27.58°
Réflexions totales	29651	12065
Réflexions uniques	9100	8131
Intervalle de h, k, l	$-7 < h < 7$	$-6 < h < 6$
	$-13 < k < 12$	$-6 < k < 6$
	$-56 < l < 51$	$-51 < l < 51$
R_{int}	7.9%	3.1%

Tableau 4.2 : Détails expérimentaux des deux collectes.

La comparaison entre les deux jeux des données n'est pas évidente. Les données de Nancy ont des limites de résolution différentes par rapport à ceux de Prague, ainsi la comparaison doit être effectuée en considérant la même gamme de résolution pour les deux jeux des données. La comparaison met en évidence que les données de Nancy présentent moins de réflexions unique (7254) que celles de Prague (8131) et une valeur de R_{int} plus élevée. Evidement la faible valeur de R_{int} des données de Prague provient surtout du fait que la redondance des réflexions mesurées est environ la moitié de celle du jeu de données de Nancy. Les données de Prague ont un meilleur rapport intensité/sigma, à cause du temps d'exposition bien plus long que celui de Nancy. Si on regarde le graphique de la figure 4.11, où on reporte le facteur d'accord R *versus* le rapport intensité/sigma, on peut remarquer que la qualité des deux jeux des données augmente surtout pour les réflexions les plus intenses et qu'elle est légèrement meilleure pour les données de Prague. De plus, le pourcentage des réflexions uniques avec $I > 3\sigma$ est de 48.3% pour les données de Prague (42.2% pour les données de Nancy) et 21% des réflexions fortes a $I > 30\sigma$ (ce pourcentage descend à 9.8 pour les données de Nancy) (fig. 4.12).

Les données ont été, enfin, moyennées avec le logiciel Sortav (Blessing, 1997), après la transformation des paramètres de maille de $P1$ en $C1$.

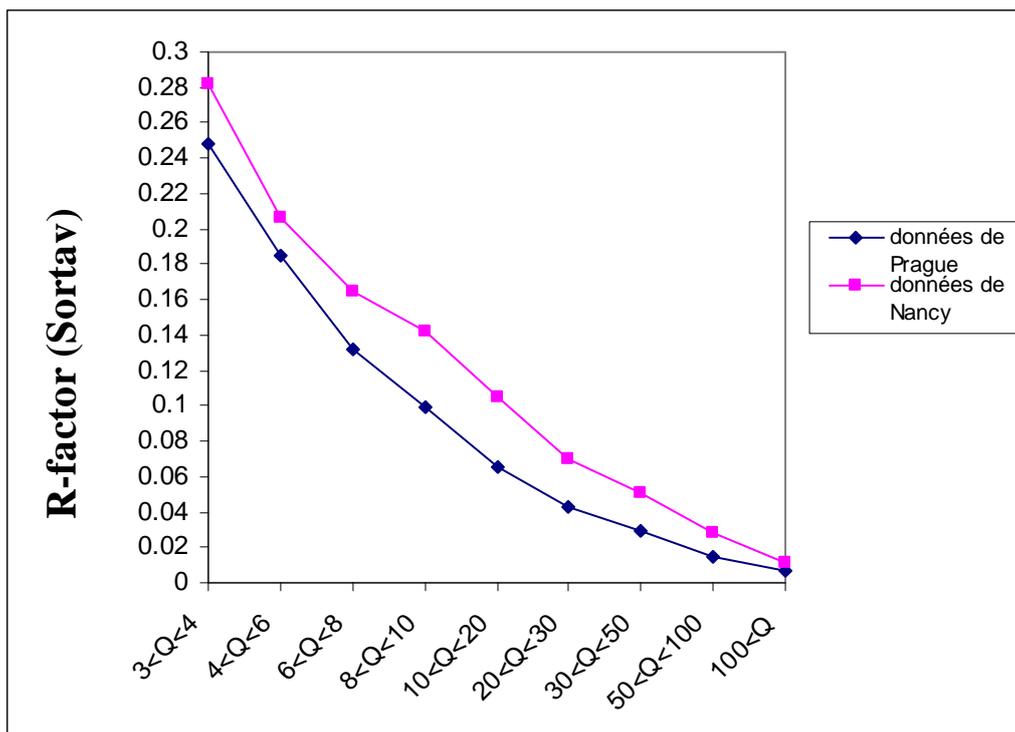


Fig. 4.11: Facteur d'accord $R = \langle \sqrt{N/(N-1)} \cdot \text{ABS}(Y_i - Y_{\text{mean}}) \rangle / \langle Y \rangle$, calculé par le logiciel Sortav (Blessing, 1997); rapport signal/bruit $Q = Y_{\text{mean}} / [\max(\text{EDS}, \text{RMSD}) / \sqrt{N}]$, où Y_i est la mesure, N le nombre des mesures équivalentes, Y_{mean} leur moyenne.

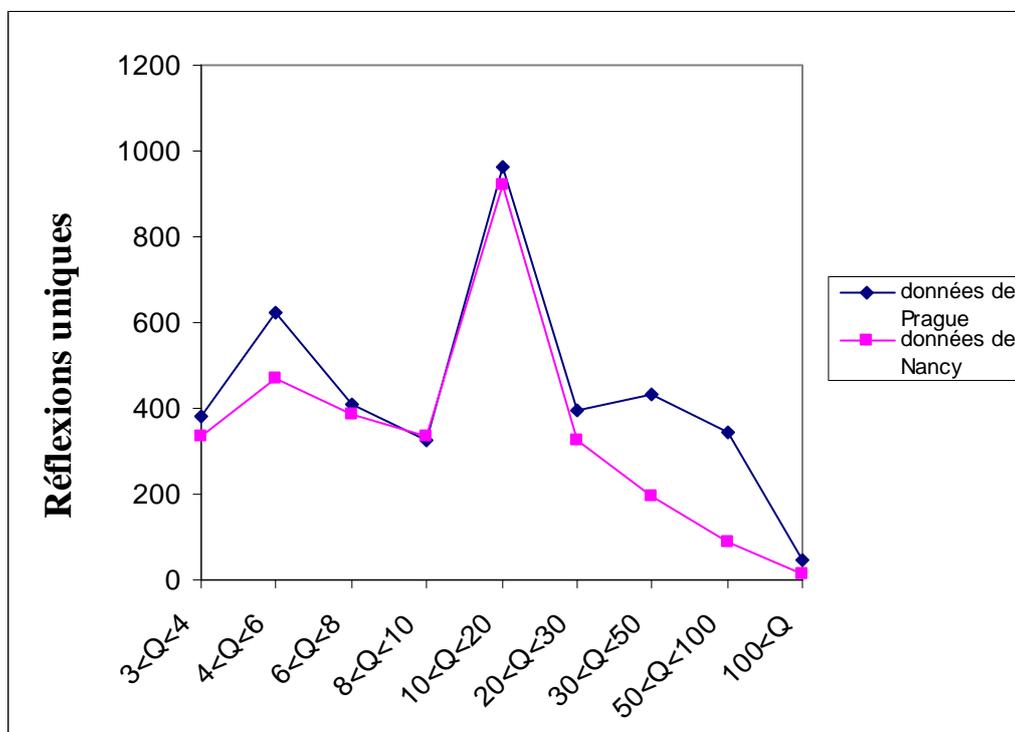


Fig. 4.12: Nombre des réflexions uniques *versus* le rapport I/σ dans les différents intervalles d'intensité (Q est le rapport signal/bruit).

4.2.2 La géométrie des clichés de diffraction

La géométrie des clichés de diffraction correspondant aux plans $(0kl)^*$ et $(h0l)^*$ nous a permis de déterminer le nombre de feuillet dans la période du polytype étudié et la sous-famille à laquelle il appartient. Ces clichés ont été obtenus en utilisant une option de reconstruction de l'espace réciproque implémentée dans le logiciel CrysAlisPro.

Dans la figure 4.13, qui correspond au cliché de diffraction du plan $(0kl)^*$, on peut observer quatre réflexions dans la période $1/10 \text{ \AA}^{-1}$ le long des rangées X. Cela indique que le cristal analysé est un polytype à quatre feuillets.

Le fait que le nombre des feuillets n'est pas multiple de 3 permet d'exclure la présence d'une macule dont le cliché de diffraction peut simuler celui d'un polytype plus long. Ce phénomène est connu comme « polytypisme apparent » (Takano et Takano, 1958). Quand, en fait, on observe $3N$ réflexions dans la période $1/10 \text{ \AA}^{-1}$ des rangées X, il peut s'agir d'un polytype à $3N$ feuillets non maculé ou d'un polytype non-orthogonal maculé par pseudo-mériédrie réticulaire.

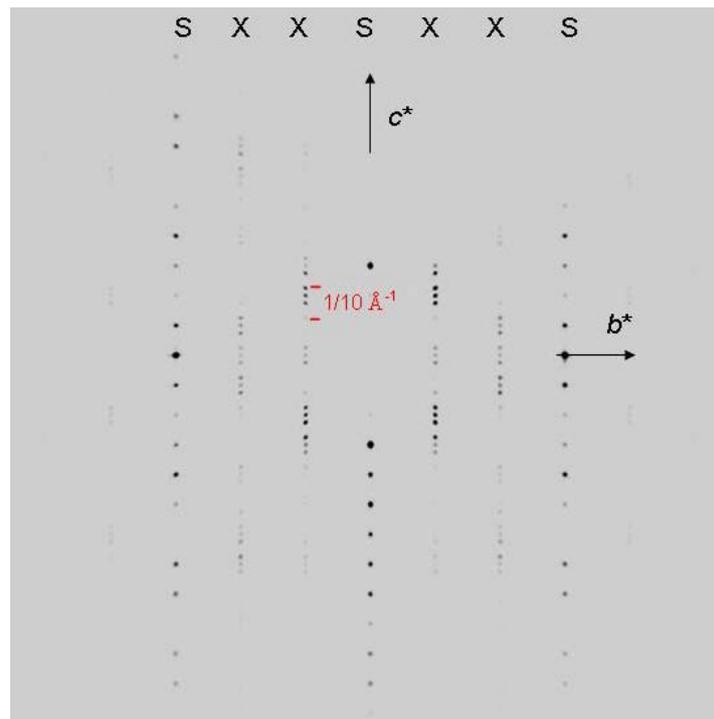


Fig. 4.13 : Cliché de diffraction correspondant au plan $(0kl)^*$ du polytype à quatre feuillets (les lettres S et X indiquent les rangées homonymes).

Le cliché de diffraction correspondant au plan $(h0l)^*$ permet de déterminer la sous-famille (fig. 4.14) : dans la période $1/10 \text{ \AA}^{-1}$ des rangées D on observe une seule réflexion. Cela indique que le polytype à 4 feuillets appartient à la sous-famille A.

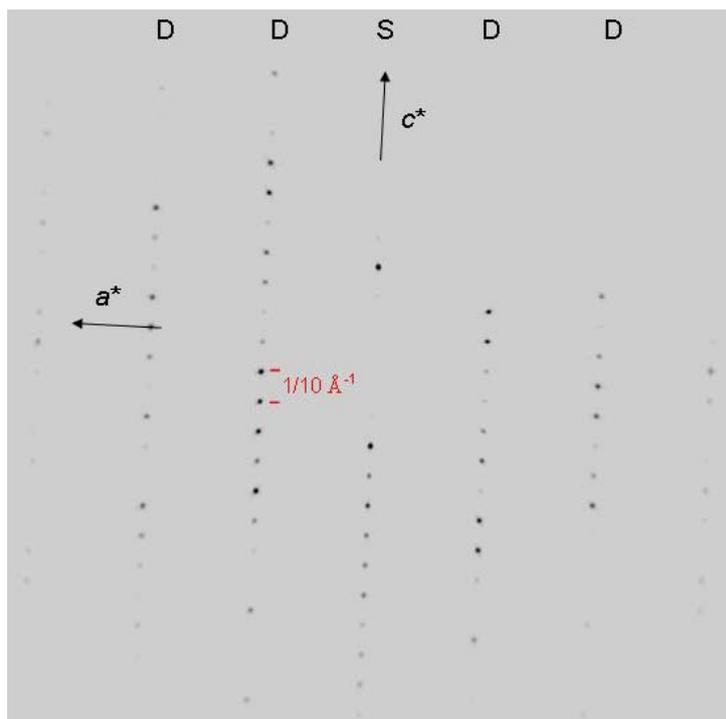


Fig. 4.14 : Cliché de diffraction correspondant au plan $(h0l)^*$ du polytype à quatre feuillets (les lettres S et D indiquent les rangées homonymes).

4.2.3 La séquence d'empilement

En considérant toutes les combinaisons possibles de la rotation des feuillets, Ross *et al.* (1966) ont trouvé 26 séquences d'empilement pour un polytype à quatre feuillets (tableau 4.3). Seulement 4 polytypes reportés dans le tableau 4.3 ont été déjà trouvés: le « mixed-rotation polytype » $4A_5$ trouvé par Takeda (1967) ; le polytype $4M_2$ (Ross *et al.*, 1966), $4M_1$ (Nishida communication personnelle en 1969, Takeda et Ross, 1995) et $4M_3$ (Zhukhlistov *et al.*, 1988, 1990).

Parmi les 26 polytypes à 4 feuillets, seuls 4 appartiennent à la sous-famille A ($4M_1$, $4M_2$, $4M_3$ et $4A_8$). Les fonctions PID de ces quatre polytypes ont été calculées avec le logiciel PTST98 (Nespolo *et al.*, 1999).

Symbole de Ramsdell et séquence d'empilement (symboles RTW)	Angle β idéal (°)	Groupe d'espace maximal
4O ₁ [0303]	90	<i>Ccmm</i>
4O ₂ [13 $\bar{1}$ 3]	90	<i>C2cm</i>
4O ₃ [23 $\bar{2}$ 3]	90	<i>Cc2m</i>
4O ₄ [1212]	90	<i>C222</i> ₁
4M ₁ [020 $\bar{2}$]	95.1	<i>C2/c</i>
4M ₂ [2220]	95.1	<i>C2</i>
4M ₃ [22 $\bar{2}$ 2]	95.1	<i>C2/c</i>
4M ₄ [0033]	92.5	<i>C2/m</i>
4M ₅ [1122]	92.5	<i>C2</i>
4M ₆ [1 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 1]	90.0	<i>C2/c</i>
4M ₇ [01 $\bar{2}$ 1]	90.0	<i>C2</i>
4M ₈ [010 $\bar{1}$]	98.7	<i>C2/c</i>
4M ₉ [1131]	94.4	<i>C2</i>
4M ₁₀ [12 $\bar{1}$ 2]	94.4	<i>C2/c</i>
4M ₁₁ [1 $\bar{2}$ 3 $\bar{2}$]	94.4	<i>C2</i>
4A ₁ [2 $\bar{2}$ 33]	92.5	$\bar{C}1$
4A ₂ [1 $\bar{1}$ 2 $\bar{2}$]	92.5	<i>C1</i>
4A ₃ [13 $\bar{2}$ 2]	92.5	<i>C1</i>
4A ₄ [0213]	92.5	<i>C1</i>
4A ₅ [0132]	92.5	<i>C1</i>
4A ₆ [1 $\bar{1}$ 33]	90.0	$\bar{C}1$
4A ₇ [0123]	90.0	<i>C1</i>
4A ₈ [002 $\bar{2}$]	95.1	$\bar{C}1$
4A ₉ [1 $\bar{1}$ 2 $\bar{2}$]	92.5	$\bar{C}1$
4A ₁₀ [001 $\bar{1}$]	92.5	<i>C1</i>
4A ₁₁ [011 $\bar{2}$]	92.5	<i>C1</i>

Tableau 4.3 : Les 26 possibles polytypes à 4 feuillets (Ross *et al.*, 1966).

La fonction PID pour le polytype étudié a été calculée à partir des intensités expérimentales du jeu de données de Prague le long de $[02l]^*$ (tableau 4.4). En fait, à cause de la symétrie de la fonction PID pour la sous-famille A (Nespolo *et al.*, 1999) :

$$S^N(0,2k, \hat{l}) = S^N(k\bar{k}\hat{l}) = S^N(kk, N-\hat{l})$$

la PID calculée sur un seul plan du réseau réciproque, qui contient les réflexions caractéristiques, est suffisante pour identifier la séquence d'empilement du polytype.

Période	l	\hat{l}	F_o	SLFT	PID
1	-28	1	10.65	16.72	0.64
	-27	2	14.14	19.08	0.74
	-26	3	1.70	19.89	0.09
	-25	0	11.15	18.75	0.59
2	-16	1	5.20	11.83	0.44
	-15	2	8.66	19.28	0.45
	-14	3	1.22	28.33	0.04
	-13	0	18.26	39.33	0.46
3	-12	1	18.42	52.14	0.35
	-11	2	101.19	65.59	1.54
	-10	3	2.93	77.38	0.04
	-9	0	39.33	84.55	0.45
4	-8	1	32.76	84.53	0.39
	-7	2	31.20	76.14	0.41
	-6	3	2.72	60.25	0.05
	-5	0	12.49	39.59	0.32
5	8	1	33.08	84.53	0.39
	9	2	39.03	84.55	0.46
	10	3	2.90	77.38	0.04
	11	0	31.51	65.59	0.48
6	12	1	18.37	52.14	0.35
	13	2	18.07	39.33	0.46
	14	3	1.90	28.33	0.07
	15	0	9.02	19.28	0.47
7	24	1	6.77	15.63	0.43
	25	2	11.29	18.75	0.60
	26	3	0.00	19.89	0.00
	27	0	13.81	19.08	0.72
8	28	1	10.48	16.72	0.63
	29	2	12.68	13.37	0.95
	30	3	2.57	9.64	0.27
	31	0	6.70	6.09	1.10

Tableau 4.4 : La fonction PID calculée à partir des intensités expérimentales du polytype à 4 feuillets. F_o sont les facteurs de structures observés le long de $[02l]^*$, SLFT est la transformée de Fourier d'un seul feuillet, $\hat{l} = l(\text{mod}N)$.

La comparaison entre les valeurs de la PID expérimentale et celles calculées est montrée dans le tableau 4.5, où les séquences d'empilement des 4 polytypes de la sous-famille A sont exprimés avec les symboles RTW et les symboles OD dans l'approximation homo-octaédrique.

\hat{i}	moyenne	normalisation	0022 (2220)	0202 (4422)	0222 (0042)	2222 (2040)
1	0.45	1.77	1.00	1.00	2.65	2.00
2	0.70	2.75	0.90	1.73	1.73	2.45
3	0.07	0.28	1.73	3.00	1.73	0.00
0	0.58	2.28	3.35	1.73	1.73	2.45
R_{PID}			0.73	0.72	0.55	0.14

Tableau 4.5 : Comparaison entre la PID expérimentale et celles calculées pour les polytypes à 4 feuillets de la sous-famille A. Les séquences d'empilement sont exprimées avec les symboles RTW et OD (en parenthèses). NB : le choix de l'origine ne coïncide pas avec celui de Ross *et al.* (1966) utilisé dans le tableau 3.3.

Dans le tableau 4.5 le meilleur facteur d'accord $R_{int} = 0.14$ indique que la séquence d'empilement du polytype à 4 feuillets étudié correspond aux symboles OD 2040 (fig. 4.15). Ce polytype peut être représenté par le symbole de Ramsdell $4M_3$.

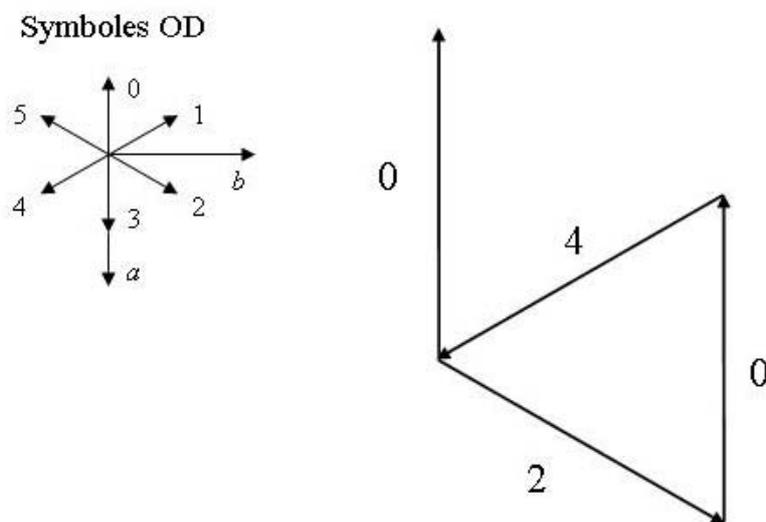


Fig. 4.15 : Représentation graphique de la séquence d'empilement 2040.

Le groupe d'espace maximal compatible avec cette séquence d'empilement peut être trouvé en utilisant les propriétés de symétrie des symboles OD.

La séquence d'empilement 2040 est caractérisée par la présence de :

- l'identité qui transforme $\langle i \rangle \langle j \rangle \langle k \rangle \langle l \rangle$ en lui-même ;
- $2_{[010]}$ qui convertit les symboles $\langle i \rangle \langle j \rangle \langle k \rangle \langle l \rangle$ en $\langle -l \rangle \langle -k \rangle \langle -j \rangle \langle -i \rangle$ (voir tableaux 2.3 du Chapitre II), c'est-à-dire 2040 en 0204 (même séquence avec une origine différente);

- le centre d'inversion, qui transforme $\langle i \rangle \langle j \rangle \langle k \rangle \langle l \rangle$ en $\langle l \rangle \langle k \rangle \langle j \rangle \langle i \rangle$, ainsi $2040 \rightarrow 0402$ (même séquence avec une origine différente);

- le miroir $c_{(010)}$ qui convertit $\langle i \rangle \langle j \rangle \langle k \rangle \langle l \rangle$ en $\langle -k \rangle \langle -l \rangle \langle -i \rangle \langle -j \rangle$: 2040 en 2040 .

La rotation et l'inversion sont deux opérations ρ , au contraire la réflexion est une opération τ .

En considérant le réseau centré C commun à tous les polytypes, le groupe d'espace maximal compatible avec la séquence 2040 est $C2/c$. Le groupe d'espace de la structure peut, toutefois, correspondre à $C2/c$ ou à un des ses sous-groupes « *translationengleiche* » montrés dans la fig. 4.16.

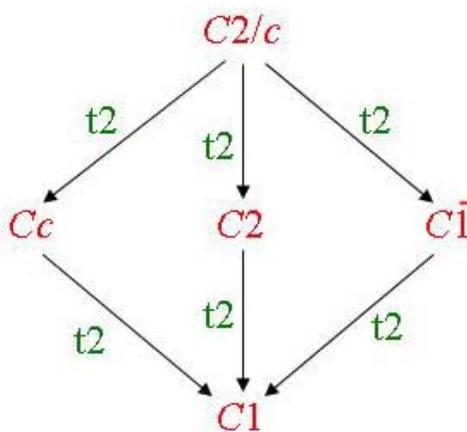


Fig. 4.16 : Relations groupe-sous-groupe pour $C2/c$. La lettre t indique que le sous-groupe est de type « *translationengleiche* », c'est-à-dire que le groupe de translation du sous-groupe et du groupe sont coïncident.

4.2.4 L'affinement structural

Le polytype $4M_3$ a été déjà étudié par Zhukhlistov *et al.* (1988, 1990) par diffraction électronique, mais aucun affinement structural n'a été effectué avant cette thèse. Ci-dessous on reporte les détails de l'affinement du polytype $4M_3$, qui est le premier affinement fiable d'un polytype non-MDO.

Pour pouvoir effectuer l'affinement on a utilisé le modèle structural initial pour les positions atomiques, comme expliqué dans le chapitre II, en partant des positions du polytype $1M$ (Otha *et al.*, 1982) et en appliquant les vecteurs OD 2040 . Pour calculer les positions, l'origine de la séquence d'empilement a été modifiée (4020) de façon que la multiplicité des positions de Wyckoff occupées correspond à la formule chimique. Puis l'affinement a été effectué en $C2/c$ avec le logiciel Jana2006 (Petricek *et al.*, 2006) sur les jeux des données collectées à Nancy et à Prague. Au début, on a affiné seulement les positions atomiques et les paramètres thermiques isotropes, sans affiner les occupations cationiques. Les cations tétraédriques et octaédriques ont été, en fait, distribués en quantité égale dans tous les sites respectifs, en

respectant la stœchiométrie. L'affinement converge autour de 9.5% pour les deux jeux de données, mais on a préféré continuer l'affinement avec les données de Prague, car elles ont une valeur de R_{int} meilleur et un rapport I/σ plus élevé. Le fait que l'affinement converge pour les deux jeux des données est important, car cela indique que le modèle des positions atomiques est correct.

Dans l'étape suivante de l'affinement, les paramètres thermiques ont été affinés anisotropiquement et la valeur de $R_{(obs)}$ est descendue à 6.5%, sans affiner les occupations. Il n'est pas possible affiner les occupations des tétraèdres, car ils sont occupés par du silicium ou de l'aluminium, mais ces atomes ne peuvent pas être distingués par diffraction des rayons X (leurs numéros atomiques Z sont respectivement 14 et 13). Le contenu en silicium et aluminium dans chaque site tétraédrique peut être estimé en fonction de la longueur moyenne des liaisons tétraédrique $\langle T-O \rangle$, selon l'équation de Hazen et Burnham (1973) : $\langle T-O \rangle = 0.163 \cdot [x_{Al}/(x_{Al} + x_{Si})] + 1.168$. Le contenu de Si et Al, calculé de cette façon, a ensuite été normalisé par rapport à la formule chimique. Les longueurs des liaisons tétraédriques sont reportées dans le tableau 4.6, avec les longueurs des liaisons octaédriques.

Les octaèdres peuvent être occupés par 4 cations différents (Mg, Fe, Al et Ti), parmi lesquels magnésium et aluminium, qui ne peuvent pas être distingués ($\Delta Z = 1$). Même si on considère ces deux cations comme un seul cation, il reste Fe, Ti et (Mg+Al) qui doivent être distribués dans les sites octaédriques $M1$, $M2$, $M3$ de chaque feuillet. En considérant la complexité de la structure, la distinction entre le fer et le titane peut être ardue. On a essayé d'affiner les occupations octaédriques, en imposant que l'occupation totale de chaque site soit égale à 1 et que la somme des occupations pour chaque atome correspond à la valeur de la formule chimique. De cette façon on a obtenu des valeurs irréelles (négatives) pour certaines occupations. Puis on a fixé une des occupations dans chaque site, par exemple celle du Mg qui est le plus abondant, et affinés les deux autres, en obtenant toujours des valeurs négatives. Cela montre qu'il n'est pas possible d'affiner les occupations des sites octaédriques, à cause du nombre d'atomes qui peuvent se substituer et du nombre élevé de sites dans la structure. Une indication sur la distribution de Fe, Ti et (Mg+Al) peut être obtenue de l'analyse des pics de la carte de densité électronique, reportés dans le tableau 4.7.

Dans Jana2006 le facteur d'accord R est défini comme : $R = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - K|F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|}$. $R_{(all)}$ est calculé sur toutes

les réflexions mesurées, $R_{(obs)}$ seulement sur les réflexions dont I/σ est supérieur au moins à une valeur établie pour l'utilisateur du logiciel.

Longueur des liaisons			
T1a-O11	1.671(7)	M2a-O21	2.083(6)
T1a-O12	1.636(6)	M2a-O21	2.138(6)
T1a-O13	1.651(6)	M2a-O22	2.144(5)
T1a-O21	1.698(7)	M2a-O22	2.089(6)
		M2a-O23	1.929(7)
T2a-O11	1.653(6)	M2a-O23	1.949(6)
T2a-O12	1.648(6)		
T2a-O13	1.637(6)	M1b-O61	2.115(6)
T2a-O22	1.669(6)	M1b-O61	2.115(6)
		M1b-O62	2.103(7)
T1b-O51	1.665(6)	M1b-O62	2.103(7)
T1b-O52	1.654(6)	M1b-O63	2.032(5)
T1b-O53	1.647(5)	M1b-O63	2.032(5)
T1b-O61	1.664(6)		
		M2b-O61	2.088(5)
T2b-O51	1.653(6)	M2b-O61	2.088(5)
T2b-O52	1.653(6)	M2b-O62	2.164(7)
T2b-O53	1.634(6)	M2b-O62	2.164(7)
T2b-O62	1.622(9)	M2b-O63	1.946(7)
		M2b-O63	1.946(7)
M1a-O21	2.075(6)		
M1a-O21	2.075(6)	M3b-O61	2.132(6)
M1a-O22	2.090(6)	M3b-O61	2.132(6)
M1a-O22	2.090(6)	M3b-O62	2.113(6)
M1a-O23	2.046(7)	M3b-O62	2.113(6)
M1a-O23	2.046(7)	M3b-O63	1.955(7)
		M3b-O63	1.955(7)

Tableau 4.6 : Les longueurs des liaisons tétraédriques (T-O) et octaédriques (M-O).

Pics	Charge
M3b	16.34
M2b	16.17
I	15.79
M1b	15.46
M2a	15.22
M1a	15.14
T2b	12.65
T2a	12.34
T1b	12.33
T1a	11.88

Table 4.7: Pics de la carte de densité électronique, correspondant aux sites cationiques (T = tétraédriques, M = octaédriques et I = sites inter-feuillet).

Les occupations octaédriques ont été calculées grâce à un système d'équations qui tiennent compte de la hauteur des pics de la carte de densité électronique, de l'occupation totale de chaque site et aussi de la formule chimique.

Après avoir modifié les occupations octaédriques et tétraédriques respectivement sur la base de la carte de densité électronique et des longueurs des liaisons, on a utilisé ces valeurs pour un ultérieur cycle d'affinement. L'affinement converge à $R_{(obs)} = 6.4\%$, mais la valeur de $R_{(all)} = 15.3\%$ est plus que le double de $R_{(obs)}$. Cela est dû au fait que les réflexions faibles avec $I < 3\sigma$ (1124) représentent 50% des réflexions totales (2135). Parmi elles, 28 réflexions (c'est-à-dire le 2.5% des réflexions faibles) présentent une différence supérieure à 10 entre le facteur de structure observé et calculé. On peut, ainsi, considérer ces 28 réflexions comme mal mesurées. Si on enlève ces réflexions, la valeur de $R_{(all)}$ descend à 12.9%.

