Serpentinites, vecteurs des circulations fluides et des transferts chimiques de l'océanisation à la subduction : exemple dans les Alpes occidentales

Baptiste Debret

▶ **To cite this version:**

Baptiste Debret. Serpentinites, vecteurs des circulations fluides et des transferts chimiques de l'océanisation à la subduction : exemple dans les Alpes occidentales. Sciences de la Terre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2013. Français. NNT : 2013CLF22389 . tel-01037950

HAL Id: tel-01037950
https://theses.hal.science/tel-01037950

Submitted on 23 Jul 2014

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.

N° d'Ordre : D.U. 2389

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N°765

THESE

Présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Pétrologie

Par

Baptiste DEBRET

Titulaire d'un Master 2 Recherche

Serpentinites, vecteurs des circulations fluides et des transferts chimiques de l'océanisation à la subduction : Exemple dans les Alpes occidentales.

Soutenue publiquement le 08 novembre 2013, devant la commission d'examen composée de :

M. Godard	Université de Montpellier	Président
O. Müntener	Université de Lausanne	Rapporteur
Y. Lagabrielle	Université de Rennes	Rapporteur
S. Guillot	Université Joseph Fournier, Grenoble	Examinateur
K. Koga	Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Examinateur
C. Nicollet	Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Directeur de Thèse
M. Andreani	Université de Lyon II	Directeur de Thèse
S. Schwartz	Université Joseph Fournier, Grenoble	Directeur de Thèse

QUAND EST-CE QU'ON ARRIIIVE ?!!
POUF POUF FFFF
NOM DE NOM DE
AVANCE ESCLIII EUHIII THÉSARD !!
ON LUI DIT QU'IL A OUBLIÉ SON MARTEAU EN BAS ?
ATTENDS LE REFUGE CE SERA PLUS DRÔLE !!
LeGilVert

Serpentinites, vecteurs des circulations fluides et des transferts chimiques de la ride à la subduction : Exemple dans les Alpes occidentales.

Les serpentinites sont un composant important de la lithosphère océanique formée au niveau de rides lentes à ultra-lentes. Ces roches représentant un vaste réservoir de l'eau, d'éléments mobiles dans les fluides (FME), halogènes et volatils, il a été proposé qu'elles jouent un rôle important pendant l'échange chimique se produisant entre la lithosphère subduite et le coin mantellique dans des zones de subduction. L'objectif de mon doctorat a été de caractériser la nature et la composition des fluides transférés depuis la plaque plongeante jusqu'au coin mantellique en étudiant des ophiolites alpines métamorphiques. Celles-ci se composent en grande partie de serpentinites et ont enregistré différentes conditions métamorphiques modélisant un gradient de subduction.

Les études pétrologiques des ophiolites alpines montrent que celles-ci ont enregistré différentes étapes de serpentinisation et de déserpentinisation : (1) serpentinisation océanique et la formation d'assemblages à lizardite et à chrysotile ; (2) déstabilisation prograde de la serpentine océanique en antigorite, à la transition des faciès schistes verts – schistes bleus ; (3) déshydratation de l'antigorite en olivine secondaire dans les conditions du facies d'éclogite.

Les analyses chimiques des éléments en trace par LA-ICPMS et constituants volatils et halogènes par SIMS prouvent que, pendant la subduction, les processus de serpentinisation se sont réalisés sans contamination significative par des fluides externes provenant de la déshydratation des sédiments. Dans la partie la superficielle de la lithosphère océanique, la déformation augmente la mobilité des éléments en trace et permet leur redistribution et l'homogénéisation de la composition d'antigorite à l'échelle kilométrique. Au contraire, dans la partie la plus profonde de la lithosphère serpentinisée, la mobilité des éléments en trace est réduite et localisée dans des veines métamorphiques qui constituent des chenaux de circulation des fluides. Les cristallisations successives de l'antigorite et de l'olivine secondaire sont accompagnés d'une diminution des concentrations en FME (B, Li, As, Sb, Ba, Rb, Cs…), halogènes (F, Cl) et volatils (S).

La quantification de Fe^{3+}/Fe_{Total}, par chimie humide et spectroscopie XANES, des serpentinites et serpentines montrent que, dans les premières phases de subduction, la transition de lizardite en antigorite est accompagnée d'une réduction forte du fer. Cette réduction est non linéaire avec le degré métamorphique, mais dépend également de la chimie initiale du protolithe péridotitique. À un degré métamorphique plus élevée, le début du processus de déserpentinisation se produit dans un environnement ferreux, menant à une nouvelle oxydation de l'antigorite résiduelle.

En conclusion, les serpentinites sont un vecteur de transfert d'éléments depuis la ride jusqu'aux zones de subduction. Pendant la subduction et pendant les changements de phases de la serpentine, les teneurs en FME, en éléments volatils et halogènes de la serpentine diminuent, suggérant que ces éléments sont soustraits dans une phase fluide qui peut potentiellement contaminer le coin mantellique. La nature de ce fluide varie au cours de la subduction. Dans les premiers kilomètres de la subduction, lors de la transition lizardite vers antigorite, les fluides relâchés sont riches en FME, volatils et halogènes. Ils pourraient oxyder le coin mantellique (e.g. SO_X, H_2O ou CO_2) où ils initieraient la cristallisation d'une serpentine riche en ces éléments. A l'inverse, à plus grande profondeur, la déshydratation de l'antigorite libère une quantité moindre de FME, volatils et halogènes. De plus, l'observation d'antigorite riche en Fe^{3+} associée à l'olivine de déserpentinisation pourrait suggérer la production d'hydrogène lors de la déshydratation de la plaque plongeante.

Mots-clés : Serpentine, Subduction, Alpes Occidentales, Lizardite, Antigorite, Olivine de déserpentinisation, éléments traces, éléments mobiles dans les fluides, halogènes, volatils, redox.

Serpentinites, vectors of fluid circulation and chemical transfer from the mid-oceanic ridge to subduction: Example from the Western Alps.

Serpentinites are an important component of the oceanic lithosphere formed at (ultra-) slow spreading ridges. Because these rocks are a large reservoir of water, fluid mobile elements (FME), halogens and volatiles, it has been proposed that they play a major role during chemical exchange occurring between the subducted lithosphere and the mantle wedge in subduction zones. The aim of my PhD was to characterize the nature and the composition of the fluids transferred from the slab to the mantle wedge by studying metamorphic alpine ophiolites. Those ones are mostly composed of serpentinites and have recorded different metamorphic conditions modeling a subduction gradient.

The petrological studies of alpine ophiolites demonstrate that they record different serpentinization and deserpentinization steps: (1) from oceanic serpentinization and the formation of lizardite and chrysotile assemblages, (2) to the prograde destabilization of oceanic serpentine into antigorite, from greenshist to blueschist facies, and (3) finally the dehydration of antigorite into secondary olivine at eclogite facies.

The chemical analyses of trace elements by LA-ICPMS and volatiles and halogens by SIMS show that during subduction, the serpentinization processes took place in a relatively closed system without significant external fluid contamination from sediments. In the shallowest part of the oceanic lithosphere, the deformation enhances the mobility of trace elements and permits their redistribution and the homogenization of antigorite composition at kilometric scale. While in the deepest part, the trace element mobility is reduced and localized in metamorphic veins that correspond to channel fluid flows. The successive crystallization of antigorite and secondary olivine are accompanied by a decrease of FME (B, Li, As, Sb, Ba, Cs…), halogens (F, Cl) and volatiles (S) concentrations.

The quantification of Fe^{3+}/Fe^{Tot} by wet chemistry and XANES spectroscopy in serpentinites and serpentine show that, in the first stages of subduction, the transition lizardite to antigorite is accompanied by a strong reduction of the iron. This reduction is nonlinear with metamorphic grade, but also depends on the initial chemistry of the peridotitic protolith. At higher metamorphic grade, the beginning of the deserpentinization process occurs in a ferrous environment, leading to a new oxidation of the remaining antigorite.

To conclude, serpentinites are a vector of element transfer from the ridge to subduction zones. During subduction and during the phase changes of serpentine, the FME, volatile and halogen concentrations of serpentine decrease, suggesting that they are removed in a fluid phase that can potentially contaminate the mantle wedge. The composition and the nature of this fluid phase vary during prograde metamorphism. In the first stages of subduction, during the transition lizardite to antigorite, the released fluids are FME, volatiles and halogens rich. They could oxidize the mantle wedge peridotite (e.g. SO_X, H_2O or CO_2) where they allow the crystallization of a FME, volatils and halogens-rich serpentine. At greater depth, the formation of a Fe^{3+}-rich antigorite associated with secondary olivine suggests a H_2 production during slab dehydration.

Key words: Serpentine, Subduction, Western Alps, Lizardite, Antigorite, deserpentinization olivine, trace elements, fluid mobile elements, halogens, volatiles.

Remerciements

Huit ans déjà… C'est passé si vite et me voilà en train d'écrire mes remerciements. En tout cas, ces années ont été géniales, pas toujours faciles mais chacune a été unique et m'a apportée tout ce que j'avais espéré. Si j'ai réussi à en arriver là, c'est grâce à vous merci. Même si ces quelques pages peuvent paraîtres peu volumineuses par rapport au reste, elles représentent pour moi la partie la plus importante de cette thèse.

Avec trois directeurs de thèse, j'ai été gâté. Ça n'a pas toujours été facile de communiquer, de se comprendre et de se mettre d'accord mais on s'est bien marré et c'est bien là l'essentiel. Entre le terrain, les réunions à Lyon, LA réunion en Auvergne, les millions de mails, de coups de fil et tout le reste, ça a été super. Je n'aurai jamais pu avoir meilleurs directeurs de thèse que vous trois. Je pense qu'on a formé une équipe du tonnerre durant ces quelques années passées à travailler ensemble sur ce projet.

Christian, je ne sais pas comment te remercier tant je te suis redevable. La meilleure idée que je n'ai jamais eue a été de passer dans ton bureau pour te demander un sujet de Master 1. Après les métagabbros d'Oman, un produit d'appel incomparable, tout s'est enchainé. Si j'en suis là c'est d'abord grâce à toi qui m'as transmis ta passion et m'as fait confiance. Tu as toujours pris le temps de me guider, m'aider, me conseiller, m'écouter ou simplement discuter de tout et de rien. D'autres racontent souvent que leur envie d'être « docteur cailloux » date de leur enfance, de leur premier cours de géologie à la fac… la mienne s'est développée à tes côtés. Merci du fond du cœur pour tout.

Mumu, si tu ne t'étais pas lancée avec nous dans l'aventure, je ne sais pas ce qu'on aurait fait… Tu as su être un moteur d'innovations depuis le début de mon Master 2. Tu m'as fait suffisamment confiance pour m'envoyer un peu partout en France faire ce que je n'aurais jamais eu l'idée d'entreprendre. Je te suis reconnaissant pour toutes ces expériences. Grâce à toi, j'ai découvert et appris énormément. Entre les coups de fil à durées indéterminées, les échanges de mails sans fins, les questions sans réponses, les manips d'une semaine au synchrotron… on a bien galéré, mais ensemble cela a été plus facile. Merci, merci et merci mille fois d'avoir été là pendant ces quatre années ☺.

Stéf, nos discussions sur la serpentinisation alpine, avec au premier plan le Chenaillet, raisonnent encore dans ma tête. Ton enthousiasme sur ce thème a lancé cette thèse. Sur le terrain, sous 40°C au soleil, en congrès, en réunion, ta bonne humeur et ton humour ont fait que tout a été plus facile. Je crois qu'on fait une équipe d'enfer, en particulier pour les posters : deux vrais catcheurs imbattables. Mon seul regret sera que malgré tous mes efforts je n'aurais jamais réussi à te faire dire qu'une de mes figures était « belle ». Merci de ne t'être jamais découragé, de m'avoir soutenu, pour ces discussions et tout simplement d'avoir été présent.

Cette thèse est loin d'être le résultat de nos seuls efforts. Il y eu beaucoup de personnes impliquées. D'abord Margot, tu t'es immédiatement rattachée à ce projet dès le

Master 2. Merci pour l'accueil à Montpellier, pour m'avoir enseigné ces bribes de géochimie auxquelles j'essaye de me rattacher et surtout de m'avoir toujours dit les choses franchement. Je suis très heureux que tu aies accepté de juger ma thèse. Ken, tu t'es rapidement intéressé à ce que je faisais. J'ai énormément appris à tes côtés, merci. Je te remercie aussi de m'avoir aiguillé et soutenu dans mes recherches de postdoc, ainsi que d'être présent dans le jury. Manu, on s'est bien marré tous les deux de Vienne au synchrotron en passant par Grenoble ou Porquerolles. Merci d'avoir subi mon harcèlement par mails et téléphone sans broncher pour le traitement XANES. Nath, c'est génial de travailler avec toi, tu es super efficace. Merci pour toutes ces discussions pendant les pauses clopes et de ton aide pour les manips synchrotron sur les serpentines. Julie, merci pour ton accueil à l'IPGP et ta gentillesse lors des discussions par mails, des manips d'hystérésis et MEB. J'ai essayé tant bien que mal de reconstruire tout ce que j'ai appris à tes côtés sur le magnétisme dans cette thèse, tu me diras ce que tu en penses. Christophe, pour toutes les lames minces de ces m**** de cailloux que tu m'as préparé et pour tous les moments où je suis arrivé en panique dans ton atelier pour que tu me sauves le coup, merci. Bertrand, merci de m'avoir fait découvrir le MET, cet étrange microscope où l'on se sent tout petit. Adélie, merci d'avoir bien voulu travailler avec moi et de m'accueillir bientôt chez toi à Sainté. Je n'oublie pas ceux avec qui je n'ai pas arrêté de discuter de serpentine pendant ces dernières années : Fabien, Romain, Stéphane G. (je suis aussi très content que tu aies bien voulu juger mon travail de thèse, merci). Je tiens également à remercier O. Müntener et Y. Lagabrielle d'avoir accepté de juger ma thèse.

Durant toutes ces années, le LMV a été ma deuxième maison. A force de boire des cafés, trainer dans les couloirs, fumer des clopes et maniper, je me suis attaché à pleins de monde (pour pas dire à tout le monde) : Jean-Marc, on s'est bien éclaté tous les deux, tes « qu'es ça peut te foutre » matinaux vont me manquer. Jean-Luc D., mon presque-bientôt « collègue » et mon fournisseur officiel d'alcool au labo, merci d'avoir bien voulu me ré, ré, ré, réexpliquer la microsonde à chaque fois, pendant 5 ans. Mhammed pour avoir pris le temps de me montrer, de m'expliquer et de me ré-expliquer quand je rédigeais la thèse la chimie par voix sec. Merci à mes anciens profs qui m'ont supporté en cours et qui prennent encore le temps de discuter avec moi, même s'ils n'y sont plus obligés. Merci, à tous ces fumeurs avec qui c'est si agréable de respirer : Marion, pour tous les délires à la con (même si quand Lydie est là tu viens plus me chercher pour fumer ☹), Lydie, d'avoir supporté mes vannes à 2 balles (même si quand tu es là, Marion vient plus me chercher ☹), Mouhcine, pour m'avoir conseillé à maintes reprises (et j'en suis sûr donné un grand coup de pouce pour le postdoc), Nico, le fumeur passif qui m'autorise à dévaliser son labo pour toutes mes prép. Marlène et Eliane pour leur gentillesse matinale et de ne pas m'avoir tapé dessus à chaque fois que je ne rangeais pas mon bureau.

Pendant la thèse, je me suis baladé à pal mal d'endroits et souvent sans sous pour me payer l'hôtel. Heureusement, quand on est en galère, y a toujours les amis et la famille pour vous accueillir. Mini, j'ai tellement squatté ton appart à Montpellier que je le connais comme ma poche. Si t'avais pas été là je ne sais pas comment j'aurais fait, merci et encore désolé de t'avoir enfermé dehors… Antoine, pour toutes les soirées pendant l'année de Master 2 et puis après sur Montpellier. Encore merci de m'avoir hébergé et montré la face Nord du Pic Saint

Loup. La p'tite famille Debret de Lyon : Romain et Elise merci de m'avoir si bien accueilli dans votre appart, ça a été super de se retrouver et d'apprendre à mieux se connaître ; Célian, merci d'avoir toujours fait des nuits aussi calmes. Tibo, p'tit Max et Yo, merci pour ces quelques soirées sur Lyon. Ça fait toujours du bien de se revoir. Merci à LeCilVert et sa p'tite famille pour les soirées sur Paname et le magnifique dessin.

Les années de Fac ont vraiment été géniales. La première année passée à Lille m'a permis d'apprendre à travailler mes cours… avec un couz qui bossait comme un fou, je n'ai pas vraiment eu le choix. Merci Mimi et Catherine pour cette année fantastique chez les chtis. Mike, le meuble toujours motivé pour un PES et Gawelle mon poto, merci aussi. Clermont, ça été un renouveau efficace. Olive le fil conducteur de mes années Clermontoises. Si tu n'avais pas été là, je ne sais pas si j'aurais surmonté ça tout seul. Encore maintenant, ces soirées grattes sont une échappatoire bénie. Mon ami, la fac on l'a réussie ensemble. Quentin, pour ces deux années passées à faire les fous jusqu'à point d'heure. Certains matins douloureux, je t'ai maudit, ça a été fantastique. Merci aux copains qui sont encore là de temps en temps pour boire une bière, passer un coup de fil, m'héberger ou être hébergé pour les vacances (oui, encore, je sais…) : Aurélié, Lilian, Lidwine, Séb...

La thèse c'est aussi une aventure qu'on partage avec une grande famille : les thésards. Vous êtes tous un peu plus loufoques les uns que les autres ; je ne vous le dirai qu'une fois : je vous aime. Ces quelques lignes ne seront jamais assez représentatives de tous ce qu'on a vécus ensemble… désolé, mais je n'aurais jamais les mots pour vous remercier comme il se doit. Amélie, Asmaa et Manu, merci car ce n'est pas facile de me supporter au quotidien, et vous vous en êtes très bien tirés pendant toutes ces longues années. Oscar, compagnon des 6-0, 6-1, mon géochimiste préféré et Yannick, compagnon de boisson, repas et pipe (en bois) : merci d'être sorti de votre placard pour vous sociabiliser et nous rejoindre. Gareth le gallois qui aime les femmes mûres (trop mûres… ;-)) ; Gabi, la bretonne aux multiples piercings ; Coto, le renard des toilettes ; Ju, mon binôme de toujours ; Max, mon frère belge ; Caca, la bonne sœur géorgienne ; Gautier, rien n'est plus sale que toi ; Giacomo, el ritalo di tutti frutti; Elo, le tact incarné (même si tu as arrêté de fumer) ; Manon, ma hippie préférée ; Yann, l'homme aux doigts de fées (merci de m'avoir aidé à coller des rondelles) ; Nina, ma ragnagna d'amour ; Greg, mon compagnon belge de SIMS ; Simon, mon copain chauve ; Juliette, ma sœur de serpentine ; Coco, le mouton ; Hanika & Jo, mes canadiens du Mexique préférés (en attendant de voir une photo de vos « gosses ») ; Fanny, d'avoir supporté mes coups de fil ; Deniz, la p'tit sirenne de Turquie ; Engielle & Grace, mes philippinettes préférées ; Maxou, pour tes T-shirts collectors ; Aude, la survivor ; Akhmad, pour ton rire inoubliable ; Zoltan, mon nouveau compagnon de cigarette ; Julien2, le retour, le papa des thésards ; Angélie, la cantalou ; Marine, en espérant que du mieux pour toi… et tous les autres, merci, merci, merci et toujours merci !! Ça va me faire mal de partir et de ne plus vous croiser tous les jours… Le plus tôt sera le mieux. A bientôt !!

Merci papa, maman et Alex, car vous êtes toujours là quand ce n'est pas facile. Vous m'avez toujours secouru et soutenu quand j'en avais besoin. C'est d'abord grâce à vous que j'ai pu y arriver. Ma Tiatia, toi qui m'accompagne toujours dans mes aventures les plus folles,

me rassure, m'encourage… merci pour tous ces sacrifices. Peu importe où on ira et ce que l'on fera, du moment qu'on est ensemble ce sera parfait.

A mon père, ma mère, mon frère et ma Tiatia, je vous dédie cette thèse…

TABLE DES MATIERES

Introduction 1

I. La serpentinisation alpine : de l'océanisation à la subduction 7

I.1.) Les ophiolites dans les Alpes et leur localisation 8

I.1.a.) Structure et découpage paléogéographique des Alpes Occidentales 8

I.1.b.) Localisation et lithologies des ophiolites alpines 12

I.1.c.) Contextes géodynamiques d'exhumation des ophiolites alpines 20

I.1.d.) Structure des océans à expansion lente et ultra-lente analogues à l'océan Ligure 22

I.2.) Caractérisation des différentes variétés de serpentine 27

I.1.a.) La structure des serpentines 27

I.1.b.) Identification des différentes variétés de serpentine 29

- La spectroscopie RAMAN 29
- La spectroscopie infrarouge 30

I.1.c.) Stabilité des serpentines 32

- La stabilité de la lizardite et du chrysotile à basse pression 32
- La transition lizardite/chrysotile - antigorite 35
- Déshydratation de l'antigorite 36

I.3.) La serpentinisation intra-océanique 38

I.3.a.) Texture et minéralogie des serpentinites en domaine intra-océanique 38

I.3.b.) Chimie des serpentinites et serpentines océaniques 41

I.4.) Les serpentinites dans les zones de subduction 46

I.4.a.) Localisation des serpentinites dans la plaque plongeante 46

I.4.b.) Chimie des serpentinites de la plaque plongeante 47

I.4.c.) Localisation des serpentinites dans le coin mantellique 49

I.4.d.) Chimie des serpentinites du coin mantellique 50

I.4.e.) Le magmatisme d'arc 52

I.5.) Conclusions et perspectives d'étude 54

II.L'ophiolite du Montgenèvre : un vestige de l'océan Ligure préservé ? 57
II.1.) Caractérisation des variétés de serpentine par spectroscopie RAMAN et microscopie optique à transmission 58
II.1.a.) Méthodologie RAMAN et littérature 58
II.1.b.) Les serpentines naturelles 61
II.1.c.) I.1.a.) Phases accessoires associées au processus de serpentinisation ... 66
II.2.) L'ophiolite du Montgenèvre 70
II.2.a.) Pétrologie des formations magmatiques 72
- Les (méta)gabbros 73
- Les amphibolites 74
- Les filons doléritiques 74
- Le refroidissement intra-océanique de la lithosphère à travers les métagabbros. 76
II.2.b.) Pétrologie des serpentinites 76
- Liz-serpentinite 77
- Atg/liz-serpentinites 81
II.2.c.) Géochimie des serpentinites du Montgenèvre 82
- Analyses de roches totales 83
- Analyses in situ des textures océaniques 84
- Analyses in situ des antigorites 86
II.2.d.) La serpentinisation : un processus d'homogénéisation 87
II.2.e.) Le rôle des fluides lors de la serpentinisation 88
II.2.f.) Les contextes géodynamiques de serpentinisation de l'ophiolite du Montgenèvre 90

III.La serpentinisation des ophiolites du Queyras et du Cap Corse 97
III.1.) Le prisme sédimentaire du Queyras. 98
III.1.a.) Observations pétrologiques et évolution P-T 98
- Les métagabbros 98
- Les serpentinites 101
III.1.b.) Evolution géochimique des serpentinites 105
III.2.) Les ophiolites du Cap Corse 111
III.2.a.) L'ophiolite de Centuri 112

III.2.b.) Ophiolites de la partie Nord-Est du Cap Corse 115
III.3.) L'ophiolite du Monte Maggiore..... 117
III.3.a.) Pétrologie des métagabbros 118
III.3.b.) Pétrologie des péridotites serpentinisées 121
III.3.c.) Pétrologie de l'enveloppe de serpentinites 126
III.3.d.) Géochimie des veines des péridotites serpentinisées 128
III.3.e.) Géochimie des minéraux des serpentinites massives 131
III.4.) Chemin P-T des ophiolites du Cap Corse 132
III.5.) Serpentinisation intra-océanique des péridotites 136
III.6.) La lithosphère océanique du Monte Maggiore : une zone de serpentinisation progressive. 139

IV.Les ophiolites éclogitiques du Monviso et du Lanzo..... 143
IV.1.) L'ophiolite du Monviso 144
IV.1.a.) Conditions P-T des métagabbros et évolution géodynamique du massif. 146
IV.1.b.) Pétrologie des serpentinites..... 148
- Les serpentinites de la vallée de Chianal..... 148
- Les serpentinites du Lago Superiore 151

