

---

# Cartographie quantitative des spéciations du Fe et du Mn dans les silicates à l'échelle nanométrique par STXM aux seuils d'absorption Fe,Mn L2,3

Franck Bourdelle\*<sup>1</sup>, Emily Lloret<sup>2</sup>, Cyril Durand<sup>2</sup>, Erwan Paineau<sup>3</sup>, and Laura Airaghi<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Géosciences et Environnement Cergy (GEC) – CY Cergy Paris Université – France

<sup>2</sup>Laboratoire de Génie Civil et Géo-Environnement (LGCgE) – Université de Lille, Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai, Junia, Université d'Artois – France

<sup>3</sup>Laboratoire de Physique des Solides – Université Paris-Saclay, Centre National de la Recherche Scientifique, Centre National de la Recherche Scientifique : UMR8502 – France

<sup>4</sup>Institut des Sciences de la Terre d'Orléans - UMR7327 – Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), Observatoire des Sciences de l'Univers en région Centre, Institut National des Sciences de l'Univers, Université d'Orléans, Centre National de la Recherche Scientifique – France

## Résumé

La spéciation du Fe et du Mn des silicates est une source d'informations clefs sur les processus de formation des roches, que ce soit pour évaluer les conditions redox ou bien les conditions pression-température (via des géothermomètres). La quantification de chaque spéciation de Fe et/ou de Mn (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, et quelquefois Mn<sup>4+</sup>) est donc primordiale, mais elle est rarement réalisée en raison de contraintes techniques ; les formules structurales sont ainsi souvent calculées en supposant que tous ces cations sont sous forme divalente.

Pour y remédier, différentes techniques ont été envisagées, notamment la microsonde électronique (EMP), la spectroscopie photoélectronique X (XPS) ou la spectroscopie d'absorption X aux seuils K. Mais les minéraux contenant du Fe et du Mn présentent souvent des hétérogénéités chimiques à si petite échelle qu'aucune de ces méthodes n'offre une résolution spatiale adéquate. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) a été présentée comme une technique efficace pour évaluer l'état d'oxydation de Fe et Mn à une échelle submicrométrique (van Aken et Liebscher 2002). Néanmoins, cette approche utilisant un faisceau d'électrons peut être délicate d'utilisation et induit parfois des dommages à l'échantillon, tels que la réduction des cations dans certains minéraux fragiles (e.g. les phyllosilicates ; de Groot et al. 2010).

La spectroscopie XANES aux seuils d'absorption L2,3 apparaît comme une alternative efficace (Bourdelle et al. 2013, 2021). En effet, les énergies des rayons X incidents sont faibles aux seuils Fe,Mn L2,3 (630-730 eV), ce qui permet une résolution spatiale élevée (< 30 nm dans les installations synchrotron existantes). De plus, le faisceau X incident endommage moins l'échantillon que l'EELS. Sur la base d'analyses XANES obtenues par STXM (*Scanning Transmission X-ray microscopy*) sur différents standards silicatés, nous proposons une calibration permettant de quantifier les spéciations du Fe et du Mn dans des cristallites submicrométriques. Un protocole est proposé pour obtenir des cartes quantitatives de ces

---

\*Intervenant

spéciations avec une résolution spatiale de 20 à 40 nm. Cette approche a été appliquée avec succès sur plusieurs cas d'étude, notamment des silicates présentant plusieurs spéciations de Fe et Mn avec des hétérogénéités à très petite échelle.

**Mots-Clés:** silicates FeMn, STXM XANES, cartographie de spéciations