Pour la dernière étape de l'affinement on a modélisé la distribution des cations octaédriques avec la méthode CHARDI (Nespolo *et al.*, 2001) et le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} , en sachant par les résultats Mössbauer que presque la totalité du fer est trivalent. Cette dernière méthode empirique d'analyse structurale représente la dernière extension du concept de force de liaison de Pauling (1949). La force de liaison, définie par Pauling comme le rapport entre la valence d'un cation et son nombre de coordination, est applicable seulement aux polyèdres réguliers ou quasi-réguliers. Dans la méthode CHARDI, la force de liaison correspond à la contribution de chaque liaison cation-anion au nombre de coordination effectif (ECoN), qui indique la déformation d'un polyèdre par rapport à son correspondant régulier. ECoN est, ainsi, un nombre réel qui devient isomorphe du nombre de coordination classique dans le cas d'un polyèdre uniforme. Cette méthode est basée sur la distribution pondérée de ECoN sur tous les atomes qui forment un polyèdre, dont les poids sont repartis par rapport à la charge (nombre d'oxydation) de l'atome. La somme autour de chaque atome doit redonner sa charge. Si il y a un écart dans les charges positives, le modèle structural doit être amélioré ; en revanche un écart des charges négatives peut être utilisé pour investiguer les changements structuraux dus par exemple à la pression, à la température ou à la composition (Nespolo *et al.*, 2001). Quand on a plusieurs cations qui peuvent se distribuer sur différents sites, l'écart des charges permet de trouver un modèle de distribution cationique : le modèle correct est celui avec l'écart plus petit. La méthode CHARDI nous a permis de distribuer les deux cations divalents (Fe et Mg), les deux cations trivalents (Fe et Al) et un cation tétravalent (Ti) dans les sites octaédriques $M1a$, $M2a$, $M1b$, $M2b$, $M3b$ de la structure du polytype à 4 feuillets. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4.8.

Les résultats montrent que les sites O23 et O63 ont une charge calculée d'environ -1.6. Dans les micas, en fait, la charge des oxygènes peut varier entre -1 et -2, selon le degré d'oxydation. Une charge -1 indique que il n'y pas d'oxydation et représente un groupe OH⁻ (H⁺ ne forme pas de liaison hydrogène dans la structure des micas) ; au contraire une charge -2 indique une oxydation complète avec la perte de l'hydrogène. Les résultats mettent en évidence aussi que les charges calculées pour les cations octaédriques *trans* (M1a et M1b respectivement dans le premier et deuxième feuillet) sont proches de 3, alors que pour les cations *cis* (M2a et M2b) elles sont plus basses (~2).

Cation	ECoN	Charge initiale	Charge finale	Rapport	Anion	Charge en input	Charge en output	Rapport
K1	10.9	1.00	0.98	1.02	O11	-2.00	-1.99	1.01
M1a	6.0	2.78	2.89	0.96	O12	-2.00	-2.11	0.95
M2a	5.6	2.39	2.50	0.96	O13	-2.00	-2.11	0.95
M1b	5.9	2.78	2.85	0.98	O21	-2.00	-1.93	1.04
M2b	5.6	2.28	2.35	0.97	O22	-2.00	-1.96	1.02
M3b	5.7	2.28	2.35	0.97	O23	-1.68	-1.59	1.06
T1a	4.0	3.66	3.59	1.02	O51	-2.00	-1.99	1.01
T2a	4.0	3.74	3.66	1.02	O52	-2.00	-2.08	0.96
T1b	4.0	3.70	3.67	1.01	O53	-2.00	-2.02	0.99
T2b	4.0	3.81	3.74	1.02	O61	-2.00	-1.99	1.01
					O62	-2.00	-2.05	0.98
					O63	-1.68	-1.56	1.08
Dispersion: 0.08					Dispersion: 0.08			

Tableau 4.8 : Analyse de la distribution des charges du polytype 4M₃.

La distribution cationique obtenue par la méthode CHARDI, en respectant la formule chimique et la hauteur des pics de la carte de densité électronique, est reportée dans le tableau 4.9. Dans cette distribution, le rapport Fe²⁺/Fe³⁺ a été déterminé en minimisant l'écart des charges, mais en partant du rapport reporté par Takeda et Ross (1975) pour un autre cristal provenant du même échantillon. Le rapport de 82%, obtenu de cette façon, est inférieur à celui reporté par les auteurs précités (98.55%), parce que probablement le degré d'oxydation varie d'un cristal à l'autre. Cependant ce rapport indique que la presque la totalité du fer est présent sous forme Fe³⁺, en confirmant le fort degré d'oxydation de l'échantillon.

De plus le titane a été placé seulement dans les sites M1a et M1b, en accord avec le fait que ce cation substitute préférentiellement Mg et Fe²⁺ dans les sites *trans* (Brigatti *et al.*, 1991).

	M1a	M2a	M1b	M2b	M3b
Mg ²⁺	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61
Fe ²⁺	---	---	---	0.11	0.11
Fe ³⁺	---	0.32	---	0.21	0.21
Al ³⁺	---	0.07	---	0.07	0.07
Ti ⁴⁺	0.39	---	0.39	---	---

Tableau 4.9: Distribution des cations octaédriques obtenue en minimisant la différence des charges, en respectant la formule chimique et les pics de la carte de densité électronique.

La distribution du tableau 4.9 a été ensuite utilisée dans la dernière étape de l'affinement, en obtenant une légère amélioration des facteurs d'accord $R_{(obs)} = 6.28\%$ et $R_{(all)} = 12.79\%$.

La valeur de 6.3% peut sembler relativement élevée, mais il faut se rappeler qu'il s'agit de l'affinement d'un cristal naturel, qui contient un certain nombre de défauts d'empilements. Même si ces défauts ne sont pas assez nombreux pour produire de la diffusion diffuse le long de rangées X, ils influencent quand même les intensités mesurées des réflexions caractéristiques. Cependant dans ce cas l'effet Āurovič n'a été pas observé: cela indique que ce polytype est moins désordonné que le polytype à 5 feuillets (voir paragraphes successifs) et explique la précision plus élevée de cordonnées atomiques.

En sachant que la symétrie du polytype peut être plus basse que celle obtenue de la séquence d'empilement, l'affinement a été effectué aussi dans tous les sous-groupes possibles de $C2/c$ (Cc , $C2$, $\bar{C}1$ et $C1$) afin de trouver la vraie symétrie de la structure (bien que l'analyse de la carte de densité électronique effectuée avec le logiciel Superflip, implémenté dans Jana2006, nous a indiqué que la symétrie du polytype est $C2/c$). Les arbres de Bärnighausen (1980) de l'annexe 3 montrent la subdivision des positions de Wyckoff pour les cations, les anions sont toujours en position générale, ainsi les respectives positions de Wyckoff ne se subdivisent pas. Selon la définition de Guinier *et al.*, (1984) un polytype doit être formé par de feuillets du même type avec seulement une petite différence dans la distribution cationique. Pour cette raison, au début on a testé Cc et $C1$: dans ces sous-groupes les atomes sont tous en position générale, ainsi les feuillets M sont du même type, au contraire de $C2/c$. Puis on a aussi testé $C2$ et $\bar{C}1$: dans ce cas les atomes occupent des positions de Wyckoff différentes et les feuillets ne sont pas du même type, comme en $C2/c$. Les résultats des affinements ne montrent aucune amélioration; au contraire de corrélations apparaissent. Le nombre de corrélations augmente avec la réduction de la symétrie, ainsi, en $C1$ on observe le nombre maximal, qui s'annule en $C2/c$. Cela confirme que le groupe d'espace du polytype est $C2/c$.

Les détails de l'affinement sont reportés dans le tableau 4.10, les positions atomiques et les paramètres thermiques affinés dans le tableau 4.11. Dans ce dernier on peut observer que les valeurs des paramètres thermiques sont petites et négatives pour certains atomes, mais la valeur de $U_{(iso)}$ est positive (les valeurs négatives, qui ne sont pas physiques, sont toujours plus petites que 3σ) Cela est probablement dû à une correction d'absorption imparfaite compte tenu de la forme très anisotrope du cristal, et également au désordre d'empilement, toujours présent dans ce type de structure en feuillets.

Données du cristal	
Formule chimique	(K _{0.848} Na _{0.163} Ba _{0.04}) (Mg _{1.822} Al _{0.146} Fe ⁺³ _{0.528} Fe ⁺² _{0.115} Ti _{0.39}) Si _{2.908} Al _{1.092} O _{11.455} F _{0.117} OH _{0.428}
Groupe d'espace	C2/c
Paramètres de maille	$a = 5.3166(2) \text{ \AA}$ $b = 9.2080(2) \text{ \AA}$ $c = 39.814(1) \text{ \AA}$ $\beta = 92.550(3)^\circ$
Volume	1947.51(6) \AA^3
Z	8
μ	2.5 mm ⁻¹
Dimensions	0.20×0.16×0.01 mm ³
Données de l'affinement	
Réflexions uniques	2135
Intervalle de h, k, l	-6 < h < 6 0 < k < 11 0 < l < 51
R(obs)	6.28
R(all)	12.79
Rw(obs)	13.42
Rw(all)	15.27
GooF(obs)	2.07
GooF(all)	1.57
Réflexions avec $I > 3\sigma$	1039
Paramètres de l'affinement (moindres carrés)	184
Pondération	$w = 1/(\sigma^2(I_o) + 0.0004 \cdot I_o^2)$
$\Delta\rho_{\max}$	1.12 e \AA^{-3}
$\Delta\rho_{\min}$	-0.56 e \AA^{-3}

Tableau 4.10 : Détails de l'affinement.

4.2.5 Discussion des résultats de l'affinement

Les résultats de l'affinement effectué en $C2/c$ montrent que dans le polytype $4M_3$ le miroir translatore c relie le premier feuillet au troisième et le deuxième au quatrième feuillet. Le polytype, ainsi, présente seulement deux feuillets M indépendants, qui ont des symétries différentes. Dans le premier feuillet le site *trans* est en position spéciale sur un centre d'inversion (position de Wyckoff $4c$, symétrie du site $\bar{1}$) ; le site *cis* $M2$ (appelé $M2a$ dans l'affinement) est équivalent à $M3$ et se trouve en position générale (position de Wyckoff $8f$). Les tétraèdres sont aussi en position générale $8f$. Le premier feuillet est meso-octaédrique ($M2 = M3$) et sa symétrie est $C12/m(1)$; en fait la symétrie du feuillet inclut deux opérations locales ρ (l'inversion et la rotation autour de $2_{[010]}$) et deux opérations locales τ (l'identité et la réflexion par le miroir $m_{(010)}$, qui relie les deux sites *cis* $M2$ et $M3$). Dans le deuxième feuillet les sites tétraédriques sont encore en position générale, mais les sites octaédriques sont tous indépendants et en position spéciale sur l'axe 2 (position de Wyckoff $4e$). La symétrie du feuillet se réduit à $C12(1)$, car on perd le miroir $m_{(010)}$ et, par conséquent, $M2b$ n'est plus équivalent à $M3b$. En considérant que $M1b \neq M2b \neq M3b$, le feuillet pourrait être hétéro-octaédrique. Cependant, les pics de la carte de densité électronique correspondants aux sites $M2b$ et $M3b$ diffèrent pour moins d'un électron (tableau 4.7). Le feuillet peut être considéré à la limite entre les définitions de meso et hétéro-octaédrique, car les deux sites *cis* sont équivalents même si la symétrie du feuillet ne l'impose pas. L'équivalence est confirmée aussi par le fait que les longueurs de liaison des deux octaèdres $M2b$ et $M3b$ sont similaires (à 3σ), comme on peut l'observer dans le tableau 4.6.

En conclusion, les deux feuillets M sont meso-octaédriques et de type M1, parce que l'origine de la couche octaédrique est dans le site *trans* M1 dans les deux cas. Ainsi le symbole OD

complet du polytype $4M_3$ est : $\left| \begin{array}{cccc} 1.1 & 3.3 & 5.5 & 3.3 \\ 4^* & 0^* & 2^* & 0 \end{array} \right|$.

En considérant que tout feuillet est meso-octaédrique, la deuxième ligne contenant les vecteurs somme $v_{2j,2j+1}$ 4020 est redondant et peut être supprimée (pour les détails voir le Chapitre II) ; la première ligne est suffisante pour décrire le polytype et le symbole OD devient $|1.1 \ 3.3 \ 5.5 \ 3.3|$.

Si on prend une ligne étendue de caractères OD, on peut effectuer l'analyse détaillée des opérations de symétrie qui caractérisent le polytype:

...1.1 3.3 5.5 3.3 1.1 3.3....

.... $p_0q_1 p_2q_3 p_4q_5 p_6q_7 p_0q_1 p_2q_3$

Les opérations valides pour chaque feuillet sont reportées ci-dessous.

Premier feuillet |1.1|:

- opérations $\rho \bar{1}$ et $2_{[310]}$ (qui relie p_0 à q_1)
- opérations $\tau 1$ et $m_{(110)}$ (qui relie p_0 et q_1 à eux-mêmes)

Deuxième et quatrième feuillet |3.3|:

- opération $\rho \bar{1}$ ($p_2 \rightarrow q_3, p_6 \rightarrow q_7$)
- opération $\rho 2_{[010]}$ ($p_2 \rightarrow q_3, p_6 \rightarrow q_7$)
- opérations $\tau 1$ et $m_{(010)}$ ($p_2 \rightarrow p_2, p_6 \rightarrow q_6, q_3 \rightarrow q_3, q_7 \rightarrow q_7$)

Troisième feuillet |5.5|:

- opération $\rho \bar{1}$ ($p_4 \rightarrow q_5$)
- opération $\rho 2_{[3\bar{1}0]}$ ($p_4 \rightarrow q_5$)
- opérations $\tau 1$ et $m_{(1\bar{1}0)}$ ($p_4 \rightarrow p_4, q_5 \rightarrow q_5$)

Les opérations qui peuvent être continuées hors du feuillet et sont, ainsi, valides pour tout le polytype, sont définies comme « opérations globales ». Il s'agit de :

- opération $\tau 1$ qui relie chaque packet à lui-même ;
- opération $\rho \bar{1}$ qui relie les packets $1 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 3, 5 \rightarrow 5$ et $3 \rightarrow 3$ selon la relation $p_n \rightarrow q_{9-n(\text{mod}8)}$. Le centre d'inversion se trouve entre les packets 1.1 et 5.5 ;
- opération $\rho 2_{[010]}$ qui relie les packets $3 \rightarrow 3, 1 \rightarrow 5$ et $5 \rightarrow 1$ selon la relation $q_n \rightarrow p_{5-n}$. Cet axe d'ordre deux est situé entre les packets 3.3 ;
- opération $\tau c_{(010)}$ qui relie les packets $3 \rightarrow 3, 1 \rightarrow 5$ et $5 \rightarrow 1$ selon les relations $p_{2n} \rightarrow p_{2n+4}$ et $q_{2n+1} \rightarrow q_{2n+5}$. Le miroir $c_{(010)}$ se trouve entre les packets 1.1 et 5.5.

Les autres opérations ne sont pas valides pour tout le polytype mais seulement dans un sous-espace, pour cette raison, elles sont définies « opérations locales ».

L'ensemble des opérations globales montre que le groupe d'espace maximale compatible avec ce symbole OD est $C2/c$.

		s.o.f.	x/a	y/b	z/c	U11	U22	U33	U12	U13	U23	U _{iso}
I	K	0.848	0.3746(3)	0.4165(2)	-0.12498(5)	0.0301(7)	0.0297(7)	0.0470(9)	0.0042(9)	0.0022(6)	-0.0012(1)	0.0356(5)
	Na	0.163										
	Ba	0.040										
M1a	Mg	0.305	0.25	0.25	0	0.010(1)	0.006(1)	0.017(2)	0.0066(9)	0	-0.0029(9)	0.0111(8)
	Ti	0.195										
M2a	Mg	0.606	0.2684(2)	0.5765(2)	0	0.0131(5)	0.0129(7)	0.0141(6)	0.0041(5)	0	-0.0008(5)	0.0134(3)
	Fe ⁺³	0.321										
	Al	0.073										
M1b	Mg	0.305	0.5	0.0794(3)	0.25	0.0070(9)	0	0.021(1)	0	0.0034(9)	0	0.0092(6)
	Ti	0.195										
M2b	Mg	0.303	0.5	0.4229(3)	0.25	0.0010(8)	0.012(1)	0.014(1)	0	0.0009(7)	0	0.0087(6)
	Fe ⁺²	0.058										
	Fe ⁺³	0.104										
	Al	0.035										
M3b	Mg	0.303	0.5	0.7339(3)	0.25	0.0018(9)	0.004(1)	0.019(1)	0	0.0001(9)	0	0.0080(6)
	Fe ⁺²	0.058										
	Fe ⁺³	0.104										
	Al	0.035										
T1a	Si	0.661	0.3894(5)	0.7505(2)	-0.06934(8)	0.012(1)	0.011(1)	0.014(1)	0.0047(6)	0.0018(9)	-0.0005(6)	0.0121(7)
	Al	0.339										
T2a	Si	0.738	0.3950(3)	0.0824(2)	-0.06927(4)	0.0090(7)	0.0089(7)	0.0151(8)	0.0093(8)	0.0011(6)	-0.0018(9)	0.0110(4)
	Al	0.262										
T1b	Si	0.702	0.1424(3)	0.4139(2)	0.18076(4)	0.0070(7)	0.0064(7)	0.0164(8)	0.0079(8)	0.0004(6)	-0.0017(8)	0.0099(4)
	Al	0.298										
T2b	Si	0.807	0.1455(4)	0.7496(2)	0.18083(7)	0.0002(8)	0.0028(9)	0.021(1)	0.0032(5)	-0.0008(8)	-0.0004(6)	0.0079(6)
	Al	0.193										
	O11	1	0.159(1)	0.1858(6)	-0.0833(2)	0.017(2)	0.023(3)	0.028(3)	0.010(2)	0.004(2)	0.001(2)	0.022(2)
	O12	1	0.157(1)	0.6479(6)	-0.0838(1)	0.013(2)	0.025(3)	0.017(3)	-0.002(2)	-0.001(2)	-0.002(2)	0.018(1)
	O13	1	0.3513(9)	0.9173(6)	-0.0838(1)	0.023(2)	0.011(2)	0.021(2)	0.002(2)	0	-0.002(2)	0.018(1)
	O21	1	0.405(1)	0.7520(6)	-0.0267(2)	0.024(3)	0.008(3)	-0.006(2)	0.013(2)	0.001(2)	0.002(1)	0.009(1)
	O22	1	0.4119(9)	0.0822(7)	-0.0273(2)	0.012(2)	0.002(2)	0.014(2)	0.009(2)	0.003(2)	0.004(2)	0.009(1)
	O23	1	0.410(1)	0.4183(7)	-0.0250(2)	0.020(2)	0.004(2)	0.016(2)	0.014(2)	0.003(2)	0.004(2)	0.013(1)
	O51	1	0.1000(9)	0.5827(6)	0.1666(1)	0.025(2)	0.014(2)	0.022(2)	0.001(2)	0.001(3)	-0.001(2)	0.020(1)
	O52	1	0.408(1)	0.3509(6)	0.1662(1)	0.014(2)	0.020(2)	0.025(3)	0.009(2)	0.004(2)	0.001(2)	0.020(2)
	O53	1	0.4056(9)	0.8139(6)	0.1662(1)	0.012(2)	0.020(2)	0.017(3)	0.002(2)	-0.001(2)	-0.001(2)	0.016(1)
	O61	1	0.1569(8)	0.4077(7)	0.2226(2)	0.002(2)	0.010(2)	0.017(2)	0.005(2)	-0.001(2)	-0.001(2)	0.010(1)
	O62	1	0.1562(9)	0.7474(6)	0.2216(2)	-0.010(2)	0.006(3)	0.044(4)	0.005(2)	0.002(2)	-0.001(2)	0.014(2)
	O63	1	0.157(1)	0.0784(8)	0.2251(2)	0.008(2)	0.022(3)	0.018(2)	0.008(2)	-0.003(2)	0.003(3)	0.016(1)

Tableau 4.11: Positions atomiques et paramètres thermiques du polytype 4M₃.

4.3 Le polytype à 5 feuillets (Oxyb_45) (Pignatelli et Nespolo, 2011)

4.3.1 La collecte des données

Le cristal du polytype à 5 feuillets en forme de plaquette de dimensions $0.24 \times 0.15 \times 0.02 \text{ mm}^3$ à été étudié par diffraction des rayons X sur monocristal d'abord avec le diffractomètre Supernova. La collecte a été effectuée à température ambiante, à une distance détecteur-cristal de 75 mm avec la radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418$), pour mieux séparer les taches de diffractions, sachant que le plus grand paramètre de maille est $\sim 50 \text{ \AA}$. Les données ont été enregistrées dans l'intervalle $\theta_{\min} \sim 3.6^\circ$ et $\theta_{\max} \sim 76.1^\circ$, en effectuant un ω -scan avec un pas de 1° par image et un temps d'exposition de 15 secondes/image. Le logiciel CrysAlisPro a été utilisé pour la détermination de la maille, la collecte et la réduction des données. Les paramètres de maille, affinés sur 11783 réflexions, sont : $a = 5.3150(2) \text{ \AA}$, $b = 9.2124(3) \text{ \AA}$, $c = 49.727(1) \text{ \AA}$, $\beta = 92.029(3)^\circ$, $V = 2433.30(12) \text{ \AA}^3$. Comme pour le précédent cristal, la réduction des données a été effectuée en C1. Dans ce cas la correction d'absorption analytique ne peut pas être négligée, car si on utilise la radiation $\text{CuK}\alpha$ le coefficient d'absorption linéaire est d'un ordre de grandeur plus élevé que celui pour $\text{MoK}\alpha$ ($\mu_{\text{CuK}\alpha} = 21.7$ et $\mu_{\text{MoK}\alpha} = 2.5 \text{ mm}^{-1}$). Pour cette raison on a appliqué plusieurs types de correction d'absorption, parmi lesquelles on a testé aussi la correction sphérique, même si celle-ci n'est pas indiquée pour les cristaux de forme très anisotrope. Les fichiers *hkl* obtenus ont été, ensuite, moyennés en C1 avec le logiciel Sortav (Blessing, 1997). Pour chaque fichier moyenné on a effectué un affinement structural, en obtenant des valeurs des facteurs d'accord R relativement élevé. La comparaison entre les différents résultats sont reportés dans le tableau 4.12, où on liste le type de correction appliquée, le nombre des réflexions (totales et uniques), le R_{int} calculé par CrysAlisPro, le R facteur calculé par Sortav et les facteurs d'accord des affinements effectués en C1.

On peut remarquer que pour ces données, même si on applique la correction d'absorption analytique, on n'observe pas le problème de la courbe de Wilson croissante avec $(\sin\theta/\lambda)^2$ comme pour les données du polytype à 4 feuillets (fig. 4.17). Cela dépend de plusieurs facteurs : avec la radiation $\text{CuK}\alpha$, on obtient une résolution inférieure qu'avec $\text{MoK}\alpha$ ($\sin(76.1)^\circ/\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.63 \text{ \AA}^{-1} \Rightarrow d_{\min} = 0.79 \text{ \AA}$; $\sin(30.8)^\circ/\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.72 \text{ \AA}^{-1} \Rightarrow d_{\min} = 0.69 \text{ \AA}$), ainsi on ne mesure pas les réflexions plus faibles à haut angles. Par ailleurs, la taille du faisceau de la radiation $\text{CuK}\alpha$ est plus grande de celle du $\text{MoK}\alpha$ (la largeur à mi-hauteur est $\sim 148 \mu\text{m}$ pour $\text{MoK}\alpha$ et $\sim 196 \mu\text{m}$ pour $\text{CuK}\alpha$, voir le Chapitre III). Enfin le polytype à 4

feuillet possède deux dimensions plus grandes de la taille du faisceau ($0.20 \times 0.16 \times 0.01 \text{ mm}^3$), alors que pour le polytype à 5 feuillets une seule dimension est plus grande que le faisceau ($0.24 \times 0.15 \times 0.02 \text{ mm}^3$). Par conséquent, quand le cristal tourne pendant la collecte, la portion du cristal en dehors du faisceau est plus grande pour le polytype à 4 feuillets et cela peut influencer la correction d'absorption. Enfin, avec la radiation $\text{CuK}\alpha$ on a une meilleure évaluation des intensités intégrées (ainsi un meilleur rapport I/σ), car les taches de diffraction sont mieux séparées.

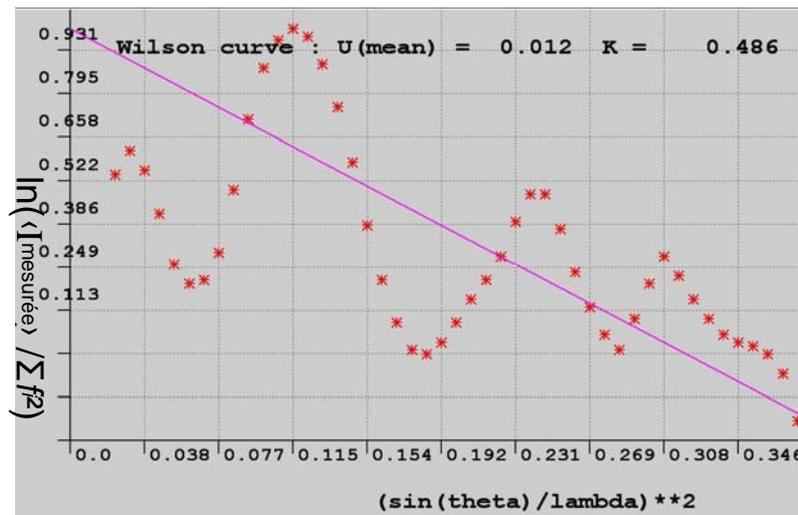


Fig. 4.17: La courbe de Wilson calculée sur les données collectées en utilisant le rayonnement $\text{CuK}\alpha$, après avoir appliqué la correction d'absorption analytique.

Cependant la collecte a été répétée avec le diffractomètre Mar345, pour éliminer complètement le problème de la taille du faisceau, car ce diffractomètre dispose de 4 fentes manuelles qui permettent de régler la taille du faisceau par rapport à celle du cristal. En outre, avec le détecteur à plaque image dont ce diffractomètre est équipé le bruit de fond est faible et la qualité des données collectées est meilleure. Toutefois comme le diffractomètre Mar345 possède un seul axe de rotation, ϕ , nous avons effectué plusieurs collectes des données à différentes valeurs de χ pour mesurer plusieurs portions de la sphère d'Ewald. Ces collectes ont été effectuées avec la radiation $\text{MoK}\alpha$ pour pouvoir négliger la correction d'absorption analytique ; la séparation entre taches de diffraction a été améliorée grâce à la possibilité de reculer la plaque image jusqu'à 427 mm.

Les données ont été collectées à température ambiante en effectuant des ϕ scan avec un pas de $0.5^\circ/\text{image}$ et un temps d'exposition de 60 secondes. Le détecteur a été placé à 130 mm, parce que des distances supérieures donnent une résolution trop faible et des distances inférieures ne permettent pas de bien séparer les réflexions sur les images de diffraction.

	CrysalisPro			Sortav		Jana2006				
Corrections	Réflexions totales	Réflexions uniques	R _{int}	R1	Réflexions avec I >4σ	Réflexions avec I <4σ	R _(obs)	R _(all)	Rw _(obs)	Rw _(all)
Semi-empirique	30562	9076	0.059	0.063	4998	4078	9.32	12.09	21.96	23.31
Sphérique+semi- empirique	31237	9131	0.056	0.060	5000	4131	8.95	11.84	20.71	22.13
Gaussienne+semi- empirique	37354	9359	0.046	0.047	5398	3971	8.37	10.99	18.98	20.01
Correction de Clark&Reid+semi- empirique	33400	9250	0.041	0.043	5330	3920	8.30	11.14	19.37	20.61

Tableau 4.12 : Comparaison entre les résultats obtenus en appliquant plusieurs types de correction d'absorption aux données collectées avec le diffractomètre Supernova et en utilisant la radiation CuKα.

Afin obtenir une bonne valeur de complétude, le cristal a été monté sur une tête goniométrique à deux berceaux et plusieurs collectes ont été effectués à différentes valeurs de χ (6° , $\pm 10^\circ$, 12, 14, 20°). On a, ainsi, obtenu une complétude de 99.4% pour une résolution de 0.8 Å. Le logiciel Mar345 a été utilisé pour la collecte, le logiciel CrysAlisPro pour la détermination de la maille et la réduction des données. Les paramètres de maille obtenus sont : $a = 5.3146(2)$ Å, $b = 9.2063(3)$ Å, $c = 49.730(2)$ Å, $\beta = 92.031(4)^\circ$, $V = 2431.75(6)$ Å³. Chaque collecte a été traitée séparément et les fichiers *hkl* respectifs ont été ensuite mis à l'échelle et moyennés en C1 avec le logiciel Sortav, en obtenant une valeur finale de $R = 7.55\%$. Cette valeur est supérieure aux facteurs d'accord reportés dans le tableau 4.12, pour l'enregistrement réalisé avec la radiation du cuivre. La cause en est la redondance importante des données (13.6). Les résultats de l'affinement structural montrent que leur qualité est supérieure. Les détails expérimentaux de la collecte sont reportés dans le tableau 4.13. Dans le tableau 4.14 on reporte les valeurs du facteur d'accord R , le nombre de réflexions mesurées et uniques pour les différents intervalles de résolution (en Å).

Puissance faisceau rayons X	50 kV 90mA
Longueur de la radiation	MoK α
Température	298 K
Distance détecteur-cristal	130 mm
Pas de rotation	0.5°
Temps d'exposition	60 s
θ_{\min}	3.68°
θ_{\max}	26.41°
Réflexions totales	137812
Réflexions uniques en C1	10054 (5049 in C2)
Redondance	13.6
Intervalle de h, k, l	$-6 < h < 6$ $-11 < k < 11$ $-61 < l < 61$
R(sortav)	7.55

Tableau 4.13 : Détails expérimentaux de la collecte des données.