IV.1.c.) Evolution PT des serpentinites 13 152
IV.1.d.) Chimie des serpentinites du Monviso 154
IV.1.e.) Chimie des serpentines du Monviso..... 156
IV.1.f.) L'hétérogénéité chimique des serpentinites du Monviso et implication sur le comportement des éléments lors de la subduction..... 160
IV.2.) L'ophiolite du Lanzo..... 163
IV.2.a.) Article - Publié à Journal of Metamorphic Geology: Three steps of serpentinization in an eclogitized oceanic serpentinization front (Lanzo Massif – Western Alps) 165
IV.2.b.) Article – Accepté à Chemical Geology: Trace element behaviour during serpentinization / de-serpentinization of an eclogitized oceanic lithosphere: a LA-ICPMS study of the Lanzo ultramafic massif (Western Alps)..... 189
IV.2.c.) Les veines de serpentinisation de Germagnano..... 244
- Pétrologie des veines du Sud de la coupe de Germagnano 245
- Géochimie des veines du Sud de la coupe de Germagnano 248

▪ Modèle d'extraction des fluides dans les péridotites lors de la subduction 253

IV.2.d.) Evolution de la structure de la lithosphère et circulation des fluides lors de la subduction 256

V.Synthèse 259

V.1.) Evolution pétrographique des serpentinites lors de la subduction 260

V.2.) Le comportement des FME au cours de la serpentinisation de l'océan Ligure 263

V.3.) La transition lizardite et/ou chrysotile en antigorite 269

V.3.a.) Variations des concentrations en FME des antigorites dans les Alpes 270

V.3.b.) Mise en évidence du rôle des sédiments lors des processus de serpentinisation 272

V.3.c.) Composition des fluides relâchés par la plaque plongeante lors de la transition lizardite vers antigorite 275

V.3.d.) Transferts des fluides depuis la plaque plongeante jusqu'au coin mantellique 276

V.4.) La composition des fluides lors de la déshydratation de l'antigorite 278

V.5.) Bilan chimique de la serpentinisation dans les Alpes Occidentales 279

VI.Comportement des éléments volatils et halogènes dans les serpentines lors du métamorphisme prograde 285

VI.1.) Préparation des échantillons 287

VI.2.) Article – Sous presse à Terra Nova: F, Cl and S input via serpentinites in subduction zones: implications on the nature of the fluid released at depth... 289

VI.3.) Conclusion 304

VII.Le cycle du Fer 307

VII.1.) Le comportement magnétique des oxydes de fer dans les serpentinites.. 309

VII.1.a.) Généralités 309

VII.1.b.) Identification des minéraux ferromagnétiques dans les serpentinites..... 310

VII.1.c.) Cycle d'hystérésis 315
VII.1.d.) Application aux serpentinites 317
▪ Identification des minéraux ferromagnétiques dans les serpentinites alpines 317
▪ Cycles d'hystérésis dans les serpentinites alpines et quantification du mode de la magnétite 320
VII.2.) Spectroscopie par absorption des rayons-X 326
VII.1.a.) Acquisition du signal XAS 329
VII.2.b.) Traitement du signal 331
VII.3.) Article – Soumis à Geochemistry Geophysics Geosystems: Fe redox state in serpentine during subduction: characterization of the nature of the released fluids. 335
VII.4.) Evolution du rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} dans les serpentines du Queyras 376
VII.5.) Conclusions 378

Conclusions et perspectives 383

Références Bibliographiques 389

Annexes 407

Introduction

Problématiques générales

Les zones de subduction sont le lieu de transferts de fluides et d'éléments chimiques entre la plaque plongeante qui se déshydrate et le coin mantellique métasomatisé. Les basaltes d'arc analysés à l'aplomb de ces zones sont enrichis en eau, éléments en trace (Ryan et al., 1995), halogènes (Le Voyer et al., 2010), volatils (Métrich et al., 1999 ; Bouvier et al., 2010) et ont un rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} (Kelley & Cotrell, 2009) plus élevé que les MORB ou OIB. Ces observations ont abouti à un modèle reconnu par la communauté scientifique et devenu classique dans les ouvrages d'enseignement : la source des magmas d'arc est la péridotite métasomatisée du coin mantellique, et c'est l'ajout d'une phase fluide oxydée, libérée lors de la dévolatilisation de la plaque plongeante qui permet leur formation, par diminution de la température de fusion de la péridotite. Ces fluides provenant de la plaque plongeante transporteraient divers éléments en trace, mobiles dans les fluides, volatils et halogènes conférant aux magmas d'arc leurs spécifiés chimiques. Néanmoins, ce modèle est basé essentiellement sur les observations des laves d'arc et de leurs inclusions primaires. Encore peu d'études s'intéressent à l'évolution de la composition de la plaque plongeante et des fluides relâchés lors de sa dévolatilisation pendant le métamorphisme prograde. Notre travail s'inscrit dans ce contexte de subduction : le but est d'apporter de nouveaux éléments de réflexion permettant de préciser la nature et la composition des fluides relâchés par la plaque plongeante lors de sa dévolatilisation.

Avant de s'intéresser aux transferts de fluides des zones de subduction, il est nécessaire de caractériser la composition de la plaque plongeante dès l'océanisation. Au niveau des dorsales lentes ou ultra-lentes, la production magmatique est faible. Dans ce

contexte, les péridotites mantelliques peuvent affleurer au niveau du plancher océanique et au contact avec l'eau celles-ci sont serpentinisée (Mével, 2003). Cet épisode de serpentinisation est accompagné d'une addition de différents éléments mobiles dans les fluides (Vils et al., 2008 ; Kodolanyi et al., 2012), volatils (Alt & Shanks, 2003 ; Delacour et al., 2008a) et d'une augmentation du rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} dans la péridotite (Marcaillou et al., 2011 ; Andreani et al., 2013). Les serpentinites sont fortement hydratées par rapport aux autres lithologies de la lithosphère océanique ; elles peuvent contenir jusqu'à 13 wt% d'eau. Ainsi, il est proposé que ces roches soient un vecteur majeur de transfert des éléments mobiles dans les fluides, des volatils et de l'eau depuis la ride jusqu'aux zones de subduction. Elles joueraient alors un rôle important lors du métasomatisme de la péridotite du coin mantellique par des fluides qu'elles libéreraient en se déshydratant (Hattori & Guillot, 2007). Néanmoins, il existe encore peu de contraintes sur le comportement des éléments en trace, volatils, halogènes et sur l'évolution de l'état redox du Fe dans les serpentines composant la plaque plongeante lors du métamorphisme prograde en zone de subduction.

Objectifs de cette thèse

L'approche présentée dans cette thèse repose sur l'étude pétrographique et géochimique du métamorphisme dans les serpentinites de la plaque plongeante en zone de subduction. Pour cela nous nous sommes intéressés aux ophiolites des Alpes Occidentales.

Les Alpes occidentales sont un lieu privilégié pour étudier les transferts de fluides en subduction (e.g. Scambelluri et Philippot, 2001). En effet, les différentes ophiolites alpines ont enregistré des conditions métamorphiques variables, depuis les faciès Schistes Verts et Schistes Bleus, jusqu'au faciès Eclogites, modélisant un gradient de subduction. La particularité de ces ophiolites est d'être l'équivalent des océans Atlantique et Indien actuels (Lagabrielle et Cannat, 1990), c'est-à-dire formés au niveau d'un océan à vitesse d'expansion

lente et, de ce fait, majoritairement composées de serpentinites enveloppant des poches gabbroïques et surmontés de façon sporadique par des laves en coussins. Par ailleurs, il existe dans les Alpes des fragments de lithosphère océanique peu ou pas affectés par la convergence pouvant servir de référence à l'océan alpin et permettant de comparer sa composition à celle des océans actuels. Les processus liés au fonctionnement de la ride ont donc été étudiés dans ces ophiolites de bas degré métamorphique en comparaison avec les données disponibles de sites océaniques de la ride lente atlantique : serpentinites draguées sur le site hydrothermale de Rainbow et échantillons de forage des sites Kane et ODP 304-305 de Atlantis massif. Pour comprendre l'évolution de la composition des serpentinites de la plaque plongeante et contraindre la composition et la nature des fluides relâchés par celles-ci lors du métamorphisme prograde en subduction, nous avons choisi d'étudier les ophiolites du Montgenèvre (faciès Schistes Verts et référentiel océanique potentiel), du Monte Maggiore et du Queyras (faciès Schistes Bleus), du Viso et du Lanzo (faciès Eclogites).

Dans la première partie de ce travail de thèse, nous reconstruisons l'histoire métamorphique des serpentinites composant les ophiolites alpines. Pour cela, une campagne de terrain a été effectuée dans les sites ophiolitiques cités ci-dessus. Les échantillons ont été ensuite caractérisés en lame mince et les différentes générations de serpentine ont été identifiées par spectroscopie RAMAN et Microscopie Electronique à Transmission (MET). Durant cette étude, nous avons identifié deux transitions de phase principales dans les ophiolites alpines lors de la subduction : la transition lizardite vers antigorite depuis les conditions du faciès Schistes Verts à celles du Schistes Bleus et les premières étapes de la déshydratation de l'antigorite en olivine de déserpentinisation. Ce travail constitue la base des études géochimiques in situ présentées dans la suite de cette thèse.

La seconde partie est une étude systématique, in situ par LA-ICPMS des différentes générations de serpentine identifiées dans les ophiolites alpines. Cette approche, développée

dans la thèse de Deschamps (2010), permet de caractériser les interactions fluides ayant lieux lors des processus de serpentinisation et de déserpentinisation. Grâce à celle-ci, nous avons pu suivre l'évolution de la composition des serpentines lors du métamorphisme prograde en zone de subduction et en déduire la composition des fluides libérés vers le coin mantellique lors des transitions de phase de la serpentine. Des analyses ont été effectuées sur des ophiolites appartenant aux prismes d'accrétion du Queyras où les serpentinites ont interagi avec des fluides relâchés par les sédiments lors de leur déshydratation et sur des ophiolites de la plaque plongeante (Montgenèvre, Monte Maggiore, Monviso, Lanzo) ou peu de sédiments sont présents.

Les résultats obtenus durant cette étude nous ont permis de constituer une suite d'échantillons de serpentinites non contaminées par des fluides externes lors de la subduction et représentative de l'évolution métamorphique de la plaque plongeante. Sur cette suite caractérisée pétrologiquement et géochimiquement, nous avons réalisée deux autres types de mesures in situ inédites dans les serpentines en zone de subduction : (1) des analyses à la sonde ionique de Nancy. Lors de ces mesures, nous nous sommes focalisés sur le comportement des éléments halogènes (F, Cl) et volatils (S) dans les serpentines lors de la subduction. (2) des analyses XANES ont été réalisées sur la ligne LUCIA du synchrotron SOLEIL. Ces analyses nous ont permis d'avoir accès à l'état redox du fer dans la serpentine lors de la subduction et de faire des hypothèses dur la nature des fluides libérés ainsi que les mécanismes de formations de ces fluides.

Plan de Thèse

Les trois grandes parties de l'étude sont présentées sous forme de sept chapitres :

Le premier chapitre est une présentation générale des connaissances de la littérature sur les ophiolites alpines d'une part, les processus de serpentinisation en contexte intra-

océanique et dans les zones de subduction d'autre part. L'importance des serpentinites lors des transferts de fluides en zone de subduction est mise en avant.

Le deuxième chapitre détaille les processus de serpentinisation à travers l'exemple de l'ophiolite du Montgenèvre qui est l'ophiolite de plus bas degré métamorphique étudié dans cette thèse. Dans cette partie, nous remettons en cause l'origine du métamophisme de basse température affectant l'ophiolite : nous proposons que celui-ci soit acquis lors de l'initiation de la subduction. Ce chapitre détaille aussi les méthodes (spectroscopie RAMAN, Microscopie Electronique à Transmission et ICPMS à ablation laser) utilisées dans cette thèse pour identifier les différentes variétés de serpentine et caractériser leur évolution chimique lors de la subduction.

Dans le troisième chapitre, nous opposons les serpentinites du Queyras à celles de l'ophiolite du Monte Maggiore. Ces massifs ont enregistré des conditions P-T similaires, du faciès Schistes Bleus. Ces ophiolites présentent l'évolution pétrographique des serpentinites lors de la transition de la lizardite vers l'antigorite. Néanmoins, ces deux ophiolites ont évolué dans deux contextes géodynamiques différents : le massif du Monte Maggiore est une portion de la plaque plongeante présentant un front de serpentinisation océanique et qui ne montre pas d'interaction avec les sédiments ; les ophiolites du Queyras ont évolué au sein des sédiments du prisme d'accrétion lors de la subduction, dans le prisme d'accrétion. Dans ces deux cas de figure, l'évolution chimique de la serpentine lors de la subduction est très différente.

Le quatrième chapitre présente les ophiolites éclogitiques du Monviso et du Lanzo. Ces dernières ont enregistré les premières étapes de la déshydratation de l'antigorite en olivine de déserpentinisation. La partie de ce chapitre concernant le massif du Lanzo est présentée sous forme de deux articles publié à Journal of Metamorphic Geology (Debret et al., 2013) et accepté à Chemical Geology. Les résultats obtenus dans le massif du Lanzo nous ont

permis de reconstruire l'évolution structurale, pétrologique et géochimique de la lithosphère depuis la ride jusqu'à la subduction. Cette partie est suivie d'une étude comparative entre les ophiolites du Monte Maggiore et du Lanzo qui présentent chacune un front de serpentinisation.

Le chapitre cinq est une synthèse comparative géochimique des différentes ophiolites alpines décrites dans les chapitres précédents. Dans un premier temps, nous essayons d'établir les conditions de serpentinisation de l'océan ligure en comparant la composition des assemblages à lizardite/chrysotile des textures maillées et bastites des serpentinites alpines à celle des serpentinites des océans actuels. Dans un second temps, nous différencions chimiquement les deux types d'évolution géochimique observés dans les serpentinites lors de la subduction (plaque plongeante et prisme d'accrétion), puis nous effectuons un bilan chimique des serpentinites en zone de subduction.

Le chapitre six contient des données in situ sur les éléments halogènes (F, Cl) et volatils (S) dans les serpentines en contexte de subduction. Ces analyses ont été obtenues à la sonde ionique de Nancy et font l'objet d'une publication à Terra Nova (Debret et al., in press). Dans cette étude, nous suggérons que ces éléments sont majoritairement libérés de la composition de la serpentine lors de la transition lizardite vers antigorite, par des fluides riches en SO_X.

Le chapitre sept présente la méthode XANES permettant de déterminer le rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} dans les serpentines. L'objectif de ce chapitre est d'établir les conditions redox du Fe dans les serpentinites et les serpentines lors de la subduction. Nous proposons que la mobilité des éléments lors de la transition lizardite vers antigorite soit contrôlée par l'évolution redox des serpentines. Ces résultats sont soumis à la revue Geophysics, Geochemistry, Geosystems.

I. La serpentinisation alpine : de l'océanisation à la subduction

La première partie de ce chapitre présente le cadre géologique et géodynamique des Alpes. Elle se focalise sur la zone Piémontaise où affleurent de nombreuses reliques de la lithosphère océanique. Dans les massifs ophiolitiques alpins, les serpentinites, les péridotites et les sédiments sont les lithologies les plus fréquentes par rapport aux métagabbros. La seconde partie est dédiée à l'étude des différentes espèces de serpentines et leurs domaines de stabilité (P-T) respectifs. Les deux parties suivantes sont des synthèses des études géophysiques, pétrologiques et géochimiques s'intéressant aux processus de serpentinisation en contexte intra-océanique puis en zone de subduction. La dernière partie a pour but de présenter l'originalité de cette thèse qui consiste à suivre l'évolution de la composition des serpentinites et des serpentines dans la lithosphère océanique depuis leur genèse à la ride jusqu'à leur déshydratation lors de la subduction, ceci afin de : contraindre la composition et la nature des fluides relâchés par la plaque plongeante, mieux comprendre les compositions atypiques des péridotites et serpentinites du coin mantellique et des magmas d'arc et mettre en évidence le rôle des serpentinites dans le cycle élémentaire des zones de subduction.

I.1.) Les ophiolites dans les Alpes et leur localisation

Les Alpes correspondent à une vaste zone orogénique dont la formation débute au Jurassique. Elles forment actuellement un édifice topographique dont les sommets culminent à plus de 4000 m. Cette chaîne de montagnes constitue un arc s'allongeant sur plus d'un millier de kilomètres depuis les rives françaises de la méditerranée au sud-ouest jusqu'aux portes de Vienne (Autriche) au nord-est (Figure I.1).

D'un point de vue géologique, les Alpes résultent de la fermeture de l'océan Ligure (ou Liguro-piémontais), puis de la collision des marges européennes et apulienne. Cette chaîne de montagnes est composée d'un empilement d'unités paléogéographiques d'origine océanique (océan Ligure) et continentales (marges européenne et apulienne). La marge européenne est située sous un empilement d'unités océaniques composées de méta-ophiolites et de métasédiments océaniques. Celles-ci représentent les vestiges de l'océan Ligure. Les ophiolites de l'océan Ligure et la marge européenne affleurent principalement à l'ouest dans les Alpes Occidentales, partie arquée de la chaîne, et Centrales (Figure I.1) et localement à l'est dans les Alpes Orientales à travers des fenêtres tectoniques. Le domaine Austro-Alpin correspond à la marge continentale africaine et affleure dans les Alpes Orientales, où il recouvre quasi-complétement les deux ensembles précédents (Figure I.1).

I.1.a.) Structure et découpage paléogéographique des Alpes Occidentales

Les zones structurales majeures des Alpes sont délimitées par de grands chevauchements (Figure I.1). Dans les Alpes Occidentales et Orientales, la marge continentale européenne, non affectée par la collision alpine, est séparée des nappes océaniques et européennes (massifs internes) métamorphiques par le chevauchement

Pennique. A l'Est et au Sud, la ligne insubrienne, accident vertical affectant la lithosphère dans son ensemble, représente la limite tectonique entre la zone interne de la chaine alpine et les Alpes Méridionales, marge apulienne peu déformée (Figure I.1).

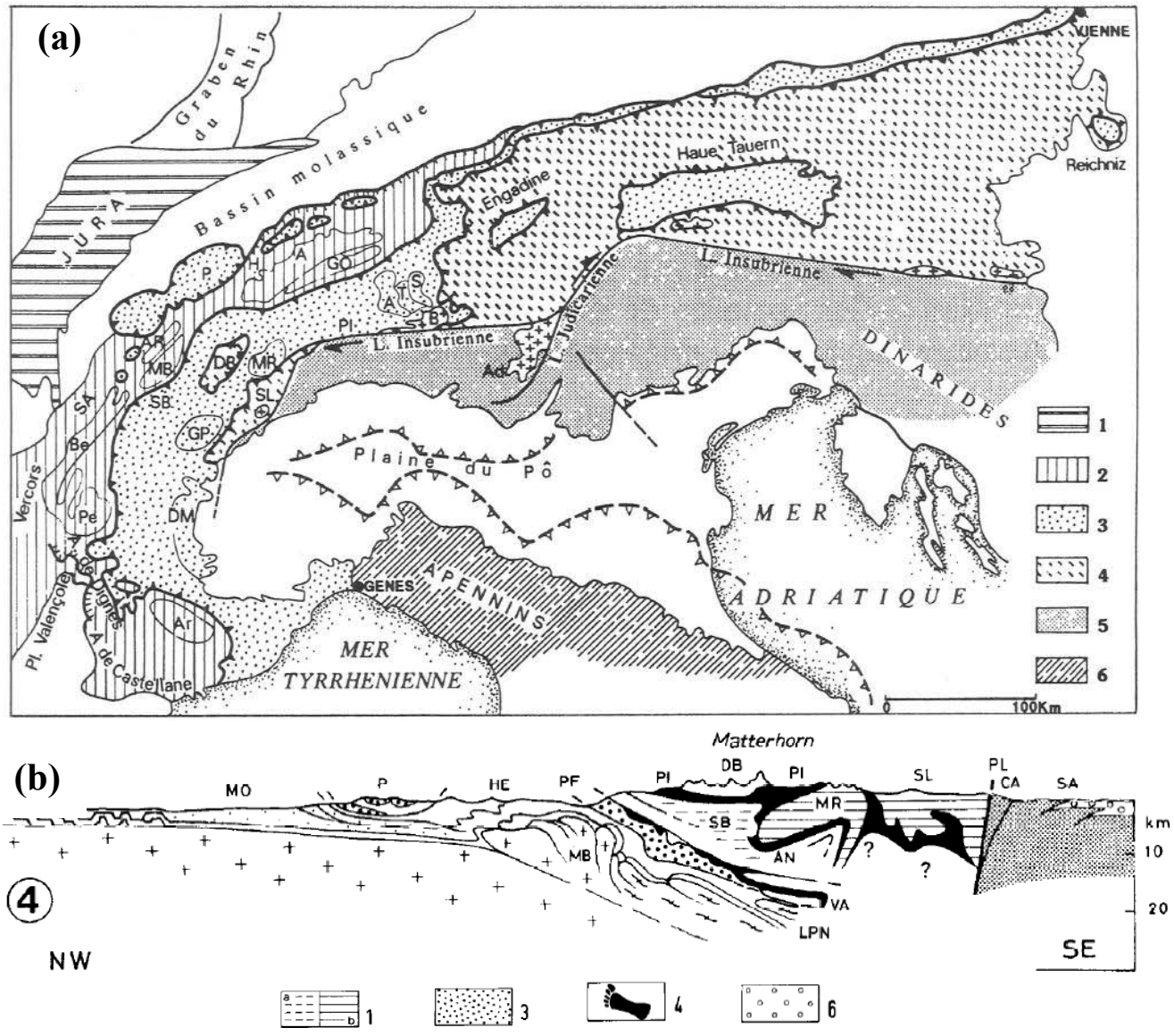


Figure I.1 : (a) Schéma structural des Alpes montrant les 3 grandes unités d'origine européenne (1 : Jura ; 2 : zone externe), océanique (3 : zones internes penniques) et Apulienne (4 : nappes austro-alpines ; 5 : Alpes Méridionales ; 6 : Appenins). (b) Coupe schématique présentant les structures profondes des Alpes et le métamorphisme associé. 1 : formations enregistrant les conditions des faciès Schistes Bleus et Eclogites ; 3 : unité de flysch ; 4 : unités ophiolitiques Schistes Bleus et Eclogitiques ; 6 : dépôts molassiques tertiaires (Polino et al., 1990).
SA/H, zone externe : Subalpine et Helvétique – Ar/AR/A/Go, massifs cristallins externes : Argentera, Aiguilles Rouges, Aar, Gotthard – P : nappes préalpines - DM/GP/MR/SB/PI/A/T/S, massifs cristallins internes : Dora Maira, Grand Paradis, Mont Rose, Grand Saint-Bernard, nappes Penniques Inférieures, Adula, Tambo, Suretta – DB/SL, massifs autro-alpin : Dent Blanche, Sesia Lanzo – B/Ad, granites : Bergell et Adamello.

L'océan Ligure est né en même temps que l'Atlantique central au Jurassique moyen, vers 165 Ma. Il est relié à celui-ci par l'intermédiaire d'une zone transformante passant au Sud de Gibraltar. Cet évènement constitue le début de la dislocation de la Pangée. A ce moment, l'Afrique est encore rattachée à l'Amérique du Sud.

La période de rifting et d'expansion de l'océan Ligure ne dure que 11 à 30 Ma, ce qui suppose que l'océan est petit (environ 300 km de large ; Cordey et al., 2012 ; Li et al., 2013). Entre 115 et 80 Ma, l'ouverture de l'océan Atlantique Sud entraine la remontée de la plaque Afrique vers le Nord et le début de la subduction de l'océan Ligure sous la marge apulienne. La croûte océanique est alors métamorphisée dans les conditions des faciès Schistes Verts jusqu'à celles du faciès Eclogites. Enfin, vers 45 Ma, après la disparition de l'océan, la plaque Europe est elle aussi entrainée jusqu'à de très grandes profondeurs (conditions du faciès Eclogites et UHP). Ce stade provoque l'arrêt de la subduction et un épisode de raccourcissement accompagné de la mise en place de chevauchements permettant l'exhumation des parties profondes enfouies durant la subduction.

Les vestiges de l'océan Ligure sont nombreux dans les Alpes Occidentales (Figure I.2) où ils enregistrent des conditions métamorphiques variées depuis celles des faciès Schistes Verts à l'Ouest jusqu'à celles du faciès Eclogites à l'Est. Ainsi, l'exhumation des unités profondes a préservé la disposition géométrique de la subduction. Les ophiolites des Alpes Occidentales sont associées à des formations d'origine continentale ou sédimentaire. On retrouve d'est en ouest (Figure I.1, Figure I.2):

- La zone externe (ou domaine Dauphinois) correspond au socle de la marge européenne (massifs cristallins externes) et à sa couverture sédimentaire. Cet ensemble n'est pas entré en subduction et n'est donc pas ou peu affecté par le métamorphisme alpin.