Résolution (en Å)	Réflexions mesurées	Réflexions uniques	Redondance	R-factor (Sortav)
6 > d > 4	1100	82	13.4	11.56%
4 > d > 3.5	573	40	14.3	9.39%
3.5 > d > 3	609	42	14.5	8.23%
3 > d > 2.5	2026	141	14.4	7.95%
2.5 > d > 2	4713	338	13.9	5.51%
2 > d > 1.5	12773	892	14.3	6.88%
1.5 > d > 1	49957	3568	14.0	7.00%
1 > d > 0.75	65009	4951	13.1	9.16%

Tableau 4.14 : Valeurs de R-factor (Sortav) en fonction de la résolution exprimée en Å ($d = \lambda/2\sin\theta$). Pour chaque intervalle de résolution nous avons reporté aussi le nombre de réflexions mesurées et uniques.

Les données collectées avec le Mar345 ont été utilisées pour l'affinement de la structure du polytype à 5 feuillets.

4.3.2 La géométrie des clichés de diffraction

Les clichés de diffraction des plans $(0kl)^*$ et $(h0l)^*$ sont montrés respectivement dans les fig. 4.18 et 4.19. Le long des rangées X, dans la période $1/10 \text{ \AA}^{-1}$ on observe 5 réflexions : le polytype est, ainsi, formé par 5 feuillets. Comme pour le polytype $4M_3$, le nombre de feuillets n'est pas multiple de 3 et on peut exclure la possibilité de polytypisme apparent. Le long des rangées D, on observe une seule réflexion dans la période $1/10 \text{ \AA}^{-1}$: cela indique que le polytype appartient à la sous-famille A. Dans les petits encadrements en bas à gauche de chaque figure, on peut observer l'effet du désordre respectivement sur les réflexions caractéristiques et de famille. Les réflexions caractéristiques sont affectées par le désordre d'empilement et le désordre chimique ; elles apparaissent allongées et avec de la diffusion diffuse, mais ne forment pas une ligne continue et sont encore bien distinguables ; ainsi le degré du désordre d'empilement n'est pas trop élevé. Les réflexions de famille présentent de la diffusion diffuse asymétrique à cause du désordre chimique.

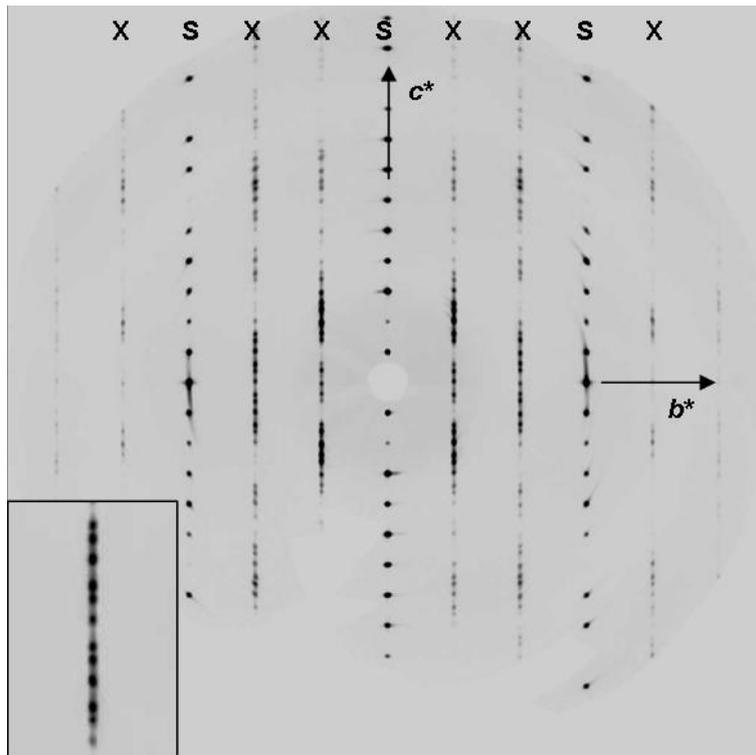


Fig. 4.18: Cliché de diffraction correspondant au plan $(0kl)^*$ du polytype à 5 feuillets. Dans le petit encadrement à gauche on peut observer l'effet du désordre sur les réflexions caractéristiques.

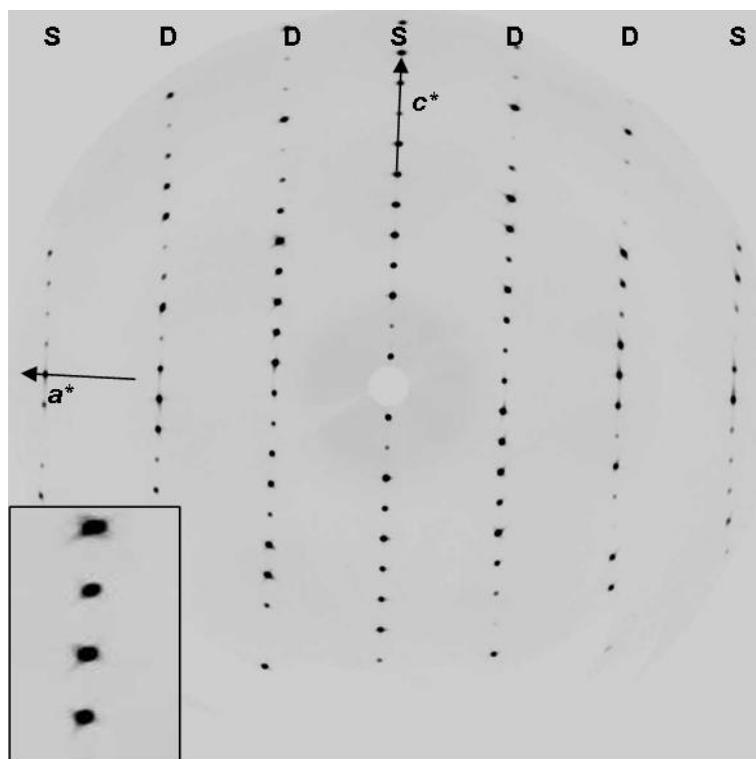


Fig. 4.19 : Cliché de diffraction correspondant au plan $(h0l)^*$ du polytype à 5 feuillets. Dans le petit encadrement à gauche on peut observer l'effet du désordre chimique sur les réflexions de famille.

4.3.3 La séquence d'empilement

Le nombre des possibles polytypes à 5 feuillets est 83, mais seulement 8 parmi eux appartiennent à la sous-famille A (Ross *et al.*, 1966).

En considérant la symétrie de la fonction PID pour les polytypes de la sous-famille A, pour le polytype étudié la fonction PID a été calculée seulement le long de la rangée X « non-family » $[\bar{1}1l]^*$ (tableau 4.15).

Période	l	\hat{l}	F_o	SLFT	PID
1	-36	4	27.37	21.54	1.27
	-35	3	29.51	25.67	1.15
	-34	2	12.86	28.46	0.45
	-33	1	29.65	29.24	1.01
	-32	0	14.17	27.51	0.52
2	-26	4	9.97	15.64	0.64
	-25	3	17.40	20.14	0.86
	-24	2	7.09	22.25	0.32
	-23	1	7.96	22.07	0.36
	-22	0	3.06	19.77	0.15
3	-16	4	36.93	50.05	0.74
	-15	3	46.87	70.61	0.66
	-14	2	24.56	89.96	0.27
	-13	1	70.15	105.27	0.67
	-12	0	37.51	113.98	0.33
4	-11	4	82.21	114.38	0.72
	-10	3	89.56	106.07	0.84
	-9	2	33.50	90.03	0.37
	-8	1	52.60	68.30	0.77
	-7	0	20.67	43.47	0.48
5	-6	4	26.39	18.00	1.47
	-5	3	5.11	6.22	0.82
	-4	2	4.86	27.90	0.17
	-3	1	12.67	46.37	0.27
	-2	0	12.21	61.01	0.20
6	-1	4	30.52	71.03	0.43
	0	3	29.58	75.30	0.39
	1	2	12.30	72.55	0.17
	2	1	29.33	61.86	0.47
	3	0	9.57	43.18	0.22
7	4	4	13.03	17.74	0.73
	5	3	6.07	11.99	0.51
	6	2	4.78	42.54	0.11
	7	1	32.57	70.30	0.46
	8	0	21.42	92.14	0.23
8	9	4	61.51	106.10	0.58
	10	3	81.70	111.60	0.73
	11	2	35.57	109.39	0.33

	12	1	72.81	101.06	0.72
	13	0	33.03	88.53	0.37
9	14	4	64.91	73.55	0.88
	15	3	52.42	57.14	0.91
	16	2	16.34	41.07	0.40
	17	1	31.81	25.04	1.27
	18	0	10.70	9.92	1.08
10	29	4	4.57	15.21	0.30
	30	3	15.76	20.61	0.76
	31	2	8.83	24.37	0.36
	32	1	23.22	26.50	0.88
	33	0	13.21	27.06	0.49
11	34	4	29.06	26.10	1.11
	35	3	28.54	23.69	1.20
	36	2	10.84	20.01	0.54
	37	1	24.98	15.36	1.63
	38	0	9.14	10.20	0.90

Table 4.15 : La fonction PID calculée à partir des intensités expérimentales du polytype à 5 feuillets. F_O sont les facteurs de structures observés le long de $[\bar{1}1l]^*$, SLFT est la transformée de Fourier d'un seul feuillet, $\hat{l} = l(\text{mod}M)$.

Les valeurs de la PID expérimentale ont été comparées avec ceux des 8 polytypes appartenant à la sous-famille A, dont les séquences d'empilement et les respectives fonctions PID ont été calculées avec les logiciels PTGR (Takeda, 1971) et PTST98 (Nespolo *et al.*, 1999). Les résultats de la comparaison sont reportés dans le tableau 4.16.

\hat{l}	Moyenne	Normalisation	000 $\bar{2}\bar{2}$ (44442)	0020 $\bar{2}$ (22200)	00222 (00042)	02022 (44220)	022 $\bar{2}\bar{2}$ (44202)	0 $\bar{2}\bar{2}\bar{2}\bar{2}$ (22020)	0 $\bar{2}\bar{2}\bar{2}\bar{2}$ (00402)	222 $\bar{2}\bar{2}$ (42042)
4	0.81	2.72	4.17	0.72	1.73	2.45	3.45	2.13	1.07	2.80
3	0.81	2.71	1.17	2.57	1.73	2.45	1.41	0.87	1.07	2.80
2	0.32	1.07	0.87	3.45	1.73	2.45	2.57	4.17	2.80	1.07
1	0.77	2.61	1.00	2.00	3.61	1.00	2.00	1.00	2.65	2.65
0	0.45	1.52	2.13	1.41	1.73	2.45	0.72	1.17	2.80	1.07
R_{PID}			0.51	0.49	0.36	0.42	0.47	0.71	0.60	0.06

Table 4.16 : Comparaison entre la PID expérimentale et celles calculées pour les polytypes à 5 feuillets de la sous-famille A. Les séquences d'empilement sont exprimées avec les symboles RTW et OD (en parenthèses).

La valeur la plus basse valeur de $R_{int} = 0.06$ indique que la séquence du polytype à 5-feuillet correspond aux symboles RTW $222\bar{2}\bar{2}$, c'est-à-dire aux symboles OD homo-octaédriques 42042 (fig. 4.20). Dans la notation Ramsdell, ce polytype est indiqué par le symbole $5M_3$ (Takeda et Ross, 1995).

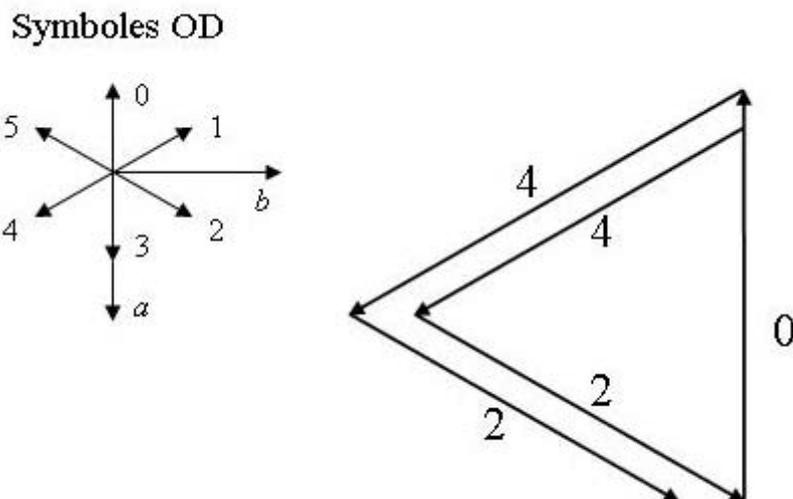


Fig. 4.20 : Représentation graphiques de la séquence d'empilement 42042.

La séquence d'empilement 42042 est caractérisée seulement par la présence d'un axe d'ordre deux passant à travers le feuillet avec orientation 0. L'effet de l'axe $2_{[010]}$ sur la séquence 42042 transforme les symboles OD $\langle i \rangle$, $\langle j \rangle$, $\langle k \rangle$, $\langle l \rangle$, $\langle m \rangle$ en $\langle -m \rangle$, $\langle -l \rangle$, $\langle -k \rangle$, $\langle -j \rangle$, $\langle -i \rangle$ (c'est-à-dire $42042 \rightarrow 42042$). En considérant le réseau centré C commun à tous les polytypes, le groupe d'espace maximal compatible avec la séquence 42042 est $C2$, mais la structure peut avoir symétrie inférieure, notamment $C1$.

4.3.4 L'affinement structural

L'affinement structural a été effectué en $C2$ avec le logiciel Jana2006 (Petricek *et al.*, 2006). Le modèle structural a été obtenu à partir des positions du polytype $1M$ (Otha *et al.*, 1982) et en appliquant les vecteurs OD 42042. Pour le calcul des positions, l'origine de la séquence d'empilement a été changée, de façon à ce que l'axe binaire passe à travers le feuillet avec orientation 0 : il relie les feuillets avec orientation 4 et 2 respectivement à ceux dont les orientations sont 2 et 4.

Après avoir affiné les coordonnées atomiques et les paramètres thermiques isotropes, l'affinement converge à $R_{(obs)} = 9.57\%$, puis baisse à 7.28% en affinant les paramètres thermiques de façon anisotrope. Dans l'affinement on a utilisé deux facteurs d'échelle différents pour les réflexions de famille et caractéristiques. Leurs valeurs affinées sont respectivement 0.40 et 0.35: cela indique que ce cristal présente l'effet Āurovič (voir Chapitre II). Les occupations tétraédriques ne peuvent pas être affinées, comme précédemment

expliquée pour le polytype $4M_3$, et ont été estimées sur la base des longueurs de liaison moyennes $\langle T-O \rangle$ (tableau 4.17), selon l'équation de Hazen et Burnham (1973).

Longueur		de liaison	
T1-O1	1.620(12)	M2-O4	2.083(8)
T1-O2	1.641(9)	M2-O4	2.083(8)
T1-O3	1.652(9)	M2-O5	2.121(12)
T1-O4	1.666(8)	M2-O5	2.121(12)
		M2-O6	1.973(12)
T2-O1	1.688(12)	M2-O6	1.973(12)
T2-O2	1.664(10)		
T2-O3	1.641(9)	M3-O4	2.167(12)
T2-O5	1.684(12)	M3-O4	2.167(12)
		M3-O5	2.092(12)
T3-O7	1.650(9)	M3-O5	2.092(12)
T3-O8	1.649(12)	M3-O6	1.936(12)
T3-O9	1.645(9)	M3-O6	1.936(12)
T3-O10	1.672(8)		
		M4-O10	2.105(11)
T4-O7	1.668(9)	M4-O11	2.105(11)
T4-O8	1.651(12)	M4-O12	2.021(12)
T4-O9	1.621(10)	M4-O16	2.100(10)
T4-O11	1.634(12)	M4-O17	2.094(11)
		M4-O18	2.007(12)
T5-O13	1.640(9)		
T5-O14	1.659(9)	M5-O10	2.088(10)
T5-O15	1.643(12)	M5-O11	2.134(11)
T5-O16	1.625(11)	M5-O12	1.956(8)
		M5-O16	2.094(11)
T6-O13	1.649(10)	M5-O17	2.157(7)
T6-O14	1.667(8)	M5-O18	1.959(11)
T6-O15	1.647(12)		
T6-O17	1.649(8)	M6-O10	2.136(8)
		M6-O11	2.085(11)
T7-O19	1.674(9)	M6-O12	1.981(11)
T7-O20	1.659(9)	M6-O16	2.181(10)
T7-O21	1.632(12)	M6-O17	2.091(10)
T7-O22	1.653(12)	M6-O18	1.964(8)
T8-O19	1.630(10)	M7-O22	2.086(11)
T8-O20	1.633(8)	M7-O23	2.069(13)
T8-O21	1.682(12)	M7-O24	2.037(13)
T8-O23	1.661(8)	M7-O28	2.072(13)
		M7-O29	2.129(12)
T9-O25	1.668(11)	M7-O30	2.054(14)
T9-O26	1.637(13)		
T9-O27	1.662(11)	M8-O22	2.118(12)
T9-O28	1.675(8)	M8-O23	2.149(8)

T10-O25	1.619(10)	M8-O24	1.929(12)
T10-O26	1.658(13)	M8-O28	2.096(12)
T10-O27	1.647(12)	M8-O29	2.090(12)
T10-O29	1.693(9)	M8-O30	1.964(8)
M1-O4	2.074(10)	M9-O22	2.131(11)
M1-O4	2.074(10)	M9-O23	2.119(11)
M1-O5	2.097(10)	M9-O24	1.947(8)
M1-O5	2.097(10)	M9-O28	2.127(8)
M1-O6	2.023(8)	M9-O29	2.075(11)
M1-O6	2.023(8)	M9-O30	1.947(13)

Tableau 4.17 : Longueurs de liaison des tétraèdres (T) et octaèdres (M).

De même, les occupations octaédriques n'ont pas pu être affinées sans conduire à de valeurs négatives, pour les raisons déjà expliquées dans le paragraphe 4.5. Tout d'abord on a essayé de modéliser la distribution cationique des octaèdres avec la méthode CHARDI. Les résultats obtenus pour les différentes distributions cationiques testées ne montrent pas de différence significative et ne permettent pas de trouver un modèle qui décrit mieux la distribution des cations octaédriques dans la structure du polytype. Cela est probablement dû à la précision des positions atomiques, en particulier des oxygènes, inférieure à celle du polytype précédent (la précision est sur la quatrième décimale pour la plupart des oxygènes du polytype à 4 feuillets et sur la troisième décimale pour ceux du polytype à 5 feuillets). Pour ce polytype, cette méthode n'a pas donné non plus une indication sur le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$; ainsi tout le fer dans la structure a été considéré comme trivalent, sur la base des résultats Mössbauer qui montrent un degré d'oxydation élevé dans le ferriphlogopites.

Le modèle des occupations octaédriques a été, enfin, obtenu sur la base des pics de la carte de densité électronique. Pour obtenir ce modèle on a utilisé un jeu de données où les réflexions de famille expérimentales ont été remplacées par des réflexions de famille calculées. Ce jeu des données est appelé « hybride », parce qu'il est formé par les réflexions caractéristiques expérimentales et les réflexions de famille calculées (voir Chapitre II pour les détails).

On sait, en fait, que si on calcule la carte de densité électronique en utilisant seulement les réflexions de famille, la densité électronique de chaque site M doit être la même et doit correspondre à $\langle \rho \rangle_{(x, y, z)} = 1/3[\rho_{(x, y, z)} + \rho_{(x, y+1/3, z)} + \rho_{(x, y-1/3, z)}]$, car la distance entre les sites octaédriques est $\pm b/3$ et correspond aux vecteurs de superposition de la structure de famille. Si les pics ne sont pas égaux, on peut supposer qu'il a un problème de qualité des données ou de

résolution, mais il n'est certainement pas un problème d'anisotropie des données, car la complétude est 99.4%.

La substitution des réflexions de famille expérimentales avec celles calculées permet d'éliminer le problème relié à la qualité des données sans affecter l'information discriminante la distribution cationique des sites octaédriques, car cette information est contenue seulement dans les réflexions caractéristiques. Cela peut être démontré en calculant une carte de densité électronique en utilisant les réflexions de famille et en mettant la même distribution cationique dans chaque site *M*. La hauteur des pics est la même pour les trois sites *M1*, *M2* et *M3* dans chaque feuillet, mais il y a une différence de $0.65e^-$ entre les feuillets, qui nous pouvons prendre comme mesure d'incertitude.

Pour modéliser la distribution octaédrique, le jeu de données défini « hybride » a été utilisé pour calculer une carte de densité électronique en partant du même contenu cationique dans les sites *M*. Les hauteurs relatives des chaque pic ont été analysées au lieu des hauteurs absolue, car ces dernières peuvent être affectées en général par la complétude et la résolution du jeu des données ou par la grille d'intégration utilisée pour le calcul de la carte de densité électronique. Les occupations octaédriques dans chaque feuillet ont été, ensuite estimées à partir du rapport des charges des sites *M*, en imposant que leur somme corresponde à la formule chimique. La distribution cationique obtenue de cette façon a été utilisée dans l'affinement pour recalculer une nouvelle carte de densité électronique. Les hauteurs des pics ont été analysées à nouveau et, ainsi, la distribution cationique re-estimée et la carte de densité électronique recalculée. Cette procédure a été répétée plusieurs fois, jusqu'à la convergence des résultats, comme montrés dans le tableau 4.18.

	Pics	Charge	Rapport	Somme des charges
Feuillet I	M1	14.72	M1/M2 = 0.94	44.76
	M2	15.58	M1/M3 = 1.02	
	M3	14.46		
Feuillet II	M4	14.77	M4/M5 = 0.92	45.28
	M5	16.04	M4/M6 = 1.02	
	M6	14.47		
Feuillet III	M7	13.58	M7/M8 = 0.89	43.88
	M8	15.21	M7/M9 = 0.90	
	M9	15.09		

Tableau 4.18: Liste des pics octaédriques de la carte de densité électronique obtenus à partir du jeu des données hybride (formé par les réflexions de famille calculées et les réflexions caractéristiques expérimentales).

On a ensuite vérifié que le contenu de (magnésium+aluminium), fer et titane obtenu est en accord avec les distorsions des octaèdres (tableau 4.17). Dans le premier feuillet, le site le plus déformé est *M3* : cela indique que sa composition en fer et/ou titane (cations plus gros) est plus élevée que celle des autres sites. Une modification de la quantité de titane affecte la charge du site, en revanche le fer peut être échangé avec l'aluminium, parce qu'ils ont la même charge 3+. Pour cette raison, les compositions en (magnésium+aluminium) et fer ont été modifiées dans le site *M1* et *M3*, en accord avec les distorsions des polyèdres. Cependant, la composition en fer du site *M3* reste légèrement inférieure à celle du site *M2* pour respecter les rapports des charges. Dans les autres deux feuillets, les sites plus déformés, *M4* et *M7*, contiennent déjà davantage de fer, ainsi, leur distribution cationique n'a pas été modifiée.

Pour l'estimation de la distribution octaédrique on a utilisé les paramètres thermiques obtenus pour le modèle initial, c'est-à-dire celui avec la même distribution des cations dans tous les sites *M*, parce que dans tous les cycles d'affinement nous avons affiné seulement le facteur d'échelle en bloquant tout autre paramètre. Pour cette raison, dans le cycle final d'affinement nous avons inclus les occupations cationiques obtenues et affiné les positions atomiques et les paramètres thermiques, afin d'avoir ces derniers liés à la distribution octaédrique estimée. À la fin de l'affinement nous avons vérifié que la hauteur des pics n'était pas modifiée. En sachant qu'on s'attend à avoir une différence jusqu'à $0.65e^-$ entre les feuillets, la charge totale de chaque feuillet n'est pas significativement différente des autres, comme on s'y attendait ($44.76e^-$, $45.28 e^-$ et 43.88^- respectivement pour les trois feuillets, tableau 4.18 ; la différence entre le deuxième et troisième feuillet est inférieure à 3σ).

L'affinement converge à $R_{(obs)} = 7.03\%$ et $R_{(all)} = 9.74\%$. Si on calcule séparément le facteur d'accord pour les réflexions de famille et caractéristiques, pour estimer leur contribution, on obtient : $R_{(obs)} = 6.07\%$, $R_{(all)} = 8.12\%$ pour les réflexions caractéristiques et $R_{(obs)} = 8.29\%$, $R_{(all)} = 11.85\%$ pour les réflexions de famille. Les valeurs de *R* sont plus basses pour les réflexions caractéristiques, ce qui confirme ultérieurement l'exactitude du modèle obtenu. Les valeurs relativement plus élevées pour les réflexions de famille sont dues très probablement au temps d'exposition utilisé pendant la collecte. En fait, un temps de 60 secondes a permis d'améliorer le rapport signal/bruit pour les réflexions faibles, mais a entraîné la presque saturation pour au moins une partie des réflexions de famille, bien plus intenses.

Les résultats de l'affinement sont reportés dans les tableaux 4.19 et 4.20, où on peut observer une précision relativement plus basse sur les positions des atomes d'oxygène comparée au polytype à 4 feuillets, ce qui est dû probablement au désordre présent dans la structure (dont la présence a été confirmée par la diffusion diffuse sur les clichés de diffraction - fig. 4.18 et

4.19 - et par l'effet Āuroviĉ). On peut aussi observer que, comme pour l'autre polytype, les valeurs des paramètres thermiques sont négatives pour certains atomes, en particulier pour les oxygènes. Dans ce cas les causes sont probablement à nouveau la correction d'absorption imparfaite ou le désordre (encore plus marqué dans ce polytype).

L'affinement a été aussi répété en C1 sans aucune amélioration, en confirmant que le groupe d'espace de la structure est bien C2.

Données du cristal	
Formule chimique	(K _{0.848} Na _{0.163} Ba _{0.04}) (Mg _{1.822} Al _{0.146} Fe ⁺³ _{0.642} Ti _{0.39}) Si _{2.908} Al _{1.092} O _{11.516} F _{0.117} OH _{0.367}
Groupe d'espace	C2
Paramètres de maille	$a = 5.3146(2) \text{ \AA}$ $b = 9.2063(3) \text{ \AA}$ $c = 49.730(2) \text{ \AA}$ $\beta = 92.031(4)^\circ$
Volume de la maille	2431.75(16) \AA^3
Z	10
μ	2.52 mm ⁻¹
Dimensions	0.24×0.15×0.02 mm ³
Données de l'affinement	
Réflexions uniques	5049
Intervalle de h, k, l	-6 < h < 6 -11 < k < 11 0 < l < 61
R(obs)	7.03
R(all)	9.74
Rw(obs)	16.57
Rw(all)	17.45
GooF(obs)	4.02
GooF(all)	3.28
Reflexions avec I > 4 σ	3195
Paramètres de l'affinement (moindres carrés)	453
Pondération	$w = 1/(\sigma^2(I_o) + 0.0004 \cdot I_o^2)$
$\Delta\rho_{\max}$	0.95 e \AA^{-3}
$\Delta\rho_{\min}$	-2.08 e \AA^{-3}

Tableau 4.19: Détails de l'affinement.

4.3.5 Discussion des résultats de l'affinement

Les résultats de l'affinement effectué en $C2$ montrent que les trois feuillets indépendants du polytype étudié sont meso-octaédriques (le troisième feuillet est équivalent au quatrième et le deuxième au cinquième). Dans le premier feuillet les sites M sont en position spéciale sur l'axe 2 (position de Wyckoff $2a$), alors que dans les autres feuillets les sites M sont en position générale $4c$, comme d'ailleurs les sites tétraédriques. Les trois feuillets sont de type différent : les deux premiers sont de type $M2$ et le troisième de type $M1$, car pour ce dernier l'origine de la couche octaédrique est dans le site *trans* et pour les autres dans un site *cis*.

Le symbole OD complet du polytype $5M_3$ est $\left| \begin{array}{ccccc} 1.5 & 5.3 & 5.5 & 1.1 & 3.1 \\ 0^* & 4^* & 2^* & 4^* & 2^* \end{array} \right|$, qui se réduit à $|1.5$

$5.3 \ 5.5 \ 1.1 \ 3.1|$, car tous les feuillets sont meso-octaédriques. Si on prend une ligne étendue des caractères OD, on peut effectuer l'analyse des opérations de symétrie :

....1.5 5.3 5.5 1.1 3.1 1.5 5.3....

....p₀q₁ p₂q₃ p₄q₅ p₆q₇ p₈q₉ p₀q₁ p₂q₂....

Les opérations valides pour chaque feuillet sont reportées ci-dessous.

Premier feuillet $|1.5|$:

- opération $\rho \ 2_{[010]}$ qui relie p_0 à q_1 ($1 \rightarrow 5$)
- opération $\tau \ 1$ qui relie chaque packet à lui-même.

La symétrie du feuillet est $C12(1)$.

Deuxième feuillet $|5.3|$:

- opération $\tau \ 1$ qui relie $5 \rightarrow 5$ et $3 \rightarrow 3$
- opération $\rho \ 2_{[310]}$ qui relie $5 \rightarrow 3$

La symétrie du feuillet est $C12(1)$.

Troisième feuillet $|5.5|$:

- opérations $\rho \ \bar{1}$ et $2_{[3\bar{1}0]}$ qui relient p_4 à q_5 ($5 \rightarrow 5$)
- opérations $\tau \ 1$ et $\tau \ m_{(1\bar{1}0)}$ qui relient ($5 \rightarrow 5$)

La symétrie du feuillet est $C12/m(1)$.

Quatrième feuillet $|1.1|$:

- opérations $\rho \ \bar{1}$ et $2_{[310]}$ qui relient p_6 à q_7 ($1 \rightarrow 1$)
- opérations $\tau \ 1$ et $m_{(110)}$ qui relient ($1 \rightarrow 1$)

La symétrie du feuillet est $C12/m(1)$.

Cinquième feuillet $|3.1|$:

- opérations $\tau \ 1$ qui relie chaque packet à lui-même.

- opération $\rho 2_{[3\bar{1}0]}$ qui relie p_8 à q_9 ($1 \rightarrow 3$)

La symétrie du feuillet est $C12(1)$.

A part l'identité, l'unique opération valable pour tout le polytype (opération globale) est l'opération $\rho 2_{[010]}$ qui relie les packets selon la relation $q_n \rightarrow p_{11-n}$ (par exemple p_4 à q_7 , c'est-à-dire $5 \rightarrow 1$) ; toutes les autres sont des opérations locales.