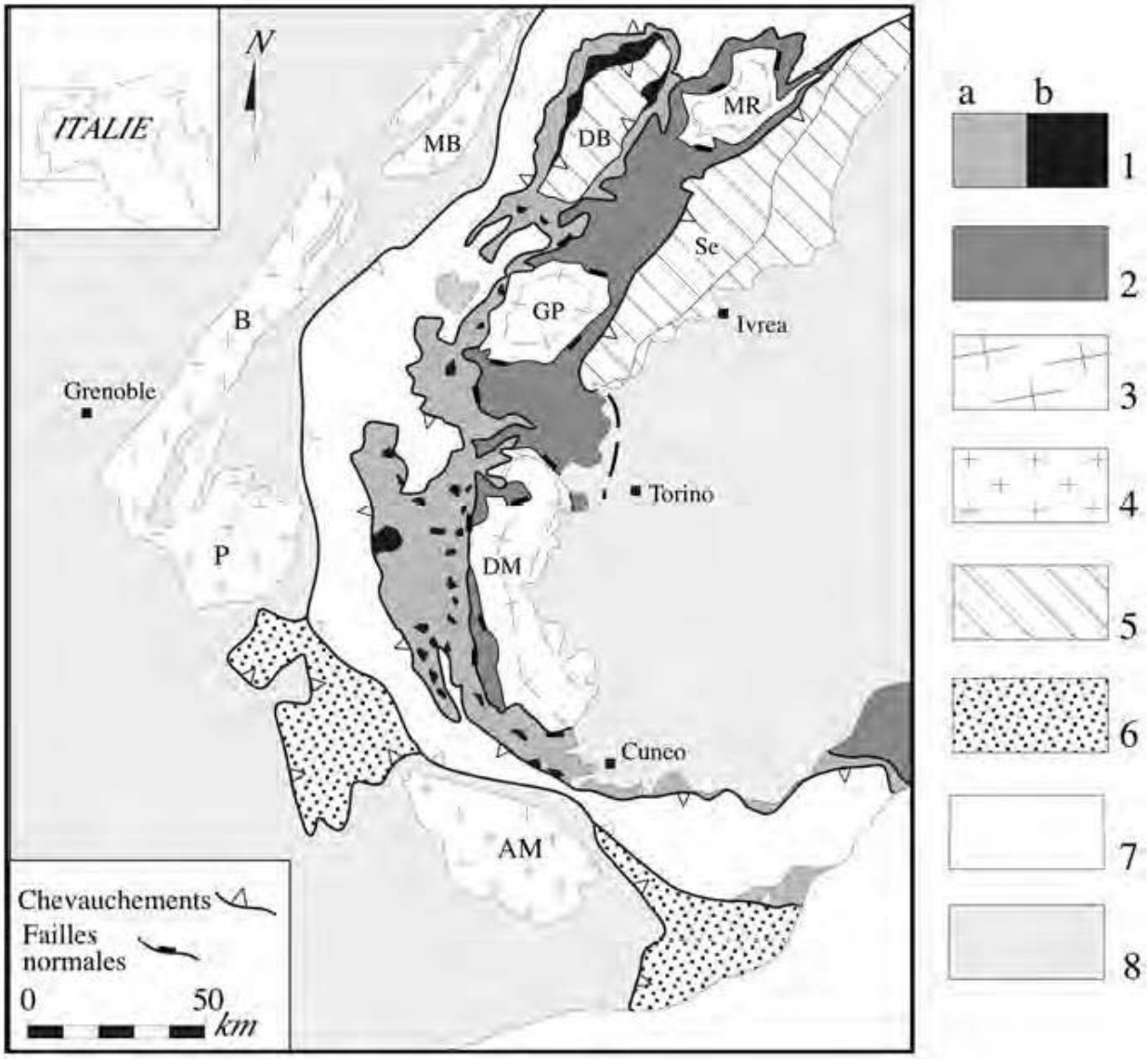


Figure I.2 : Schéma structural des Alpes occidentales. (Schwartz, 2000). 1- Zone piémontaise Schistes Verts à Schistes Bleus, a-schistes lustrés, b-ophiolites. 2- Zone piémontaise éclogitique. 3- Massifs cristallins internes (DM : Dora Maira, GP : Grand Paradiso, MR : Mont Rose). 4- Massifs cristallins externes (P : Pelvoux, B : Belledonne, MB : Mt Blanc, AM : Argentera-Mercantour). 5- Austro-Alpin (DB : Dent Blanche, Se : Sesia). 6- Flyschs à hemintoïdes. 7- Nappes Briançonnaises. 8- Zone Dauphinoise et sédiments tertiaires de la plaine du Po.

La zone interne correspond aux unités entrainées dans la subduction/collision alpine et donc fortement métamorphiques. Ces formations sont séparées de la zone externe par le chevauchement pennique frontal. On distingue :

- La zone Piémontaise comprenant des portions de métaophiolites pouvant être enveloppées dans les métasédiments océaniques du prisme d'accrétion (Schistes

lustrés). Ces unités enregistrent des conditions métamorphiques variables depuis les conditions du faciès Schistes Verts jusqu'à celles du faciès Eclogites.

- Les massifs cristallins internes (Dora Maira, Grand Paradis et Mont-Rose) représentent les portions de croûte continentale européenne subduites lors du cycle alpin. Ces unités sont fortement métamorphiques et enregistrent des conditions P-T du faciès Schistes Bleus à Eclogites et d'Ultra Haute Pression (UHP).
- Le domaine Austro-Alpin (Sésia, Dent-Blanche) est peu représenté dans les Alpes occidentales. Il s'agit de portions de croûte continentale apulienne déformées et métamorphisées dans les conditions des faciès Eclogite.

A l'est, la ligne insubrienne, structure décrochante dextre d'échelle crustale, représente la limite entre les Alpes Occidentales et l'avant pays Apulien sur lequel s'est déposé et développé le puissant bassin tertiaire du Pô.

I.1.b.) Localisation et lithologies des ophiolites alpines.

Les ophiolites piémontaises sont composées d'une association de métasédiments, métabasaltes, péridotites plus ou moins serpentinisées et de métagabbros. Les reconstructions lithostratigraphiques réalisées dans les années 70-90 (e.g. Lemoine et al., 1970) montrent que ces ophiolites ne correspondent pas au modèle défini lors de la conférence de Penrose (Anonymes, 1972). En effet, elles sont caractérisées par (1) une faible proportion de basaltes et de laves en coussins reposant stratigraphiquement sur des serpentinites et/ou des métagabbros ; (2) des niveaux discontinus de métagabbros mis en place dans un encaissant péridotitique ; (3) l'absence de complexe filonien (Figure I.3). Ces observations ont permis de proposer que ces ophiolites sont les vestiges d'un océan où la production magmatique était faible et discontinue dans le temps (Lombardo & Pognante, 1982 ; Lagabrielle et al., 1982, 1984 ; Lagabrielle & Cannat, 1990). Dans ce contexte, l'expansion océanique serait

accommodée par la présence d'une faille de détachement permettant l'exhumation en surface des serpentinites et métagabbros (Lombardo & Pognante, 1982 ; Lagabrielle, 1987 ; Lemoine et al., 1987 ; Manatschall et al., 2011).

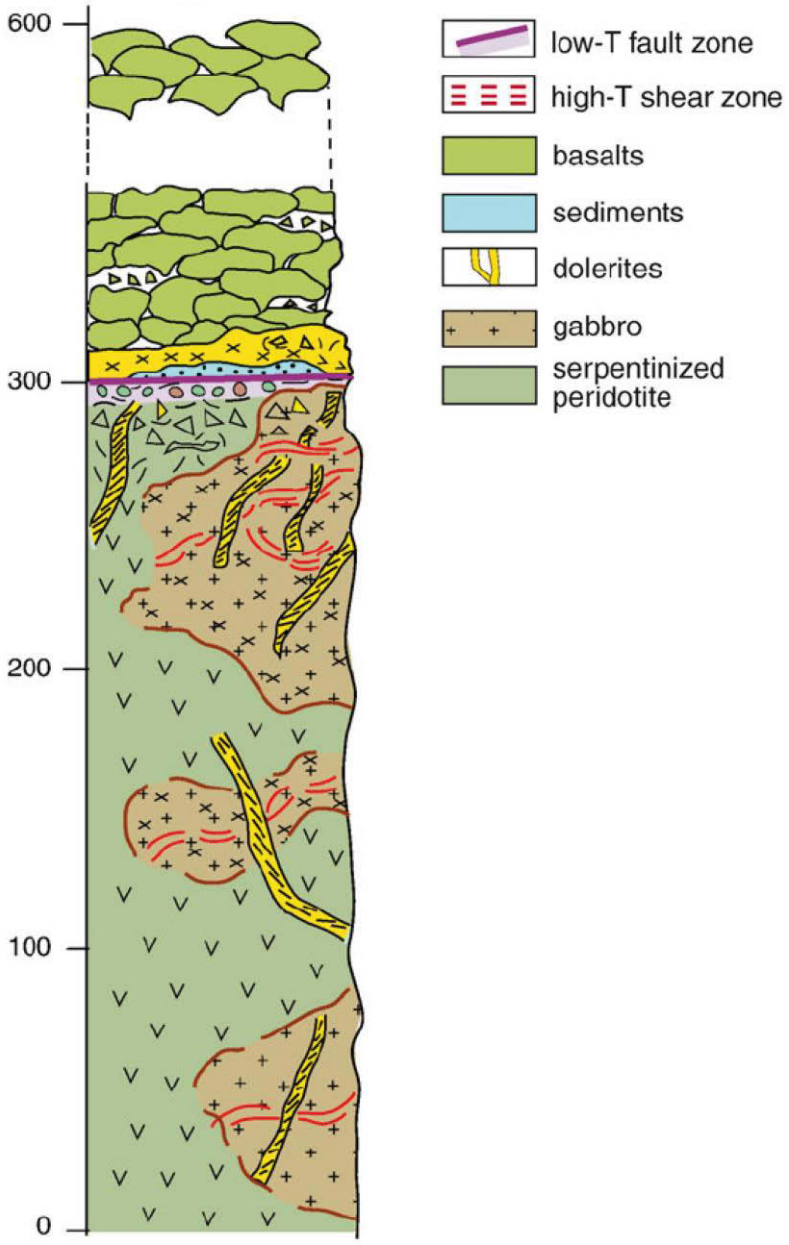


Figure I.3 : Exemple de Log stratigraphique réalisé dans les ophiolites alpines (Manatschal et al., 2011).

Les ophiolites piémontaises sont affectées par un métamorphisme de HP-HT allant depuis les conditions des faciès Schistes Verts jusqu'à celles du faciès Eclogites. Dans la zone

interne des Alpes Occidentales, celles-ci présentent des lithologies proches, mais en proportions variables.

Les ophiolites des massifs du Montgenèvre, du Queyras et du Monviso affleurent localement le long d'un transect Ouest-Est s'étendant sur une vingtaine de kilomètres depuis la ville de Briançon (France) jusqu'à la plaine du Pô (Figure I.4). Le long de ce transect, les ophiolites sont associées au domaine sédimentaire des Schistes Lustrés. Ces derniers sont des métasédiments de type calcschistes et chloritoschistes fortement déformés et métamorphisés dans les conditions des faciès Schistes Verts à Schistes Bleus. L'ensemble est bordé à l'Ouest par les sédiments du domaine Briançonnais et à l'Est par le massif cristallin interne de Dora Maira (Figure I.4).

Les ophiolites du Montgenèvre, du Queyras et du Monviso ont une composante magmatique relativement importante présentant une signature géochimique de type MORB (e.g. Bertrand et al., 1987) associée à des serpentinites et/ou des métasédiments qui sont abondants dans le Queyras. Le matériel magmatique est constitué de poches de métagabbros hectométriques associées à de rares filons, des laves en coussin, des métabasaltes et des brèches volcaniques (e.g. ophiolite du Montgenèvre). Ces poches de métagabbros ne formaient pas des niveaux continus dans la croûte océanique à l'origine de ces ophiolites, mais des chambres magmatiques de refroidissement temporaires et isolées. Elles sont emballées dans un manteau totalement serpentinisé et/ou des métasédiments dans le Queyras. Ces ophiolites représentent un échantillonnage des premiers kilomètres de la lithosphère océanique (Schwartz et al., 2001 ; Chalot-Prat, 2005 ; Angiboust et al., 2012).

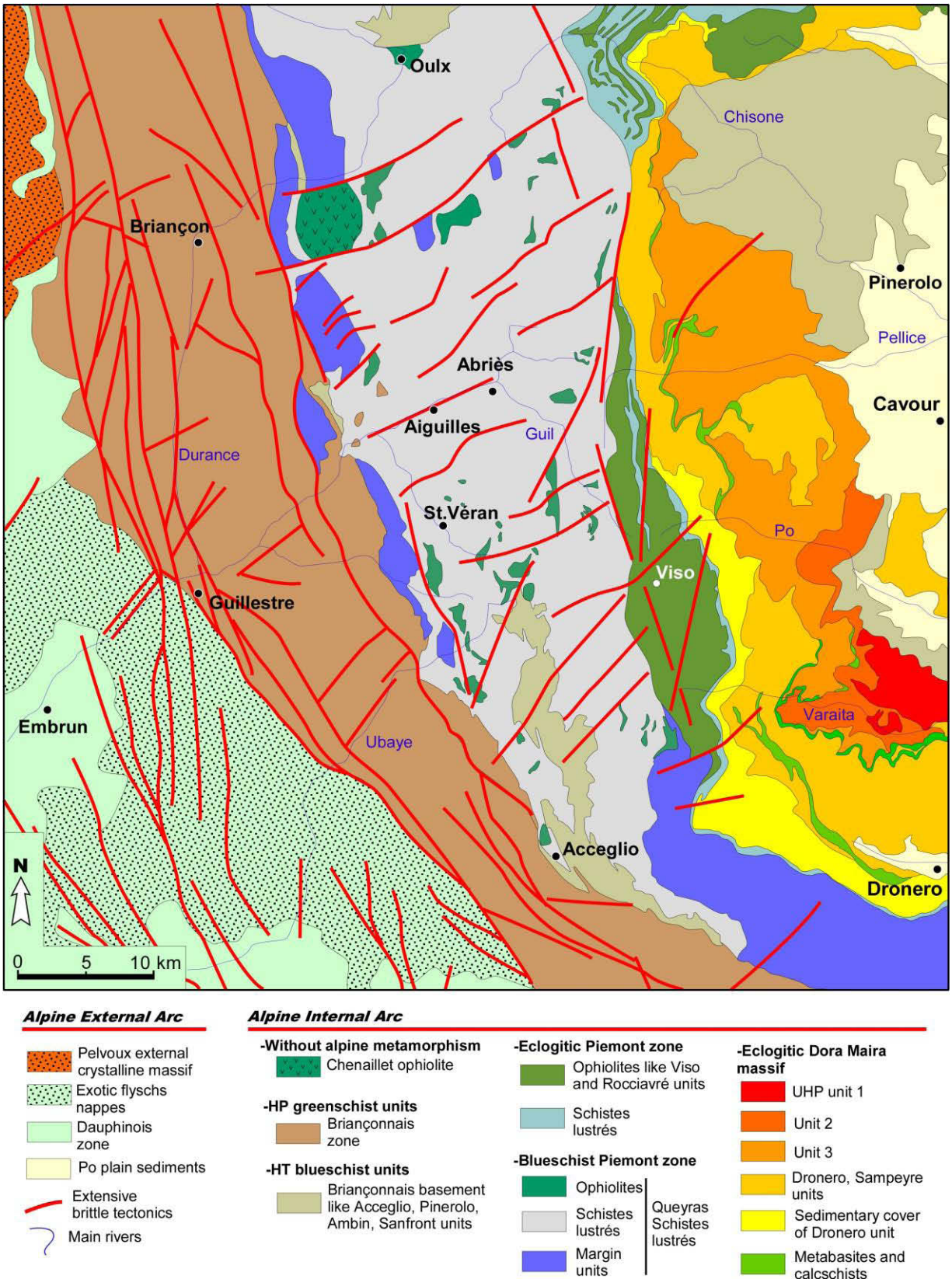


Figure I.4 : Schéma structural du transect Montgenèvre-Queyras-Monviso (Lardeaux et al., 2006)

Les serpentinites et les métagabbros du transect Montgenèvre-Queyras-Monviso enregistrent des conditions métamorphiques variant depuis le faciès Schistes Verts à l'Ouest jusqu'au faciès Eclogites à l'Est (Figure I.4). L'ophiolite du Montgenèvre, à l'extrême Ouest, repose sur l'unité métamorphique de Lago Nero à la faveur d'un chevauchement (Caby, 1995 ; Figure I.4). Cette ophiolite enregistre des conditions métamorphiques de Basse Pression (BP) variant depuis les conditions du faciès Granulites à Schistes Verts (Mével, 1978). Elle est considérée comme un vestige de l'océan Ligure obducté et non affecté par le métamorphisme alpin (e.g. Chalot-Prat, 2005). Plus à l'Est, les ophiolites du Queyras sont emballées dans les unités des Schistes Lustrés (Figure I.4). Elles présentent une évolution progressive des conditions métamorphiques dans le faciès Schistes Bleus en allant vers l'Est (Schwartz, 2001). A l'extrême Est, l'ophiolite du Monviso est accolée au massif de Dora Maira (Figure I.4). Elle enregistre des conditions métamorphiques du faciès Eclogites (e.g. Schwartz et al., 2001 ; Angiboust et al., 2012).

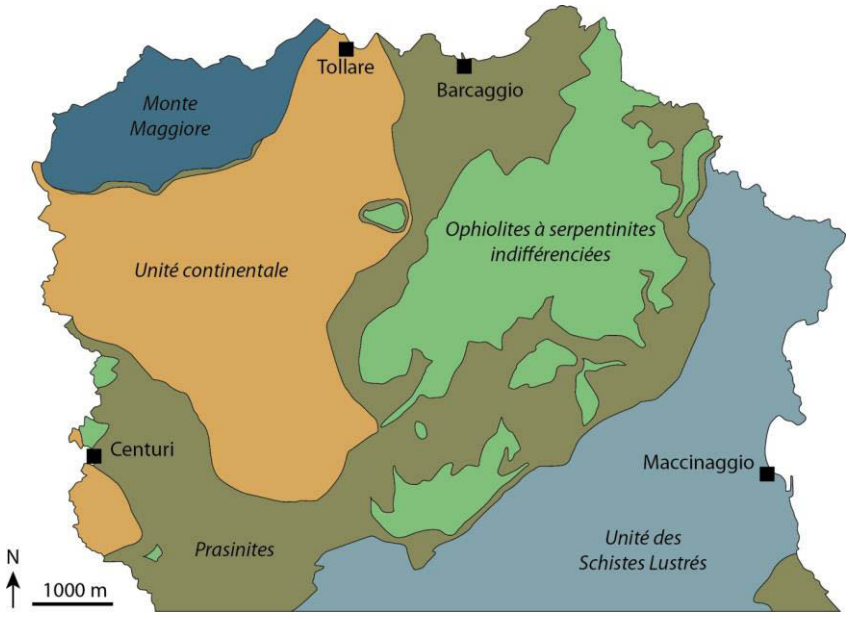


Figure I.5 : Carte géologique présentant les principales unités affleurant à la pointe du Cap Corse (d'après Lahondère et al., 1992).

Les ophiolites du Monte Maggiore (Cap Corse) et du massif du Lanzo (Alpes Occidentales, au nord de Turin) se distinguent des précédentes par une très faible composante magmatique limitée à quelques poches de métagabbros métriques, filons et rarement une séquence volcanique et sédimentaire.

La pointe du Cap Corse est composée de différentes unités ophiolitiques de taille hectométrique à kilométrique associées à des métabasaltes océaniques fortement déformés (Prasinites). Ces unités océaniques reposent sur un socle continental gneissique et sont bordées au Sud et à l'Est par l'unité des Schistes lustrés (Figure I.5). La plupart des massifs ophiolitiques affleurant à la pointe du Cap Corse sont composés de serpentinites plus ou moins déformées. Le massif du Monte Maggiore est une unité ultramafique de ~4 km^2 se situant à la pointe Ouest du Cap Corse (Figure I.5). Il se distingue des autres unités ophiolitiques du Cap Corse par une forte composante de péridotites à spinelle et plagioclase relativement fraîches au Nord. Celle-ci est au contact avec une lamelle de serpentinites au Sud du massif. Quelques filons et poches de métagabbros recoupent les péridotites. Ces derniers ont des compositions de type MORB (Piccardo & Guarnieri, 2010). L'ensemble des lithologies composant le massif est affecté par un métamorphisme du faciès Schistes Bleus acquis durant la subduction alpine (Ohnenstetter, 1982).

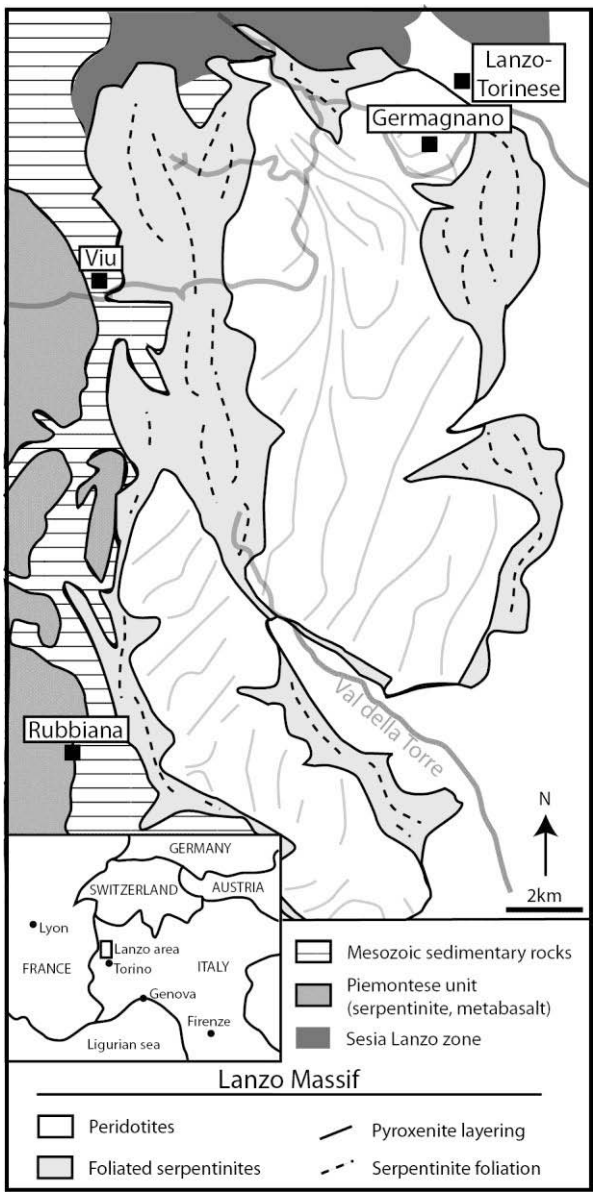


Figure I.6 : Carte géologique du massif du Lanzo et de son environnement (d'après Boudier, 1978)

Le massif du Lanzo est un corps ultramafique de 150 km^2 situé à 30 km au Nord-Ouest de Turin (Figure I.6). Il est bordé par les sédiments de la plaine du Pô à l'Est et au Sud, par l'unité des Schistes Lustrés à l'Ouest et le massif interne de Sesia au Nord (Figure I.6). Le massif est composé de péridotites à spinelle et plagioclase peu serpentinisées et est entouré d'une enveloppe de serpentinites foliées d'environ 3 à 5 km d'épaisseur. Quelques filons et poches de métagabbros ayant des compositions de type MORB (Bodinier, 1988) affleurent localement. Ces formations magmatiques sont métamorphisées dans les conditions du faciès Eclogite (Pelletier & Müntener, 2006).

Les péridotites mantelliques composant les ophiolites du Monte Maggiore et du Lanzo sont constituées de clinopyroxène, orthopyroxène, olivine et spinelle et/ou plagioclase. Dans ces roches, le plagioclase et le clinopyroxène sont interprétés localement comme issu de l'imprégnation d'une harzburgite à spinelle par un magma de type MORB dans le domaine de la péridotite à plagioclase (Müntener et al., 2004 ; Piccardo et al., 2007a ; Piccardo & Guarnieri, 2010). Ce processus a pour effet d'enrichir de manière significative la péridotite en éléments en trace (Müntener et al., 2010).

L'imprégnation de la péridotite s'effectuerait majoritairement lors de l'amincissement crustal de la croûte continentale et de la naissance de l'océan Ligure avant la mise en place d'un système efficace d'extraction des magmas. En effet, la découverte de manteau d'origine sous continentale (e.g. Hermann & Müntener, 1996) et de séquences sédimentaires continentales reposant sur ce manteau (Manatschal et al., 2001, 2006) ont permis de proposer que certaines ophiolites alpines enregistreraient un stade précoce de la naissance de l'océan Ligure qualifié de transition océan-continent (TOC ou OCT : ocean-continent transition). A l'heure actuelle la proportion d'ophiolites alpines dérivant de TOC ou d'ancienne ride océanique est encore assujettie à débat (Bernoulli et al., 2003 ; Manatschal & Müntener, 2009 ; Lagabrielle, 2009 ; Müntener et al., 2010). Ainsi, il est proposer que les ophiolites du Monte Maggiore et du massif du Lanzo soient de type TOC (Piccardo et al., 2007a, b ; Piccardo & Guarnieri, 2010). En effet, dans ces deux ophiolites, les péridotites ont un taux d'imprégnation important alors que la production magmatique est limitée. A l'opposé, les ophiolites du Montgenèvre, du Queyras et du Monviso pourraient correspondre à un océan plus mature où la production magmatique est conséquente (Lagabrielle, 2009 ; Müntener et al., 2010 ; Manatschal et al., 2011). Dans ces massifs, il n'existe pas d'évidences pétrologiques témoignant de la cristallisation du plagioclase par imprégnation.

Ainsi, les ophiolites piémontaises représentent un échantillonnage d'un océan au sein duquel la production magmatique est discontinue dans l'espace et dans le temps (Figure I.7). Celle-ci n'est pas systématiquement associée à une séquence volcanique superficielle (métabasaltes, pillow-lavas et brèches volcaniques). A l'inverse, la composante mantellique est toujours représentée dans ces ophiolites sous forme de péridotites peu serpentinisées et/ou de serpentinites (Figure I.7). Cet aspect particulier de la lithosphère océanique a permis de proposer que les ophiolites piémontaises correspondraient à des lambeaux d'un océan à expansion lente (ou ultra-lente) similaire à l'Océan Atlantique ou Sud-Ouest Indien où les

serpentinites sont un des constituants majeurs des premiers kilomètres de la lithosphère (e.g. Cannales et al., 2000 ; Minshull, 2009).

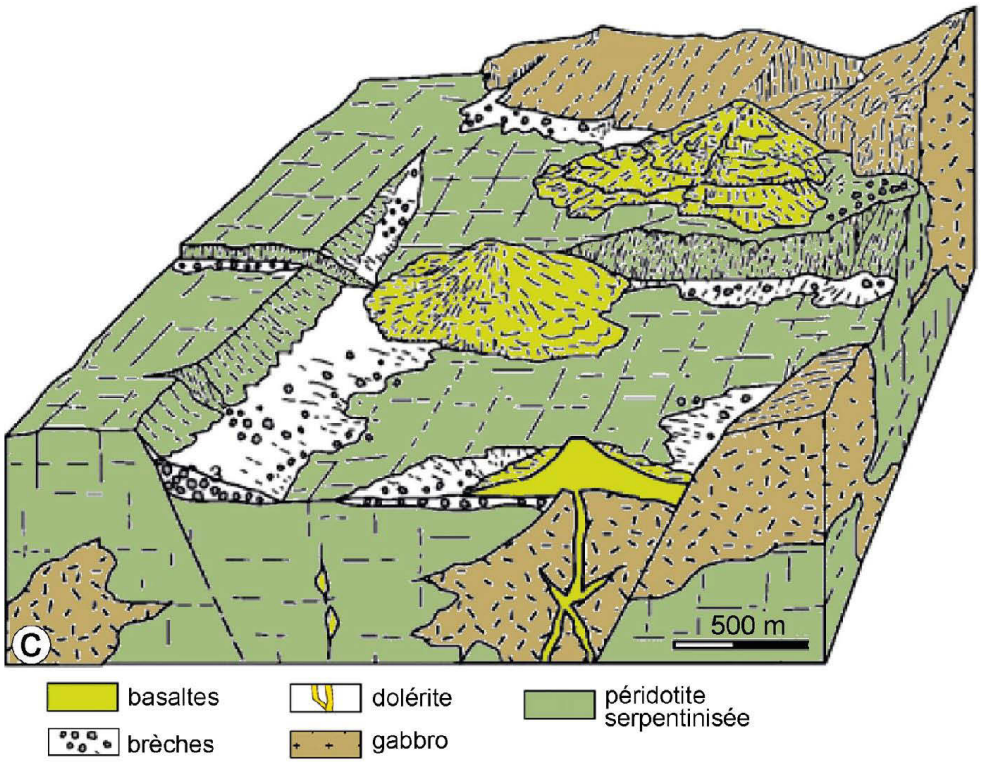


Figure I.7 : Reconstruction schématique des années 90 des parties superficielles de l'océan Ligure. Les formations magmatiques sont isolées et séparées par un manteau serpentinisé (Lagabrielle & Cannat, 1990).

I.1.c.) Contextes géodynamiques d'exhumation des ophiolites alpines

Les ophiolites alpines représentent un échantillonnage de l'océan Ligure à différentes profondeurs lors de la subduction. Les mécanismes de remontée de ces lambeaux lors de la subduction sont encore à l'heure actuelle largement débattus. Deux principaux sites géodynamiques sont mis en avant pour expliquer l'exhumation des ophiolites alpines.

Le premier correspond au prisme d'accrétion se formant en avant de la zone subduction, les sédiments sont progressivement décollés du plancher océanique et sous-plaqués à du matériel sédimentaire ou mantellique. Ce phénomène entraine une dynamique découplée de la matière à l'intérieure du prisme (Figure I.8) : la partie inférieure du prisme est

entrainée en profondeur par la plaque plongeante, alors que la partie supérieure remonte vers la surface. Au contact avec le prisme, des lambeaux de lithosphère peuvent être arrachés de la plaque plongeante et être exhumés. La taille des ophiolites exhumées varie de l'hectomètre au kilomètre.

La largeur et la profondeur du prisme d'accrétion dépendent de l'angle de plongement de la lithosphère océanique et ne cessent de croître au cours du temps grâce au retrait de la plaque plongeante. Dans les Alpes Occidentales, une grande quantité de métasédiments est associé aux ophiolites du Queyras. Ce dernier pourrait correspondre à un prisme sédimentaire fossilisé (Figure I.4). Les conditions métamorphiques enregistrées par les métasédiments indiquent que le prisme sédimentaire du Queyras a enregistré des conditions métamorphiques du faciès Schistes Bleus soit un enfouissement de ~ 50 km (Schwartz, 2001).

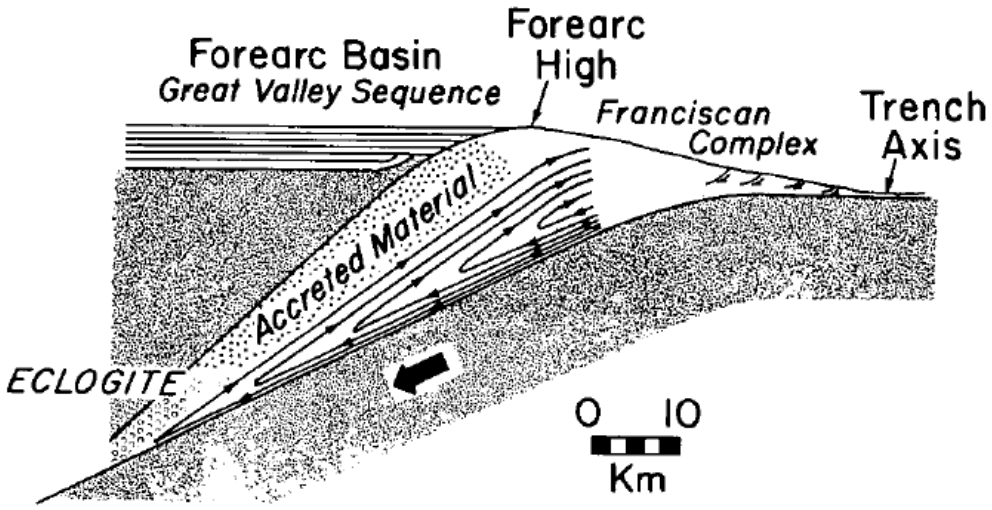


Figure I.8 : Schéma des années 80 illustrant la dynamique des flux de matière à l'intérieure du prisme d'accrétion (Cloos, 1982).

La remontée des ophiolites par le prisme d'accrétion est un processus relativement superficiel en zone de subduction. Il s'agit du décapage de la partie serpentinisée de la croute océanique. A plus grande profondeur, l'exhumation d'ophiolites hectométriques à kilométriques ayant enregistrées des conditions du faciès Eclogite (e.g. Monviso) est

envisagée via l'existence d'un chenal de serpentinisation à l'interface de la plaque plongeante et du coin mantellique. Celui-ci est composé d'un mélange de serpentinites dérivant de la lithosphère océanique subduite et du coin mantellique hydraté. La dynamique et la géométrie de ce chenal sont discutées dans la partie *I.4.c.)Localisation des serpentinites dans le coin mantellique*. L'exhumation d'ophiolites à serpentinite et péridotite de taille plurikilométriques, tel que le massif du Lanzo, est encore mal compris à l'heure actuelle. Lors de leur exhumation, il est envisagé que ces massifs soient entrainés par des portions de croûte continentale moins dense.

I.1.d.) Structure des océans à expansion lente et ultra-lente analogues à l'océan Ligure

Dans les premiers kilomètres de la lithosphère des océans Atlantique, Arctique et Indien, l'observation systématique des serpentinites par dragage, par forage ou par voies indirectes grâce à la géophysique, montre que ces roches sont un constituant majeur de la lithosphère océanique formée aux dorsales à expansion lente et ultra-lente mais aussi au niveau des marges continentales passives appauvries en magma (Cannat et al., 1995 ; Canales et al., 2000 ; Dick et al., 2003 ; Mével, 2003 ; Andreani et al., 2007 ; Minshull, 2009 ; Cannat et al., 2010 ; Sauter et al., 2013).

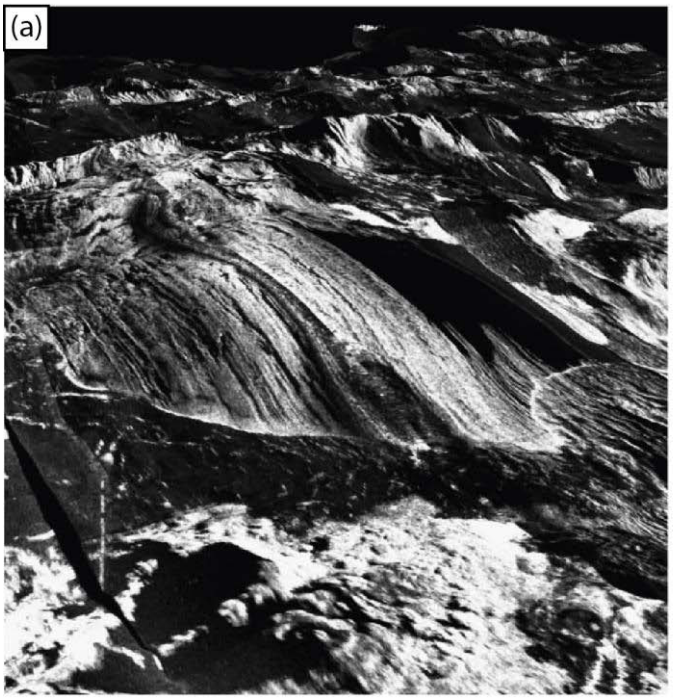
En contexte d'accrétion lente (ride médio-atlantique), les péridotites serpentinisées du manteau supérieur s'alternent avec des gabbros et des basaltes sur le plancher océanique. Cette observation reflète une alternance de stades « amagmatiques » d'expansion tectonique de longue durée avec des stades de production magmatique relativement brefs (Cannat et al., 1995).

Lorsque les processus tectoniques sont dominants sur les processus magmatiques, l'exhumation du manteau sur le plancher océanique se fait grâce à la mise en place de grandes

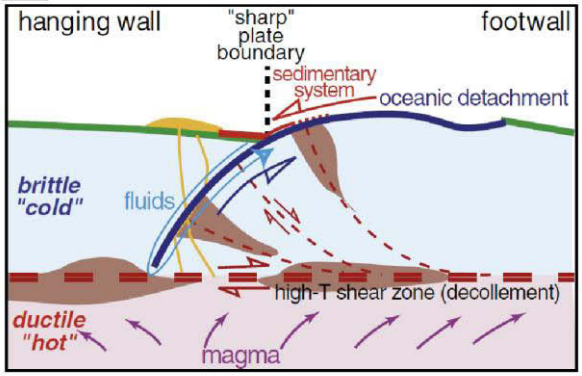
failles de détachement créant des structures asymétriques en dôme appelées « Oceanic Core Complex » (OCC ; Figure I.9a,b ; Tucholke et al., 1998, 2001 ; Ildefonse et al., 2007 ; MacLeod et al., 2009). Ces failles permettent la circulation d'eau et la serpentinisation de la péridotite en profondeur (Figure I.9b). Les OCC peuvent être longs de 50 km, larges de 15 km et atteindre une hauteur de 1500 m au-dessus du plancher océanique. La surface du dôme est imprimée de stries orientées parallèlement à la direction de glissement de la faille de détachement (Figure I.9a). L'arrêt de l'OCC se ferait via la délocalisation de la déformation vers la surface et la mise en place d'un réseau de failles sub-verticales permettant l'épanchement de roches volcaniques sur le plancher océanique (Figure I.9b ; Manatschal et al., 2011).

Des études récentes, menées au niveau de la ride à expansion ultra-lente Sud-Ouest Indienne, montrent l'existence de structures symétriques au niveau de plancher océanique. Ces dernières sont associées à différentes générations de grandes failles normales permettant l'exhumation continue des péridotites et serpentinites sur le plancher océanique (Figure I.9c ; Sauter et al., 2013). Dans ce contexte, les serpentinites sont le constituant majeur de la lithosphère océanique alors que les basaltes recouvrent moins de 25% du plancher océanique. Ces auteurs proposent que ce mécanisme soit aussi à l'origine des TOC observables dans les Alpes.

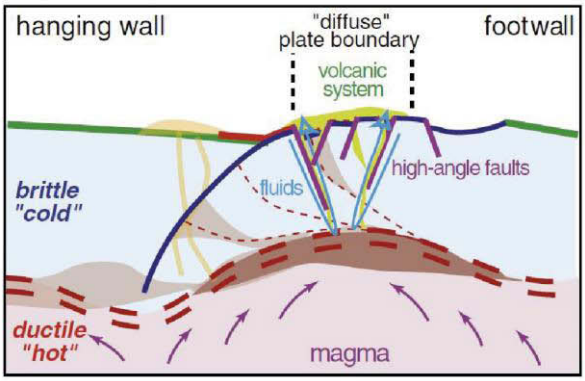
(a)



(b) STADE1: Oceanic Core Complex



STADE2: Epanchement magmatique



(c)

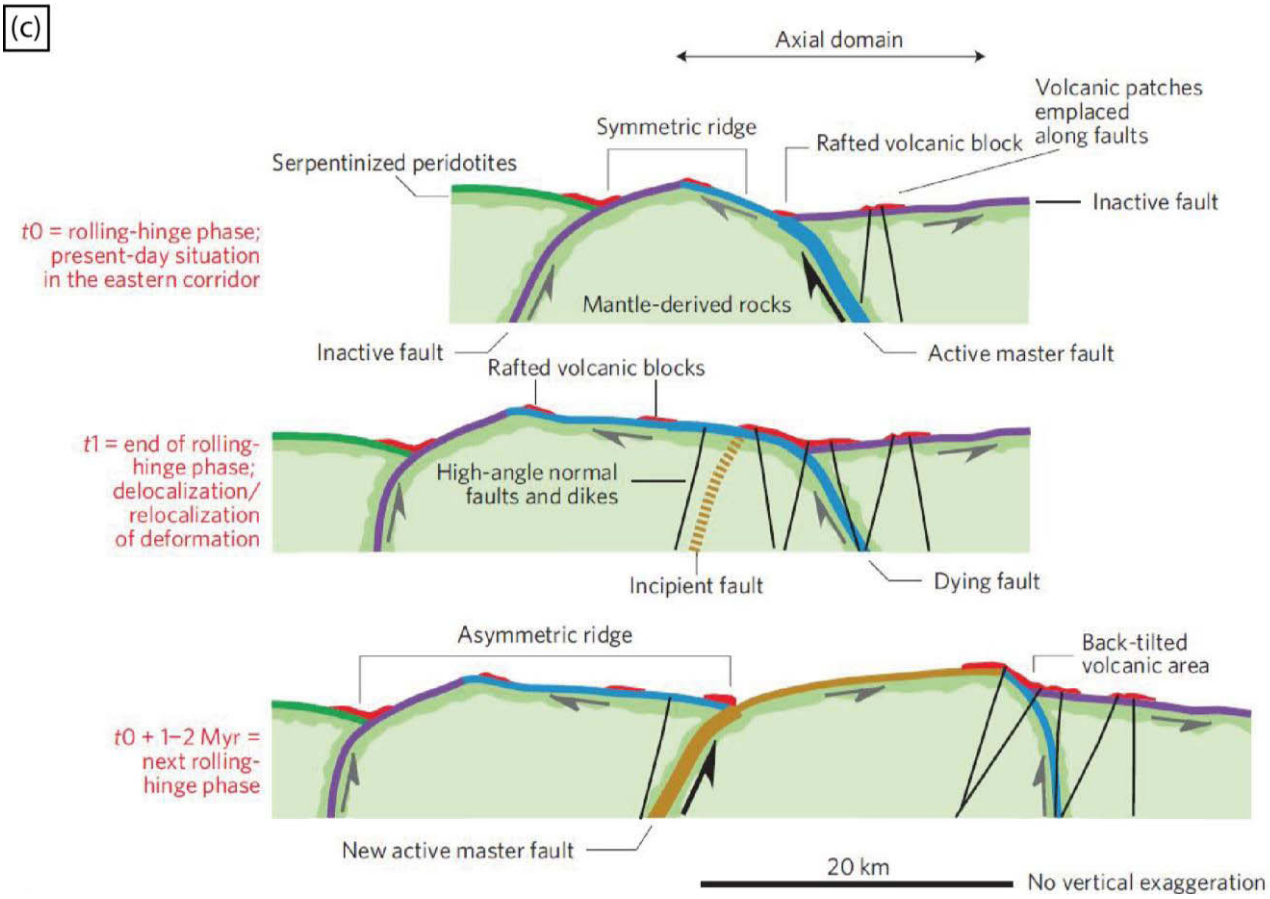


Figure I.9 : (a) Image acoustique d'un OCC de la zone axiale de la dorsale médio-atlantique (MacLeod et al., 2009). Les striations du dôme sont bien visibles. La diagonale de l'image couvre environ 10 km. (b) Modèle conceptuel montrant le cycle de vie de l' « Oceanic Core Complex » (Manatschal et al., 2011). Stade 1- Exhumation du manteau serpentinisé et de gabbros mise en place en profondeur le long d'une faille de détachement et mise en place de gabbros en profondeur, à l'interface ductile / fragile. Stade 2- Arrêt de la faille de détachement et fin de l' « Océanic Core Complex ». La déformation se localise dans les parties superficielles permettant la formation de nombreuse faille verticale et l'extraction des magmas en surface. Le refroidissement du système et délocalisation de la faille de détachement pourront conduire à la formation d'un nouveau cycle d' « Oceanic Core Complex ». (c) Modèle conceptuel d'exhumation continue des péridotites sur le plancher océanique (Sauter et al., 2013). La succession de failles de détachement conjuguées conduit dans un premier temps à la formation de structures symétriques similaires à celles observées au niveau de la ride sud-ouest indienne, puis dans un second temps à la création de structures asymétriques similaires à celles des OCC. Dans ce modèle, la délocalisation et la relocalisation de la déformation sont accompagnés d'épisodes magmatiques de très courte durée expliquant la faible proportion de basaltes observable sur le plancher océanique de l'océan Indien.

Les profils géophysiques réalisés dans la lithosphère océanique issue des rides à expansion lente (e.g. Canales et al., 2000) et au niveau des marges continentales passives appauvries en magma (e.g. Minshull, 2009) montrent une augmentation progressive de la vitesse de propagation des ondes P avec la profondeur jusqu'à 8 km/s ; vitesse des ondes P dans le manteau (Figure I.10). Par ailleurs, on sait que la vitesse de propagation des ondes est plus faible dans les serpentinites (et les gabbros) que dans les péridotites fraîches. En conséquence, l'augmentation des vitesses des ondes P avec la profondeur est interprétée comme la signature sismique d'un gradient de serpentinisation affectant le manteau dans les 3 à 6 premiers kilomètres en dessous de la surface (Canales et al., 2000). Ainsi le MOHO, tel qu'il est définit par les géophysiciens avec le passage de la vitesse des ondes P à 8 km/s, pourrait correspondre à un front de serpentinisation (Minshull et al., 1998 ; Canales et al., 2000 ; Cannat et al., 2010). Dans ces modèles, la proportion de serpentinite dans les premiers kilomètres de la lithosphère océanique varie entre 30 et 60%.

Au contraire, dans les rides à expansion rapide, les serpentinites ne sont pas un composant majeur de la croûte océanique (e.g. Océan Pacifique). Néanmoins, localement comme au niveau du site de forage Hess Deep, la partie basale de la croute océanique peut être exhumée au niveau du plancher océanique via un jeu de failles. Dans ce contexte particulier, des péridotites foliées et partiellement serpentinisées ont été observées et

échantillonnées. Leur formation résulterait de la circulation de fluides en base de la croute océanique.

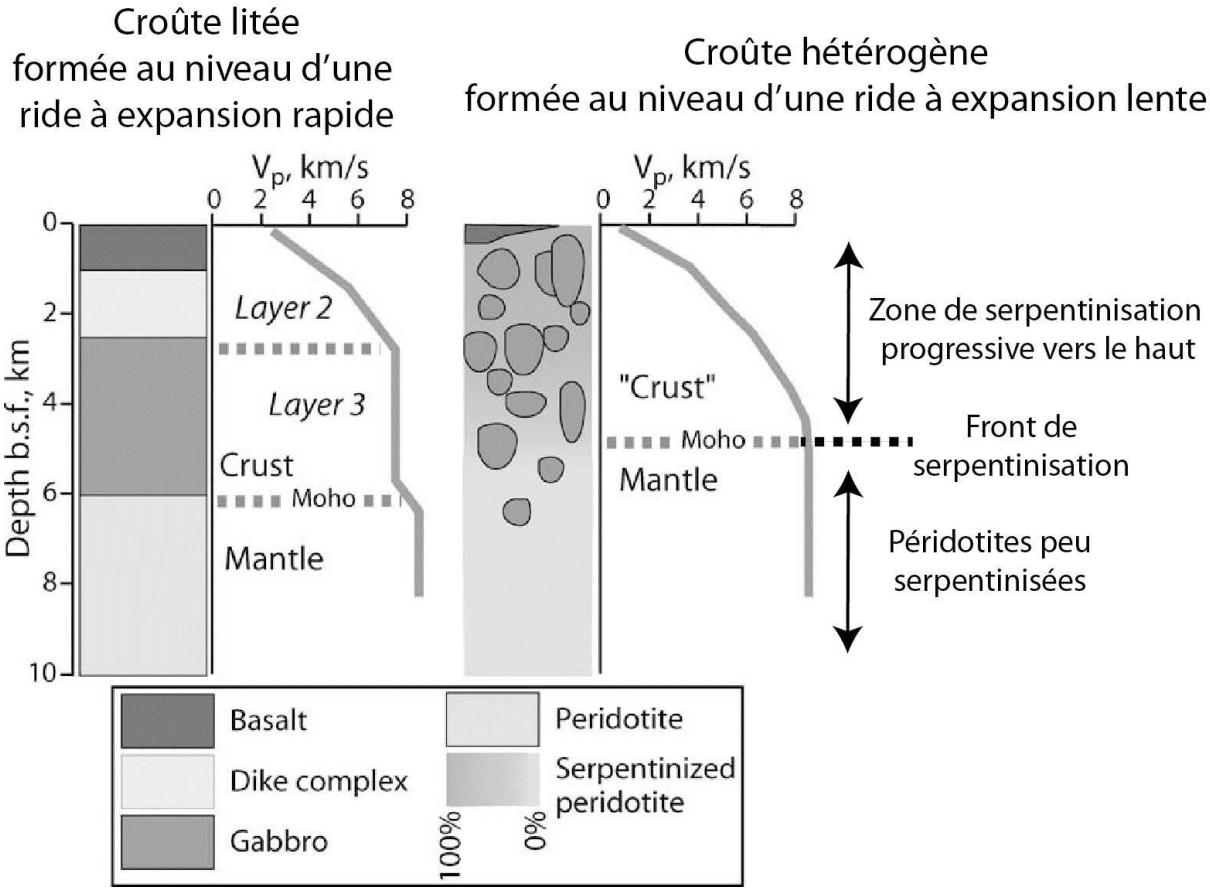


Figure I.10 : Profils de vitesses sismiques et interprétation géologique d'une croûte générée en contexte de ride à expansion rapide et en contexte de ride à expansion lente (Mével, 2003). La croûte générée au niveau d'une ride expansion rapide est composée du haut vers le bas : de laves en coussins alimentées par un complexe filonien (layer 2), de gabbros (layer 3) et enfin d'un manteau péridotitique peu serpentinisé. La croûte générée au niveau d'une ride lente est composée de haut en bas : d'un niveau discontinu de basalte qui peut être au contact avec des serpentinites, contenant des lentilles hectométriques de gabbros. Le taux de serpentinisation des péridotites diminue vers le bas jusqu'à des péridotites peu serpentinisées. Dans le cas d'une ride à expansion rapide, le MOHO correspond à l'interface entre les gabbros et les péridotites alors qu'au niveau des rides à expansion lente il correspond à un front de serpentinisation.