L'analyse des opérations de symétrie confirme que le groupe d'espace compatible avec le symbole OD est $C2$.

En considérant que la symétrie la plus élevée pour un feuillet de type M1 et de type M2 est respectivement $C12/m(1)$ et $C12(1)$, on n'observe pas de desymétrisation dans ce polytype, c'est-à-dire pas de réduction de la symétrie idéale du feuillet (Đurovič, 1979).

L'affinement structural du polytype $5M_3$ est très important, car il a permis de démontrer pour la première fois la coexistence des deux types de feuillet, M1 et M2, dans un même polytype.

		s.o.f.	x/a	y/b	z/c	U11	U22	U33	U12	U13	U23	U _{iso}
M1	Mg+Al	0.677	0	0	0	0.0230(17)	-0.0002(14)	0.0202(18)	0	-0.0009(15)	0	0.0144(10)
	Fe	0.203										
	Ti	0.120										
M2	Mg+Al	0.600	0	0.6545(9)	0	0.026(2)	0.0018(18)	0.0144(17)	0	0.0007(15)	0	0.0142(11)
	Fe	0.240										
	Ti	0.160										
M3	Mg+Al	0.660	0	0.3453(8)	0	0.012(2)	0.0071(18)	0.019(2)	0	0.0010(18)	0	0.0127(12)
	Fe	0.220										
	Ti	0.120										
I1	K	0.848	0.2005(3)	0.4985(8)	0.09998(4)	0.0323(11)	0.0312(12)	0.0513(15)	-0.0032(11)	0	0.0008(12)	0.0383(7)
	Na	0.163										
	Ba	0.04										
T1	Si	0.778	0.3152(5)	0.6653(7)	-0.05544(5)	0.0100(13)	0.0051(12)	0.0156(13)	0.0098(13)	-0.0016(11)	0.0013(12)	0.0103(7)
	Al	0.222										
T2	Si	0.627	0.3125(7)	0.3308(7)	-0.05552(8)	0.0101(16)	0.0049(18)	0.022(2)	0.0039(13)	0.0005(15)	0	0.0124(10)
	Al	0.373										
	O1	1	0.3499(10)	0.2026(12)	-0.06676(11)	0.019(3)	0.013(3)	0.028(3)	0.010(4)	0.007(2)	0.011(4)	0.0198(16)
	O2	1	0.0475(14)	0.7320(11)	-0.06700(15)	0.015(4)	0.021(4)	0.021(4)	0.004(3)	0.003(3)	0.009(3)	0.0192(2)
	O3	1	0.0391(14)	0.2700(10)	-0.06709(15)	0.019(4)	0.018(4)	0.024(4)	0.003(3)	-0.006(3)	0.010(3)	0.021(2)
	O4	1	0.3268(14)	0.6671(13)	-0.02202(16)	0.011(3)	0.009(4)	0.013(4)	0.006(3)	-0.001(3)	-0.004(4)	0.011(2)
	O5	1	0.328(2)	0.3301(10)	-0.0218(2)	0.016(6)	-0.003(4)	0.030(6)	0.004(3)	0.004(5)	-0.002(3)	0.014(3)
	O6	1	0.3252(14)	-0.0020(14)	-0.02005(16)	0.013(3)	0.007(3)	0.022(4)	0.002(4)	0	-0.010(4)	0.014(2)
M4	Mg+Al	0.673	0.4057(8)	0.3322(8)	0.20017(9)	0.0081(13)	0.0032(13)	0.0274(18)	-0.0117(7)	0.0018(12)	-0.0007(7)	0.0129(8)
	Fe	0.213										
	Ti	0.114										
M5	Mg+Al	0.550	0.4194(4)	0.0033(7)	0.19998(5)	0.0014(9)	0.0118(11)	0.0228(12)	-0.0071(11)	0	0.0011(12)	0.0120(6)
	Fe	0.250										
	Ti	0.200										
M6	Mg+Al	0.670	0.3850(5)	0.6614(6)	0.19998(5)	0.0150(14)	0.0064(14)	0.0211(15)	-0.0048(12)	-0.0010(12)	0.0009(13)	0.0142(8)
	Fe	0.220										
	Ti	0.110										
I2	K	0.848	0.1004(4)	0.6649(8)	0.30001(4)	0.0287(12)	0.0304(13)	0.0479(16)	-0.0045(11)	0	-0.0009(12)	0.0357(8)
	Na	0.163										
	Ba	0.04										

T3	Si	0.721	0.2131(5)	0.1659(7)	0.14459(5)	0.0060(12)	0.0033(12)	0.0171(13)	-0.0061(12)	-0.0010(10)	-0.0007(12)	0.0088(7)
	Al	0.279										
T4	Si	0.755	0.2226(6)	0.8332(7)	0.14476(8)	0.0033(14)	0.0010(17)	0.030(2)	-0.0030(11)	0.0013(14)	-0.0004(11)	0.0116(10)
	Al	0.245										
T5	Si	0.810	0.0891(6)	0.3320(7)	0.25545(8)	0.0002(14)	0.0057(15)	0.025(2)	-0.0043(10)	-0.0017(14)	0.0001(10)	0.0104(10)
	Al	0.190										
T6	Si	0.727	0.0864(4)	0.0011(7)	0.25535(5)	0.0040(11)	0.0078(13)	0.0185(14)	-0.0111(14)	-0.0003(10)	0.0004(14)	0.0101(7)
	Al	0.273										
	O7	1	0.4406(14)	0.2697(10)	0.13349(15)	0.018(4)	0.017(39)	0.025(4)	-0.004(3)	-0.007(3)	0.008(3)	0.020(2)
	O8	1	0.2479(9)	0.0007(12)	0.13293(11)	0.016(2)	0.013(2)	0.026(3)	0.006(4)	0.003(2)	0.008(4)	0.0185(16)
	O9	1	0.4431(15)	0.7320(11)	0.13318(15)	0.017(4)	0.018(4)	0.023(4)	0.001(3)	0.004(3)	0.008(3)	0.019(2)
	O10	1	0.2247(13)	0.1656(12)	0.17821(15)	0.006(3)	0.006(4)	0.014(3)	-0.011(3)	0.005(3)	-0.007(3)	0.008(2)
	O11	1	0.2338(17)	0.8352(10)	0.1774(2)	0.003(4)	-0.004(4)	0.053(7)	-0.008(2)	-0.009(4)	-0.007(3)	0.017(3)
	O12	1	0.2295(14)	0.4968(13)	0.18007(16)	0.007(3)	0.002(3)	0.026(4)	-0.006(4)	0.002(3)	-0.006(4)	0.012(2)
	O13	1	0.3592(15)	0.3985(11)	0.26658(15)	0.014(4)	0.016(4)	0.017(4)	-0.007(3)	0.004(3)	-0.007(3)	0.016(2)
	O14	1	0.3605(13)	0.9338(10)	0.26717(15)	0.012(3)	0.016(3)	0.024(4)	-0.001(3)	-0.002(3)	-0.013(3)	0.018(2)
	O15	1	0.0529(11)	0.1679(12)	0.26684(12)	0.023(3)	0.014(3)	0.015(3)	-0.013(4)	-0.002(3)	-0.013(3)	0.0175(18)
	O16	1	0.0784(14)	0.3339(11)	0.2228(2)	-0.009(3)	0	0.035(6)	-0.004(2)	0.005(3)	0.002(3)	0.008(3)
	O17	1	0.0784(12)	0.0019(12)	0.22229(16)	-0.001(3)	-0.003(3)	0.038(4)	-0.005(3)	-0.001(3)	0.010(4)	0.0115(19)
	O18	1	0.0729(13)	0.6671(13)	0.22000(15)	0.003(3)	0.010(4)	0.016(3)	-0.002(3)	-0.001(3)	0.006(3)	0.0098(19)
M7	Mg+Al	0.750	0.3024(9)	0.8283(8)	0.39988(10)	0.0048(12)	0.0232(18)	0.0119(14)	0.0004(8)	0.0003(11)	0	0.0133(9)
	Fe	0.110										
	Ti	0.140										
M8	Mg+Al	0.650	0.2865(5)	0.5027(7)	0.40014(5)	0.0077(10)	0.0174(14)	0.0146(12)	-0.0055(13)	0.0004(8)	-0.0010(13)	0.0132(7)
	Fe	0.240										
	Ti	0.110										
M9	Mg+Al	0.660	0.3201(5)	0.1573(5)	0.40017(5)	0.0110(12)	0.0091(13)	0.0148(12)	-0.0016(12)	-0.0011(9)	-0.0019(13)	0.0116(7)
	Fe	0.240										
	Ti	0.100										
I3	K	0.848	0	0.4994(9)	0.5	0.051(2)	0.046(2)	0.055(2)	0	0.0024(17)	0	0.0503(12)
	Na	0.163										
	Ba	0.04										
T7	Si	0.718	0.1182(7)	0.3288(7)	0.34481(8)	0.0142(17)	0.0118(18)	0.018(2)	-0.0009(13)	-0.0022(15)	-0.0006(11)	0.0147(11)
	Al	0.282										
T8	Si	0.736	0.1144(5)	0.9944(8)	0.34461(6)	0.0080(12)	0.0095(14)	0.0177(14)	-0.0060(15)	0.0007(11)	0.0002(14)	0.0117(8)

T9	Al	0.264										
	Si	0.681	0.4865(6)	0.6653(7)	0.45552(6)	0.0205(16)	0.0185(15)	0.0196(17)	-0.0016(16)	-0.0016(13)	-0.0001(14)	0.0196(9)
T10	Al	0.319										
	Si	0.719	0.4873(7)	0.3325(7)	0.45554(7)	0.020(2)	0.031(3)	0.0040(17)	-0.0021(16)	0.0018(15)	-0.0012(13)	0.0182(12)
	Al	0.281										
	O19	1	0.3448(14)	0.8982(11)	0.33333(16)	0.012(4)	0.019(4)	0.024(4)	0.003(3)	0.005(3)	0.008(3)	0.018(2)
	O20	1	0.3419(13)	0.4342(11)	0.33296(14)	0.011(3)	0.021(4)	0.022(4)	-0.007(3)	-0.007(3)	0.012(3)	0.018(2)
	O21	1	0.1480(12)	0.1654(12)	0.33307(12)	0.027(3)	0.012(3)	0.018(3)	0.002(4)	0	0.009(3)	0.0188(18)
	O22	1	0.1310(19)	0.3266(11)	0.3781(2)	0.007(4)	0.013(5)	0.014(5)	-0.006(3)	0.005(4)	0.001(3)	0.011(3)
	O23	1	0.1258(15)	-0.0060(14)	0.37792(16)	0.014(3)	0.011(3)	0.023(4)	-0.012(4)	-0.003(3)	0.005(4)	0.016(2)
	O24	1	0.1287(15)	0.6605(14)	0.38015(14)	0.019(4)	0.023(4)	0.004(3)	-0.005(4)	-0.002(3)	-0.010(4)	0.015(2)
	O25	1	0.2576(17)	0.7718(13)	0.46651(17)	0.024(4)	0.043(5)	0.029(4)	0.002(4)	-0.006(4)	-0.014(4)	0.032(3)
	O26	1	0.4522(13)	0.5010(13)	0.46698(13)	0.039(4)	0.027(3)	0.028(4)	-0.013(5)	0.001(3)	-0.013(4)	0.031(2)
	O27	1	0.2594(19)	0.2317(13)	0.46708(18)	0.036(6)	0.035(5)	0.025(5)	-0.009(4)	0.011(4)	-0.013(4)	0.032(3)
	O28	1	0.4819(15)	0.6655(15)	0.42193(15)	0.021(4)	0.037(5)	0	0.006(4)	0.004(3)	0.009(4)	0.020(2)
	O29	1	0.465(2)	0.3349(12)	0.42153(16)	0.037(7)	0.037(6)	-0.010(3)	0.003(4)	-0.007(4)	0.010(3)	0.022(3)
	O30	1	0.4749(15)	-0.0012(16)	0.42034(17)	0.018(4)	0.030(5)	0.027(4)	-0.003(5)	0.001(3)	0.022(5)	0.025(2)

Tableau 4.20: Positions atomiques et paramètres thermiques du polytype $5M_3$.

4.4 Les autres polytypes non-MDO trouvés

L'étude des autres trois polytypes non-MDO trouvés est encore en cours. Les résultats obtenus, bien que partiels, sont reportés ci-dessus.

4.4.1 Polytype à 4 feuillets (Oxyb_76)

La collecte des données du polytype Oxyb_76 à 4 feuillets a été effectuée avec le diffractomètre Supernova, en utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ et une distance cristal-détecteur de 75 mm. Les données ont été collectées dans l'intervalle $\theta_{\min} = 3.33^\circ$ et $\theta_{\max} = 75.93^\circ$ en effectuant des ω -scan avec un pas de $1^\circ/\text{image}$ et un temps d'exposition de 15 secondes. Le logiciel CrysalisPro nous a permis d'effectuer la collecte, traiter les données et aussi de trouver les paramètres de maille (affinés sur 9989 réflexions) $a = 5.3173(2) \text{ \AA}$, $b = 9.2130(3) \text{ \AA}$, $c = 39.837(1) \text{ \AA}$, $\beta = 92.529(3)^\circ$, $V = 1946.65(12) \text{ \AA}^3$. Les données, réduites en $C1$, ont été moyennées avec le logiciel Sortav. Les détails de la collecte sont reportés dans le tableau 4.21.

Puissance faisceau rayons X	50 kV 30mA
Longueur de la radiation	$\text{CuK}\alpha$
Température	297° K
Distance cristal-détecteur	75 mm
Nombre d'images	5988
Pas de rotation pour image	1°
Temps d'exposition	15 s
θ_{\min}	3.33°
θ_{\max}	75.93°
Réflexions totales	17444
Réflexions uniques	8216
Intervalle de h, k, l	$-6 < h < 6$ $-11 < k < 11$ $-49 < l < 50$
R_{int}	4.90%

Tableau 4.21 : Détails expérimentaux de la collecte des données.

Les clichés de diffraction correspondant aux plans $(0kl)^*$ et $(h0l)^*$ montrent que le polytype est formé par 4 feuillets et il appartient à la sous-famille A (fig. 4.21 et 4.22). La fonction PID a été calculée le long de la rangée X $[11l]^*$ (tableau 4.22).

La fonction PID expérimentale du polytype Oxyb_76 a été comparée aux fonctions PID calculées pour tous les polytypes à 4 feuillets de la sous-famille A (tableau 4.23). La valeur minimale de R_{PID} indique que la séquence d'empilement du polytype correspond aux symboles RTW 0222 et aux symboles OD homo-octaédriques 0042. Dans la notation Ramsdell, le polytype Oxyb_76 est indiqué par le symbole $4M_2$.

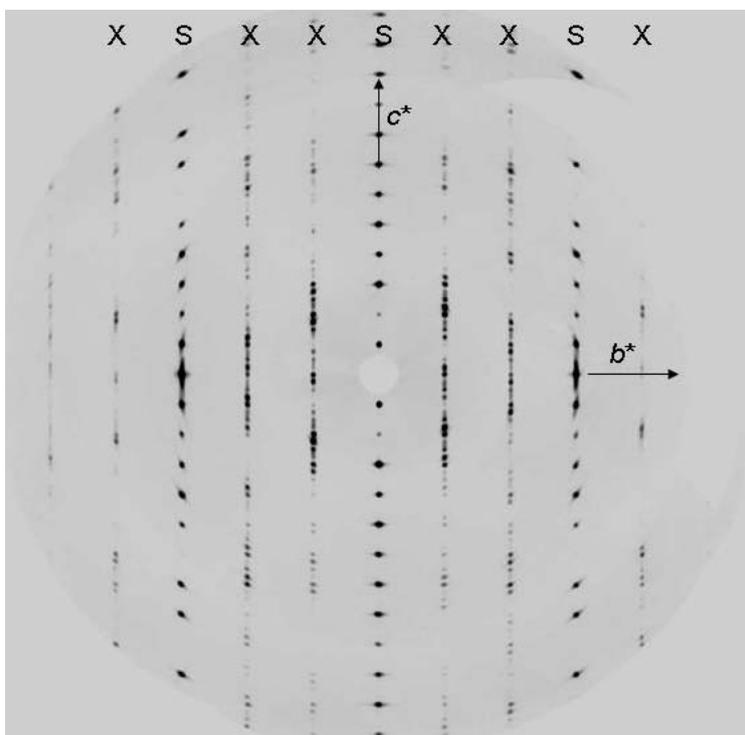


Fig. 4.21: Cliché de diffraction correspondant au plan $(0kl)^*$ du polytype Oxyb_76 à 4 feuillets.

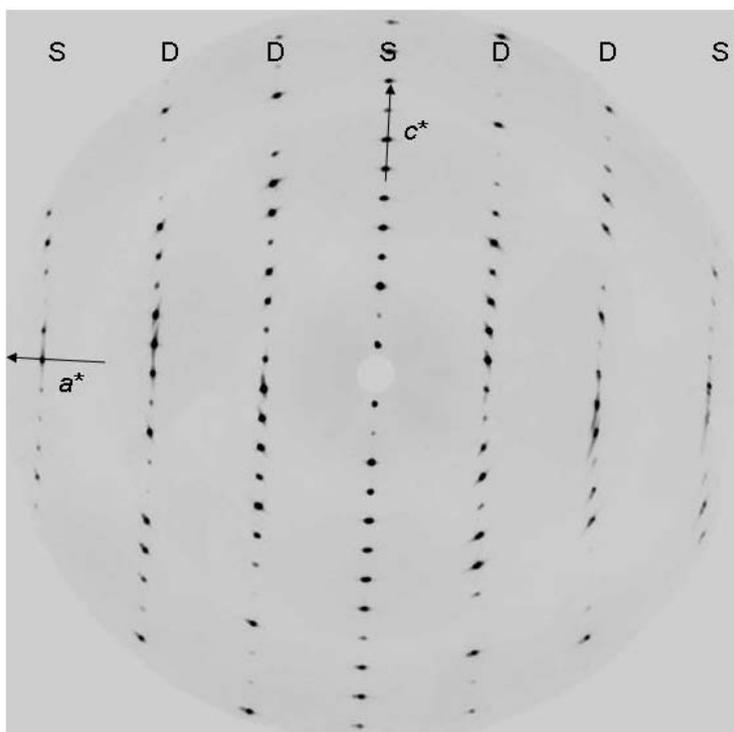


Fig. 4.22: Cliché de diffraction correspondant au plan $(h0l)^*$ du polytype Oxyb_76 à 4 feuillets.

Période	l	\hat{l}	F_o	SLFT	PID
1	-42	3	13.71	3.34	4.10
	-41	2	7.28	3.97	1.83
	-40	1	3.69	4.50	0.82
	-39	0	5.41	4.54	1.19
2	-30	3	26.13	12.37	2.11
	-29	2	13.30	14.98	0.89
	-28	1	8.71	16.40	0.53
	-27	0	18.25	16.92	1.08
3	-26	3	34.38	16.93	2.03
	-25	2	14.05	16.50	0.85
	-24	1	5.72	15.22	0.38
	-23	0	3.87	12.49	0.31
4	-10	3	0	75.60	0
	-9	2	52.65	83.99	0.63
	-8	1	27.82	85.69	0.32
	-7	0	20.75	77.38	0.27
5	-6	3	0	58.67	0
	-5	2	4.72	33.05	0.14
	-4	1	4.65	6.83	0.68
	-3	0	23.43	13.89	1.69
6	-2	3	30.15	24.86	121
	-1	2	14.45	26.35	0.55
	0	1	8.21	21.45	0.38
	1	0	24.20	13.88	1.74
7	6	3	0	56.90	0
	7	2	47.95	76.26	0.63
	8	1	24.35	88.67	0.27
	9	0	92.89	90.32	1.03
8	10	3	85.23	81.04	1.05
	11	2	32.80	64.37	0.51
	12	1	13.84	45.81	0.30
	13	0	26.42	30.29	0.87
9	14	3	31.43	20.11	1.56
	15	2	11.41	14.68	0.78
	16	1	3.73	11.59	0.32
	17	0	3.10	8.51	0.36
10	22	3	2.62	4.84	0.54
	23	2	8.14	11.23	0.73
	24	1	6.63	17.13	0.39
	25	0	36.37	20.64	1.76
11	26	3	30.08	21.02	1.43
	27	2	14.91	18.70	0.80
	28	1	6.90	14.91	0.46
	29	0	28.36	10.92	2.60

Tableau 4.22 : La fonction PID calculée à partir des intensités expérimentales du polytype Oxyb_76 à 4 feuillets. F_o sont les facteurs de structures observés le long de $[11l]^*$, SLFT est la transformée de Fourier d'un seul feuillet, $\hat{l} = l(\text{mod}N)$.

\hat{i}	moyenne	normalisation	0022 (2220)	0202 (4422)	0222 (0042)	2222 (2040)
3	1.17	2.52	0.90	1.73	1.73	2.45
2	0.75	1.61	1.73	3.00	1.73	0
1	0.43	0.92	0.90	1.73	1.73	2.45
0	1.16	2.50	1.00	1.00	2.65	2.00
R_{PID}			0.75	0.60	0.25	0.49

Tableau 4.23 : Comparaison entre la PID expérimentale du polytype Oxyb_76 et celles calculées pour les polytypes à 4 feuillets de la sous-famille A. Les séquences d'empilement sont exprimées avec les symboles RTW et OD (en parenthèses).

Le groupe d'espace maximal compatible avec la séquence d'empilement 0042 est $C2$, car l'unique opération globale est l'opération ρ de rotation autour de l'axe $2_{[010]}$.

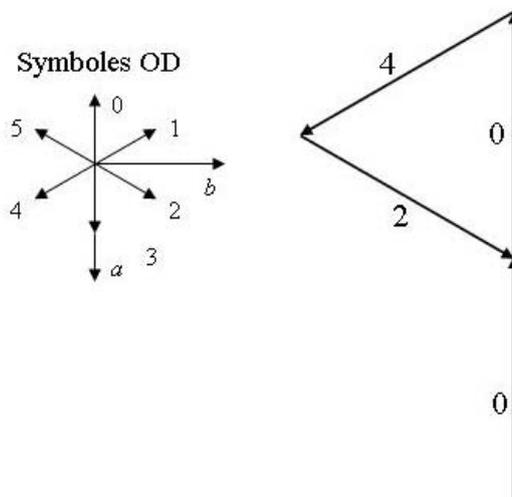


Fig. 4.23: Représentation graphiques de la séquence d'empilement 0042.

4.4.2 Polytype à 5 feuillets (Oxyb_99)

Le polytype Oxyb_99 à 5 feuillets a été analysé par diffraction des rayons X avec le diffractomètre Supernova. Les données ont été collectées dans l'intervalle $\theta_{\min} = 3.55^\circ$ et $\theta_{\max} = 75.94^\circ$, en utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ et en effectuant des ω -scans, avec un pas de 0.5° et un temps d'exposition de 9.5 seconds/image. Le détecteur a été placé à une distance de 75 mm. Le logiciel CrsyalisPro a été utilisé pour la collecte, la détermination de la maille et le traitement des données. Les paramètres de maille, affinés sur 13736 réflexions en utilisant la méthode des moindres carrés, sont : $a = 5.31789(9) \text{ \AA}$, $b = 9.2132(2) \text{ \AA}$, $c = 49.7770(8) \text{ \AA}$, $\beta = 92.059(2)^\circ$, $V = 2437.23(8) \text{ \AA}^3$. Après avoir effectué la correction d'absorption analytique et

semi-empirique, les données ont été réduites en C1, en obtenant une valeur finale de $R_{\text{int}} = 5.36\%$. Les détails de la collecte sont reportés dans le tableau 4.24 :

Puissance faisceau rayons X	50 kV 30mA
Longueur de la radiation	CuK α
Température	297° K
Distance cristal-détecteur	75 mm
Nombre d'images	15044
Pas de rotation pour image	0.5°
Temps d'exposition	9.5 s
θ_{min}	3.55°
θ_{max}	75.94°
Réflexions totales	25267
Réflexions uniques	8720
Intervalle de h, k, l	-6 < h < 6 -10 < k < 11 -62 < l < 62
R_{int}	5.36%

Tableau 4.24 : Détails expérimentaux de la collecte des données.

Les clichés de diffraction correspondant au plans $(0kl)^*$ et $(h0l)^*$ montrent que le polytype est formé par 5 feuillets et il appartient à la sous-famille A (fig. 4.24 et 4.25).

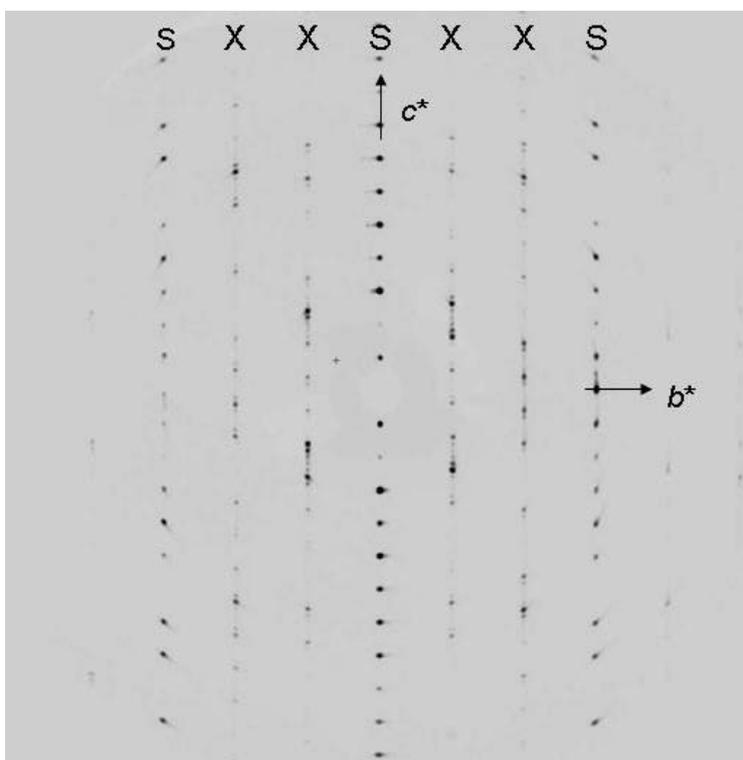


Fig. 4.24 : Cliché de diffraction correspondant au plan $(0kl)^*$ du polytype Oxyb_99 à 5 feuillets.

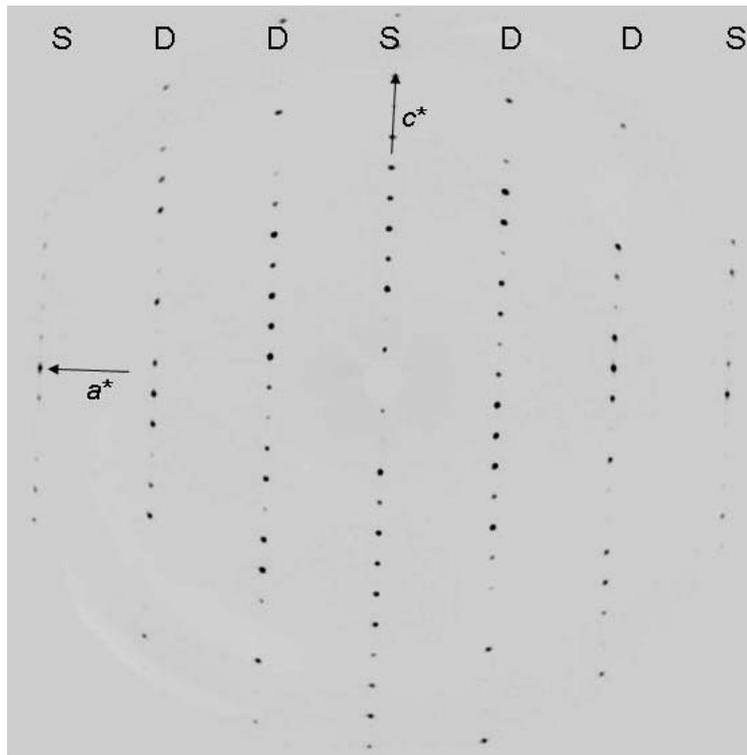


Fig. 4.25 : Cliché de diffraction correspondant au plan $(h0l)^*$ du polytype Oxyb_99 à 5 feuillets.

4.4.3 Polytype à 4 feuillets (Oxyb_63)

Les données du polytype Oxyb_63 ont été collectées dans l'intervalle $3.58^\circ < \theta < 32.27^\circ$ avec le diffractomètre Supernova. La collecte a été effectuée en utilisant la radiation $\text{MoK}\alpha$ et en faisant des ω -scan avec un pas de $1^\circ/\text{image}$ et un temps d'exposition de 15 seconds. Les paramètres de maille obtenus sont : $a = 5.3052(4) \text{ \AA}$, $b = 9.1914(7) \text{ \AA}$, $c = 39.776(5) \text{ \AA}$, $\beta = 92.67(1)^\circ$, $V = 1937.47(14) \text{ \AA}^3$. Les images de diffraction montrent que ce polytype est fracturé ; le traitement des données est actuellement en cours.

Chapitre V

Discussion

Dans le chapitre précédent les résultats de deux premiers affinements structuraux des polytypes non-MDO ont été reportés, avec une attention particulière à la distribution des cations dans chaque feuillet, car il existe vraisemblablement une relation entre la formation de ces polytypes et la distribution des cations dans la couche octaédrique (Nespolo, 2001). L'objectif de l'étude était, en fait, de mieux comprendre comment et pourquoi ces polytypes se sont formés, en considérant les modèles de formation précédemment proposés et les conditions géologiques de formation de la roche de provenance des polytypes.