I.2.) Caractérisation des différentes variétés de serpentine

Les serpentinites sont un constituant majeur des rides à expansion lente et ultra-lente auxquelles nous nous intéressons. Dans cette partie, nous présentons brièvement la structure des serpentines. Des études cristallographiques complètes des différentes variétés de serpentine, via le Microscope Electronique à Transmission (MET) et la spectroscopie RAMAN ou infrarouge, ont déjà fait l'objet de thèses (Devouard, 1995 ; Andreani, 2003 ; Auzende, 2003 ; Groppo, 2005) dont nous fournissons ici un rapide résumé. Puis, nous nous intéressons aux études pétrologiques, thermodynamiques et expérimentales ayant permis de déterminer les conditions P-T de stabilité des espèces de la serpentine.

I.2.a.) La structure des serpentines

Les serpentines sont des phyllosilicates (silicates en feuillets) trioctaédriques de type TO c'est-à-dire composés d'un empilement de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O). Les couches tétraédriques sont constituées théoriquement d'un cation Si^{4+} pouvant être substitué par un cation trivalent (Al^{3+}, Fe^{3+}…), lié à 4 atomes oxygènes. Parmi les atomes d'oxygène, trois sont partagés avec les cations voisins du même plan, l'ensemble formant un assemblage hexagonal. Les oxygènes restants sont orientés vers la couche octaédrique assurant ainsi une liaison entre les couches tétraédriques et octaédriques. Les couches octaédriques sont constituées idéalement d'un cation Mg^{2+}, pouvant être substitué par un cation divalent ou trivalent (Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}…), lié à 6 oxygènes ou à un groupement OH. Les différents feuillets de la serpentine sont faiblement liés par des liaisons de type hydrogène créant ainsi un espace interfoliaire de 7.2 Å pouvant être vacant ou occupé par d'autre cation, groupements hydroxyles et/ou molécules d'eau (Figure I.11).

La formule idéale théorique de la serpentine est $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Cette composition induit une différence de longueur suivant l'axe Y entre les couches TO (couche T = 9.15Å

suivant Y, et couche O = 9.43Å). Cette spécificité propre aux serpentines est appelée désaccord paramétrique (e.g. Auzende, 2003). Le désaccord paramétrique est accommodé par quatre différents types de structures microcristallines générant ainsi quatre variétés majeures: la lizardite, le chrysotile, la serpentine polygonale et l'antigorite. La composition chimique de chacune de ces quatre espèces est légèrement différente (e.g. Mellini et al., 1987).

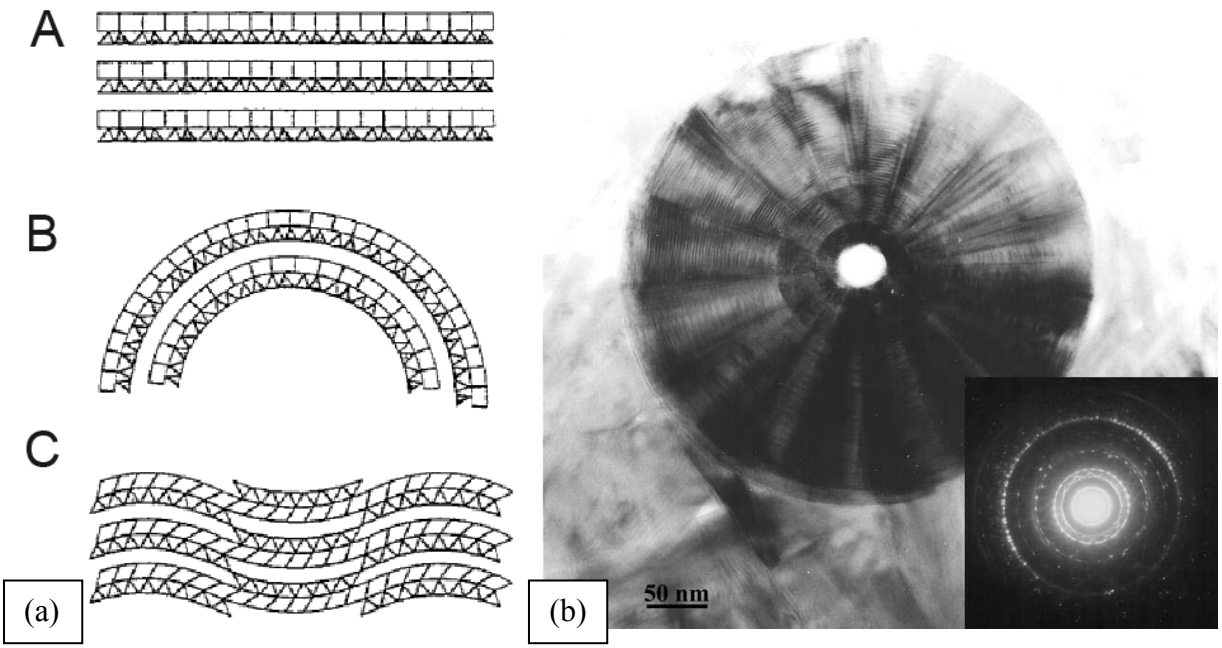


Figure I.11 : (a) Structure cristallographique de la lizardite (A), du chrysotile (B) et de l'antigorite (C). Les triangles représentent les tétraèdres silicatés et les carrés, les octaèdres magnésiens (Mével, 2003). (b) Photo au Microscope Electronique à Transmission et cliché de diffraction d'une serpentine polygonale observée selon l'axe c (Andréani, 2003). Cette photo montre un ancien cœur de chrysotile (un peu plus sombre que la serpentine polygonale) illustrant ainsi le concept de formation de la serpentine polygonale.

La lizardite est constituée de feuillets plans (Figure I.11a). Elle accommode le désaccord paramétrique lié à sa composition par une rotation des tétraèdres (Mellini, 1982). Le chrysotile a une structure cylindrique (Figure I.11a). Lors de sa croissance, il compense le désaccord paramétrique par un enroulement progressif des feuillets autour de l'axe x. Au-delà d'un diamètre critique, l'enroulement des feuillets n'est plus possible (trop énergétique) et doit être compensé par une polygonalisation des feuillets en secteur (Figure I.11b, Devouard, 1995). Cette structure est appelée serpentine polygonale. Le chrysotile et la serpentine polygonale sont des serpentines dites tubulaires ou fibreuses (e.g. amiante). L'antigorite

accommode le désaccord paramétrique par une courbure / modulation des feuillets accompagnée par un renversement périodique des couches tétraédriques autours des couches octaédriques (Figure I.11a).

I.2.b.) Identification des différentes variétés de serpentine

Les différentes serpentines sont difficiles, voire impossibles, à distinguer et caractériser par les méthodes optiques conventionnelles de la pétrographie. De plus, leurs faibles différences de composition chimique ne permettent pas de les différencier à la microsonde électronique. Différentes méthodes permettent d'identifier les différentes variétés de serpentines parmi lesquelles la spectroscopie RAMAN et infrarouge sont les plus faciles à utiliser.

- *La spectroscopie RAMAN*

La spectroscopie RAMAN consiste à exciter un échantillon grâce à une source lumineuse monochromatique de type laser focalisée sur ~ 1 µm. Lorsque l'échantillon est frappé par un photon, il réémet un photon qui est collecté, puis analysé par un détecteur. Dans le cas de la spectroscopie RAMAN, le photon collecté a une énergie plus faible que le photon incident. La variation d'énergie entre les deux photons renseigne sur le niveau énergétique de vibration de la molécule excitée.

L'échelle des abscisses d'un spectre RAMAN est une échelle en fréquence dont le 0 correspond à la fréquence des photons incidents. La présence de pics indique à quelles fréquences vibrent les molécules de l'échantillon. La fréquence de vibration d'une molécule dépend de sa taille, sa valence et de sa masse. Dans un spectre RAMAN, les liaisons de type (Si-O) vibrent à plus basse fréquence que les liaisons hydroxyles (O-H). L'intensité des pics dépend de la concentration de la molécule concernée, de l'orientation du cristal et de l'énergie initiale du laser.

La spectroscopie RAMAN est une technique facile d'utilisation, non destructive permettant l'identification des différentes variétés de la serpentine (Figure I.12). Néanmoins, la littérature fournit de nombreux spectres différents pour une espèce de serpentine donnée : le Tableau I.1 illustre la diversité des spectres issus de la littérature, la Figure I.12 résume les caractéristiques communes de ces spectres RAMAN pour chacune des espèces majeures. A partir de cette observation, il apparait que le mode de vibration de la serpentine s'étale de 150 cm^{-1} à 1200 cm^{-1} dans la région de basse fréquence (liaisons de type Si-O) et de 3600 cm^{-1} à 3750 cm^{-1} dans la région de haute fréquence (liaisons de type O-H).

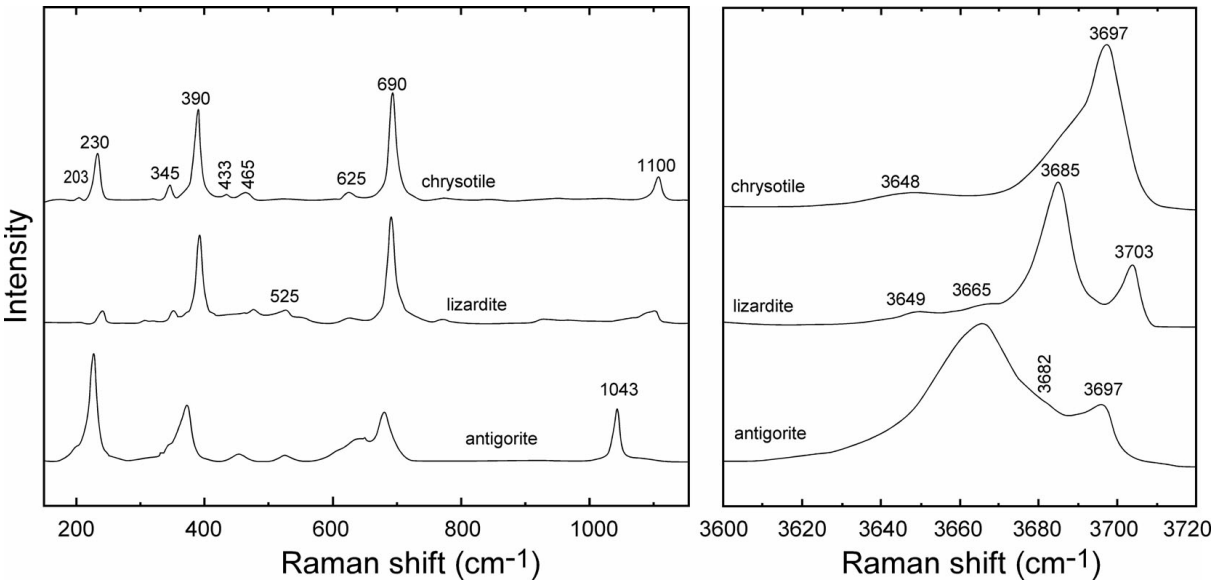


Figure I.12 : Différents spectres RAMAN obtenus pour les différentes variétés de serpentine (Schwartz et al., 2012)

- *La spectroscopie infrarouge*

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) permet aussi de différencier les différentes variétés de la serpentine. Cette technique se base sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par les molécules d'un échantillon. Elle consiste à envoyer un rayonnement infrarouge focalisé sur ~ 10 µm au travers un échantillon dit « transparent » et à recueillir en transmission le signal.

Références bibliographiques	Andreani, 2003	Rinaudo et al., 2003	Groppo et al., 2006	Kodolanyi et Pettke, 2011	Kodolanyi et al., 2012	Schwartz et al., 2013	Debret et al., 2013	RUFF database
Fréquence observation	200-800 et 3550-3850	200-1200	190-1200	180-1200 et 3600-3800	180-1200 et 3600-3800	150-1200 et 3500-3750	150-1200 et 3500-3750	150-1200 et 3500-3750
				Lizardite				
	na	na	195-197				203	
	-	-	213-214					
	241	**233**	**234-236**		**229**	**230**	**225**	**228**
	351	**350**	**-**		*****	**345**	**347**	**348**
	393	**388**	**380-388**		**383**	**390**	**380**	**383**
	-	-	-		-		438	
	476		**-**		*****	**465**	**472**	**467**
	527	**510**	**-**		*****	**525**	**527**	**523**
	*****	**630**	**640**		*****	**625**	**619**	**620**
	695	**690**	**688-692**		**687**	**690**	**686**	**683**
	na	-	-		-	-		844
	-	-	-		-	-	900-950	950
	na	**1096**	**-**		*****	**1100**	**1080**	**1095**
	3654	**na**	**na**		*****	**3649**	**3640**	**na**
	-	na	na			3665	-	na
	3688	**na**	**na**		**3682**	**3685**	**3682**	**na**
	3704	**na**	**na**		**3704**	**3703**	**3704**	**na**
				Chrysotile et/ou serpentine polygonale				
	na	**na**	**191-194**			**203**		**202**
	-		211-213			-		-
	235	**231**	**232-235**	**228-232**		**230**		**230**
	347-349	**345**	**348**	*****		**345**		**345**
	391	**389**	**389-394**	**382-388**		**390**		**389**
	-	-	-	*		433		430
	464	**-**	**-**	*****		**465**		**462**
	*****	**620**	**-**	*****		**625**		**623**
	-	-	640-641			-		-
	694-696	**692**	**693-695**	**691**		**690**		**692**
	-	-	-			-		770
	-	-	-			-		975
	-	**1105**	**-**	**1097-1107**		**1100**		**1106**
	3646-3649	**na**	**na**	*****		**3648**		**na**
	3689-3699	**na**	**na**	**3697**		**3697**		**na**
				Antigorite				
	-	-	197-202	-		-	200	-
	235	**230**	**230-231**	**229**		**226**	**229-230**	**230**
	352	-	-	-				
	377	**375**	**379**	**376**		**373**	**378-380**	**374**
	461		**463**	*****		**465**	**459-460**	**460**
	528	**520**		*****		**525**	**523-527**	**529**
	*****	**635**	**640**	*****		**625**	**637-643**	**637**
	685	**683**	**683-684**	**686**		**680**	**680-686**	**684**
	na	**1044**	**1045**	**1045**		**1043**	**1044**	**1045**
	-	na	na	-		-	3620	na
	3641	na	na	-		-	3638	na
	3666	**na**	**na**	**3668**		**3665**	**3670**	**na**
	3693	**na**	**na**	**3698**		**3697**	**3700**	**na**

Déplacement RAMAN en cm-1

Tableau I.1 : *, pic observé sur le spectre RAMAN mais dont la valeur n'est pas spécifiée ; na : fréquences non acquises.

Les spectres obtenus sont similaires à ceux obtenus par spectroscopie RAMAN et ont une meilleure résolution en fréquence. Ils sont composés de bandes d'absorption s'étalant entre 0 et 1200 cm^{-1} pour les liaisons de type (Si-O) et entre 3500 et 3800 cm^{-1} pour les liaisons de type (O-H) (Balan et al., 2002 ; Groppo, 2005).

I.2.c.) Stabilité des serpentines

Les études réalisées sur le terrain montrent que les différentes variétés de la serpentine ont des champs de stabilité différents. Les serpentinites océaniques draguées lors des campagnes ODP/IODP et des ophiolites de bas degré métamorphique sont majoritairement composées d'un assemblage à lizardite et chrysotile (Mével, 2003), alors que celles composant les métaophiolites de haute pression sont principalement à antigorite et chrysotile tardif (Hattori et Guillot, 2007). Dans des conditions extrêmes de haut degré métamorphique, comme au massif d'Almirez (Espagne), les serpentinites à antigorites peuvent être totalement déshydratées et recristalliser en méta-péridotites (Trommsdorf et al., 1998). Dans les Alpes occidentales, ce stade qualifié de « déserpentinisation » est peu avancé. Il ne concerne que les ophiolites métamorphisées dans les conditions P-T du faciès éclogite qui présentent des serpentinites partiellement déshydratées (e.g. Massifs du Lanzo, Viso, Erro Tobbio, Cime di Gagnone, Cima Lunga).

- *La stabilité de la lizardite et du chrysotile à basse pression*

La lizardite est observée en contexte naturel dans des terrains de basse pression (BP) où l'eau peut percoler le long des joints de grains, de fractures, de cisaillements ou de failles dans le matériel ultrabasique. L'origine de l'eau (océanique, météoritique, métamorphique, ignée…) mise en jeu lors de la serpentinisation dépend du contexte géologique (océanisation, subduction, xénolithe, altération tardive…). En contexte intra-océanique, les estimations thermométriques de serpentinisation sont basées sur les valeurs de $\delta^{18}O$ des serpentinites

(Komor et al., 1990 ; Hebert et al., 1990 ; Agrinier & Cannat, 1997) et sur des études thermodynamiques et pétrologiques (Evans et al., 1976 ; Bach et al., 2004 ; Andreani et al., 2007). Elles montrent que pour des températures comprises entre 350-400°C et 200°C, la cinétique de réaction de l'olivine en serpentine est plus importante que celle des pyroxènes en talc + trémolite, ce qui favorise la formation de serpentine et de magnétite aux dépens de l'assemblage olivine + pyroxène. A plus haute température (>350-400°C), seuls les pyroxènes sont déstabilisés et remplacés par un assemblage à talc + trémolite tandis que l'olivine est stable.

Une des premières expérimentations réalisées à basse pression (BP ; Martin & Fyfe, 1970) est en bon accord avec ces observations. Ces travaux montrent que le taux de serpentinisation d'une péridotite, pour une durée d'expérience donnée, dépend de la température de serpentinisation, de l'assemblage minéralogique et du rapport eau-roche (W/R). Aussi, l'hydratation d'une forstérite seule en serpentine est optimum entre 250 et 300°C alors qu'un assemblage de forstérite et enstatite a un optimum de serpentinisation vers 250°C. L'hydratation de l'enstatite en talc et trémolite s'effectue à plus haute température (vers 560°C). La réaction est généralement plus rapide pour des rapports W/R plus élevés.

L'étude de Caruso & Chernosky (1979) montre que la limite de stabilité de la lizardite à haute température (HT) et à des pressions inférieures à 6kbar dépend de sa composition en Al_2O_3 (Figure I.13). Durant cette étude expérimentale, ces auteurs se sont intéressés à la stabilité de la lizardite par rapport à un assemblage à Talc, Forstérite et Clinochlore. Les lizardites avec une composition en Al_2O_3 de 3.7 wt% seraient métastables aux dépens de l'assemblage Talc, Forstérite et Clinochlore à partir de 450-500°C ; alors que les lizardites contenant plus de 3.7 wt% de Al_2O_3 peuvent être stables jusqu'à 600 °C (Figure I.13).

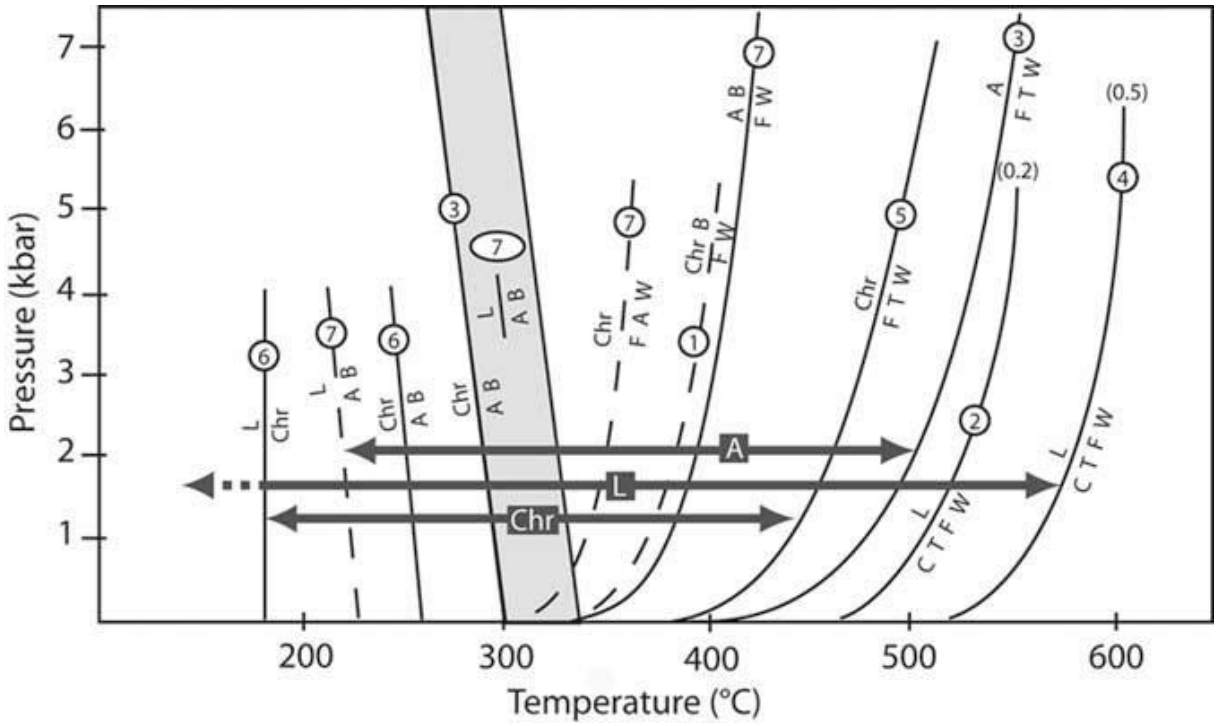


Figure I.13 : Diagramme P-T illustrant les champs de stabilité en condition statique de la lizardite, du chrysotile et de l'antigorite (Andreani et al., 2007). Les courbes chiffrées sont issues : (1) Johannes (1968), (2) Chernosky (1973), (3) Evans et al., (1976), (4) Caruso et Chernosky (1979), (5) Chernosky et al. (1988) (6) O'Hanley et Wicks (1995), (7) Evans (2004). Les limites du champ de stabilité de la lizardite sont indiquées pour différentes teneurs en Al (xAl = 0.2 = 3.7 wt% Al_2O_3 ; xAl = 0.5 = 9.2 wt% Al_2O_3). L : Lizardite ; Chr : Chrysotile ; A : Antigorite ; B : Brucite ; C : Chlorite ; F : Forstérite, T : Talc, W : H_2O. Le champ gris correspond au champs divariant de la transition lizardite en antigorite pendant la subduction (Evans, 2004).

Le chrysotile est observé dans divers contextes naturels. En contexte intra-océanique, il est associé à la lizardite à l'échelle nanométrique (Wiks & O'Hanley, 1988 ; Viti & Mellini, 1998). Dans la majorité des cas et dans l'ensemble des contextes, il est présent dans des fentes micrométriques à millimétriques recoupant l'ensemble des structures. Ces fentes sont associées à un régime d'extension dans le domaine semi-fragile de la roche (e.g. Andreani et al., 2004). Il semble que cette espèce soit métastable et peu dépendante de la température ou de la pression du milieu (Normand et al., 2002 ; Evans, 2004). Les expériences de Normand et al. (2002) montrent que, lors de l'altération hydrothermale de l'olivine, la lizardite est le premier minéral formé au contact avec l'olivine, tandis que le chrysotile se forme plus tardivement là où la saturation du fluide a atteint un niveau plus élevé. La limite de stabilité du chrysotile à HT aux dépens de l'assemblage forstérite et talc se situe aux alentours de 400°C et est indépendante de la pression (Chernosky et al., 1988).

- *La transition lizardite/chrysotile - antigorite*

L'antigorite est la variété la plus fréquente dans les terrains de haut degré métamorphique. En effet, les expériences de synthèse de l'antigorite montrent que bien que la transition lizardite/chrysotile en antigorite soit contrôlée en grande partie par la température, il n'est pas possible de créer en conditions statiques de l'antigorite à des pressions inférieures à 5 kbars (Wunder et al., 2001). Les températures de formation de l'antigorite varient dans un intervalle de ~250 à 500°C (Figure I.13). Néanmoins, bien que sa nucléation soit considérée comme improbable à des températures et des pressions plus faibles (Wicks & Whittaker, 1977), la présence d'antigorite est reportée en conditions océanique dans des zones de faille (Ribeiro de Costa et al., 2008). En effet, la transition chrysotile → antigorite est susceptible d'être facilité par la déformation (Ribeiro de Costa et al., 2008). Dans ces conditions, la limite de stabilité de l'antigorite par rapport à l'assemblage talc + chrysotile pourrait théoriquement descendre à 25°C (Evans, 2004).