L'étude de la formation de polytypes dans les micas a intéressé plusieurs chercheurs dans le passé. Selon Dekeyser et Amelickx (1952) la formation des polytypes est liée au degré de saturation du système de formation. Quand, en fait, le degré de sursaturation est élevé la nucléation bidimensionnelle a lieu et des germes cristallins se développent en forme de plaquette, car la face (001) a une grande densité réticulaire. Puis, lorsque le degré de sursaturation diminue et arrive au dessous du seuil nécessaire pour la nucléation bidimensionnelle, les plaquettes peuvent continuer à se développer latéralement. Pendant cette étape une distribution inhomogène d'impuretés ou de fluctuations thermiques peuvent entrainer la formation de dislocations vis. Quand le degré de sursaturation devient très faible le mécanisme de croissance active devient celui par spirale. Evidemment, seuls les cristaux qui contiennent des dislocations vis peuvent continuer à se développer, pour les autres la croissance s'arrête. À ce stade, l'ensemble des feuilletts qui forment le pas de la spirale se répète automatiquement tant qu'elle reste active, comme si le cristal était pourvu d'une « mémoire » d'empilement. Les causes de l'existence de cette mémoire ne sont pas encore connues.

Pendant la croissance par spirale, la formation des différents polytypes est liée au contrôle structural, qui dépend de la cristallographie et des distorsions géométriques de la structure (Smith et Yoder, 1956). Cela implique que la formation et la fréquence des polytypes non-MDO n'est pas simplement fonction du nombre de feuilletts dans la période du polytype, mais dépend d'un contrôle structural, qui, même si celui-ci est faible, est suffisant pour préserver la « mémoire d'empilement ».

Selon Baronnet (1975), la séquence d'empilement d'un polytype non-MDO résulte de la modification de la séquence d'empilement des polytypes $1M$, $2M_1$, $2M_2$, $3T$ et du polytype désordonné $1M_r$, qui sont appelés « structures de base ». À partir de ces dernières, le concept de « série structurales » a ensuite été introduit : si une portion de la séquence d'empilement du polytype non-MDO coïncide avec celle d'une structure de base, le polytype non-MDO appartient à la série structurale homonyme. À partir des structures de base, le modèle à

« Perfect Matrix Model » (PMM) introduit par Baronnet (1975) et le modèle « Faulted Matrix Model » (FMM) de Pandey *et al.* (1982) ont été proposés pour expliquer la formation des polytypes non-MDO. Enfin, en considérant que l'application de ces modèles est limitée à certains polytypes, un autre modèle a été proposé par Nespolo (« perturbative theory », 2001).

5.1 Modèle de la matrice parfaite (PMM) et Modèle de la matrice défectueuse (FMM)

Dans le modèle PMM, Baronnet (1975) prend en considération une plaquette de mica (appelée aussi « matrice ») sans dislocations qui s'est formée par nucléation hétérogène. Quand le mécanisme de croissance par spirale s'active, la spirale présente un pas formé de N_s feuillets. Si N_s correspond à un multiple non entier de la période d'une des structures de base, une nouvelle séquence d'empilement se forme. Par exemple, la présence d'un pas où N_s correspond à un multiple non entier de la période de la structure de base $2M_1$ peut entraîner la formation d'un polytype dont la période peut être formée de 1, de 3 ou 5 feuillets (tableau 5.1).

N_s	Symbole de Ramsdell	Orientation du feuillet	Symbole RTW
1	$1M$	1	[0]
2	$2M_1$	15	$[\bar{2}\bar{2}]$
3	$3A_1$	515	$[\bar{2}\bar{2}0]$
4	$2M_1$	$1515 = (15)_2 = 15$	$[\bar{2}\bar{2}]_2 = [\bar{2}\bar{2}]$
5	$5A_1$	51515	$[\bar{2}\bar{2}\bar{2}\bar{2}0] = [(\bar{2}\bar{2})_20]$

Tableau 5.1 : Les polytypes qui peuvent se développer à partir de la structure de base $2M_1$ selon le modèle PMM (Baronnet, 1980).

Dans ce modèle, la spirale de croissance de structure de base $1M$ ne peut pas former de nouveau polytypes, mais cela est en désaccord avec le fait que plusieurs polytypes appartenant à la série structurale $1M$ ont été trouvés (Ross *et al.*, 1966).

Par ailleurs, la structure de base $2M_2$ entrainerait la formation de polytypes non-MDO qui appartiennent à la sous-famille B, mais ces derniers n'ont jamais été observés (Takeda et Ross, 1995). Enfin, dans ce modèle on ne prend pas en considération la formation des polytypes « mixed-rotation », qui sont connus, bien que plus rares que les polytypes non-MDO de la sous-famille A.

Le modèle PMM permet, ainsi, d'expliquer la formation de seulement certains polytypes non-MDO dont la période n'est pas très longue et la séquence pas trop compliquée.

Le modèle FMM considère la possibilité que dans la matrice formée par nucléation hétérogène il peut y avoir un défaut d'empilement en proximité de la surface. La matrice peut correspondre à une des structures de base suivantes: $1M$, $2M_1$ et $3T$, car parmi celles reportés par Baronnet (1975) ce sont les plus fréquentes. Dans ce modèle $1M_r$ ne peut être considéré une structure de base parce il est insensé d'introduire un défaut d'empilement dans un polytype déjà désordonné.

Quand la spirale de croissance se développe, le défaut d'empilement peut être incorporé dans le pas de la spirale, entraînant la formation d'une nouvelle séquence d'empilement plus longue que celle de la matrice. Les défauts d'empilement ont été classés en deux catégories - défauts intrinsèques et extrinsèques - selon la position du défaut. Si la partie de la séquence qui se développe après le défaut contient ce dernier, on parle défaut intrinsèque, dans le cas contraire on parle de défaut extrinsèque. Par exemple, en fig. 5.1 on peut observer la différence entre un défaut intrinsèque (à gauche) et un extrinsèque (à droite) dans une matrice $1M$:

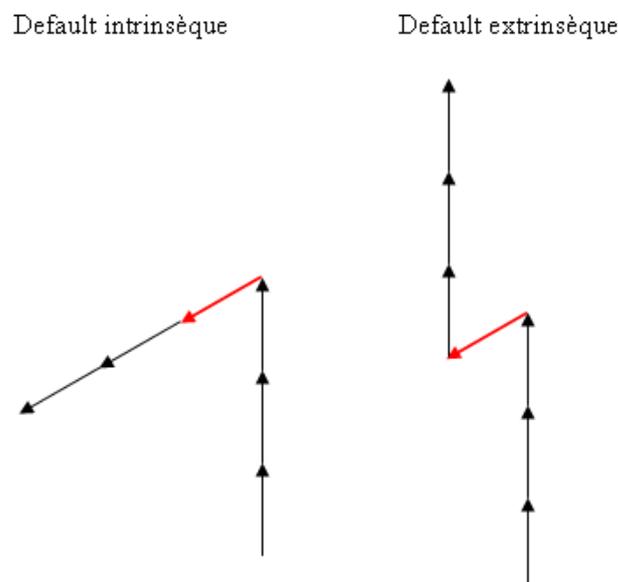


Fig. 5.1 : Exemple d'un défaut intrinsèque et extrinsèque dans une matrice $1M$.

Ce modèle permet d'expliquer la formation des polytypes non-MDO dont la séquence d'empilement est relativement simple. Il ne peut pas expliquer la formation de séquences plus complexes, qui nécessiteraient la présence de plusieurs défauts dans le pas de la spirale.

De plus les modèles PMM et FMM ne peuvent pas être appliqués dans le cas des polytypes avec une période très longue. Dans ce cas la spirale aurait un pas trop grand et elle serait énergétiquement instable et se décomposerait en plusieurs spirales avec un pas plus petit.

5.2 Théorie perturbatrice (« perturbative theory »)

Selon ce modèle, la formation des polytypes non-MDO est due à des perturbations qui se vérifient pendant la croissance par spirale. Ces perturbations sont : l'interaction spirale-spirale, l'interaction cristal-cristal et l'interaction spirale-cristal (« *platelet mechanism* », Takeda et Ross, 1995).

On peut avoir trois types d'interaction entre les spirales (Sunagawa et Bennema, 1982) :

- L'interaction de deux dislocations à vis du même signe qui ont une séparation supérieure à un rayon critique. Cette interaction implique la formation d'un système de spirales parallèles.
- L'interaction de deux dislocations à vis du même signe avec une séparation inférieure au rayon critique, entraîne la formation d'une spirale composite, où à chaque tour il y a un changement du centre de la spirale.
- L'interaction de deux spirales avec signe opposé qui comporte la formation d'un anneau (« loop ») et, ainsi, l'annulation de la spirale.

Quand deux ou plusieurs spirales parallèles interagissent, un polytype avec une nouvelle séquence d'empilement peut se former si au moins une spirale ne correspond pas au polytype $1M$. Dans le contraire, en fait, on ne peut pas obtenir une autre séquence que celle du polytype $1M$, sauf si ces spirales sont maclées et tournées de $n60^\circ$, comme celles observées dans un cristal de phlogopite par Sunagawa et Tomura (1976).

L'interaction cristal-cristal peut déterminer la formation d'une nouvelle séquence d'empilement si deux cristaux sont attachés latéralement de façon imparfaite, c'est-à-dire quand leurs axes c^* sont soit inclinés soit parallèles mais au moins un cristal est déformé (fig. 5.2). Le développement de spirales à vis le long la surface de contact entre les deux cristaux permet à certains feuilletts d'un cristal d'avancer sur la surface de l'autre, en générant une nouvelle séquence d'empilement.

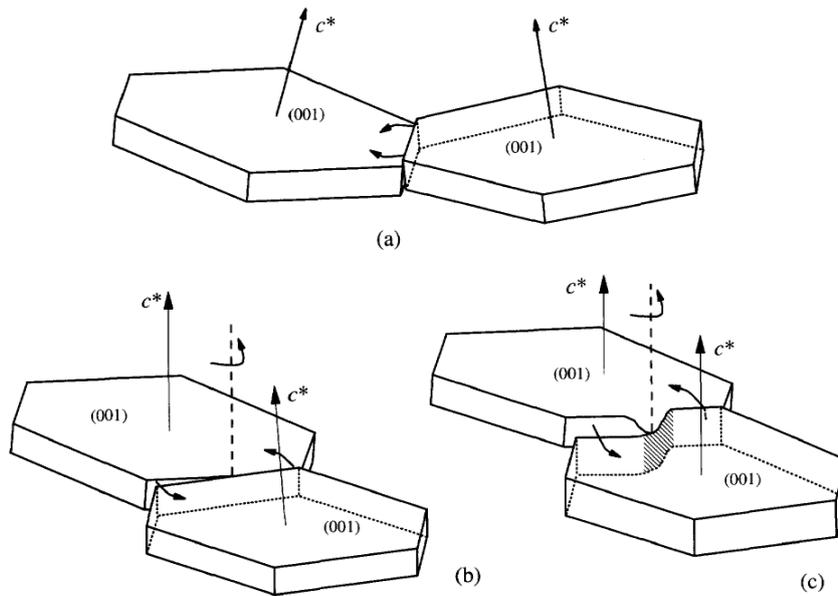


Fig. 5.2 : Attachement latéral imparfait de deux cristaux. a) les deux axes c^* sont inclinés l'un vers l'autre ; b) les deux axes c^* sont inclinés mais ils sont dans le même plan ; c) les axes c^* sont parallèles mais l'interface entre les deux cristaux est déformée (Nespolo, 2001).

L'interaction entre un cristal et une spirale de croissance est aussi possible. Cette interaction, décrite par Takeda et Ross (1995) et appelée « *platelet mechanism* », prend en considération la possibilité de déposition d'un petit cristal sur la spirale d'un cristal plus développé. La spirale est, ainsi, modifiée par l'insertion du petit cristal et une nouvelle séquence d'empilement peut se former.

La probabilité d'interaction cristal-cristal et spirale-cristal augmente quand les cristaux se déplacent dans le milieu de cristallisation pendant leur croissance. Ce déplacement a été décrit par Sunagawa et Tomura (1976), qui l'ont appelé « *flying magic carpet mechanism* ».

Quand deux composantes interagissent, des ajustements structuraux peuvent être nécessaires au contact des deux. Nespolo (2001) a montré que ces ajustements peuvent être décrits comme un glissement de $|b|/3$ à niveau de la couche octaédrique. Cela est probablement dû au fait que la substitution $\text{OH} \rightarrow \text{O}$ réduit la répulsion $\text{OH} \cdots \text{K}$ et renforce les liaisons K-O , en rendant plus difficile un glissement dans l'interfoliaire. Au contraire, les glissements dans la couche octaédrique peuvent, ainsi, avoir lieu parce qu'elle est déstabilisée à cause de la présence de cations à haute charge comme Ti^{4+} et/ou Fe^{3+} , qui la rendent aussi plus déformable.

Les glissements dans la couche octaédrique, qui comportent le déplacement d'un des plans des oxygènes apicaux par rapport à l'autre, a été déjà décrit par Takéuchi et Haga (1971). Ces

auteurs les ont appelés « crystallographic slips of the first sort » (CS^I) pour les distinguer du « crystallographic slips of the second sort » (CS^{II}), qui impliquent un déplacement de $|a|/3$ des deux plans des oxygènes apicaux dans deux directions opposées et qui modifient l'inclinaison des octaèdres.

Dans les micas meso-octaédriques et hétéro-octaédriques les glissements de $|b|/3$ permettent d'expliquer la transformation d'un feuillet de type M1 en un feuillet de type M2. Cette transformation peut entraîner la coexistence de deux types de feuillet (M1 et M2) dans un même polytype. À la transformation du feuillet de type M1 en M2 suit le changement d'orientation du correspondant vecteur OD $v_{2j,2j+1}$. En fait, après la transformation, un des vecteurs OD T_j fini par être transformé en $T_{j\pm 2}$ et, par conséquence, l'orientation du vecteur somme $v_{2j,2j+1}$ est modifiée, comme le montre la figure 5.3. Cette transformation ne peut pas être remarquée si on analyse seulement les vecteurs $v_{2j,2j+1}$ obtenus par la fonction PID. Dans ce cas on observerait seulement une rotation de $\pm 120^\circ$ du vecteur $v_{2j,2j+1}$ correspondant au feuillet M1 transformé en M2. Un affinement structural, avec une attention particulière à la distribution cationique dans la couche octaédrique pour confirmer la coexistence des deux types de feuillets.

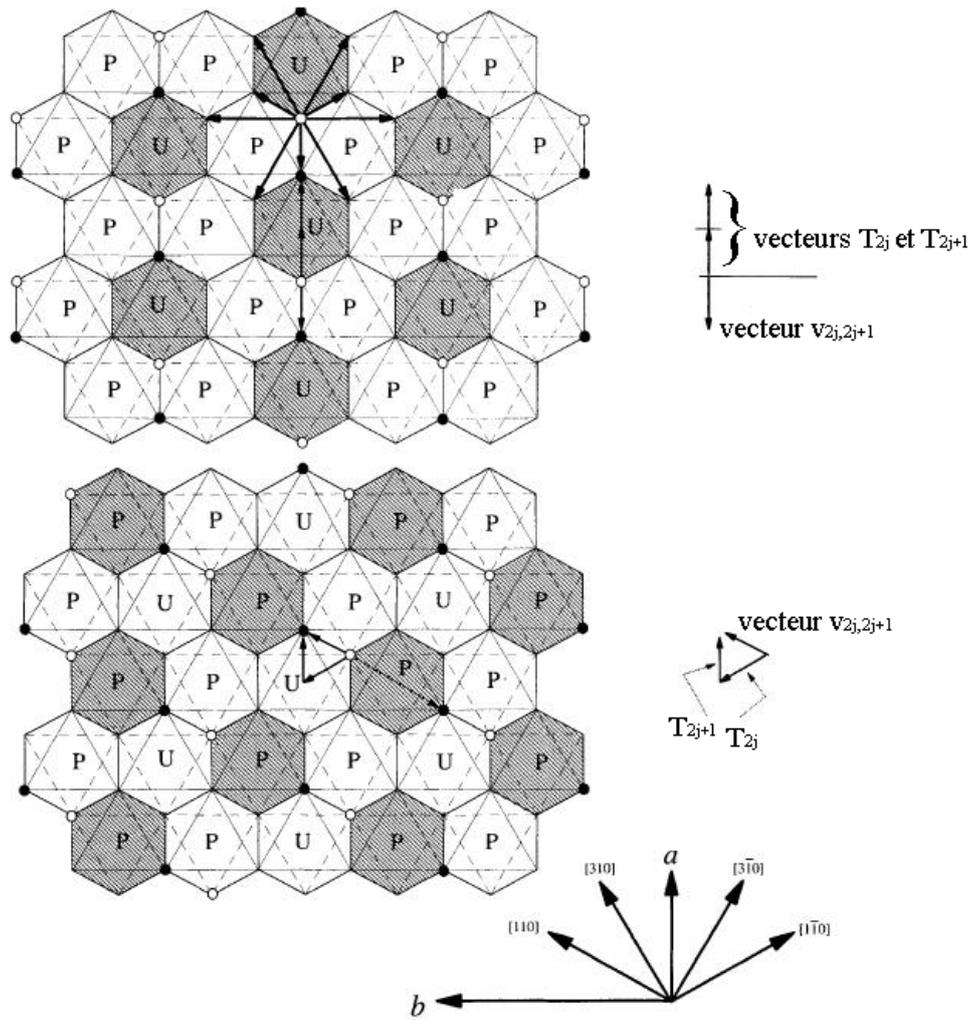


Fig. 5.3 : Projection d'une couche octaédrique d'un mica meso-octaédrique sur le plan (001). Les octaèdres ombragés sont ceux des sites $M1$, qui ont une occupation différente (U indique « unique »). Au contraire les octaèdres en blanc correspondent aux deux sites $M2$, qui ont la même occupation cationique (P indique « pair of identical cations »). Les cercles blancs et noirs représentent les groupes (OH, F) dessus et en dessous des sites $M1$. Les flèches épaisses dans la figure en haut représentent les glissements CS^I (vecteurs longs) et CS^{II} (vecteurs courts) possibles. Dans la figure en bas, un des vecteurs OD T_j est tourné de 120° par rapport à celui de la figure en haut, à cause d'un glissement de $|b|/3$. Par conséquent aussi le vecteur somme $v_{2j,2j+1}$ résulte tourné de 120° par rapport au vecteur correspondant dans un feuillet de type $M1$. Maintenant un des deux sites $M2$ est celui avec une occupation cationiques différent ; le feuillet est, ainsi, devenu de type $M2$ (Nespolo, 2001).

5.3 Le polytype à 4 feuillets (Oxyb_1)

Pour le polytype à 4 feuillets, le modèle FMM est suffisant pour expliquer sa formation, car sa séquence d'empilement est relativement simple et proche de celle des structures de base. En analysant la séquence d'empilement, deux interprétations de formation sont possibles. La première interprétation prend en considération le fait que la séquence peut résulter de la perturbation de la spirale de croissance d'une structure de base $3T$ par la formation d'un défaut d'empilement : la présence du défaut dans le pas de la spirale formée par 3 feuillets produit une nouvelle séquence constituée par 4 feuillets. Le polytype à 4 feuillets peut être, ainsi, considéré comme formé par la combinaison de deux sous-structures, $3T$ et $1M$; dans ce cas il appartient à la série $3T$.

Dans la deuxième interprétation, la séquence d'empilement est considérée comme formée par l'inter-croissance de deux sous-structures $2M_1$. Cela implique que le polytype peut être considéré comme un exemple de « *cell twin* ». Le concept de « *cell twin* » a été introduit par Ito (1950) pour indiquer des structures modulaires dans lesquelles les modules sont reliés par des opérations définies d'un groupoïde. Ce concept est similaire à celui de macle, où à la place des modules il y a les individus ; la différence fondamentale consiste en le fait que les individus de la macle forment un édifice hétérogène, en revanche les modules du « *cell twin* » forment un édifice homogène (Nespolo *et al.*, 2004). Si on considère la présence de deux sous-structures $2M_1$, le polytype à 4 feuillets appartient à la série structurale $2M_1$.

Il est important de remarquer que dans les deux interprétations la séquence d'empilement du polytype $4M_3$ peut être décomposée en deux structures de base (fig.5.4). Cela explique pourquoi dans ce polytype le deuxième et quatrième feuillet sont meso-octaédriques, (comme le premier et troisième feuillet) même si la symétrie du groupe d'espace n'impose pas aux sites *cis* d'être équivalents. Dans les structures de base, en fait, les feuillets sont tous du même type et cette caractéristique est préservée pendant la croissance par spirale par un effet de « mémoire » d'empilement.

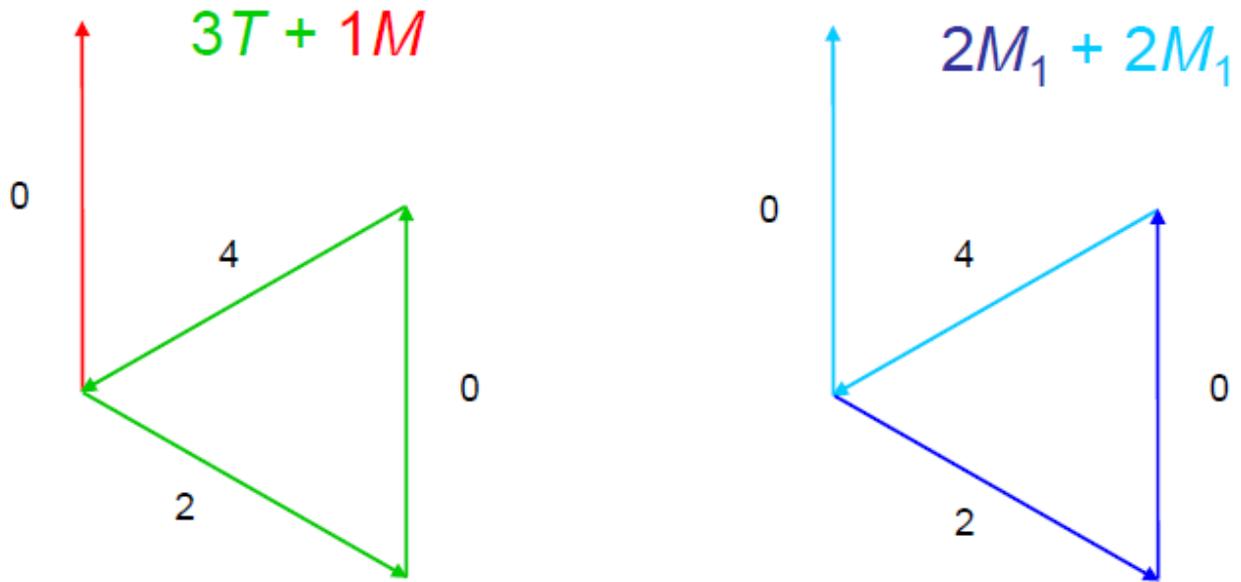


Fig. 5.4 : Le polytype à 4 feuillets peut être interprété comme formé par deux sous-structures $3T$ et $1M$ ou par deux sous-structures $2M_1$.

5.4 Le polytype à 5 feuillets (Oxyb_45)

Les micas sont pour la plupart formés par des feuillets de type M_1 ; toutefois des micas formés par des feuillets de types M_2 sont connus dans la littérature (Zvyagin *et al.*, 1985 ; Bloch *et al.*, 1990 ; Zhukhlistov et Zvyagin, 1991 ; Zhukhlistov *et al.*, 1996, Guggenheim et Bailey, 1977 ; Brown, 1978 ; Guggenheim, 1981, Mizota *et al.*, 1986 ; Rieder *et al.*, 1996 ; Brigatti *et al.*, 2000).

En revanche, aucun exemple n'est connu des micas contenant les deux types de feuillets. Notre polytype à 5 feuillets est, ainsi, le premier exemple où la coexistence de deux types de feuillets a été prouvée grâce aux résultats de l'affinement structural. Ce polytype contient bien trois feuillets de type M_2 et deux de type M_1 . La présence des feuillets M_1 et M_2 indique que sa formation peut être expliquée avec le modèle « perturbative theory ». On peut supposer que des ajustements structuraux ont eu lieu dans trois feuillets M_1 , qui ensuite sont transformés en feuillets de type M_2 . Les feuillets, où les modifications se sont vérifiées, sont montrés en rouge dans figure 5.5b :

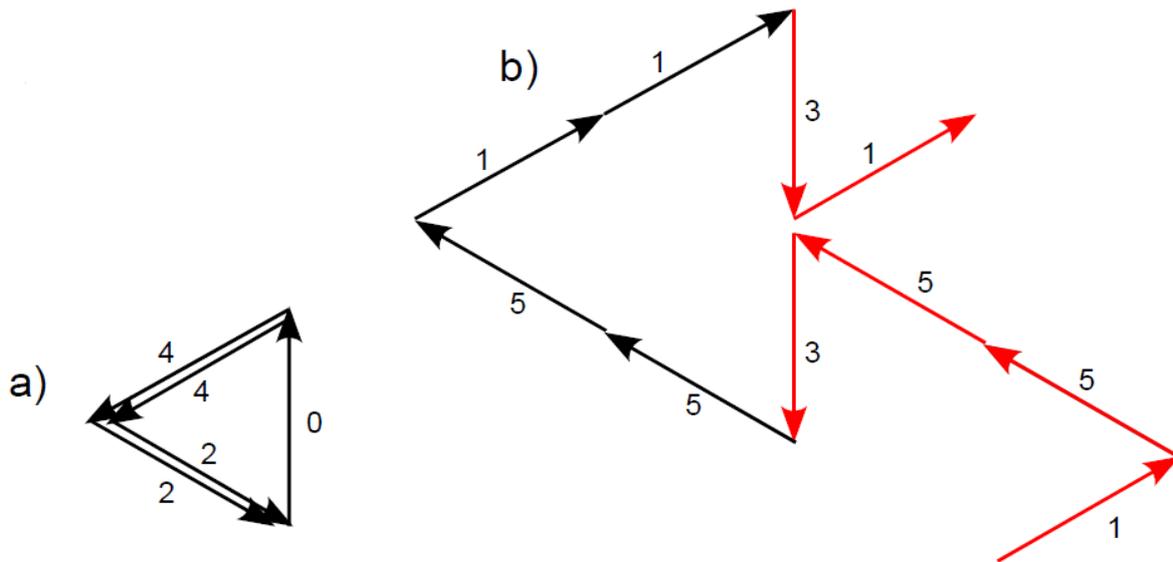


Fig. 5.5 : a) La séquence d'empilement exprimée par vecteurs OD $v_{2j,2j+1}$ 42042 dans l'approximation homooctaédrique ; b) les vecteurs OD T_j correspondant au symbole |1.5 5.3 5.5 1.1 3.1| obtenu à partir des résultats de l'affinement structural. Les feuillets où les ajustements structuraux se sont vérifiés sont reportés en rouge.

Les orientations possibles des vecteurs T_j avant les ajustements structuraux peuvent être obtenues en prenant la même orientation pour le couple des packets OD dans chaque feuillet. Par exemple, suite à l'affinement on sait que pour le premier feuillet les packets ont une orientation respectivement 1 et 5, ainsi les orientations originales possibles sont $T_{2j}.T_{2j+1} = 1.1$ ou 5.5 pour la couple des packets.

La séquence d'empilement du polytype à 5 feuillets peut être due à la combinaison de deux sous-structures de base:

- deux sous-structures $1M$
- une sous-structure $3T$ avec une $2M_1$
- une sous-structure $3T$ avec une $1M$
- une sous-structure $1M$ avec une $2M_1$

Tous les cas possibles sont énumérés ci-dessous, où les packets qui ont été transformés sont reportés en rouge.

- 1) Si on suppose que l'orientation originale des packets étaient |5.5 5.5 5.5 1.1 1.1|, la séquence peut être considérée comme le résultat d'une combinaison de deux sous-structures $1M$ avec différent orientation ($1M = |5.5 5.5 5.5|$ et $1M = |1.1 1.1|$).

- 2) Si les orientations originales des packets étaient $|1.1 \ 5.5 \ 5.5 \ 1.1 \ 1.1|$, avec un changement d'origine dans la séquence $|5.5 \ 5.5 \ 1.1 \ 1.1 \ 1.1|$ on peut supposer qu'elle s'est formée par la combinaison de deux sous-structures $1M : |5.5 \ 5.5|$ et $|1.1 \ 1.1 \ 1.1|$.
- 3) Avec des orientations originales $|5.5 \ 3.3 \ 5.5 \ 1.1 \ 1.1|$, la séquence s'est développée suite à la combinaison d'une sous-structure $3T$ et d'une $2M_1$. Deux interprétations sont possibles si on prend en compte un changement d'origine : soit $3T = |1.1 \ 5.5 \ 3.3|$ et $2M_1 = |5.5 \ 1.1|$ soit $3T = |3.3 \ 5.5 \ 1.1|$ et $2M_1 = |1.1 \ 5.5|$.
- 4) Deux interprétations, qui impliquent la combinaison d'une sous-structure $3T$ avec une $1M$, peuvent être envisagées si les orientations étaient $|1.1 \ 3.3 \ 5.5 \ 1.1 \ 1.1|$: $3T = |1.1 \ 3.3 \ 5.5|$ et $1M = |1.1 \ 1.1|$ ou $3T = |3.3 \ 5.5 \ 1.1|$ et $1M = |1.1 \ 1.1|$.
- 5) Avec les orientations initiales $|5.5 \ 5.5 \ 5.5 \ 1.1 \ 3.3|$ on peut supposer que la séquence s'est formée par la combinaison d'une $1M$ et une $2M_1$: $1M : |5.5 \ 5.5 \ 5.5|$ et $2M_1 = |1.1 \ 3.3|$. Si on considère des changements d'origine, deux autres interprétations sont possibles, mais elles présupposent la présence d'une sous-structure $3T$ et une $1M$. Un premier changement d'origine transforme la séquence en $|1.1 \ 3.3 \ 5.5 \ 5.5 \ 5.5|$ et dans ce cas les deux sous-structures sont : $3T = |1.1 \ 3.3 \ 5.5|$ et $1M = |5.5 \ 5.5|$. Un autre changement modifie la séquence en $|5.5 \ 1.1 \ 3.3 \ 5.5 \ 5.5|$ et les sous-structures deviennent $3T = |5.5 \ 1.1 \ 3.3|$ et $1M = |5.5 \ 5.5|$.
- 6) Si les packets avaient les orientations $|1.1 \ 5.5 \ 5.5 \ 1.1 \ 3.3|$ on peut supposer la combinaison d'une $3T$ avec une $2M_1$. Les sous-structures peuvent être $3T = |3.3 \ 1.1 \ 5.5|$ et $2M_1 = |5.5 \ 1.1|$ ou $3T = |5.5 \ 1.1 \ 3.3|$ et $2M_1 = |1.1 \ 5.5|$.
- 7) Si on part de $|5.5 \ 3.3 \ 5.5 \ 1.1 \ 3.3|$ on peut formuler trois hypothèses : la première prend en considération la combinaison d'une $2M_1$ et une $1M$, les autres la combinaison d'une $3T$ avec une $2M_1$. Dans le premier cas, les sous-structures sont $2M_1 = |3.3 \ 5.5 \ 3.3 \ 5.5|$ et $1M = |1.1|$; dans les autres elles peuvent être soit $3T = |5.5 \ 1.1 \ 3.3|$ et $2M_1 = |5.5 \ 3.3|$ soit $3T = |3.3 \ 5.5 \ 1.1|$ et $2M_1 = |3.3 \ 5.5|$.
- 8) Trois interprétations, toutes basées sur la combinaison d'une sous-structure $3T$ avec une $2M_1$ sont possibles, si on part de $|1.1 \ 3.3 \ 5.5 \ 1.1 \ 3.3|$. Les sous-structures dans les trois cas sont : $3T = |1.1 \ 3.3 \ 5.5|$ et $2M_1 = |1.1 \ 3.3|$; $3T = |3.3 \ 5.5 \ 1.1|$ et $2M_1 = |3.3 \ 1.1|$ ou $3T = |5.5 \ 1.1 \ 3.3|$ et $2M_1 = |1.1 \ 3.3|$.
- 9) Enfin, il y a l'hypothèse de la combinaison d'une sous-structure $2M_1 = |1.1 \ 3.3 \ 1.1 \ 3.3|$ avec une $1M = |5.5|$ si les orientations originales étaient $|1.1 \ 3.3 \ 1.1 \ 3.3 \ 5.5|$.