A l'heure actuelle, aucune étude expérimentale ou pétrographique basée sur l'observation d'échantillons naturels ne fixe les conditions P-T de la transition lizardite et/ou chrysotile en antigorite en subduction (Figure I.14). Seule l'étude thermodynamique de Evans (2004) propose une gamme de température s'étalant entre 250 et 350°C pour cette transition divariante.

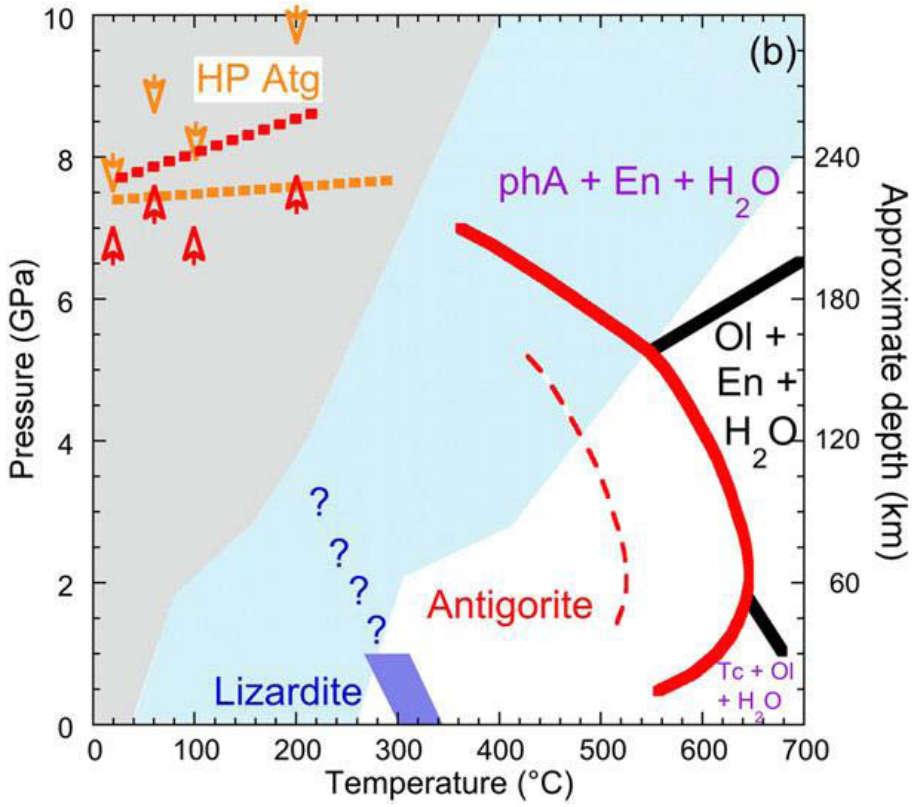


Figure I.14 : Diagramme PT présentant les limites de stabilité des serpentines (Reynard, 2013). Le champ gris indique les conditions non réalisées en zone de subduction et le champ bleu indique le géotherme d'une subduction froide.

- *Déshydratation de l'antigorite*

La déstabilisation de l'antigorite en olivine +/- orthopyroxène et chlorite est largement étudié car elle libère une quantité d'eau importante, bien supérieure à celle de la transition lizardite et/ou chrysotile en antigorite (Ulmer & Trommsdorff, 1995). Les limites de stabilité de l'antigorite déterminées expérimentalement à HT et HP varient de 600°C à 700°C (Ulmer & Trommsdorff, 1995 ; Wunder & Schreyer, 1997) et sont contraintes par la composition du minéral. Les travaux de Bromiley & Pawley (2003) montrent que la présence d'une faible quantité d'aluminium dans la structure de l'antigorite élargit son domaine de stabilité vers les hautes températures (Figure I.15). En effet, la substitution du Mg^{2+} par l'Al^{3+} dans les octaèdres s'accompagne d'une substitution d'un de Si^{4+} par l'Al^{3+} dans les tétraèdres afin de maintenir la compensation des charges dans le feuillet. Ceci a pour conséquence de réduire le désaccord paramétrique de l'antigorite. De même, ceci réduit la taille des feuillets de

l'antigorite et sa modulation (Uehara & Kamata, 1994). Ces modifications de structure pourraient expliquer la formation d'une serpentine thermodynamiquement plus stable. L'intégration de Fe^{3+} pourrait engendrer le même type de déformation de la structure de l'antigorite et avoir les mêmes conséquences sur le champ de stabilité du minéral vers les HT (Bromiley & Pawley, 2003).

On note que la déshydratation de l'antigorite n'aboutit pas uniquement à la formation de phases anhydres. En effet, la présence de chlorite ou d'amphibole est observée en équilibre avec l'olivine et/ou l'orthopyroxène, que ce soit en contexte naturel (Trommsdorff et al., 1998) ou lors d'expériences de déshydratation (Fumagali & Poli, 2005).

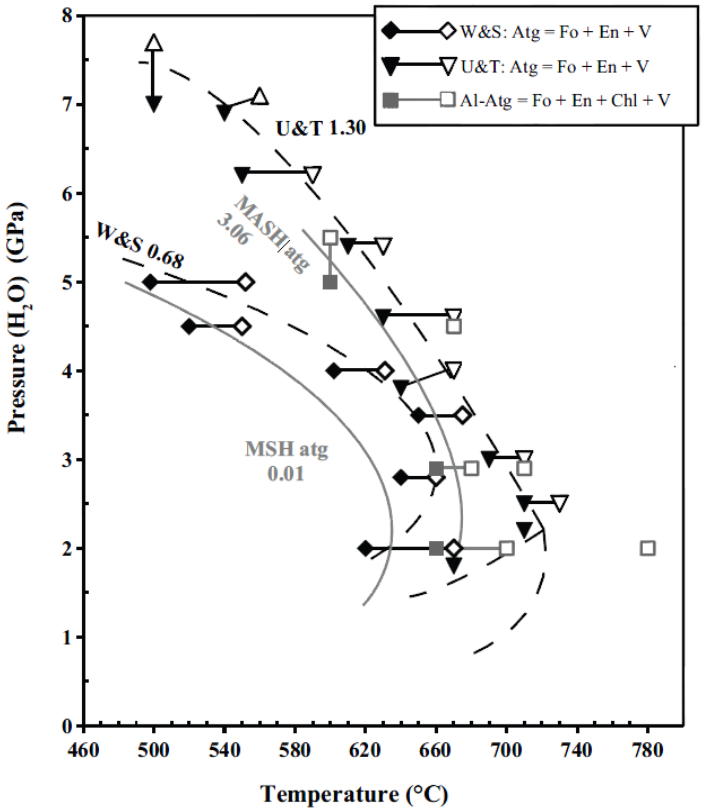


Figure I.15 : Comparaison des différentes courbes de déshydratation de l'antigorite en fonction de la teneur en Al du minéral (Bromiley & Pawley, 2003). W&S : Wunder & Schreyer, 1997 ; U&T : Ulmer & Trommsdorff, 1995. Les chiffres sur les courbes indiquent les teneurs en Al_2O_3 des antigorites. Les résultats de l'étude de Ulmer & Trommsdorff, 1995 divergent de ceux de l'étude de Bromiley & Pawley (2003) ce qui suggère que la présence d'Al n'est pas le seul paramètre contrôlant la stabilité de l'antigorite à HT.

I.3.) La serpentinisation intra-océanique

En domaine intra-océanique, lors de la circulation de fluides dans la péridotite, les minéraux primaires sont en partie ou totalement recristallisés en serpentine et autres phases accessoires (e.g. magnétite, amphiboles, talc, brucite). Ces changements induisent une redistribution des éléments chimiques entre les phases nouvellement précipitées et les fluides s'échappant du système comme on peut le voir de manière spectaculaire au niveau des fumeurs océaniques.

I.3.a.) Texture et minéralogie des serpentinites en domaine intra-océanique.

Les échantillons de péridotite dragués ou forés lors des campagnes marines dans les rides à expansion rapide, lente ou ultra-lente sont appelés « péridotites abyssales ». D'un point de vue pétrographique, ces « péridotites abyssales » sont en réalité des serpentinites présentant un taux de serpentinisation variant généralement entre 80 et 100% (Mével, 2003). Ces roches sont le plus souvent massives et traversées par un réseau de veines traduisant un processus d'hydratation en plusieurs étapes (Andreani et al., 2007). Le protolithe de ces roches est variable : il s'agit principalement de harzburgites avec une moindre proportion de lherzolites, dunites, wherlites et pyroxénites. La plupart des « péridotites abyssales » sont des péridotites à spinelle. Plus rarement, ces péridotites peuvent présenter des assemblages à trémolite et chlorite, correspondant au site du plagioclase. Lorsque la roche présente aussi des clinopyroxènes, le « plagioclase » peut être interprété comme issu de l'imprégnation d'une harzburgite par un magma de types MORB (Constantin et al., 1995). Ces lithologies sont alors très similaires à celles rencontrées dans les ophiolites alpines.

A l'échelle de la lame mince, les textures de la serpentine dépendent du site cristallographique. Les minéraux affectés par le processus de serpentinisation sont principalement l'olivine et l'orthopyroxène et plus rarement le clinopyroxène (Mével, 2003). L'olivine est remplacée par une serpentine à texture maillée alors que les pyroxènes sont remplacés par une texture appelée bastite (Figure I.16).

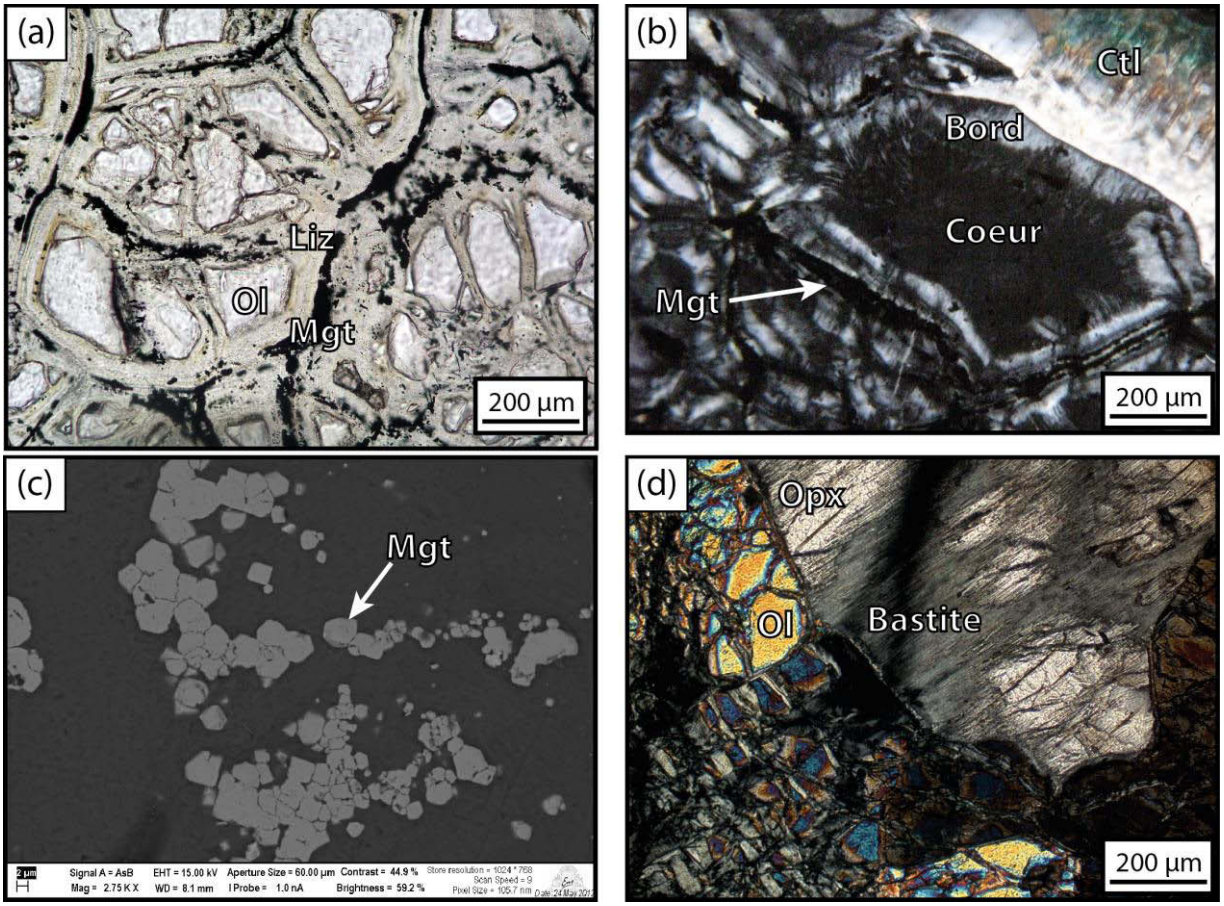


Figure I.16 : Photos au microscope optique (a, b et c) et au Microscope Electronique à Balayage (MEB) de serpentinites abyssales. (a) Premier stade de formation de la texture maillée : l'olivine est découpée en secteurs délimitées par des veines à lizardite et magnétite. (b) Second stade de formation de la texture maillée : les secteurs de l'olivine sont remplacés par de la lizardite isotrope. On distingue le bord de la maille formé précocement du cœur de la maille plus tardif. (c) Amas de magnétite associé à la lizardite en bord de maille. Les cristaux sont automorphes attestant de leur équilibre avec la lizardite. (d) début de transformation de l'orthopyroxène en bastite. Photo a et d de M. Andreani et c de J. Carlut.

La formation des textures maillées se fait en deux temps traduisant une augmentation du rapport eau / roche (Viti & Mellini, 1998). La première étape consiste en l'apparition de veines de ~100 µm de large découpant l'olivine en secteurs allant jusqu'à 1mm de large (Figure I.16a). Ces veines sont composées de serpentine à aspect fibreux orientée

perpendiculairement à la bordure. Au cœur des veines, cristallise un fin chapelet pluri-cristallin de magnétite (Figure I.16a et c). Lorsque le rapport eau / roche augmente, le cœur des secteurs est partiellement ou totalement remplacé par de la serpentine à aspect isotrope parfois associé à des micros-grains de magnétite (Figure I.16b). Ainsi, on distingue la bordure de la maille formée précocement du cœur plus tardif (Figure I.16a et b).

La magnétite est un minéral ubiquiste dans les serpentinites océaniques. Sa formation est communément interprétée comme directement reliée à la production d'hydrogène via la réaction non équilibrée (Evans, 2008) :

$$\text{Olivine} + H_2O \rightarrow \text{Serpentine} + \text{Brucite} + \text{Magnétite} + H_2$$

La bastite peut posséder des caractéristiques optiques variables (voir Andréani et al., 2007). Néanmoins, elle est généralement formée de lamelles peu épaisses (< 20 μm), peu colorées et orientées parallèlement aux anciens clivages du pyroxène (Figure I.16d). Le clinopyroxène étant plus résistant à la serpentinisation, seules les lamelles d'exsolution d'orthopyroxène sont généralement transformées en bastite. Le talc et la trémolite sont souvent associés à la déstabilisation des pyroxènes. Leur formation résulte des réactions de serpentinisation suivantes, dans un système purement magnésien :

$$6\text{Orthopyroxène} + 3H_2O \rightarrow \text{Serpentine} + \text{Talc}$$

$$6\text{Orthopyroxène} + 2\text{Clinopyroxène} + H_2O \rightarrow \text{Trémolite} + \text{Serpentine}$$

Quelques autres minéraux se forment lors de la serpentinisation de la péridotite. Ainsi, l'altération du plagioclase produit un assemblage à chlorite et trémolite, les pyroxènes peuvent être recristallisés en assemblages à amphibole et chlorite alors que le spinelle est partiellement remplacé par un assemblage à chromite et chlorite.

I.3.b.) Chimie des serpentinites et serpentines océaniques

Le processus de serpentinisation engendre une modification complexe de la chimie de la péridotite. En effet, la mobilité des éléments lors de l'hydratation de la péridotite est contrôlée par de nombreux facteurs tels que le rapport eau / roche, la composition du fluide, la fO_2 locale, le pH, la composition chimique du protolithe… En conséquence, il existe de nombreux cas de figures dans lesquels le comportement de certains éléments peut changer (e.g. Paulick et al., 2006).

Une des observations majeures dans l'étude du comportement des éléments lors de la serpentinisation océanique est la baisse de densité de la roche qui passe de 3,3 $g.cm^{-3}$ dans les péridotites à 2,5 $g.cm^{-3}$ dans les serpentinites (Deer et al., 1966). Si cette baisse de densité se fait à volume constant, elle s'accompagnerait d'une perte d'éléments chimiques. A l'inverse, si elle est accompagnée d'une augmentation de volume, alors la composition de la roche resterait inchangée (Mével, 2003).

L'observation pétrographique des péridotites et serpentinites montre que la serpentinisation engendre une série de fractures micrométriques à métriques, associée à la cristallisation de différentes générations de serpentine (O'Hanley, 1992 ; Andreani et al., 2004, 2007). Ces fractures seraient la manifestation d'une augmentation de volume associée au processus de serpentinisation. D'autre part, l'étude des éléments majeurs suggère que, hormis la perte du CaO et l'oxydation du fer, ceux-ci sont peu mobilisés et affectés par les fluides lors de la serpentinisation (Miyashiro et al., 1969 ; Coleman & Keith, 1971 ; Komor et al., 1990 ; Mével, 2003 ; Andreani et al., 2007). Il semblerait donc que la serpentinisation soit un processus globalement isochimique à l'échelle des éléments majeurs.

Le comportement des terres rares (REE : Rare Earth Elements) est variable durant la serpentinisation océanique. Les analyses de roches totales des serpentinites et les analyses in-

situ de leurs minéraux montrent que l'altération de la péridotite peut conduire à une augmentation de la teneur en L-MREE (Light-Medium Rare Earth Elements, Figure I.17) et au développement d'une anomalie positive en Eu (Paulick et al., 2006 ; Andreani et al., 2009a). Cependant, cette observation n'est pas généralisable à tous les sites d'étude en contexte intra-océanique et dépend des conditions d'altération de la péridotite (rapport eau/roche, conditions redox, etc… Paulick et al., 2006). Néanmoins, ces études montrent que les HREE (Heavy Rare Earth Elements) sont peu mobiles par rapport au L-MREE dans les fluides lors de la serpentinisation océanique.

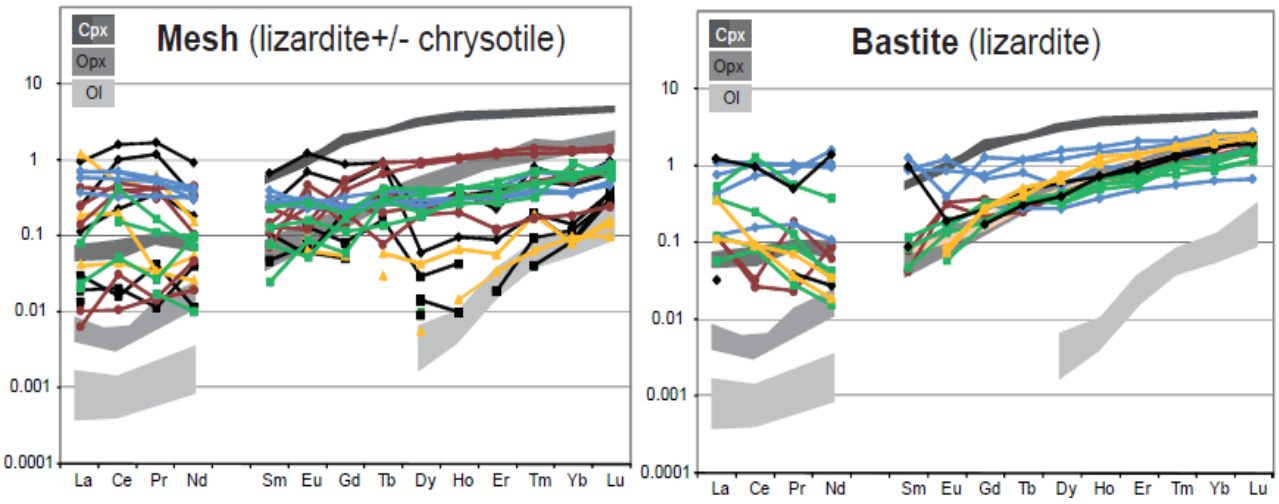


Figure I.17 : Spectres des REE normalisés aux chondrites des serpentines à texture maillée (Mesh) et bastite (Andreani et al., 2009a). Les serpentines présentent un enrichissement en LREE par rapport aux minéraux primaires de la péridotite (champs gris).

Parmi les éléments en trace, certains sont additionnés lors de la serpentinisation (Figure I.18) ; c'est le cas de certains FME (Fluid Mobile Elements) : B, Li, As, Sb, Ba, Cs, Be, Pb, U. En effet, ces éléments sont peu concentrés dans les minéraux primaires de la péridotite. Ils sont susceptibles, de par leur propriété, d'être présents en abondance dans le fluide engendrant la serpentinisation et d'être additionné dans la roche lors de la cristallisation de la serpentine.

Le Bore est fortement concentré dans les serpentinites (10 – 65 ppm) et les serpentines (10 - ~100 ppm) par rapport aux péridotites et à leurs minéraux primaires et à l'eau de mer (4-5 ppm). Cependant, cet élément n'excède jamais plus de ~200-300 ppm dans la serpentine, suggérant qu'il est progressivement incorporé jusqu'à un seuil de saturation dans la serpentine (Vils et al., 2008 ; Pabst et al., 2011 ; Figure I.18a). Les serpentines ont des teneurs en Li comparables à celles des minéraux primaires attestant que les teneurs de cet élément dans les serpentines sont contrôlés par celles du minéral hôte (Vils et al., 2008 ; Andreani et al., 2009a ; Figure I.18). Le Béryllium est faiblement concentré dans les serpentines (Vils et al., 2008) ; les concentrations de cet élément dans la serpentine sont proches de celles des minéraux primaires de la péridotite (Vils et al., 2011). Le peu de mesures disponibles dans la littérature en As, Sb, Ba, Cs, Pb et U montrent que ces éléments sont enrichis dans les serpentinites et serpentines par rapport au protolithe (Figure I.18b ; Andreani et al., 2009a). De plus, il semble que leur addition dans les serpentinites soit contrôlée par des facteurs différents. Par exemple, l'addition en As et Sb dans les serpentinites océaniques semble être en relation avec la circulation de fluides tardifs. La mobilité dans les fluides et le développement d'anomalies positives en Pb et U (ainsi qu'en Eu) dans les serpentinites et les serpentines semblent dépendre de la valence de ces éléments et donc des conditions oxydo-réductrices du milieu (Paulick et al., 2006 ; Morishita et al., 2009).

Les études portant sur le comportement des éléments volatiles (S, C) et halogènes (F, Cl) montrent que ceux-ci sont additionnés dans la péridotite lors de la serpentinisation (Orberger et al., 1999 ; Alt & Shanks, 2003 ; Delacour et al., 2008a).

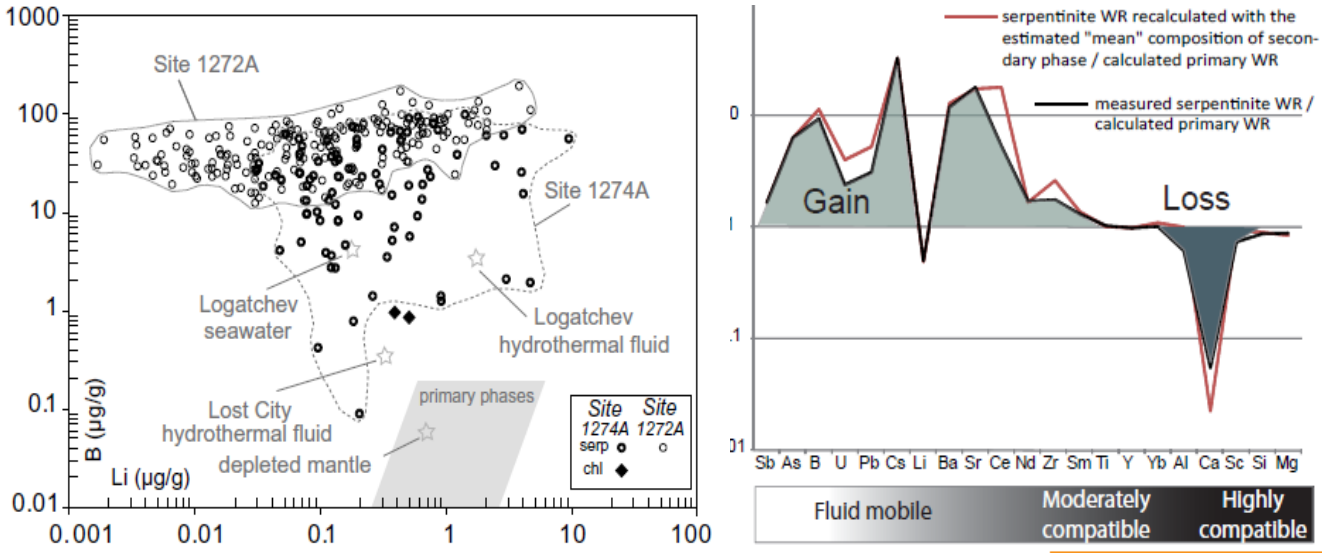


Figure I.18 : (a) Diagramme B versus Li présentant la composition des serpentines océaniques et des minéraux primaires associés (Vils et al., 2008). (b) Diagramme présentant la composition des serpentines océaniques normalisés à la composition du protolithe péridotitique. Les valeurs supérieures à 1 indiquent un gain lors de la serpentinisation, à l'inverse celles inférieure à 1 indiquent une perte (Andreani et al., 2009a).