5.5 Histoire géologique et la formation des polytypes non-MDO

Les polytypes non-MDO analysés dans cette thèse ont été séparés d'un échantillon de rhyodacite du Volcan Ruiz Peak. L'étude pétrographique de l'échantillon nous a permis de reconstruire l'histoire géologique de la roche et de mieux comprendre les conditions de formation des polytypes non-MDO. La roche contenant les polytypes étudiés s'est formée suite à un phénomène de mélange de magmas de composition relativement proche et provenant de deux réservoirs situés à profondeurs différents. La remontée du magma plus chaud du réservoir le plus profond dans celui plus superficiel, peut expliquer pourquoi dans cette roche on trouve un tiers des micas qui sont des polytypes non-MDO, en général plutôt rares. L'arrivée d'un nouveau volume de magma réduit le degré de sursaturation dans le réservoir plus superficiel ; en considérant que le magma qui remonté est le plus chaud, son arrivée cause aussi une augmentation de température. Le degré de sursaturation, faible, et la température, élevée, sont les conditions nécessaires pour activer de spirales de croissance. Le mélange des magmas peut être la cause de l'augmentation du nombre des spirales actives dans les ferriphlogopites et, par conséquent, aussi de la possibilité d'interactions spirale-spirale. En outre, l'arrivée d'un nouveau volume de magma a probablement augmenté la mobilité des cristallites pendant leur croissance selon le «*flying magic carpet mechanism* ». Cette mobilité a pu faciliter les interactions de type spiral-cristal ou cristal-cristal.

**Conclusions
et
perspectives**

L'analyse par diffraction des rayons X des cristaux de ferriphlogopite provenant du Volcan Ruiz Peak (Nouveau Mexique) a permis de sélectionner 5 polytypes non-MDO parmi les 120 cristaux examinés. Un affinement structural a été obtenu pour 2 de ces 5 polytypes, formés respectivement par 4 et 5 feuillets. Il s'agit des premiers affinement fiables pour les polytypes non-MDO (c'est-à-dire avec une valeur de R faible : $R_{(obs)}$ 6.28% et 7.03%). Les affinements ont ensuite permis de formuler des hypothèses sur le mécanisme de formation des deux polytypes.

Le polytype à 4 feuillets $4M_3$, dont les paramètres de maille sont : $a = 5.3166(2) \text{ \AA}$, $b = 9.2080(2) \text{ \AA}$, $c = 39.814(1) \text{ \AA}$, $\beta = 92.550(3)^\circ$, peut être décrit par le symbole OD |1.1 3.3 5.5 3.3|. Le groupe d'espace $C2/c$, obtenu par la séquence d'empilement, a été ensuite confirmé par l'affinement. Les résultats de l'affinement montrent que dans le polytype $4M_3$ le premier feuillet, meso-octaédrique et de type M1, est équivalent au troisième feuillet. Le deuxième feuillet, de type M1 et équivalent au quatrième, peut être considéré hétéro-octaédrique, car les sites *cis* ne sont pas équivalents, mais il est plutôt meso-octaédrique d'après l'analyse de pics de la carte de densité électronique et des longueurs de liaisons des octaèdres. Pour expliquer la formation de ce polytype on peut utiliser le modèle « Faulted Matrix Model » de Pandey *et al.* (1982), car sa séquence d'empilement est relativement simple. Deux interprétations, qui prennent en considération la combinaison des deux sous-structures de base, sont possibles. La formation du polytype, en fait, peut être due à la combinaison d'une sous-structure $3T$ avec une sous-structure $1M$ ou à la combinaison de deux sous-structures $2M_1$. Dans les deux interprétations, la présence des structures de base et le fait qu'elles présentent des feuillets du même type permettent d'expliquer pourquoi le deuxième et le quatrième feuillet sont meso-octaédriques, comme les autres, même si la symétrie ne l'impose pas.

Le symbole OD |1.5 5.3 5.5 1.1 3.1| décrit la séquence d'empilement du polytype $5M_3$, dont les paramètres de maille sont : $a = 5.3146(2) \text{ \AA}$, $b = 9.2063(3) \text{ \AA}$, $c = 49.730(2) \text{ \AA}$, $\beta = 92.031(4)^\circ$. Son groupe d'espace est $C2$. Les résultats de l'affinement de ce polytype ont permis de prouver pour la première fois la coexistence des feuillets M1 et M2 dans un polytype des micas. Ce polytype est formé par 5 feuillets tous meso-octaédriques où le troisième et le quatrième feuillet sont de type M1 et les autres de type M2. On peut supposer que ces derniers se sont formés suite aux transformations des feuillets M1 en feuillets M2, à cause des ajustements structuraux comme décrit dans le modèle « perturbative theory » (Nespolo, 2001). La séquence d'empilement du polytype à 5 feuillets peut être due à la combinaison de deux sous-structures de base ; plusieurs interprétations sont possibles: $3T+1M$, $3T+2M_1$, $1M+2M_1$ ou deux $1M$ tournés de 120° .

Par ailleurs une reconstruction de l'histoire géologique de la rhyodacite contenant les polytypes étudiés a été effectuée. Elle a mis en évidence que très probablement le phénomène du mélange de deux magmas a eu un rôle important dans la formation des polytypes non-MDO, liée à l'interaction spirale-spirale, spirale-cristal et cristal-cristal. Le mélange de magma cause une réduction de sursaturation et une augmentation de température dans le magma le plus froid, en augmentant l'activation, et par conséquent l'interaction des spirales. Le mouvement du magma d'un réservoir à l'autre contribue aussi à augmenter la mobilité des cristaux et, ainsi, la probabilité des interactions (spirale-cristal ; cristal-cristal). Le fait que les deux magmas ont une composition très proche explique pourquoi on n'observe pas de variation compositionnelle entre les polytypes présents dans la roche.

Pour vérifier l'influence du mélange de magmas sur la formation des polytypes non-MDO, il faudrait effectuer une étude cristallographique sur les biotites appartenant à d'autres roches avec une évolution géologique proche à celle de l'échantillon de Ruiz Peak. Dans la littérature, en fait, il est possible de trouver des études pétrographiques concernant les roches dont l'origine est liée au mélange des magmas et qui contiennent des biotites (par exemple Yavuz *et al.*, 2002). Cependant, les informations sur ces derniers sont limitées à la description optique et à la composition chimique, sans aucune information sur leur structure. Il serait, ainsi, important d'abord de vérifier la présence des polytypes non-MDO dans d'autres roches et ensuite d'étudier leur structures pour pouvoir effectuer de comparaisons avec les polytypes trouvés dans la rhyodacite de Ruiz Peak.

Enfin, il serait séduisant d'élargir le travail de cette thèse à l'étude des trois autres polytypes non-MDO trouvés et aussi de polytypes provenant d'autres roches. Pour obtenir ces derniers, il peut être envisagé d'établir des collaborations avec des auteurs qui ont étudié le phénomène du mélange de magmas et qui disposent déjà d'un échantillon de roche contenant de biotites.

**Références
bibliographiques**

- Abrecht J., Hewitt D. (1988): Experimental evidence on the substitution of Ti in biotite. *Am. Mineral.*, **73**, p. 1275-1284.
- Alcock N.W. (1970): The analytical method for absorption correction. In *Crystallographic Computing*, ed. By Ahmed F.R., Hall S.R., Huber C.P., Copenhagen: Munksgaard, p. 271-278.
- Alcock N.W. (1974): Absorption and extinction corrections: calculations methods and standards tests. *Acta Crystallogr.*, **A30**, p. 332-335.
- Ariam M., Edgar A.D. (1981): Substitution mechanisms and solubility of titanium in phlogopites from rocks of probable mantle origin. *Contr. Mineral. Petrol.*, **77**, p. 288-295.
- Arnold H. (2002): Transformations in crystallography. Sec. 5 in *International Tables for Crystallography*, Vol. A, 5th edition. Th Hahn (ed) Dordrecht/Boston/London: Kluwer Academic Publishers.
- Backhaus K.-O., Āurovič S. (1984): Polytypism of micas. I. MDO polytypes and their derivations. *Clays Clay Minerals*, **32**, p. 453-463.
- Bailey R.A., Smith R.L., Ross C.S. (1969): Stratigraphic nomenclature of volcanic rocks in the Jemez Mountains, New Mexico. U.S. Geological Survey Bulletin, 1274-P, 29 p.
- Bailey S.W. (1984): Classification and structures of the micas. *Rev. Mineral.*, **13**, p. 1-12.
- Bailey S.W., Frank-Kamenetskii A., Goldshtaub S., Kato A., Pabst A., Schulz H., Taylor H.F.W., Fleischer M., Wilson A.J.C. (1977): Report of the International Mineralogical Association (IMA)-International Union of Crystallography (IUCr) Joint Committee on Nomenclature. *Acta Crystallogr.*, **A33**, p. 681-684.
- Bärnighausen H. (1980): Group-subgroup relations between space groups: a useful tool in crystal chemistry. *Match*, **9**, p. 139-175.
- Baronnet A. (1975): Growth spiral and complex polytypism in micas. I. Polytypic structure generation. *Acta Crystallogr.* **A31**, p. 345-355.
- Baumhauer H. (1912): Über die Kristalle des Carborundums. *Z. Krist.*, **50**, p. 33-39.
- Baumhauer H. (1915): Über die verschiedenen Modifikationen des Carborundums und die Erscheinung der Polytypie. *Z. Krist.*, **55**, p. 249-259.
- Berg W.F. (1938): Crystal growth from solutions. *Proc. Royal. Soc.*, **164**, p. 79-95
- Blessing R.H. (1995): An empirical correction for absorption anisotropy. *Acta Crystallogr.*, **A51**, p. 33-38.
- Blessing R.H. (1997): Outlier treatment in data merging. *J. Appl. Cryst.*, **30**, p. 21-26.

- Bloch A.M., Zhukhlistov A.P., Zvyagin B.B. (1990): Centrosymmetric and noncentrosymmetric one-layer polytypes of metasomatic sericites in the upper Devon of the Tuva Through. Abstracts of the 15th general Int'l Mineral Assoc Meeting (Beijing, China) 1, p. 297.
- Bol L.C.G.M., Bos. A., Sauter P.C.C., Jansen J.B.H. (1989): Barium-titanium-rich phlogopites in marbles from Rogaland, southwest Norway. *Am. Mineral.*, **74**, p. 439-447.
- Brandt H. (1927): Über eine Verallgemeinerung des Gruppenbegriffes. *Mathematische Annales*, **96**, p. 360-366.
- Brigatti M.F., Galli E., Poppi L. (1991): Effect of Ti substitution in biotite-1M crystal chemistry. *Am. Mineral.*, **76**, p. 1174-1183.
- Brigatti M.F., Lugli C., Poppi L., Foord E.E., Kile D.E. (2000): Crystal chemical variations in Li- and Fe-rich micas from Pikes Peak batholith (central Colorado). *Am. Mineral.*, **85**, p. 1275-1286.
- Brophy J.G. (2009): Decomposition and H₂O exsolution driven crystallisation and fractionation: development of a new model for low-pressure fractional crystallization in calc-alkaline magmatic systems. *Contr. Miner. Petrol.*, **157**, p. 797-811.
- Brown B.E. (1978): The crystal structure of a 3T lepidolite. *Am. Mineral.*, **63**, p. 332-336.
- Browne B.L., Gardner J.E. (2006): The influence of magma ascent path on the texture, mineralogy, and formation of hornblende reaction rims. *Earth Planetary Science Letters*, **246**, p. 161-176.
- Bruker (2002). SMART, SAINT and XPREP. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Bruker (2009). APEXII X2, SAINT and SADABS Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Buckley V.J.E., Sparks R.S.J., Wood B.J. (2006): Hornblende dehydration reactions during magma ascent at Soufrière Hills Volcano, Montserrat. *Contr. Miner. Petrol.*, **151**, p. 121-140.
- Burns R.G., Vaughan D.J. (1975): Polarized electronic spectra. In C. Karr, Ed., *Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals*, p. 39-72. Academic Press, New York.
- Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C. (1951): The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Phil. Trans.*, **A243**, p. 299-358.
- Busing W.R., Levy H.A. (1957): High-speed computation of the absorption correction for single-crystal diffraction measurements. *Acta Crystallogr.*, **A10**, p. 180-182.

- Clark R.C. (1993): The absorption-correction factor of multifaceted crystals. *Acta Crystallogr.*, **A49**, p. 692-697.
- Clark R.C., Reid J.S. (1995): The analytical calculation of absorption in multifaceted crystal. *Acta Crystallogr.*, **A51**, p. 887-897.
- Coelho A.A. (2007): A charge-flipping algorithm incorporating the tangent formula for solving difficult structures. *Acta Crystallogr.*, **A63**, p. 400-406.
- Comodi P., Drábek M., Montagnoli M., Rieder M., Weiss Z., Zanazzi P.F. (2003): Pressure-induced phase transition in synthetic trioctahedral Rb-mica. *Phys. Chem. Mineral.*, **30**(4), p. 198-205.
- Conte A.M. (1993): High temperature breakdown in calcalkaline subvolcanic rocks Sarroch District (Sardinia, Italy): implications for mixing processes. *N. Jahrb. Ineral. Monatsh.*, **3**, p. 133-144.
- Coppens P. (1970): The evaluation of absorption and extinction in single-crystal structure analysis. In *Crystallographic Computing*, ed. By Ahmed F.R., Hall S.R., Huber C.P., Copenhagen: Munksgaard, p. 255-270.
- Creagh D.C., Hubbell J.H. (2004): Transformations in crystallography. Sec 4.2.4 in *International Tables for Crystallography, Vol. C, 3th edition*. Th Hahn (ed) Dordrecht/Boston/London: Kluwer Academic Publishers.
- Dahl O. (1970): Octahedral titanium and aluminum in biotite. *Lithos*, **3**, p. 161-166.
- Darwin C.G. (1922): The reflexion of X-rays from imperfect crystals. *Phil. Mag.*, **43**, p. 800-829.
- De Meulenaer J., Tompa H. (1965): The absorption correction in crystal structure analysis. *Acta Crystallogr.*, **A19**, p. 1014-1018.
- de Silva S., Salas G., Schubring S. (2008): Triggering explosive eruptions-The case for silicic magma recharge at Huaynaputina, southern Peru. *Geology*, **35**, p. 387-390.
- De Titta (1985): ABSORB: An absorption correction program for crystal enclosed in capillaries with trapped mother liquor. *J. Appl. Cryst.*, **18**, p. 75-79.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1962): Rock-forming minerals. Sheet Silicates, Longmans, London, vol. 3, 270 p.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (2003): Rock-forming minerals. Sheet silicates: Micas. vol. 3A 2nd edition, by M.E. Fleet, The Geological Society, London, 758 p.
- Dekeyser W., Amelincks S. (1952): Le polytypisme des minéraux micacés et argileux. Première partie: observations et leurs interprétations. *Comptes Rendus de la XIX*

- session Congrès Géologique International, Comité International pour l'Étude des Argiles, Alger, fascicule XVIII, p. 9-22.
- Dekeyser W., Amelinckx S. (1952): Le polytypisme des minéraux micacés et argileux. Deuxième partie: discussion et extension. Comptes Rendus de la XIX session Congrès Géologique International, Comité International pour l'Étude des Argiles, Alger, fascicule XVIII, p. 23-33.
- Donaldson C.H. (1976): An experimental investigation of olivine morphology. *Contr. Miner. Petrol.*, **57**, p. 187-213.
- Donnay G., Donnay J.D.H., Takeda H. (1964): Trioctahedral one-layer micas. II. Prediction of the structure from composition and cell dimensions. *Acta Crystallogr.*, **17**, p. 1374-1381.
- Dornberger-Schiff (1956): On Order-Disorder Structures (OD-Structures). *Acta Crystallogr.*, **9**, p. 593-601.
- Dornberger-Schiff (1959): On the nomenclature of the 80 plane groups in three dimensions. *Acta Crystallogr.*, **12**, p. 173.
- Dornberger-Schiff (1964): Grundzüge einer Theorie von OD-Strukturen aus Schichten. Abh. dtsh. Akad Wiss Berlin, Kl. f. Chem., 3, 107 p.
- Dornberger-Schiff (1966): Lehrgang über OD-Strukturen. Berlin: Akademie-Verlag, 135 p.
- Dornberger-Schiff (1979): OD structures- a game and a bit more. *Kristall. Und Technik.*, **14**, p.1027-1045.
- Dornberger-Schiff K., Backhaus K-O., Đurovič S. (1982): Polytypism of micas: OD-interpretation, stacking symbols, symmetry relations. *Clays Clay Minerals*, **90**, p. 364-374.
- Dornberger-Schiff K., Fichtner K. (1972): On the Symmetry of OD-Structure consisting of Equivalent Layers. *Kristall. und Technik.*, **7**, p. 1035-1056.
- Dropp G.T.R. (1987): A general equation for estimating Fe⁺³ concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineral. Mag.*, **51**, p. 431-35.
- Dungan M.A., Rhodes M.J. (1978): Residual glasses and melt inclusions in basalts from DSDP legs 45 and 46; evidence for magma mixing. *Contr. Miner. Petrol.*, **67**, p. 417-431.
- Đurovič S. (1979): Desymmetrization of OD structures. *Kristall. und Technik.*, **14**, p. 1047-1053.

- Đurovič S. (1982): Ordered and disordered polytypes of sheet silicates and their diffraction pattern assuming ideal ditrigonalization of tetrahedral sheets. 9th Conf. Clay Mineralogy and Petrology, Zvolen, p. 127-134.
- Đurovič S. (1984): Significance of superpositions structures in the polytypism of phyllosilicates. In Aperiodic '94 Proc. Int'l Conf. on Aperiodic Crystals. G. Chapuis, W. Paciorek (eds) Worlds Scientific, Singapore/ New Jersey/ London/ Hong Kong, p. 595-599.
- Đurovič S. (1997): Fundamentals of OD theory. In Modular aspects of minerals/ EMU Notes in Mineralogy, Vol. 1, S. Merlino (ed) Eötvös University Press, Budapest, p. 1-28.
- Đurovič S., Dornberger-Schiff K. (1979): New fully descriptive polytype symbols for basic polytypes of clays minerals. 8th Conf. Clay Mineralogy and Petrology, Teplice, p. 19-25.
- Đurovič S., Weiss Z., Backhaus K.O. (1984): Polytypism of micas. II. Classification and abundance of MDO polytypes. *Clays Clay Minerals*, **32**(6), p. 464-474.
- Dyar M.D. (1984): Precision and interlaboratory reproducibility of measurements of the Mössbauer effects in minerals. *Am. Mineral.*, **69**, p. 1127-1144.
- Dymek R.F. (1983): Titanium, aluminium and interlayer cation substitutions in biotite from high-grade gneisses, West Greenland. *Am. Mineral.*, **68**, p. 880-899.
- Engel A.E.J., Engel C. (1960): Progressive metamorphism and granitization of the major paragneiss, northwest Adirondack Mountains, New York, Pt. 2, Mineralogy, *Geol. Soc. Am. Bull.*, **71**, p. 1-58.
- Ericsson T., Wäppling R. (1976): On texture effects in $M1\ 3/2 \rightarrow 1/2$ Mössbauer spectra. *J. Phys.*, **37**, C6, p. 719-723.
- Evans S., Raftery E. (1980): X-ray photoelectron studies of titanium in biotite and phlogopite. *Clay Minerals*, **15**, p. 209-218.
- Faure F., Schiano P. (2004): Crystal morphologies in pillow basalts: implications for mid-ocean ridge processes. *Earth and Planetary Science Letters*, **236**, p. 882-898.
- Faure F., Schiano P. (2005): Experimental investigation of equilibration conditions during forsterite growth and melt inclusion formation. *Earth and Planetary Science Letters*, **220**, p. 331-344.
- Faure F., Schiano P., Nicollet C., Soulestin B. (2007): Textural evolution of polyhedral olivine experiencing rapid cooling rates. *Contr. Miner. Petrol.*, **153**, p. 405-416.
- Faure F., Troilliard G., Nicollet C., Montel J.-M. (2003): A developmental model of olivine morphology as a function of the cooling rate and the degree undercooling. *Contr. Miner. Petrol.*, **145**, p. 251-263.

- Faye G.H. (1968): The optical absorption spectra of iron in six-coordinate sites in chlorite, bitotie, phlogopite and vivianite. Some aspects of pleochroism in the sheet silicates. *Can. Mineral.*, **10**, p. 25-34.
- Feeley T.C., Sharp Z.D. (1996): Chemical and hydrogen isotope evidence for in situ dehydrogenation of biotite in silicic magma chambers. *Geology*, **24**(11), p. 1021-1024.
- Feldstein S.N., Lange R.A., Vennemann T., O'Neil J.R. (1996): Ferric-ferrous ratios, H₂O contents and D/H ratios of phlogopite and biotite from lavas of different tectonic regimes. *Contr. Miner. Petrol.*, **126**, p. 51-66.
- Ferraris G. & Ivaldi G. (2002): Structural features of micas. in "Micas: Crystal Chemistry & Metamorphic Petrology", A. Mottana, F.P. Sassi, J.B. Thompson, Jr., S. Guggenheim, eds. *Rev. Mineral. Geochem.*, **46**, Mineralogy Society of America, Washington, 117-153.
- Fichtner K. (1977): A new deduction of a complete list of OD-Grupoid Families fir OD-Structure consisting of equivalent layers. *Kristall und Technik.*, **12**, p. 1263-1267.
- Fichtner K. (1980): On groupoid in crystallography. *MATCH, commun. math. comput. chem.*, **9**, p. 21-40.
- Foley S.F. (1989): Experimental constraints on phlogopite chemistry in lamproites : 1. The effect of water activity and oxygen fugacity. *Eur. J. Mineral.*, **1**, p. 411-426.
- Foley S.F. (1990): Experimental constraints on phlogopite chemistry in lamproites : 2. Effect of pressure-temperature variations. *Eur. J. Mineral.*, **2**, p. 327-341.
- Foster M.D.(1960): Interpretation of the composition of tiocahedral micas. U.S. Geol. Survey. Prof. Paper 354-B, p. 11-49.
- Fregola R.A., Scandale E. (2011): A 94-layer long-period mica polytype: a TEM study. *Am. Mineral.*, **96**, p. 172-178.
- Gabenisch B. (1984): Etude des oxydes de fer et de titane contenus dans les roches métamorphiques et magmatiques associées des séries de Tulle-Brive (Massif Central) et du Canigou (Pyrénées Orientales). Leur comportement en fonction des transformations subies par les roches-hôtes. Thèse de doctorat, 623 p.
- Garcia M.O., Jacobson S.J. (1979): Crystal Clots, amphibole fractionation and the evolution of calc-alkaline magmas. *Contr. Miner. Petrol.*, **69**, p. 319-327.
- Gary M., McAfee R.J, Wolf C.F. (1972): Glossary of geology, American Geological Institute, Washington DC, 805 p.
- Giacovazzo C. (1998): Direct phasing in crystallography. IUCr, Oxford University Press, New York.

- Grell H. (1984): How to choose OD layers. *Acta Crystallogr.*, **A40**, p. 95-99.
- Griffen D.T. (1992): Silicate Crystal Chemistry. Oxford University Press, Oxford, p.101-149.
- Guggenheim S. (1981): Cation ordering in lepidolite. *Am. Mineral.*, **66**, p. 1221-1232.
- Guggenheim S., Bailey S.W. (1977): The refinement of zinnwaldite-1M in subgroup symmetry. *Am. Mineral.*, **62**, p. 1158-1167.
- Guidotti C.V., Cheney J.T., Guggenheim S. (1977): Distribution of titanium between coexisting muscovite and biotite in pelitic schists from northwest Maine. *Am. Mineral.*, **62**, p.186-187.
- Guilbeau K.P, Kudo A.M. (1985): Petrology and geochemistry of the Paliza Canyon formation and the Bearhead rhyolite, Keres Group, Jemez Mountains New Mexico. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **96**, p. 108-113.
- Guilbeau K.P. (1982): Geology, geochemistry and petrogenesis of the Upper Keres Group, Ruiz Peak area, Jemez Mountains, New Mexico: Albuquerque, University of New Mexico, M.S. Thesis, 132 p.
- Guinier A. (1994): X-ray diffraction in crystal, imperfect crystals and amorphous bodies. Dover Publication, Inc., New York.
- Guinier A., Bokij G.B., Boll-Dornberger K., Cowley J.M., Āuroviĉ S., Jagodzinski H., Krishna P., de Wolff P.M., Zvyagin B.B., Cox D.E., Goodman P., Hahn T., Kuchitsu K., Abrahams S.C. (1984): Nomenclature of polytype structures. Report of the International Union of Crystallography Ad-Hoc Committee on the Nomenclature of Disordered, Modulated and Polytype Structures. *Acta Crystallogr.*, **A40**, p. 399-404.
- Guo J., Green T.H. (1990): Experimental study of barium partitioning between phlogopite and silicate liquid at upper-mantle pressure and temperature. *Lithos*, **24**, p. 83-95.
- Haggerty S.E. (1976): Oxidation of opaque mineral oxides rocks. Chapter 4 in Oxide Minerals, Mineralogical Society of America Short Course Notes, vol.3, November 1976, ed. By D.Rumble.
- Hartman P., Perdock W.G. (1955): On the relations between structure and morphology of crystals. I. *Acta Crystallogr.*, **8**, p. 49-52.
- Hartman P., Perdock W.G. (1955): On the relations between structure and morphology of crystals. II. *Acta Crystallogr.*, **8**, p. 521-524.
- Hartman P., Perdock W.G. (1955): On the relations between structure and morphology of crystals. III. *Acta Crystallogr.*, **8**, p. 525-529.
- Hauptman H., Karle J. (1953): The solution of the phase problem. I. The centrosymmetric crystal, ACA, Monograph, N.3, Polycrystal Book Service. New York.

- Hauptman H., Karle J. (1956): Structure invariants and seminvariants for noncentrosymmetric space groups. *Acta Crystallogr.*, **9**, p. 45-55.
- Hazen R.M. & Burnham C.W. (1973): The crystal structure of one layer phlogopite and annite. *Am. Mineral.*, **58**, p. 889-900.
- Henderson P. (1982): Inorganic chemistry. Pergamon Press, Oxford, U.K., 335 p.
- Hogg C.S., Meads R.E. (1975): A Mössbauer study of thermal decomposition of biotites. *Mineral. Mag.*, **40**, p. 79-88.
- Housh T.B., Luhr J.F. (1991): Plagioclase-melt equilibria in hydrous systems. *Am. Mineral.*, **76**, p. 477-492.
- Howells R.G. (1950): A graphical method of estimating absorption factors for single crystals. *Acta Crystallogr.*, **A3**, p. 366-369.
- Ito T. (1950): *X-ray studies on polymorphism*. Tokio: Maruzen.
- Kabsch, W. (2010). Integration, scaling, space-group assignment and post-refinement *Acta Crystallogr.*, **D66**, p. 133–144.
- Karle J., Hauptman H. (1950): The phase and the magnitudes of the structure factors. *Acta Crystallogr.*, **A3**, p. 181-187.
- Kleiman L.E., Saragovi C., Puglisi C., Labenski de Kanter F. (1992): Biotite oxidation processes in ash-flow tuffs (Mendoza, Argentina): A Mössbauer spectroscopy and chemical study. *Chemical Geology*, **97**, p. 251-264.
- Klein C. (2009): The Mar345 Software Guide. Marresearch GmbH.
- Kogure T., Nespolo M. (1999): A TEM study of long-period mica polytypes: determination of the stacking sequence of oxybiotite by means of atomic-resolution images and Period Intensity Distribution (PID), *Acta Crystallogr.*, **B55**, p. 507-516.
- Kossel W. (1927): Zur Theorie der Kristallwachstums, *Nachur.Ges. Gottingen.*, **2**, p. 135-145.
- Kudo A.M. (1974): Outline of the igneous geology of the Jemez Mountains volcanic field. New Mexico Geological Society Guidebook, 25th Field Conf., Ghost Ranch (Central-Northern N.M.) – 1974.
- Kunitz W. (1936): Beitrag zur Kenntnis der magmatischen Assoziationen. III. Die Rolle des Titans und Zirkoniums in den gesteinsbildenden Silikaten. *Neues Jahr. Mineral. Geol. Palän*, **70**, p. 385-416.
- Kuno H. (1950): Petrology of Hakano Volcano and the adjacent areas. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **61**, p. 957-1020.
- Lin I.C., Guggenheim S. (1983): The crystal structure of a Li,Be-rich brittle mica: a dioctahedral-trioctahedral intermediate. *Am. Mineral.*, **68**, p. 130-142.

- Lindsely D.H. (1962): Investigations in the system FeO-Fe₂O₃-TiO₂. Carnegie Inst. Washington Year Book 61, 100 p.
- Mansker W.L., Ewing R.C., Keil K. (1979): Barian-titanian biotites in nephelinites from Oahu, Hawaii. *Am. Mineral.*, **64**, p. 156-159.
- Mathieu S. (2009): Microscopie par sonde électronique. SCMEM, Université UHP de Nancy 1, 42 p.
- McLarnan T.J. (1981): The number of polytypes in sheet silicates. *Z. Kristallogr.*, **155**, p. 247-268.
- Mizota T., Kato T., Harada K. (1986): The crystal structure of masutomilite, Mn-analogue of zinnwaldite. *Mineral. J. (Japan)*, **13**, p. 13-21,
- Mogami K., Nomura K., Miyamoto M., Takeda H., Sadanaga R. (1978): On the number of distinct polytypes of mica and SiC with a prime layer-number. *Can. Mineral.*, **16**, p. 427-435.
- Murphy M.D., Sparks R.S.J., Barclay J., Carroll M.R., Brewer T.S. (2000): Remobilization of andesite magma by intrusion of mafic magma at the Soufriere Hills Volcano, Montserrat, West Indies. *J. Petrol.*, **41**(1), p. 21-42.
- Nakamura M., Shimakita S. (1998): Dissolution origin and syn-entrapment compositional change of melt inclusion in plagioclase. *Earth Planetary Science Letters*, **161**, p. 119-133.
- Nelson S.T. (1989): Geologic map of the Geyser Peak quadrangle, Sevier and Wayne Counties, Utah (geologic report included). Utah Geological and Mineral Survey Map Publication 114, scale 1:24000.
- Nelson S.T., Montana A. (1992): Sieve-textures plagioclase in volcanic rocks produced by rapid decompression. *Am. Mineral.*, **77**, p. 1242-1249.
- Nepolo M., Takeda H., Ferraris G. (1997): Crystallography of mica polytypes. In Modular aspects of minerals/ EMU Notes in Mineralogy, Vol. 1, S. Merlino (ed) Eötvös University Press, Budapest, p. 81-118.
- Nespolo M. & Āurovič S. (2002): Crystallographic basis of polytypism and twinning in micas. In Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 46, Mineralogy Society of America, Washington, p. 155-279.
- Nespolo M. & Ferraris G. (2001): Effects of the stacking faults on the calculated electron density of mica polytypes- The Āurovič effect. *Eur. J. Mineral.*, **13**, p. 1035-1045.

- Nespolo M. & Takeda H. (1999): Inhomogeneous mica polytypes: 8-layer polytype of the $2M_1$ structural series determined by the Periodic Intensity Distribution (PID) analysis of the X-ray diffraction pattern. *Mineral. J.*, **21**(3), p. 103-118.
- Nespolo M. (1999): Analysis of family reflections of OD-mica polytype, and its application to twin identification. *Mineral J.*, **21**, p. 53-85.
- Nespolo M. (2001): Perturbative theory of mica polytypism. Role of the M2 layer in the formation of inhomogeneous polytypes. *Clays Clay Minerals*, **49** (1), p.1-23.
- Nespolo M., Ferraris G., Ďurovič S., Takéuchi Y. (2004): Twins vs. modular structures. *Z. Kristallogr.*, **219**, p. 773-778.
- Nespolo M., Takeda H., Ferraris G. (1998): Representation of axial setting of mica polytypes. *Acta Crystallogr.*, **A54**, p. 348-356.
- Nespolo M., Takeda H., Kogure T. (1999): Periodic intensity distribution (PID) of mica polytypes: symbolism, structural model orientation and axial settings. *Acta Crystallogr.*, **55**, p. 659-676.
- Nespolo, M., Ferraris, G., Ivaldi, G., Hoppe, R. (2001). Charge Distribution as a tool to investigate structural details. II. Extension to hydrogen bonds, distorted and hetero-ligand polyhedra. *Acta Crystallogr.* **B57**, p. 652-664.
- Nicholis M.G., Rutherford M.J. (2004): Experimental constraints on magma ascent rate for the Crater Flat volcanic zone hawaiite. *Geology*, **32**(6), p. 489-492.
- Nicholls S.G.D. (1955): The mineralogy of rock magnetism, *Advances in Physics. Q. Suppl. Phil.Mag.*, 4, 113 p.
- Niggli Von C.R. (1965): Über die Natur segenitartig angeordneter Nadein in biotit. *Schweizer Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **45**, p. 807-817.
- Nixon G.T., Pearce T.H. (1987): Laser-interferometry study of oscillatory zoning in plagioclase: the record of magma mixing and phenocrystal recycling in calc-alkaline magma chambers, Izataccìhuatl volcano, Mexico. *Am. Mineral.*, **72**, p. 1144-1162.
- Nonius B.V. (1999): COLLECT, data collection software, Nonius B.V.
- Oszlányi G, Sütő A. (2004): *Ab initio* structure solution by charge flipping. *Acta Crystallogr.*, **A60**, p. 134-141.
- Oszlányi G, Sütő A. (2005): *Ab initio* structure solution by charge flipping. II. Use of weak reflections. *Acta Crystallogr.*, **A61**, p. 147-152.
- Otha T., Takeda H., Takéuchi Y. (1982): Mica polytypism: similarities in the crystal structure of coexisting $1M$ and $2M_1$ oxybiotite. *Am. Mineral.*, **67**, p. 298-310.

- Otwinowski Z., Minor W. (1997): Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode, *Methods in Enzymology*, Volume 276: Macromolecular Crystallography, part A, C.W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., p.307-326.
- Oxford Diffraction (2009): CrysAlisPro CCD and CrisAlisPro RED. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.
- Pabst A. (1955): Redescription of the single layer structure of micas. *Am. Mineral.*, **40**, p.967-974.
- Palatinus L., Steurer W., Chapuis G. (2007): Extending the charge-flipping method towards structure solution from incomplete data sets. *J. Appl. Crystallogr.*, **40**, p. 456-462.
- Pandey D., Baronnet A., Krishna(1982): Influence of stacking faults on the spiral growth of polytype structures in mica. *Phys. Chem. Miner.*, **8**, p. 268-278.
- Patterson A.L. (1934): A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distance in crystals. *Phys. Rev.*, **46**, p. 372-376.
- Patterson A.L. (1935): A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. *Z. Kristallogr.*, **90**, p. 517-542.
- Petricek V., Dusek M. & Palatinus L.(2006). Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
- Pichler et Schnitt-Riegraf (1997) Rock forming minerals in thin section. Chapman & Hall, London, 220 p.
- Pignatelli I., Dusek M., De Titta G., Nespolo M. (2011): Structural modelling, refinement and possible formation mechanism of a $4M_3$ non-MDO ferriphlogopite (Ruiz Peak volcano). *Eur. J. Mineral.*, **23**, p. 73-84.
- Pignatelli I., Nespolo M. (2011): $5M_3$ ferriphlogopite from the Ruiz Peak (New Mexico, USA): First occurrence of a mica polytype with coexistence of M1- and M2-layers. *Eur. J. Mineral.*, **23**.
- Pletchov P.Y., Tsai A.E., Shcherbakov V.D., Dirksen O.V. (2008): Opacitization Conditions of Hornblende in Bezmyannyi Volcano andesites (March 30, 1956 Eruption). *Petrology*, **16**(1), p. 19-35.
- Pletchov P.Y., Tsay A.E., Tscherbakov V.D. (2006): Hornblende breakdown rims in Bezmyannyi Volcano andesites (Kamchatka). Informational Bulletin of the Annual Seminar of Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry – 2006.
- Radoslovich E.W., Norrish K. (1962): The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. I. Some structural considerations. *Am. Mineral.*, **47**, p. 599-616.
- Ramsdell L.S. (1947): Studies on silicon carbide. *Am. Mineral.*, **32**, p. 64-82.

- Rancourt D.G., Mercier P.H.J., Cherniak D.J., Desgreniers S., Kodama H., Robert J.-L., Murad E. (2001): Mechanism and crystal chemistry of oxidation in annite: resolving the hydrogen-loss and vacancy reactions. *Clays and Clays Minerals*, **49**(6), p. 455-491.
- Rebbert C.R., Partin E., Hewitt D.A. (1995): Synthetic biotite oxidation under hydrothermal conditions. *Am. Mineral.*, **80**, p. 345-354.
- Redhammer G.J., Dachs E., Amthauer G. (1995): Mössbauer spectroscopic and X-ray powder diffraction studies of synthetic micas on the join annite $\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – phlogopite $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. *Phys. Chem. Mineral*, **22**, p. 282-294.
- Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Y., Frank-Kamenetskii V.A., Gottardi G., Guggenheim S., Koval' P.V., Müller G., Neiva A.M.R., Radoslowich E.W., Robert J.L., Sassi F.P., Takeda H., Weiss Z., Wones D.R. (1998): Nomenclature of the micas. *Can. Mineral.*, **36**, 905-912.
- Rieder M., Hybler J., Smrcok L., Weiss Z. (1996): Refinement of the crystal structure of zinnwaldite $2M_1$. *Eur. J. Mineral.*, **8**, p. 1241-1248.
- Righter K., Dyar M.D., Delaney J.S., Vennemann T.W., Herving R.L., King P. L. (2002): Correlations of octahedral cations with OH, O²⁻, Cl, and F in biotite from volcanic rocks and xenoliths. *Am. Mineral.*, **87**, p. 142-153.
- Rimšaitė J. (1964): On micas from magmatic and metamorphic rocks. *Beitrage zur Mineralogie und Petrographie*, 10, p. 152-183.
- Rimšaitė J. (1970): Structural formulae of oxidized and hydroxyl-deficient micas and decomposition of the hydroxyl group. *Contr. Miner. Petrol.*, **25**, p. 225-240.
- Rimšaitė J., Lachance G.R. (1966): Illustrations of heterogeneity in phlogopite, feldspar, euxenite and associated minerals. Fourth General Meeting, International Mineralogical Association, Mineralogical Society of India IMA Volume, p. 209-229.
- Robbins D.W., Strens R.G.J. (1972): Charge-transfer in ferromagnesian silicates: The polarized electronic spectra of trioctahedral micas. *Mineral. Mag.*, **38**, p. 551-563.
- Robert J.-L. (1976): Titanium solubility in synthetic phlogopite solid solution. *Chem. Geol.*, **17**, p.213-227.
- Ross C.S., Smith R.L., Bailey R.A. (1961): Outline of the geology of the Jemez Mountains, New Mexico. New Mexico Geological Society Guidebook 12, p. 139-143.
- Ross W., Takeda H., Wones D.R. (1966): Mica polytypes: systematic description and identification. *Science*, **151**, p.191-193.
- Roubault M. (1982): Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. Editions Lamarre-Poinat, Paris, 364 p.

- Rouse K.D., Cooper M.J. (1970): Absorption corrections for neutron diffraction. *Acta Crystallogr.*, **A26**, p. 682-691.
- Rule A.C., Bailey S.W., Livi K.J.T., Veblen D.R. (1987): Complex stacking sequence in a lepidotite from Tørdal, Norway. *Am. Mineral.*, **72**, p. 1163-1169.
- Rutherford M.J., Devine J.D. (2003): Magmatic conditions and magma ascent as indicated by hornblende phase equilibria and reactions in the 1995-2002 Soufrière Hills Magma. *J. Petrol.*, **44**(8), p. 1433-1454.
- Rutherford M.J., Hill P.M. (1973): Magma ascent rates from amphibole breakdown: an experimental study applied to the 1980-1986 Mount St. Helens eruptions. *J. Geophysical Research*, **98**(B11), p. 19,667-19,685.
- Saito T., Ishikawa N., Kamata H. (2004): Iron-titanium oxide minerals in block-and-ash-flow deposits: Implication for lava dome oxidation process. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **138**, p. 283-294.
- Sayre D. (1952): The squaring method: a new method for phase determination. *Acta Crystallogr.*, **5**, p. 60-65.
- Schneer C.J. (1955): Polymorphism in one dimension. *Acta Crystallogr.*, **8**, p. 279-285.
- Shau Y.-H., Feather M.E., Essene E.J., Peacor D.R. (1991): Genesis and solvus relations of submicroscopically intergrown paragonite and phengite in a blueschist from northern California, *Contr. Miner. Petrol.*, **106**, p. 367-378.
- Shaw C.S.J., Penczack R.S. (1996): Barium- and titanium-rich biotite and phlogopite from the western and eastern gabbro, Coldwell Alkaline Complex, northwestern Ontario. *Can. Mineral.*, **34**, p. 967-975.
- Smith J.V., Yoder H.S. (1956): Experimental and theoretical studies of the micas polymorphs. *Mineral. Mag.*, **31**, p. 209-235.
- Smith R.L., Bailey R.A. (1966): The Bandeleir Tuff – a study of ash-flow eruption cycles from zoned magma chambers. *Bulletin Volcanologique*, **29**, p. 83-104.
- Smith R.L., Bailey R.A. (1968): Resurgent cauldrons. *Geological Society of America Memoir*, **116**, p. 613-662.
- Smith R.L., Bailey R.A., Ross C.S. (1970): Geological map of the Jemez Mountains, New Mexico. U.S. Geological Survey Miscellaneous Investigations Map I-571.
- Smith V.C., Blundy J.D., Arce J.L. (2009): A temporal record of magma accumulation and evolution beneath Nevado de Toluca, Mexico, preserved in plagioclase phenocrysts. *Journal of Petrology*, **50**(3), p. 405-426.

- Stormer J.C. (1972): Mineralogy and petrology of the Raton-Clayton volcanic field, northeastern New Mexico. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **83**, p. 3299-3322.
- Stranski I.N. (1928): Zur Theorie der Kristallwachstums, *Z. Phys. Chem.*, **136**, p. 259-278.
- Sunagawa I. & Tomura S. (1976): Twinning in phlogopite. *Am. Mineral.*, **61**, p. 939-943.
- Sunagawa I. (1981): Characteristics of crystal growth in nature as seen from the morphology of mineral crystal. *Bull. Minér.*, **104**, p. 81-87.
- Sunagawa I. (2005): Crystals. Growth, Morphology and Perfection. Cambridge University Press, 290 p.
- Sunagawa I., Bennema P. (1982): Morphology of growth spirals, theoretical and experimental. In Preparation and Properties of Solid State Materials, Volume 7, Growth Mechanism of Silicon Nitrate, W.R. Wilcox, ed. Marcel Dekker Inc., New York, p.1-129.
- Takano Y. & Takano K. (1958): Apparent polytypism and apparent cleavage of micas. *J. Mineral. Soc. Japan*, **3**, p. 674-692 (in Japanese).
- Takeda H. (1967): Determination of the layer stacking sequence of a new complex mica polytype: a 4-layer lithium fluorophlogopite, *Acta Crystallogr.*, **22**, p.845-853.
- Takeda H. (1971): Distribution of micas polytypes among space groups. *Am. Mineral.*, **56**, p. 1042-1056.
- Takeda H., Ross M. (1975): Mica polytypism: dissimilarities in the crystal structure of coexisting $1M$ and $2M_1$ biotite. *Am. Mineral.*, **60**, p. 1030-1040.
- Takeda H., Ross M. (1995): Mica polytypism: Identification and origin. *Am. Mineral.*, **80**, p. 715-724.
- Takéuchi Y. (1971): Polymorphic or polytypic changes in biotites, pyroxenes and wollastonites. *J. Mineral. Soc. Japan.*, **10**, Spec. Issue N.2, p. 87-99 (in Japanese).
- Takéuchi Y., Haga N. (1971): Structural transformation of trioctahedral sheet silicates. Slip mechanism of octahedral sheets and polytypic changes of micas. *Mineral. Soc. Japan. Spec. Paper*, **1**, p. 74-87 (Proc. IMA-IAGOD Meetings '70, IMA vol.).
- Takéuki Y. & Haga N. (1971): Structural transformation of trioctahedral sheet silicates. Slip mechanism of octahedral sheets and polytypic changes of micas. *Mineralogical Society of Japan Special Paper*, **1**, 74-87 (Proceedings IMA-IAGOD Meetings '70, IMA Volume).
- Tamura Y., Yuhara M., Ishii T., Irino N., Shukuno H. (2003): Andesites and dacites from Daisen Volcano, Japan: partial-to-total remelting of an andesite magma body. *J. Petrol.*, **44**(12), p. 2243-2260.

- Tepley F.J., Davidson J.P., Clynne M.A. (1999): Magmatic interactions as recorded in plagioclase phenocrystals of Chaos Crags, Lassen Volcanic Center, California. *J. Petrol.*, **40**(5), p. 787-806.
- Tischendorf G., Gottesmann B., Förster H.J., Trumbell R.B. (1997): On Li-bearing micas: estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for the graphical representation. *Mineral. Mag.*, 63, p. 57-74.
- Tronnes R.G., Edgar A.D., Arima M. (1985): A high pressure temperature study of TiO₂ solubility in Mg-rich phlogopite: Implications to phlogopite chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, p. 2323-2329.
- Tsuchiyama A. (1985): Dissolution kinetics of plagioclase in the melt system diopside-albite-anorthite, and origin of dusty plagioclase in andesites. *Contr. Miner. Petrol.*, 89, p. 1-16.
- Turner M.B., Cronin S.J., Stewart R.B., Bebbington M., Smith I.E.M. (2008): Using titanomagnetite texture to elucidate volcanic eruption histories. *Geology*, **36**, p. 31-34.
- Vance J.A. (1965): Zoning in igneous plagioclase: patchy zoning. *J. Geology*, **73**, p. 637-651.
- Velde D. (1969): Les micas des lamprophyres: kersantites, minettes et lamproites. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **92**, p. 203-223.
- Velde D. (1979): Trioctahedral micas in melilite-bearing eruptive rocks. *Carnegie Institution of Washington Year Book*, **78**, p. 468-475.
- Verhoogen J. (1962): Oxidation of iron-titanium oxides in igneous rocks, *J. Geology*, **70**(2), p. 168-181.
- Virgo D., Popp R.K. (2000): Hydrogen deficiency in mantle-derived phlogopites. *Am. Min.*, **85**, p. 753-759.
- Vogelsang H. (1867): Philosophie der Geologie und Mikroskopische Gesteinsstudien (Max Cohen & Sohn, Bonn).
- Wendlandt R.F. (1977): Barium phlogopites from Haystacks Butte, Highwood Mountains, Montana. *Carnegie Institution of Washington Year Book*, **76**, p. 534-539.
- Wilson A.J.C. (1942): Determination of absolute from relative X-ray intensity data. *Nature*, **150**, p. 151-152.
- Xu.S., Ji S. (1991): Biotite percussion figures in naturally deformed mylonites. *Tectonophysics*, **190**, p. 373-380.
- Yanagi T., Nakada S., Maeda S. (1992): Temporal variation in chemical composition of the lava extruded from the Jigokuato Crater, Unzen Volcano. In Unzen Volcano the 1990-1992 Eruption, ed. by T. Yanagi, H. Okada and K. Ohta (The Nishinippon & Kyushu Univ. Press), p. 56-66.

- Yavuz F., Gültekin A.H., Örgün Y., Çelik N., Çelik Karakaya M., Şaşmaz A. (2002): Mineral chemistry of barium- and titanium-bearing biotites in calc-alkaline volcanic rocks from the Mezitler area (Baltkesir-Dursunbey), western Turkey. *Geochemical J.*, **36**, p. 563-580.
- Yui T-F., Shen P., Liu H.-H. (2001): Titanite inclusions in altered from granitoids of Taiwan: microstructure and origins. *Journal of Asian Earth Sciences*, **19**, p.165-175.
- Zhukhlistov A.P., Dragulescu E.M., Rusinov V.L., Kovalenker V.A., Zvyagin B.B., Kuz'mina O.V. (1996): Sericite with a non-centrosymmetric structure from the gold-silver base metal deposit Banská Stiavnica (Slovakia). *Zap Vseross Min Obsch (Proc Russian Mineral Soc)* 125, p. 47-54 (in Russian).
- Zhukhlistov A.P., Zvyagin B.B. (1991): The efficiency of electron diffraction in revealing 2.1 layer differing in structure and symmetry, found in dioctahedral micas and smectites. *Proc 7th Euroclay Conf, Dresden*, p. 1211-1212.
- Zhuklistov A.P., Zvyagin B.B., Pavlishin V.I. (1988): Biotite 4M with an inhomogeneous layer alteration. *Z. Kristallogr.*, **185**, p. 624.
- Zhuklistov A.P., Zvyagin B.B., Pavlishin V.I. (1990): Polytypic 4M modification of Ti-biotite with nonuniform alteration of layers, and its appearance in electron-diffraction patterns from textures. *Kristallografiya*, **35**, p. 406-413.
- Zoltai T., Stout J.H. (1984): *Mineralogy: Concepts and Principles*. Burgess Publishing Company, 506 p.
- Zvyagin B.B. (1993): A contribution to polytype systematic. *Phase Trans.*, **43**, p. 21-25.
- Zvyagin B.B., Rabotnov V.T., Sidorenko O.V., Kotel'nikov D.D. (1985): Unique mica built of non-centrosymmetrical layers. *Izvestia Akad Nauk SSSR (ser Geol)*, 5, p. 121-124 (in Russian).

Annexes

Annexe 1 : La réduction des données collectées

L'expérience de diffraction consiste en trois étapes fondamentales : collecte, intégration et réduction des données.

Pendant la collecte on mesure les intensités des réflexions hkl et leur position dans l'espace et on détermine les paramètres de maille à partir du cliché de diffraction. Les longueurs d'onde les plus utilisés pour la collecte des données sont $\lambda_{k\alpha Mo} = 0.7107 \text{ \AA}$ et $\lambda_{k\alpha Cu} = 1.5405 \text{ \AA}$: la deuxième est moins pénétrante mais, quand les paramètres de maille du cristal sont grands, elle permet une meilleure séparation des taches de diffraction. Cela peut être aussi obtenu en augmentant la distance cristal-détecteur, en faisant reculer le détecteur.

Le processus d'intégration utilise le profil du pic correspondant à chaque réflexion pour obtenir l'intensité intégrée, qui correspond au volume intégré du profil du pic. Pendant ce processus on estime aussi le bruit de fond, qui est puis soustrait à l'intensité totale pour obtenir l'intensité intégrée nette. Cette dernière doit être corrigée selon l'équation : $I_{hkl} = kI_0LPTE|F_{hkl}|$, où

I_0 = l'intensité du faisceau incident

k = constante qui dépende des caractéristiques expérimentales

L = facteur de Lorentz

P = facteurs de polarisation

T = facteur de transmission

E = coefficient d'extinction

L'application de corrections nécessaires pour obtenir I_{hkl} constitue la réduction des données.

La correction Lorentz-polarisation

Quand un faisceau X est reflété par un plan cristallographique, tous les vecteurs du faisceau peuvent être considérés en termes de deux composants : une parallèle au plan et l'autre perpendiculaire. Les ondes qui ont les vecteurs parallèles au plan sont reflétées sans réduction d'intensité. Les autres sont réduites d'un facteur $p = (1 + \cos^2 2\theta)/2$. Le facteur p est indépendant du type de collecte des données (il dépend seulement de l'angle θ) sauf si un monochromateur (à graphite ou à germanium, ou à silicium) est utilisé. Dans ce cas on ajoute un facteur K , qui prend en considération le fait que le monochromateur cause une polarisation partielle du faisceau X qui arrive sur le cristal : $p = (1 + K\cos^2 2\theta)/(1 + K)$. Cette correction est en général très petite et est souvent ignorée.

La correction de Lorentz dépend des conditions de l'expérience de diffraction et est appliquée pour prendre en compte du fait que différents nœuds du réseau réciproque restent en condition de diffraction pendant un intervalle temporel différent. Le temps dépend de la position du nœud et de la vitesse à laquelle il traverse la sphère d'Ewald. La surface de la sphère d'Ewald est, en fait, un domaine solide, qui dépend de la divergence et de la monochromaticité imparfaite du faisceau incident, comme montré en fig. 2.

Le facteur de Lorentz est : $L = 1/\sin 2\theta$. Les facteurs de Lorentz et de polarisation sont considérés ensemble avec le nom de « correction L_p » où $L_p = (1 + \cos^2 2\theta)/2\sin 2\theta$.

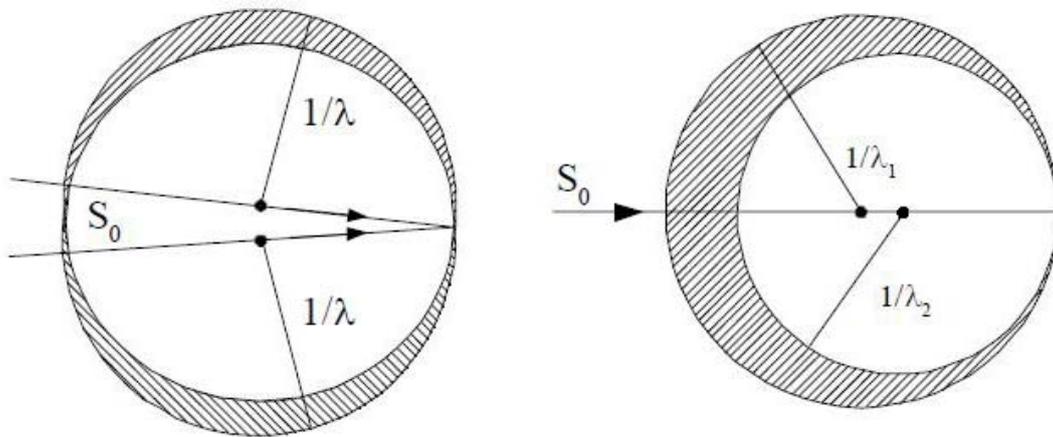


Fig. 2 : effets de la divergence et de la monochromaticité imparfaite du faisceau incident.

La correction du phénomène d'extinction

Le terme « extinction » a été introduit par Darwin (1922) pour désigner les phénomènes qui diminuent les intensités diffractées et qui ne sont pas dus à l'absorption. Deux types d'extinction ont été distingués : l'extinction primaire et l'extinction secondaire.

En considérant qu'un cristal réel peut être considéré comme formé par de petits blocs légèrement désorientés (0.1° - 0.2°) (structure à mosaïque), l'extinction primaire tient compte de l'affaiblissement du faisceau incident à cause des réflexions multiples sur les plans atomiques de chaque bloc de la mosaïque. Chaque réflexion cause un déphasage de $\pi/2$, ainsi une onde reflétée n fois à un déphasage de π par rapport à l'onde reflétée $n-2$ fois. Les réflexions multiples réduisent l'intensité des ondes reflétées qui diffèrent de π , parce que dans ce cas l'interférence est destructive.

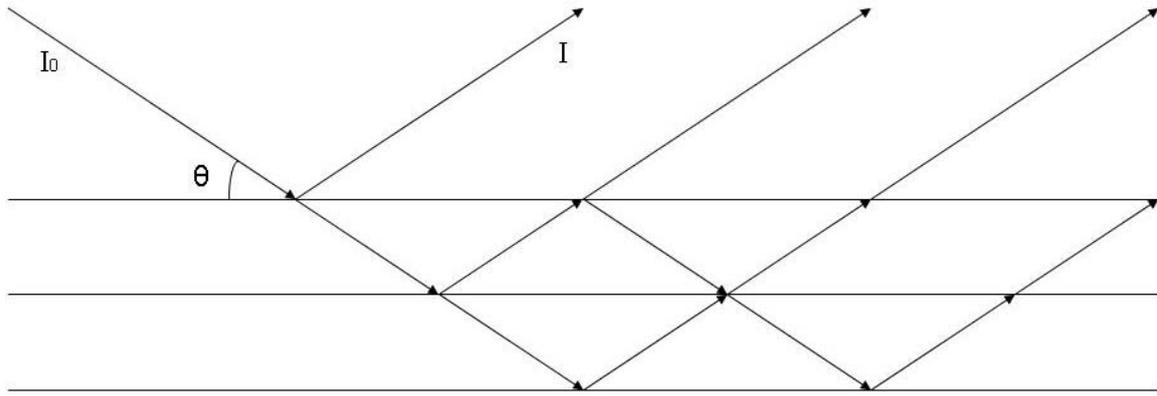


Fig. 3 : Schéma du phénomène de l’extinction primaire sur une famille de plans. I_0 et I sont les intensités du faisceau incident et diffracté.

Cependant l’interférence destructive n’annule pas l’intensité des ondes réfléchies, car cette dernière diminue en fonction du nombre de réflexions subies.

L’extinction secondaire est due à la perte d’intensité du faisceau incident pendant qu’il traverse le cristal suite à la soustraction d’intensité à chaque réflexion. Les plans suivants de la même famille reçoivent progressivement un faisceau incident plus faible. Cette extinction dépend fortement de la taille du cristal, ainsi pour les cristaux très petits elle est négligeable.

La différence fondamentale entre les deux types d’extinction est, ainsi, que l’extinction secondaire comporte un affaiblissement de l’intensité du faisceau incidente sans qu’une différence de phase intervienne. En revanche, l’extinction primaire provient du déphasage $n\pi$ entre les faisceaux qui voyagent dans la même direction.

Annexe 2 : Autres méthodes d'analyse utilisées

Microscope à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des images à fort grossissement et forte profondeur de champ (qui correspond à la profondeur maximale à laquelle l'image est nette) et de coupler l'imagerie avec la microanalyse.

Le microscope à balayage est formé par une colonne, un ensemble électronique (constitué par plusieurs dispositifs d'observation, d'enregistrement et de commande) et un système d'analyse et traitement des données.

La colonne est composée par une source d'électrons, qui est appelée aussi « canon », un système de lentilles électromagnétiques (condenseurs), de bobines électromagnétiques et de révélateurs de type différent (fig. 4).