Le comportement du soufre est complexe lors de la serpentinisation océanique. En effet, le soufre est présent sous forme de sulfures dans la péridotite mantellique qui, lors de la serpentinisation de la roche, sont remobilisés dans les fluides (Delacour et al., 2008a). Ce S recristallise ensuite sous forme de micro-sulfures disséminés dans les textures maillées ou bastites (Alt & Shanks, 2003 ; Klein & Bach, 2009). L'analyse roche totale de péridotites totalement serpentinisées révèle un gain en S indiquant que cet élément est aussi additionné dans la roche lors de la circulation des fluides engendrant la serpentinisation. Cette addition n'est pas constante mais dépend de la composition du fluide (e.g. Delacour et al., 2008a). On notera que bien qu'aucune phase sulfatée ne soit observée dans la roche, les analyses isotopiques montrent une augmentation significative des teneurs en SO_4 lors de la serpentinisation. Cette augmentation résulterait de la circulation de fluides riche en SO_4 dans la roche (Delacour et al., 2008b).

Lors de la serpentinisation, le carbone est fixé dans la roche sous forme de carbone réduit organique (e.g. hydrocarbures) ou oxydé inorganique (e.g. carbonates ; Delacour et al., 2008c). Dans les échantillons naturels, la mise en évidence de ces espèces aux seins des serpentinites se fait par pétrographie couplée à la chimie isotopique. La nature des espèces formées dépends principalement des conditions oxydo-réductrices du milieu. En effet, il est proposé que lors de la serpentinisation de l'olivine, l'oxydation du fer soit couplée à une réduction du CO_2 originellement dissous dans l'eau suivant une réaction supposée de type Fischer-Tropsch (McCollom & Seewald, 2001) :

$$\text{Olivine } (Fo_{88}) + 1{,}34\ H_2O \rightarrow 0{,}25\ \text{Serpentine} + 0{,}26\ \text{Brucite} + 0{,}08\ \text{Magnetite} + 0{,}08\ H_2$$

$$CO_2 + 4\ H_2 \rightarrow CH_4 + 2\ H_2O$$

A l'inverse, si les fluides sont plus riches en CO_2, ils vont précipiter des carbonates (Kelemen & Matter, 2008) :

$$\text{Mg-Olivine} + 2\ CO_2 \rightarrow 2\ \text{Magnesite} + \text{Quartz}$$

$$\text{Mg-Olivine} + \text{CaMg-pyroxene} + 2\ CO_2 + H_2O \rightarrow \text{Serpentine} + \text{Calcite} + \text{Magnesite}$$

Le taux de carbonatation versus serpentinisation et réduction du carbone est dépendant de la cinétique de ces réactions, qui peuvent aussi être lié à la présence de catalyseur, en particulier pour la réduction du CO_2 (e.g. Prokurowski et al., 2008). Si la serpentinisation est rapide, le carbone va être réduit, puis transporté par les fluides sous forme de méthane. Si le système est suffisamment riche en CO_2, la cinétique de carbonatation est supérieure à celle de serpentinisation, ce qui permet une carbonatation naturelle (e.g. Andreani et al., 2009b ; Jones et al. 2010).

Ainsi, la serpentinisation de la péridotite en domaine intra-océanique s'accompagne du stockage et du piégeage des LREE, FME, volatiles et halogènes dans les serpentines et les

phases associées. Ces roches transportent ces éléments depuis la ride océanique jusqu'aux zones de subduction.

I.4.) Les serpentinites dans les zones de subduction

Les travaux réalisés ces dernières années en zone de subduction se sont beaucoup intéressés à la présence des serpentinites qui sont un constituant important du coin mantellique, du prisme d'accrétion et de la plaque plongeante. En effet, la serpentine présente diverses propriétés « séduisantes » suggérant qu'elle pourrait jouer un rôle majeur dans les différents processus mis en jeu en zone de subduction. Ce minéral est riche en H_2O et sa déshydratation libère une quantité de H_2O importante lors des processus de transfert de fluides entre la plaque plongeante et le coin mantellique (Ulmer & Trommsdorff, 1995, 1999 ; Hattori & Guillot, 2007 ; Deschamps, 2010). Les propriétés rhéologiques des serpentinites suggèrent qu'elles sont présentes à l'interface plaque plongeante / coin mantellique dans les premières dizaines de kilomètres de la subduction (Reynard, 2013).

I.4.a.) Localisation des serpentinites dans la plaque plongeante

Au niveau de la plaque plongeante, les études géophysiques mettent en évidence deux plans sismiques séparés de 15 à 30 km (Figure I.19a). S'il apparait que le plan supérieur correspond à une zone de découplage entre la plaque plongeante et le coin mantellique (Reynard, 2013) l'origine du plan inférieur est sujette à débat.

Le premier modèle proposé pour expliquer ce plan de sismicité inférieur est la déshydratation des serpentinites localisées dans la partie inférieure de la lithosphère océanique (Nishiyama, 1992 ; Seno & Yamanaka, 1996 ; Peacock, 2001). Ce modèle suppose une serpentinisation généralisée de la lithosphère plongeante, ce qui est discutable car il existe des évidences géophysiques en contexte intra-océanique montrant que les péridotites ne sont

serpentinisées de manière conséquente que dans les 4 à 6 premiers kilomètres de la lithosphère (e.g. Canales et al., 2000). De plus, au niveau des rides à expansion rapide, il n'y a pas de serpentinisation généralisée de la lithosphère océanique et les serpentinites se localiseraient essentiellement au niveau des failles (cf. La serpentinisation intra-océanique). Ainsi, en Oman, ophiolite générée au niveau d'une ride à expansion rapide, la serpentinisation de la semelle de l'ophiolite, partie la plus serpentinisée de l'ophiolite, pourrait être acquise durant l'obduction.

L'autre modèle proposé envisage l'existence d'une zone de déformation préférentielle de la péridotite lithosphérique, située à 15-30 km de l'interface manteau / plaque plongeante (Figure I.19a), qui favoriserait le développement d'un plan de sismicité (Reynard et al., 2010).

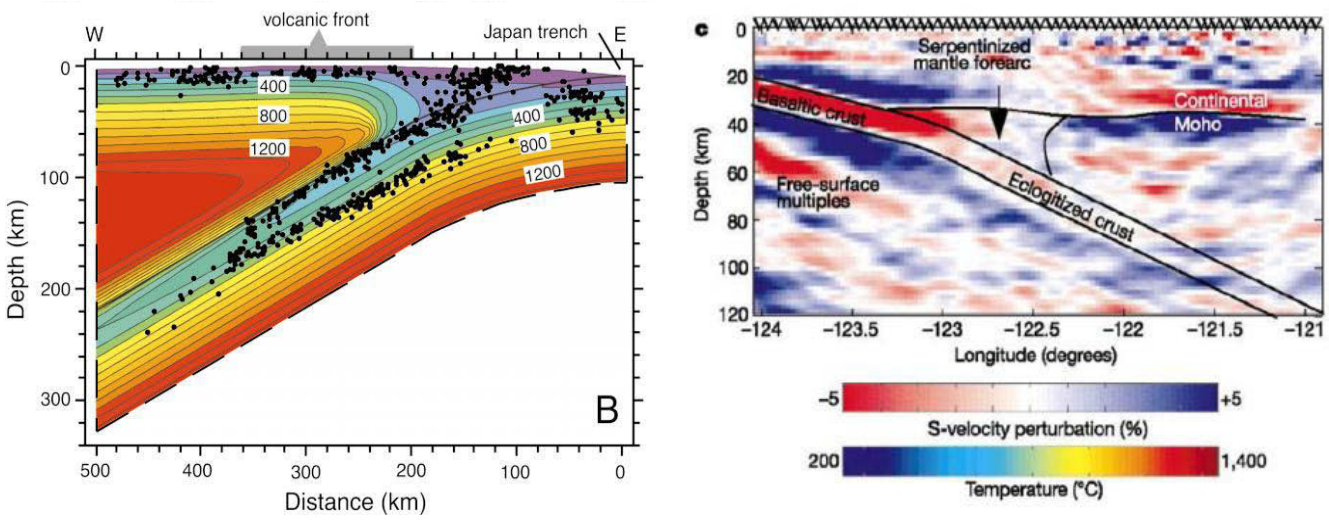


Figure I.19 : (a) Coupe au travers la zone de subduction du Japon présentant les deux plans sismiques observés dans la plaque plongeante (Peacock, 2001). (b) Profil tomographique interprété de la zone de subduction des Cascades (Bostock et al., 2002).

I.4.b.) Chimie des serpentinites de la plaque plongeante

Durant les 200 premiers kilomètres de la subduction, les assemblages océaniques à lizardite et chrysotile sont tout d'abord déstabilisés en antigorite puis en assemblage à chlorite, orthopyroxène et olivine (Trommsdorff et al., 1998 ; Evans, 2004 ; Vils et al., 2011).

Ces différentes transitions de phases sont susceptibles de libérer des fluides pouvant métasomatiser le coin mantellique.

Peu d'études se sont encore intéressées aux fluides libérés par la plaque plongeante dans les premiers 70 km de la subduction, lors de la transition lizardite et/ou chrysotile vers antigorite. Les travaux de Vils et al. (2011), portant sur les ophiolites alpines de Totalp-Platta-Malenco, montrent une diminution des concentrations en B et Li en passant de la lizardite vers l'antigorite durant la subduction. Ainsi, même si cette réaction relâche peu de H_2O par rapport à la déshydratation de l'antigorite, ces fluides sont susceptibles d'être fortement enrichis en B et Li et jouer un rôle majeur dans le transfert des éléments en zone de subduction.

A l'opposé, les travaux de Deschamps et al. (2012) sur les serpentinites cubaines et de République Dominicaine ne présentent pas de modification de la concentration FME (excepté pour le B) lors de la transition lizardite et/ou chrysotile vers antigorite. Ces compositions sont par ailleurs identiques à celles reportées dans les serpentinites abyssales. Ils proposent ainsi que ces éléments soient piégés dans la serpentine pendant la subduction jusqu'à sa déshydratation vers 600-700°C.

Les études de Scambelluri et al. (2001, 2004a,b) se focalisent sur la composition des fluides libérés lors de la déshydratation de l'antigorite. Ils montrent, via l'analyse d'inclusions fluides interprétées comme piégées lors de la cristallisation de l'olivine de déserpentinisation, que ces fluides sont enrichis en Rb, Sr, Cs, Pb, Li, B et en éléments alcalins et appauvris en HFSE. Ces résultats sont confirmés par l'étude de Garrido et al. (2005) qui, en analysant les assemblages de déshydratation du massif d'Almirez, montre que les fluides relâchés lors de la déshydratation de l'antigorite sont riches en LILE, Pb et Sr.

I.4.c.) Localisation des serpentinites dans le coin mantellique

La formation de serpentinites au niveau du coin mantellique provient de l'hydratation à relativement basse température (< 600°C) de la péridotite par des fluides issus de la déshydratation de la plaque plongeante. Cette serpentinisation a d'abord été suggérée par tomographie sismique dans diverses zones de subduction. Bostock et al. (2002) imagent une région à faible vitesse sismique, dont le volume est difficilement estimable, entre la croûte continentale et la plaque plongeante dans la zone de subduction des Cascades (Figure I.19b). Cette zone est interprétée comme étant constituée majoritairement de serpentinites (Kamiya & Kobayashi, 2000 ; Bostock et al., 2002).

A ces conditions P-T, entre 30-60 km et 400-500°C, il semble que l'antigorite soit la phase majeure de ces serpentinites (Evans, 2004 ; Schwartz et al., 2013). En utilisant les propriétés physiques de l'antigorite, il est estimé que cette zone soit serpentinisée entre 20 et 100% (Reynard, 2013). Les études pétrologiques et géochimiques réalisées sur les serpentinites himalayennes montrent que celles-ci constituent un échantillonnage direct du coin mantellique serpentinisé (Guillot et al., 2000 ; Hattori & Guillot, 2003, 2007). Ces roches présentent un taux de serpentinisation élevé (> 60%) en bon accord avec les modèles géophysiques.

La présence de ces serpentinites au niveau du coin mantellique a de fortes implications sur les mécanismes d'exhumation en zone de subduction. Cette zone constituerait un chenal de faible densité dans lequel la dynamique de la plaque plongeante pourrait générer un courant de retour permettant de déplacer et de faire remonter des morceaux de lithosphère océanique arrachés à différentes profondeurs le long du plan de subduction (Schwartz et al., 2001). Ce mécanisme permettrait ainsi l'exhumation de portions de lithosphère océanique ayant enregistrées des conditions allant jusqu'au faciès éclogite et de UHP. La profondeur

maximale de ce chenal coïncide avec la déshydratation de la serpentine qui se situe aux alentours de 600°C et 2,5-3,0 GPa. Dans le cas d'une subduction impliquant une lithosphère océanique générée au niveau d'une ride à expansion lente, la serpentinite qui en est un constituant majeur contribuerait à alimenter le chenal de serpentinisation.

L'épaisseur du chenal de serpentinisation est variable au niveau du coin mantellique (Schmidt and Poli, 1998 ; Reynard et al., 2011 ; Reynard, 2013). Elle serait contrôlée par la disposition des isothermes en zone de subduction et pourrait varier de quelques centaines de mètres à 3 km (Hilaret et al., 2007 ; Hilaret & Reynard, 2009) en fonction des paramètres physiques de la subduction (pendage, vitesse, nature lithologique du panneau plongeant…).

I.4.d.) Chimie des serpentinites du coin mantellique

Les premières analyses des serpentinites du coin mantelliques ont été effectuées au niveau de l'avant-fossé des Mariannes. Dans ce contexte particulier, la plaque Pacifique plonge sous la plaque Philippine avec un angle de 20° jusqu'à 60 km de profondeur, puis avec un angle de 65° au-delà de 100 km. Peu de sédiments sont mis en jeu dans cette subduction (Stern et al., 2004). Dans les premiers stades de la subduction, la déshydratation de la plaque plongeante permet la formation de serpentinites au niveau du coin mantellique à 150-250°C et 0.8 GPa (e.g. Pabst et al., 2011). Les volcans sous-marins de la plaque Philippine, situés en aplomb de la subduction, échantillonnent des xénolithes de ces serpentinites. Ces roches sont principalement composées de lizardite (Savov et al., 2005 ; 2007).

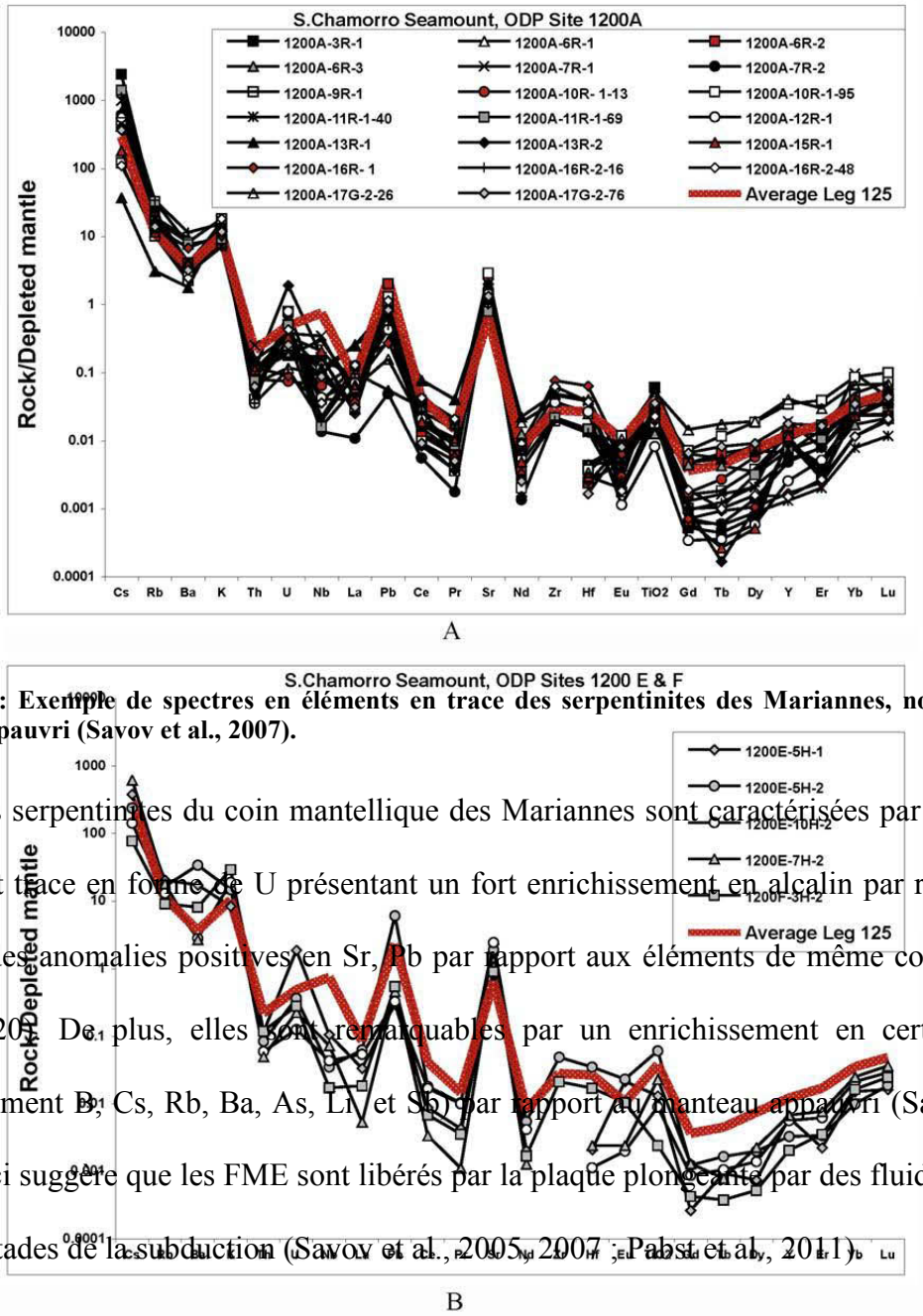


Figure I.20 : Exemple de spectres en éléments en trace des serpentinites des Mariannes, normalisés au manteau appauvri (Savov et al., 2007).

Les serpentinites du coin mantellique des Mariannes sont caractérisées par un spectre en élément trace en forme de U présentant un fort enrichissement en alcalin par rapport aux LREE et des anomalies positives en Sr, Pb par rapport aux éléments de même compatibilité (Figure I.20). De plus, elles sont remarquables par un enrichissement en certains FME (principalement B, Cs, Rb, Ba, As, Li et Sb) par rapport au manteau appauvri (Savov et al., 2007). Ceci suggère que les FME sont libérés par la plaque plongeante par des fluides lors des premiers stades de la subduction (Savov et al., 2005, 2007 ; Pabst et al., 2011).

Les serpentinites himalayennes formées à plus HP-HT que les serpentinites des Mariannes sont majoritairement composées d'antigorite. Les mesures in situ réalisées sur les antigorites montrent que celles-ci ont un spectre en éléments en trace caractérisé par des enrichissements en LILE (Large Ion Lithophile Elements : K, Rb, Ba, Sr, U, Th, Pb et Cs) par rapport aux éléments de même compatibilité et en HREE par rapport au M-LREE (Deschamps et al., 2010 ; 2011). Par rapport aux serpentines des « serpentinites abyssales », les antigorites himalayennes sont fortement enrichies en As, Sb et U. Ces enrichissements

sont interprétés comme issus de la circulation de fluides en provenance de la déshydratation des sédiments (Deschamps et al., 2010 ; 2011).

I.4.e.) Le magmatisme d'arc

Les magmas d'arc proviennent de la fusion partielle d'une péridotite métasomatisée du coin mantellique. L'apport de fluides, en provenance de la plaque plongeante (serpentinites, métagabbros, métabasaltes et sédiments) qui se déshydrate, permet d'abaisser la température de fusion de la péridotite du coin mantellique et de former les magmas d'arc. L'étude de ces magmas apporte donc une information indirecte sur les transferts de fluides ayant lieu entre la plaque plongeante et le coin mantellique en zone de subduction.

L'étude du magmatisme d'arc montre que leur composition diffère de celle des MORB (Mid-Oceanic Ridge Basalt) ou des OIB (Oceanic Island Basalt). Les tholéites d'arc sont remarquables par leur caractère très hydraté. Les analyses effectuées sur les verres et les inclusions magmatiques des laves d'arc montrent que ceux-ci ont des teneurs très élevées en H_2O, entre 0.5 et 8 % (Wallace, 2005), et en volatiles (S, F, Cl ; Straub & Layne, 2003 ; Le Voyer et al., 2010 ; Bouvier et al., 2010 ; Métrich & Mandeville, 2010). Cet enrichissement se matérialise par une activité volcanique très explosive. De plus, les teneurs en H_2O de ces magmas sont directement corrélés au rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot}, Figure I.21), suggérant que la source de ces magmas est fortement oxydée par des fluides de type SO_2, H_2O, CO_2 ayant circulés dans le manteau (Kelley & Cottrell, 2009).

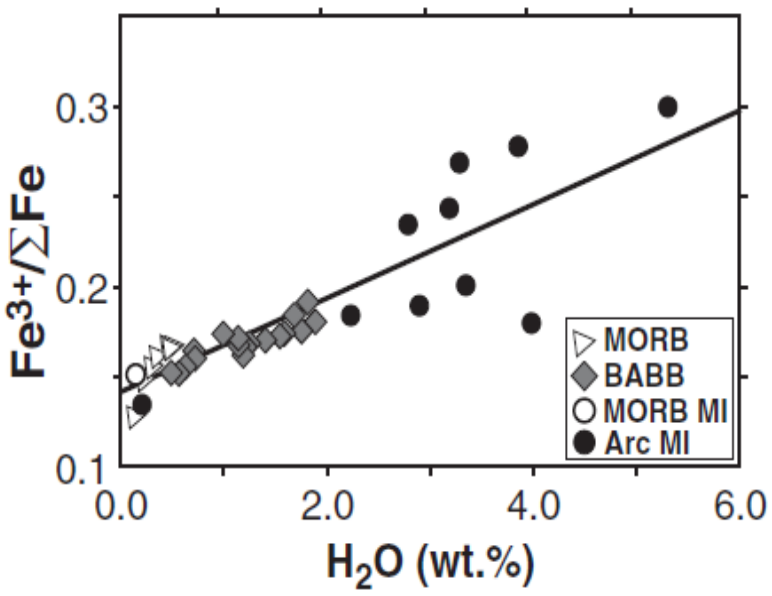


Figure I.21 : Diagramme comparant la composition en Fe^{3+}/Fe^{Tot} et en H_2O des MORB et des laves d'arrière arc (BABB) et des inclusions magmatiques (MI) des MORB et des laves d'arc (Kelley & Cottrell, 2009).

La composition en éléments en trace des laves d'arcs (Figure I.22) présente un enrichissement en LILE et en LREE par rapport aux HFSE (High Field Strength Elements : Nb, Ta, Ti, Zr, Hf). Ces caractéristiques confèrent à ces magmas une signature atypique qualifiée de « signature d'arc ». Celle-ci est héritée du mode de genèse de ces magmas impliquant la fusion d'une péridotite métasomatisée, enrichie en ces LILE et LREE.

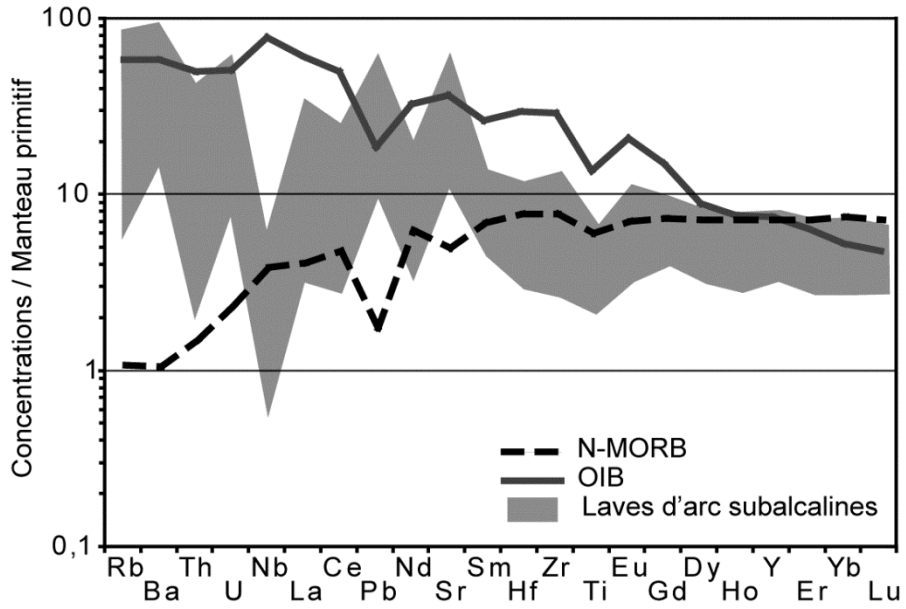


Figure I.22 : Exemple de diagramme multi-élémentaire comparant la composition en éléments traces des laves d'arc avec celles des MORB et des OIB. Valeurs du manteau primitif d'après Sun et McDonough, 1989).