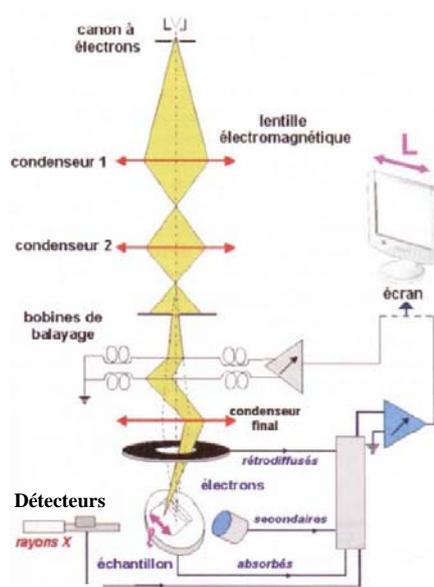


Fig. 4: Vue en coupe de la colonne électronique (Mathieu, 2009).

La source d'électrons est en général un filament de tungstène ou d'hexaborure de lanthane (LaB_6), qui émet des électrons par effet thermoélectronique. Le filament est positionné dans un cylindre, appelé Wehnelt, polarisé négativement par rapport au filament. Les électrons émis sont obligés par l'action répulsive du Wehnelt à converger dans une région nommée « cross-over ». Plus la polarisation du Wehnelt est élevée, moins d'électrons arrivent sur le cross-over et plus l'angle de divergence du faisceau électronique (indiqué par α_0 dans l'image 5) est petit.

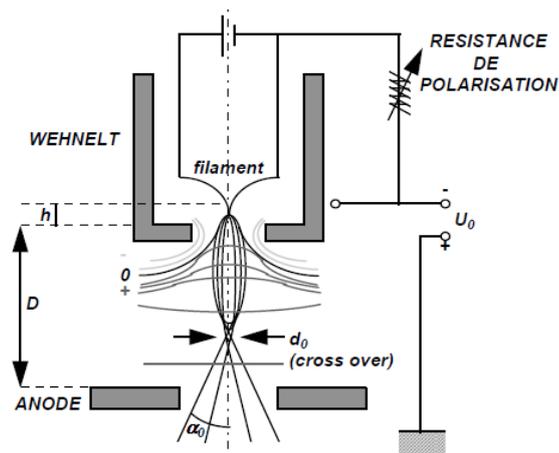


Fig. 5: Schéma d'un canon à filament à tungstène.

Les électrons sont accélérés par la tension appliquée entre le Wehnelt et l'anode et forment un faisceau direct vers le bas de la colonne. Ce faisceau est réduit en diamètre par deux lentilles électromagnétiques (condenseurs) et est focalisé sur la zone de l'échantillon à observer par le troisième condenseur, appelé aussi « lentille objective ». Les bobines électromagnétiques permettent de corriger le fait que le faisceau électronique n'est pas parfaitement coaxial par rapport à la colonne. Deux corrections sont possibles : la correction de « shift », si le faisceau n'est pas parfaitement centré et la correction de « tilt » si le faisceau forme un angle avec la colonne. Ces bobines sont pilotées par un générateur de balayage couplé à un système de visualisation de l'image.

Quand le faisceau électronique interagit avec l'échantillon, plusieurs interactions élastiques et inélastiques ont lieu. Les interactions élastiques entraînent une perte d'énergie et une déviation de la trajectoire des électrons incidents. Les interactions inélastiques causent une perte d'énergie progressive par transfert aux électrons des différentes orbitales atomiques. Cela provoque l'excitation et l'ionisation des atomes, qui émettent de particules secondaires avec un faible angle de déviation (Mathieu, 2009).

Parmi les interactions électrons-échantillon on rappelle la rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, l'émission d'électrons secondaires et de rayons X.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons primaires qui ont subi une interaction élastique avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Ces électrons ont une énergie plus élevée par rapport aux électrons secondaires et, en provenant de la partie plus profonde de l'échantillon, donnent informations sur la matrice moyenne de l'échantillon. En fait, plus le numéro atomique moyen est élevé, plus claire est l'image obtenue en détectant les électrons rétrodiffusés.

Les électrons secondaires sont des électrons de valence ou de conduction éjectés après l'interaction inélastique avec les électrons incidents ou des électrons émis lors de l'ionisation des niveaux profonds. Dans ce dernier cas, quand l'atome retourne à l'état fondamental, il émet des rayons X caractéristiques. Les électrons secondaires ont basse énergie et ils donnent information sur la morphologie de l'échantillon, car ils proviennent de la partie plus superficielle de ce dernier.

Le microscope à balayage est équipé de plusieurs types de détecteurs pour les différents signaux. Il existe deux types des détecteurs pour les rayons X: un pour l'analyse qualitative et semi-quantitative en dispersion d'énergie (EDS = energy dispersion system) et l'autre pour l'analyse quantitative en dispersion de longueur d'onde (WDS = wavelength dispersion system). La spectrométrie EDS permet d'acquérir tout le spectre X émis par l'échantillon, mais avec un pouvoir séparateur des raies limité. De plus elle ne nécessite pas d'une géométrie complexe pour l'échantillon, le détecteur et monochromateur comme pour la spectrométrie WDS (voir le cercle de Rowland dans le paragraphe suivante). Le détecteur WDS est en général utilisé pour les microsondes électroniques, mais parfois il peut équiper aussi des microscopes à balayage. Dans ce cas la spectrométrie WDS devient complémentaire à celle EDS.

Avant d'analyser l'échantillon avec le microscope à balayage, il est nécessaire d'effectuer une métallisation pour rendre conductrice la surface de l'échantillon. Cela évite que l'échantillon soit chargé électriquement par les électrons incidents, en formant un écran répulsif vers ces derniers. La répulsion, en fait, cause une perte de résolution sur les images et aussi des problèmes de stabilité du faisceau pendant les mesures de spectrométrie X.

La détection des électrons rétrodiffusés nous a permis d'obtenir des images des minéraux présents dans les lames minces examinés pour l'étude géologique. Les images ont été effectuées avec le microscope à balayage JEOL J7600F au SCMEM de l'université UHP de Nancy 1. Ce microscope, équipé aussi d'un détecteur WDS, nous a permis de connaître la composition chimique de certains phase minéralogiques, dont la taille est trop petite pour une analyse à la microsonde.

Microsonde électronique (EMPA)

La microanalyse X est utilisée pour déterminer la composition élémentaire d'un échantillon plan, poli et métallisé sur une zone de l'ordre de $1 \text{ à } 5 \mu\text{m}^3$. L'appareil, qui permet d'obtenir un analyse quantitative en dispersion de longueur d'onde (WDS), est appelé microsonde de Castaing.

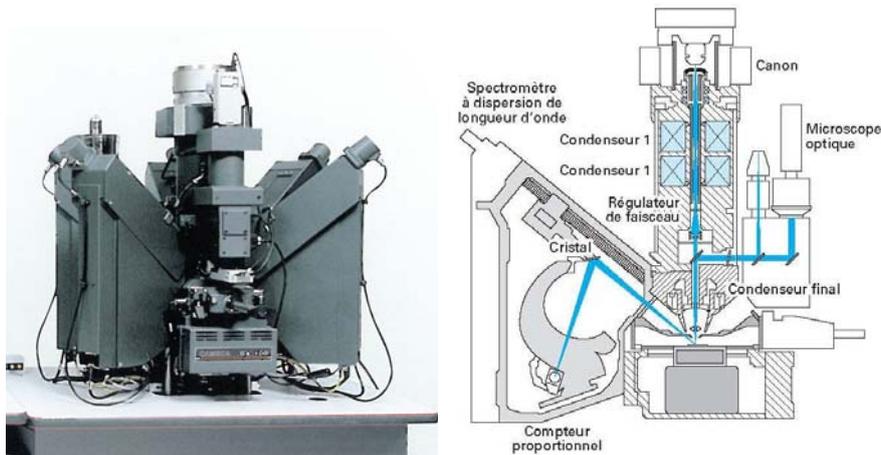


Fig. 6 : Microsonde électronique CAMECA S100.

Cet appareil est formé par une colonne électronique similaire à celle du microscope électronique à balayage (MEB), mais en plus il est équipé d'un dispositif de stabilisation de l'intensité du faisceau électronique d'un microscope optique pour positionner précisément l'échantillon et d'étalons (Mathieu, 2009). La partie mécanique comprend une tourelle contenant plusieurs monochromateurs courbes de nature différente, capables de séparer les radiations X émis par l'échantillon en fonction de leur longueur d'onde, et un compteur à flux des gaz, qui transforme les photons X diffractés par le monochromateur en impulsions électriques, qui sont puis amplifiées et mesurées par un série de circuits électriques. Le monochromateur et le détecteur peuvent se déplacer le long du cercle de focalisation de Rowland (Fig. 7), afin de changer l'angle entre le monochromateur et l'échantillon, ainsi de changer la longueur d'onde mesurée. Pour un angle θ d'incidence des rayons X et pour une valeur de la distance interplanaire d du cristal qui constitue le monochromateur, seulement les rayonnements de longueur d'onde λ qui respectent la loi de Bragg sont diffractés vers le compteur. A cause des limites instrumentales, toutes les valeurs angulaires ne sont pas permises ($12^\circ < \theta < 60^\circ$).

L'intervalle de longueur d'ondes observables, et ainsi les éléments détectables, dépende de d , c'est pour cette raison qu'on emploie plusieurs monochromateur pendant l'analyse (par

exemple LiF avec $d_{100} = 4.027 \text{ \AA}$, avec l'intervalle des longueurs d'onde détectable $0.84 - 3.3 \text{ \AA}$; PET : $d_{001} = 8.74 \text{ \AA}$, $\lambda = 1.82 - 7.16 \text{ \AA}$, etc.). En général les monochromateurs avec une grande d sont utilisés pour l'analyse des raies spectrales à haute énergie des éléments lourds et vice-versa pour le monochromateur avec une petite d .

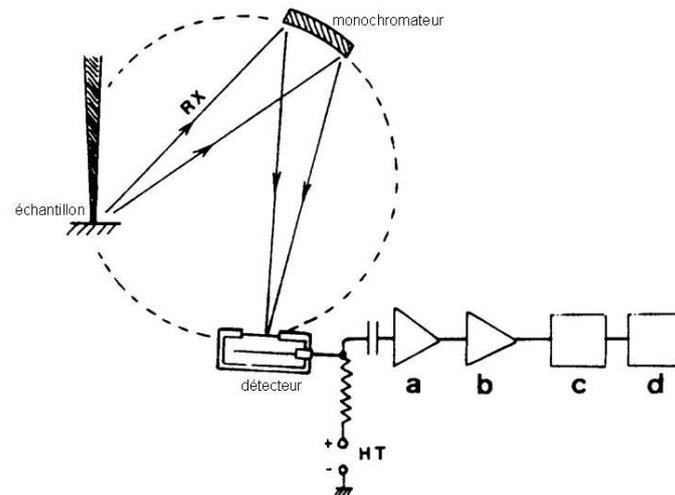


Fig. 7: Schéma d'un spectromètre WDS: la radiation X émise par l'échantillon est diffractée par le monochromateur et focalisée sur le détecteur. L'échantillon, le monochromateur et le détecteur sont tous sur le cercle de Rowland. La série de circuits électriques est représenté par a, b, c, d, qui sont respectivement préamplificateur, amplificateur, analyseur et ordinateur.

Une fois que les photons X sont collectés et comptés par les circuits électriques, la mesure quantitative d'un élément est donné par le rapport entre l'intensité mesurée (à laquelle on à soustrait le bruit de fond) et l'intensité émise dans les mêmes conditions expérimentales par un échantillon de concentration connue (appelé étalon), corrigées des effets de matrice (correction ZAF). Ces effets prennent en considération la différence de nombre atomique des éléments constituant l'échantillon (Z), l'absorption des rayonnements dans l'échantillon (A) et l'émission de fluorescence (F).

La microanalyse X a été utilisée pour déterminer la composition chimique des cristaux de ferriphlogopite, mais aussi des autres minéraux présents dans les lames minces de la roche de provenance des ferriphlogopites (pour détails voir les Chapitre I et IV). La microsonde utilisée est de type CAMECA SX100, équipée de cinq spectromètres, qui permettent d'analyser les éléments de B à U (Sp1 : Lif/PET ; Sp2 : TAP/PC0/PC1/PC2/PC3 ; Sp3 : PET/Lif ; Sp4 : TAP/PC1/PC 2/PC3/PC4) ; Sp5 : PET/Lif) avec une tension d'accélération de 15kV et courant de 12mA. Les mesures ont été effectuées au SCMEM de l'université UHP de Nancy 1.

Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique très utilisée en géochimie et minéralogie pour établir l'état d'oxydation du fer et pour déterminer le type de polyèdre de coordination qu'il occupe.

L'effet Mössbauer est basé sur l'émission et l'absorption sans recul des rayons γ par d'isotopes identiques. Les rayons γ sont émis par une source qui est formée par un parent radioactive de l'élément à analyser (pour ^{57}Fe , la source est ^{57}Co) in une matrice non magnétique (Rh). La présence de la matrice sert pour diluer suffisamment les atomes de ^{57}Co de façon que la probabilité d'absorption de la radiation émise par d'autres atomes de la source est très faible. Quand un atome excité par les rayons revient à l'état fondamental, il émet un rayon γ ; ce rayon excite un autre atome identique qui va aussi revenir à son état fondamental en émettant un rayon γ de même longueur d'onde. On a, ainsi, un phénomène de résonance nucléaire, car le phonon émis est absorbé entre 2 niveaux de même énergie que ceux de l'émetteur (fig. 8). La résonance nucléaire peut se vérifier seulement si les atomes émetteur et absorbeur ne reculent pas, parce que le recul provoquerait des pertes des énergies.

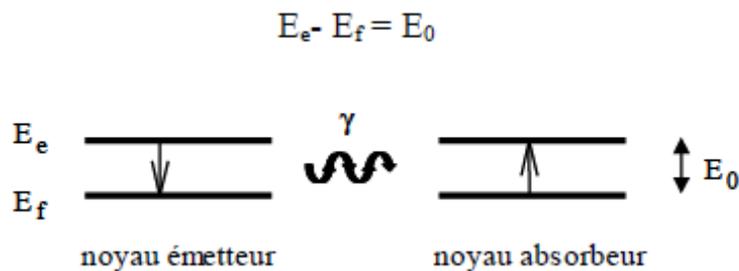


Fig. 8: Résonance nucléaire. E_e et E_f sont les niveaux d'énergie d'un atome dans l'état excité et fondamental. E_0 est l'énergie de transition entre les deux niveaux. Le rayon gamma émis est absorbé entre les mêmes niveaux d'énergie que ceux de l'atome émetteur.

Théoriquement la résonance nucléaire serait impossible, car l'atome émetteur et celui absorbeur devraient reculer suite à l'émission et absorption du photon pour préserver leur énergie. Si E_0 est l'énergie de transition du niveau excité à celui fondamental, l'énergie du rayon émis est $E_e = E_0 - E_R$ où E_R est l'énergie du recul ; l'énergie du rayon absorbé est $E_a = E_0 + E_R$ (la séparation entre les deux raies correspondantes à l'émission et absorption est $2E_R$).

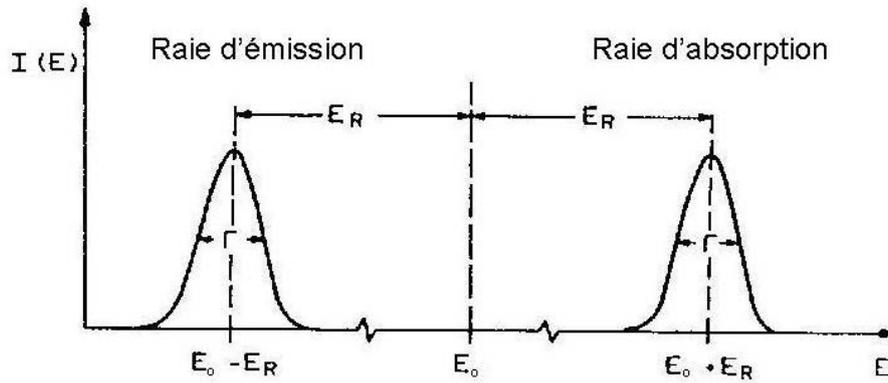


Fig. 9: La raie d'émission $E_0 - E_R$ et celle d'absorption $E_0 + E_R$ sont décalé de $2E_R$ (Amthauer *et al.*, 2004).

La résonance nucléaire devient possible dans le cas d'un solide cristallin: les atomes sont liés les uns aux autres et cela empêche le recul.

Le dispositif expérimental est formé par la source, l'absorbeur (c'est-à-dire l'échantillon à analyser) et le détecteur. Dans la majorité des cas les sources sont des radiations monochromatiques et pour varier leur énergie on utilise l'effet Doppler : en général c'est la source qui se rapproche et s'éloigne de l'échantillon avec une vitesse variable dans le temps, mais dans le synchrotron Mössbauer la source est fixe et l'échantillon se déplace. Puisque le déplacement de la source est exprimé en mm/s, l'échelle d'énergie du spectre Mössbauer elle est aussi exprimée en mm/s.

Les rayons γ qui n'interagissent pas avec l'échantillon le traversent et sont relevés par le détecteur, au contraire des rayons γ absorbés, qui sont réémis dans une autre direction par rapport au détecteur.

La position du détecteur par rapport à la source définit la géométrie de l'expérience. La géométrie en transmission, qui nécessite de l'alignement de la source, de l'échantillon et du détecteur, est utilisée pour obtenir l'information sur tout l'échantillon. La géométrie en rétrodiffusion, où le détecteur est placé entre l'échantillon et la source, permet une étude de la surface de l'échantillon (Fig. 10).

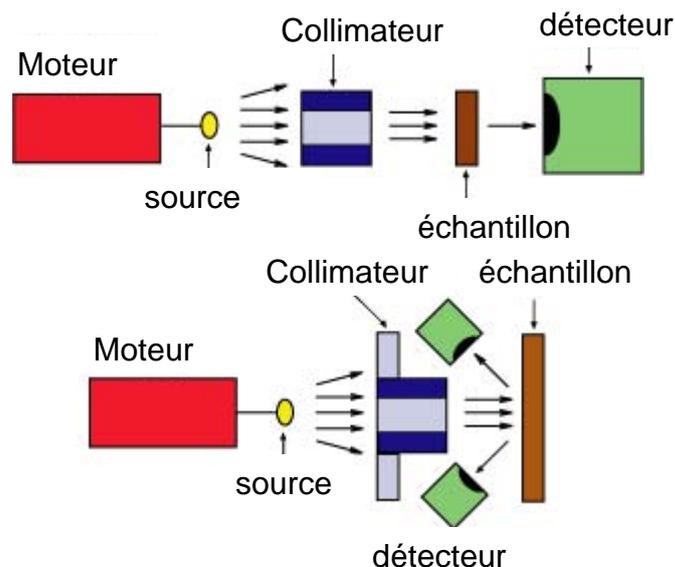


Fig. 10 : Géométries du spectromètre Mössbauer : en haut la géométrie en transmission et en bas celle en rétrodiffusion (M. Darby Dyar, Department of Astronomy, Mount Holyoke College). Les deux géométries se différencient par la position du détecteur par rapport à l'échantillon.

Les spectres Mössbauer sont décrits en utilisant trois paramètres : le déplacement isomérique (δ), la séparation quadripolaire (Δ) et le champ hyperfin (H).

Le déplacement isomérique δ est relié à la différence de densité électronique des couches s entre l'atome émetteur et celui absorbeur. δ dépend de la coordination et de l'état de valence et de spin des atomes de fer. Expérimentalement, δ est la distance entre le milieu d'un doublet de raies et le point zéro sur l'échelle de l'énergie.

La séparation quadripolaire donne des informations sur la distorsion du site et peut être divisée en deux composantes : une reliée à l'asymétrie de la distribution de charges électroniques de la couche de valence de l'atome et l'autre à l'asymétrie de la distribution de charges extérieures à l'atome. Ainsi Δ dépend du degré de la distorsion du site, mais aussi de la valence, de l'état de spin et de la coordination de l'atome absorbeur. Sur le spectre la séparation quadripolaire correspond à la distance entre deux pics d'un doublet.

Le champ hyperfin est présent s'il y a un champ magnétique interne ou externe. Dans ce cas on observe un ordre magnétique interne et H dépend de la force des interactions magnétiques entre les atomes.

L'analyse Mössbauer a été effectuée à l'Institute Jean Lamour (CNRS – UHP).

Annexe 3 : Les arbres de Bärnighausen

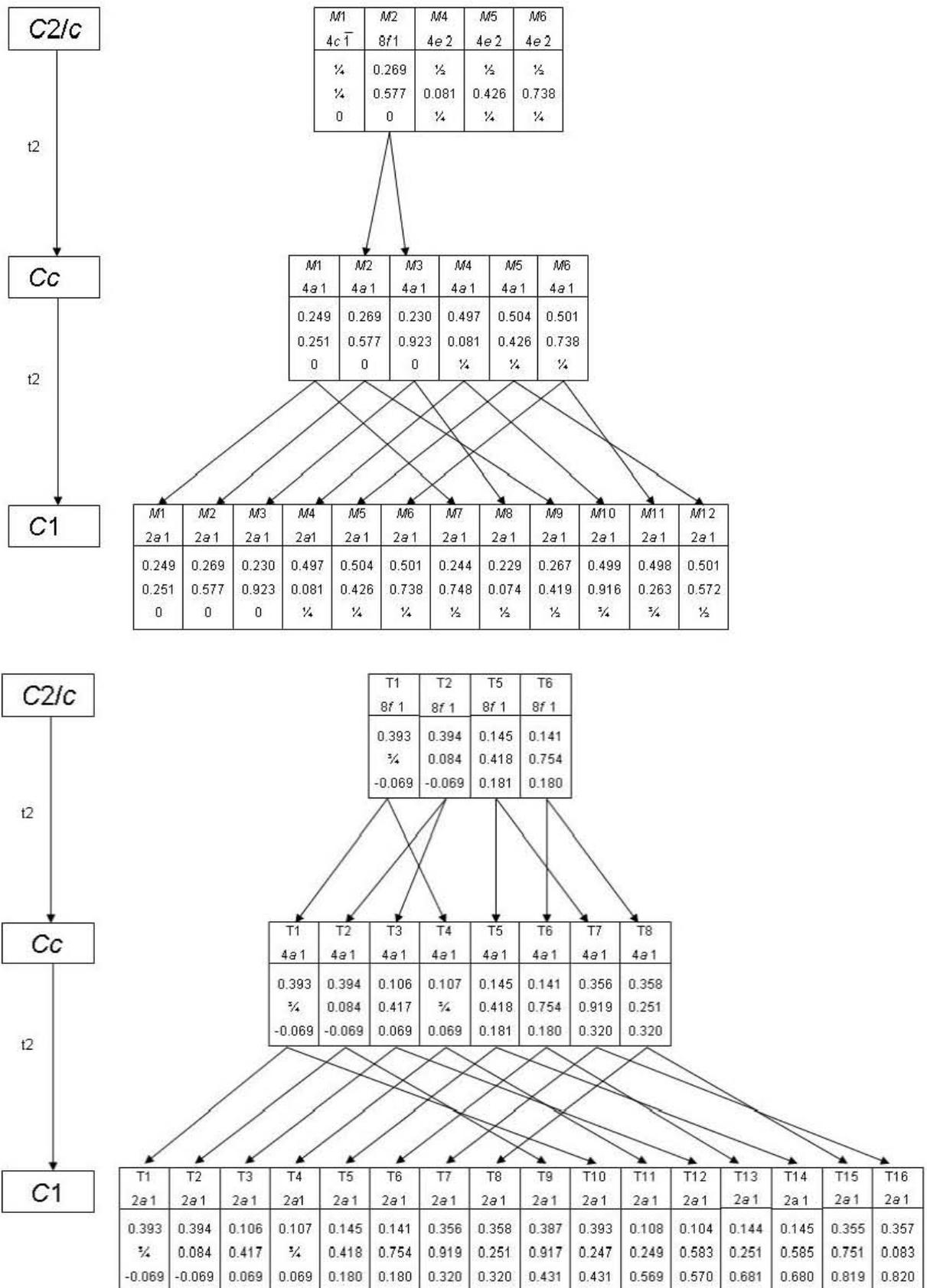


Fig. 1: Arbres de Bärnighausen pour C2/c, Cc et C1. T indique les sites tétraédriques, M ceux octaédriques.

C2/c

t_2
0,0,1/4

C2

t_2
0,0,1/4

C1

M1	M2	M4	M5	M6
4c1	8f1	4e2	4e2	4e2
1/4	0.269	1/2	1/2	1/2
1/4	0.577	0.081	0.426	0.738
0	0	1/4	1/4	1/4

M1	M2	M3	M4	M5	M6	M10	M11
4c1	4c1	4c1	2b2	2b2	2a2	2a2	2a2
0.249	0.269	0.230	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
0.251	0.577	0.923	0.081	0.916	0.426	0.572	0.263
1/4	1/4	1/4	1/2	0	1/2	0	0

M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12
2a1											
0.249	0.269	0.230	0.497	0.504	0.501	0.244	0.229	0.267	0.499	0.498	0.501
0.251	0.577	0.923	0.081	0.426	0.738	0.748	0.074	0.419	0.916	0.263	0.572
0	0	0	1/4	1/4	1/4	1/2	1/2	1/2	3/4	3/4	1/2

C2/c

t_2
0,0,1/4

C2

t_2
0,0,1/4

C1

T1	T2	T5	T6
8f1	8f1	8f1	8f1
0.393	0.394	0.145	0.141
1/4	0.084	0.418	0.754
-0.069	-0.069	0.181	0.180

T1	T2	T3	T4	T5	T6	T13	T14
4c1							
0.393	0.394	0.106	0.107	0.145	0.141	0.144	0.145
1/4	0.084	0.417	1/4	0.418	0.754	0.251	0.585
0.181	0.181	0.319	0.319	0.431	0.430	0.931	0.931

T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14	T15	T16
2a1	2a1	2a1	2a1	2a1	2a1	2a1	2a1	2a1	2a1	2a1	2a1	2a1	2a1	2a1	2a1
0.393	0.394	0.106	0.107	0.145	0.141	0.356	0.358	0.387	0.393	0.108	0.104	0.144	0.145	0.355	0.357
1/4	0.084	0.417	1/4	0.418	0.754	0.919	0.251	0.917	0.247	0.249	0.583	0.251	0.585	0.751	0.083
-0.069	-0.069	0.069	0.069	0.180	0.180	0.320	0.320	0.431	0.431	0.569	0.570	0.681	0.680	0.819	0.820

Fig. 2: Arbres de Bärnighausen pour C2/c, C2 et C1. T indique les sites tétraédriques, M ceux octaédriques.

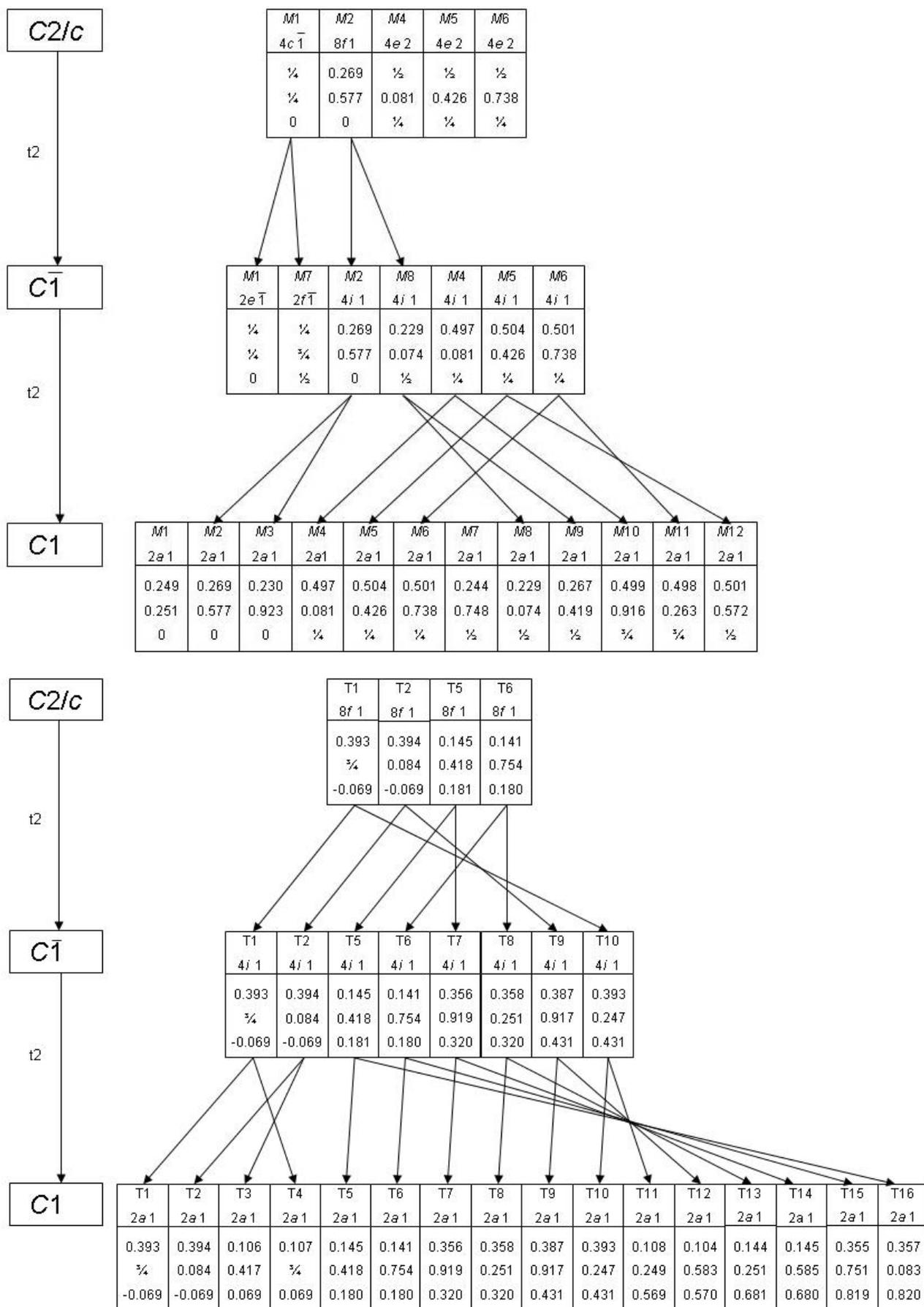


Fig. 3: Arbres de Bärnighausen pour C2/c, C1-bar et C1. T indique les sites tétraédriques, M ceux octaédriques.