Par rapport aux MORB et aux OIB, les laves d'arc sont enrichies en certains FME et isotopes. Par exemple, ces laves sont enrichies en ^{10}Be qui est un isotope avec une demi-vie brève (1.5 Ma) se formant dans la haute atmosphère. Cet élément est incorporé principalement dans les sédiments et la croûte océanique (Morris et al., 1990). Il n'est pas mis en évidence dans les MORB ou les OIB mais il est fréquemment détecté dans les laves d'arc. Ceci suggère que la source des magmas a été contaminée par des fluides riches en ^{10}Be en provenance de la plaque plongeante. De plus, considérant la faible demi-vie de cet élément, cela implique un cycle rapide des éléments en moins de 9 Ma : incorporation du ^{10}Be par les sédiments, subduction et transfert du ^{10}Be vers le coin mantellique puis vers la surface via le volcanisme d'arc.

I.5.) Conclusions et perspectives d'étude

La serpentine est une des phases les plus riches en eau formée au niveau des rides océaniques. De plus, dans le cas des rides à expansion lente, elle est un composant important de la lithosphère. Elle peut incorporer en quantité les éléments traces, volatils, halogènes et les FME. Elle constitue donc un vecteur de transfert de ces éléments depuis la ride jusqu'à la subduction.

Les études portant sur les serpentinites du coin mantellique et sur le magmatisme d'arc suggèrent que les LREE et les FME, qui ont été incorporés pendant la serpentinisation intra-océanique, sont transférés depuis la plaque plongeante vers le coin mantellique, puis dans les magmas d'arc. Ces éléments semblent être relâchés très précocement, dans les premiers ~ 150 km de la subduction (Hattori & Guillot, 2003). Néanmoins, ces travaux sont incomplets car le comportement des éléments en trace, FME, halogènes et volatils dans les serpentinites

composant la lithosphère océanique enfouie est mal compris dans le cas des éléments en trace ou des FME, voire inconnu, dans le cas des volatils et des éléments halogènes. Il s'agit maintenant de regarder plus en détail la plaque plongeante et les principales transitions de phase des serpentines, depuis la déstabilisation de la lizardite et/ou chrysotile en antigorite jusqu'à sa déshydratation en profondeur, qui gouvernent la nature et la composition des fluides libérés en profondeur.

La zone interne des Alpes occidentales est un lieu privilégié pour étudier les transferts de fluides lors de la subduction. Ces massifs représentent des lambeaux de l'océan Ligure généré au niveau d'une ride à expansion lente ou d'une TOC et enregistrent des conditions métamorphiques variées modélisant les différentes étapes de déshydratation de la lithosphère océanique pendant la subduction (Figure I.23).

Le massif du Montgenèvre est considéré comme un fragment superficiel de lithosphère obducté, non affecté par le métamorphisme alpin (Figure I.23). Il est susceptible de constituer une référence océanique de la serpentinisation alpine. La zone du Queyras est caractérisée par un gradient de métamorphisme croissant dans les domaines des faciès Schistes Bleus en allant d'Est en Ouest. Cet ensemble représente un environnement riche en méta-sédiments assimilable à un paléo-prisme de subduction (Figure I.23). L'étude des ophiolites incorporées dans le Queyras permet de mieux comprendre les interactions sédiments / serpentinites lors de la subduction. Les ophiolites du Monte Maggiore, du Monviso et du Lanzo ont enregistré des conditions métamorphiques allant depuis les faciès Schistes Bleus à Eclogites. Ces ophiolites ne sont pas associées au prisme sédimentaire du Queyras. Le Monviso représenterait un vestige du chenal de serpentinisation où les parties superficielles de la lithosphère ont été regroupées lors de leur exhumation. Le massif du Monte Maggiore et du Lanzo sont des ophiolites partiellement serpentinisées mettant à l'affleurement les parties profondes de la lithosphère océanique (Figure I.23). L'étude intégrée de ces différentes ophiolites permet de

mieux comprendre l'évolution pétrologique et géochimique de la lithosphère océanique lors de la subduction en fonction des différents contextes géodynamiques dans lesquels celle-ci a évoluée (prisme accrétion, chenal de serpentinisation et la plaque plongeante).

Afin de rendre compte de l'évolution pétrographique, pétrologique et géochimique des serpentines pendant la subduction, nous avons choisi de présenter les résultats obtenus sur ces différents massifs selon un gradient de subduction. Nous commençons donc par présenter et discuter la serpentinisation du massif du Montgenèvre, puis celle des massifs ayant enregistrés des conditions des faciès Schistes Bleus (ophiolites du Queyras et du Cap Corse) et Eclogites (Ophiolites du Monviso et du Lanzo). Nous faisons ensuite un bilan géochimique de la serpentinisation alpine.

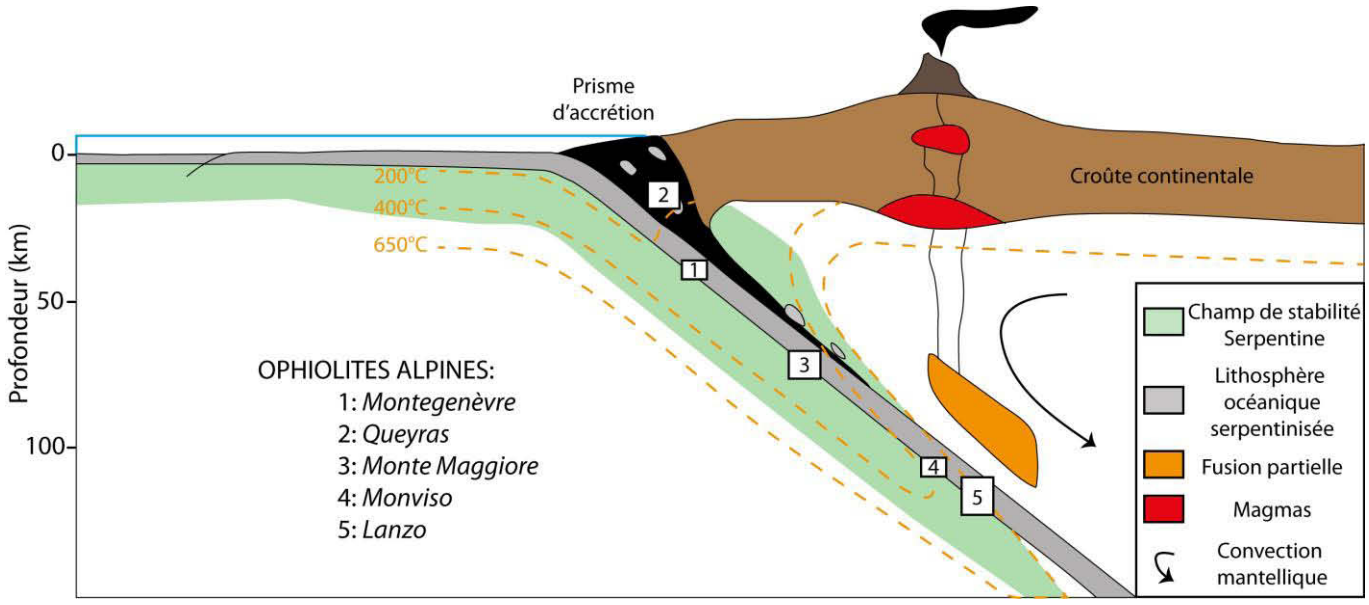


Figure I.23 : Schéma localisant les ophiolites alpines dans leur contexte géodynamique (modifié d'après Hirth & Guillot, 2013).

II. L'ophiolite du Montgenèvre : un vestige de l'océan Ligure préservé ?

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'ophiolite du Montgenèvre. Celle-ci a enregistré des conditions métamorphiques des faciès Granulites à Schistes Verts (Mével et al., 1978). Il est proposé dans la littérature que ce massif représente un vestige des parties superficielles de la lithosphère océanique, non affecté par la collision alpine (Mével et al., 1978 ; Caby, 1995 ; Chalot-Prat, 2005 ; Manatschall et al., 2011). Son étude peut permettre de retracer l'évolution de la lithosphère ligurienne au cours de son refroidissement et de son hydratation en contexte intra-océanique.

Avant d'étudier cette ophiolite, nous présentons les différentes méthodes utilisées dans cette thèse pour caractériser les serpentinites et les serpentines alpines. Tout d'abord, la méthode par spectroscopie RAMAN qui nous a permis d'identifier les différentes variétés de serpentine en lame mince. Nous présentons une compilation des différents spectres de serpentine et des minéraux associés susceptibles d'être rencontrés dans les serpentinites. Cette étude est couplée à de brèves observations au microscope électronique à transmission (MET). Les images MET présentées dans ce chapitre ont été acquises avec B. Devouard à l'IUT de Clermont-Ferrand.

II.1.)Caractérisation des variétés de serpentine par spectroscopie RAMAN et microscopie optique à transmission

II.1.a.) Méthodologie RAMAN et littérature

Les modes de vibration de la serpentine s'étalent de 150 cm^{-1} à 1200 cm^{-1} dans la région de basse fréquence (liaisons de type Si-O) et de 3600 cm^{-1} à 3750 cm^{-1} dans la région de haute fréquence (liaisons de type O-H ; Rinaudo, 2003 ; Auzende et al., 2004 ; Groppo et al., 2006 ; Schwartz et al., 2012, 2013). Afin d'interpréter au mieux les spectres RAMAN des serpentines naturelles, nous avons établi des spectres RAMAN de référence des différents types de serpentine qui sont en bon accord avec les résultats de la littérature (Chapitre I : Tableau I.1 ; Figure II.1) :

Le spectre RAMAN de la lizardite (Figure II.1) se caractérise par une série de 3 pics principaux situés vers 230, 388 et 690 cm^{-1}, avec des pics moins intenses vers 350, 465, 525 et 625 cm^{-1}. Le spectre RAMAN de la lizardite se distingue de celui des autres variétés de la serpentine par un bombement vers 1090 cm^{-1} et un mode de vibration à haute fréquence composé de deux pics vers 3685 et 3705 cm^{-1} et un pic dont l'intensité est variable vers 3650 cm^{-1}. Ce dernier pourrait correspondre à la présence de brucite associée à la serpentine (e.g. Pabst, 2009).

Les spectres RAMAN des serpentines tubulaires (chrysotile et serpentine polygonale) semblent être identiques (voir annexes thèse Andreani, 2003). Leur distinction nécessite une observation à petite échelle au MET. On notera que la serpentine polygonale pourrait théoriquement présenter une forte anisotropie lors de l'analyse par spectroscopie RAMAN : sa structure est proche du chrysotile selon l'axe cristallographique c alors que selon les axes

cristallographiques a et b elle est proche de la lizardite. Le spectre RAMAN des serpentines tubulaires présente les mêmes pics principaux que la lizardite (Figure II.1). Il se distingue de la lizardite par un pic plus marqué vers 1100-1105 cm^{-1} et par un spectre de haute fréquence composé d'un pic plus ou moins large vers 3695 cm^{-1} pouvant être associé à bombement d'intensité variable vers 3645 cm^{-1}.

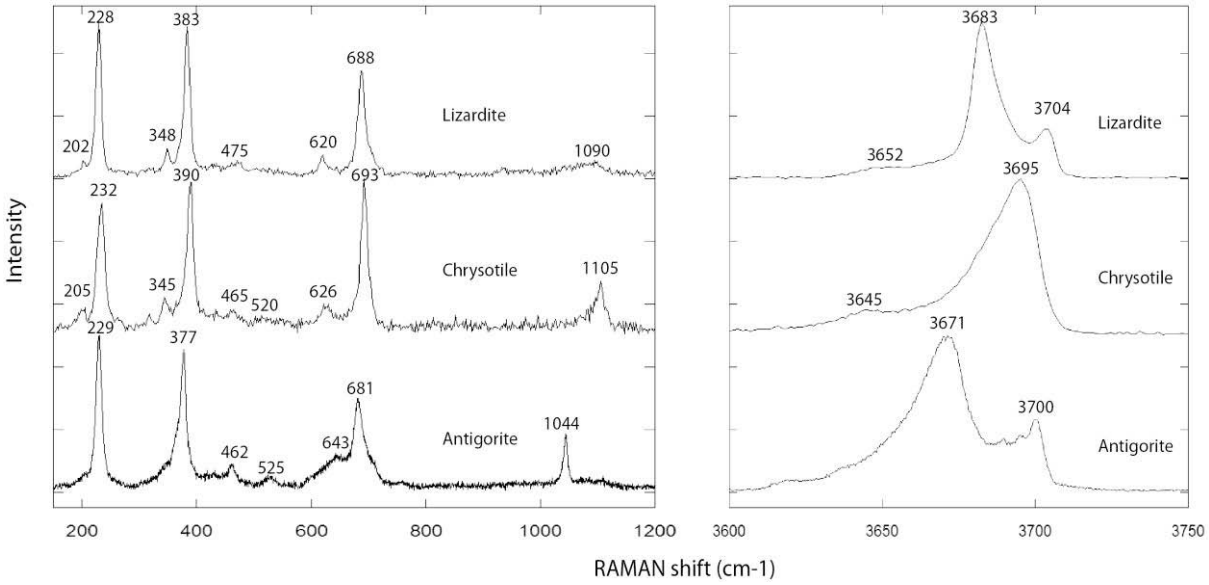


Figure II.1 : Spectres RAMAN des différentes variétés de serpentine.

Sur la Figure II.1 quelques variations des pics principaux des spectres RAMAN des serpentines sont observables à basse fréquence. Ces variations sont dues à des compositions différentes en éléments majeurs. Groppo et al. (2006) décrivent un décalage du pic à 390 cm^{-1} vers 380 cm^{-1} et l'apparition d'un gonflement vers 900-950 cm^{-1} lorsque la lizardite est riche en Al ou en Fe. Ces modulations correspondraient respectivement à des substitutions du Si tétraédrique et du Mg octaédrique par des cations Al^{3+} et/ou $Fe^{2+/3+}$.

Le spectre de l'antigorite présente les 3 pics principaux de la serpentine vers 230, 375 et 680 cm^{-1} (Figure II.1). Il possède moins de pics de faible intensité par rapport aux précédents types de serpentine. Ceux-ci sont aux alentours de 460, 525 et 640 cm^{-1}.

L'antigorite se distingue facilement des autres espèces par un pic intense à 1044 cm^{-1} et un mode de vibration dans les OH composé de deux pics vers 3670 et 3697 cm^{-1}.

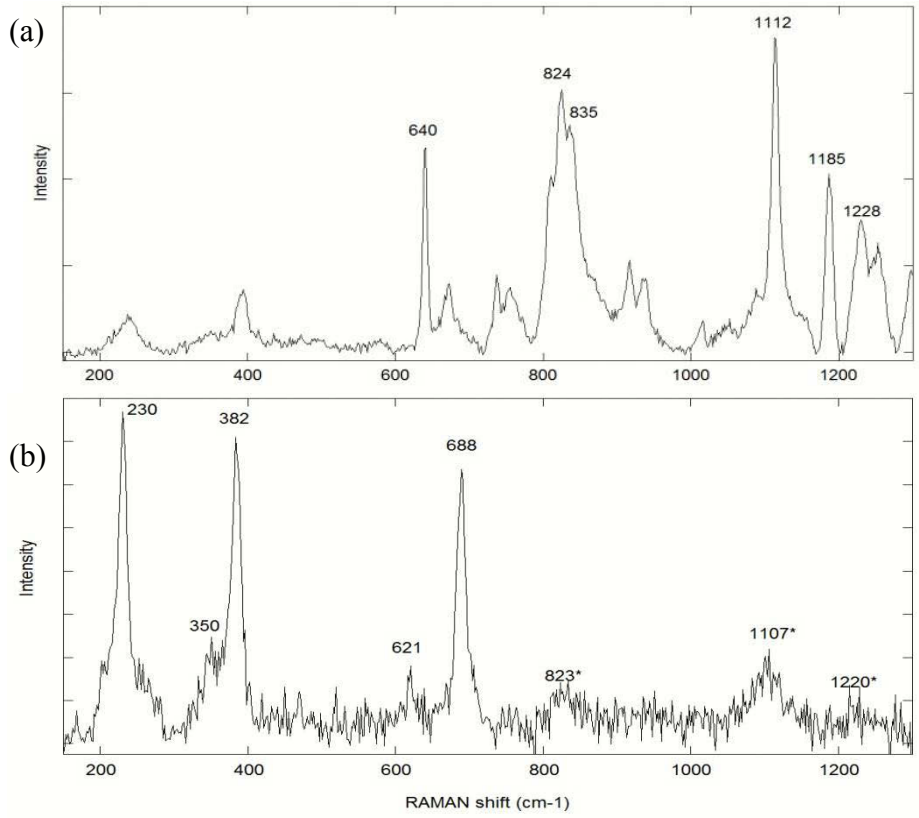


Figure II.2 : (a) Spectre RAMAN de la colle GEOFIX utilisée lors de la préparation des lames minces au LMV. Les principaux pics de la colle, susceptibles d'apparaître lors d'une analyse de serpentine imprégnée de colle, sont annotés. (b) Exemple de spectre de lizardite imprégné. * : pics interprétés comme étant ceux de la colle.

Un problème récurrent à l'analyse par spectroscopie RAMAN des serpentines est la présence de colle associée au spectre du minéral (Figure II.2). En effet, lors de la préparation des lames minces, il arrive souvent que la colle percole à travers les échantillons poreux, comme les serpentinites. Lors de l'analyse par spectroscopie RAMAN, le spectre d'un minéral peut alors être perturbé par la présence de colle. Afin de rendre compte de cette perturbation, il est impératif d'analyser la colle utilisée pour la préparation des lames minces (Figure II.2). Dans l'exemple donné dans la Figure II.2b, les 3 pics principaux à 230, 382 et 688 cm^{-1} correspondent à de la serpentine alors que les pics vers 823, 1107 et 1220 cm^{-1} correspondent à de la colle. Il est donc impossible d'identifier l'espèce en présence (lizardite

ou chrysotile ?) car les fréquences entre 1080 et 1120 cm^{-1} sont masquées par le spectre de la colle. On notera que la réalisation de lame épaisse (>100 µm) permet, dans la majorité des cas, de s'affranchir de ce problème.

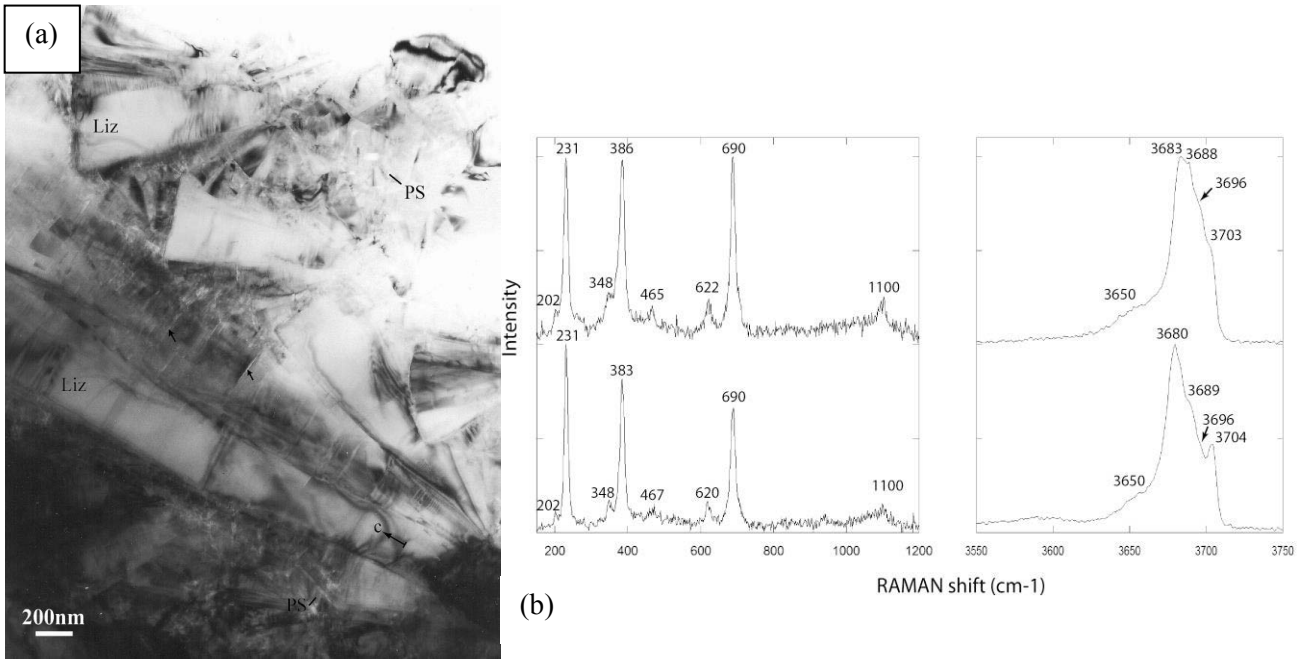


Figure II.3 : (a) Exemple de formation de basse pression polyphasée (Andreani, 2003). Les cristaux de lizardite (Liz), allongés selon l'axe c et présentant des cracks (flèche noires), sont séparés par des serpentines tubulaires (serpentine polygonale, PS). (b) Exemple de spectres RAMAN mixtes entre la lizardite et des serpentines tubulaires acquis lors de l'analyse de textures de basse pression. Le spectre du haut présente des caractéristiques plus proches des serpentines tubulaires alors que le spectre du bas est plus proche d'une lizardite (voir Figure II.1).

II.1.b.) Les serpentines naturelles

A BP et BT, en contexte intra-océanique, les spectres RAMAN des serpentines naturelles correspondent rarement à ceux d'un seul type donné. Les études expérimentales (Normand et al., 2002) et les observations au MET (Andréani, 2003) montrent que la lizardite, le chrysotile et la serpentine polygonale sont souvent associés à très petite échelle (Figure II.3a). Les spectres RAMAN correspondants sont qualifiés de « mixtes » entre la lizardite et les serpentines tubulaires (Figure II.3). Sur la Figure II.3b sont présentés 2 spectres mixtes réalisés dans un échantillon similaire à la photo de la Figure II.3a. Le spectre mixte supérieur est proche des serpentines tubulaires alors que le spectre inférieur est proche de la lizardite.

Ces différences sont difficiles à interpréter : elles peuvent refléter des proportions différentes de chacune des phases en présence ou être dues à un effet d'orientation ou encore de composition (cf. Chapitre I ; *I.1.b) Identification des différentes variétés de serpentine*).

Lors de la subduction, la lizardite et le chrysotile sont progressivement transformés en antigorite avec l'augmentation des conditions P-T (Schwartz et al., 2013). Ceci se traduit par une modification des spectres RAMAN qui vont être mixtes entre l'antigorite et/ou la lizardite et/ou les serpentines tubulaires. Pour essayer de mieux comprendre les modifications des spectres RAMAN lors de la subduction, nous avons couplé ces résultats avec des observations au MET. Nous avons relié ces spectres mixtes à deux types de nano-textures:

Le premier type de nano-texture a été observé dans un échantillon de serpentinite du Monte Maggiore (Cap Corse, France) où les serpentines de BP forment des assemblages de type maille partiellement remplacés en bordure par des lamelles d'antigorite. La spectroscopie RAMAN met en évidence des spectres mixtes entre la lizardite et l'antigorite au cœur de la maille (Figure II.4). Ces spectres RAMAN sont caractérisés par 3 pics principaux vers 228, 380 et 690 cm^{-1} et 4 pics moins intenses vers 345, 465, 526 et 625 cm^{-1} typiques des serpentines. L'association des pics à 1043 et 1089 cm^{-1} indique respectivement la coexistence d'antigorite et de lizardite à l'échelle nanométrique. Au niveau de la région de haute fréquence, on identifie un pic à 3680 cm^{-1}, intermédiaire entre la lizardite et l'antigorite, 2 légers bombements à 3650 et 3685 cm^{-1} correspondant à la lizardite et un pic à 3699 cm^{-1} correspondant à de l'antigorite.

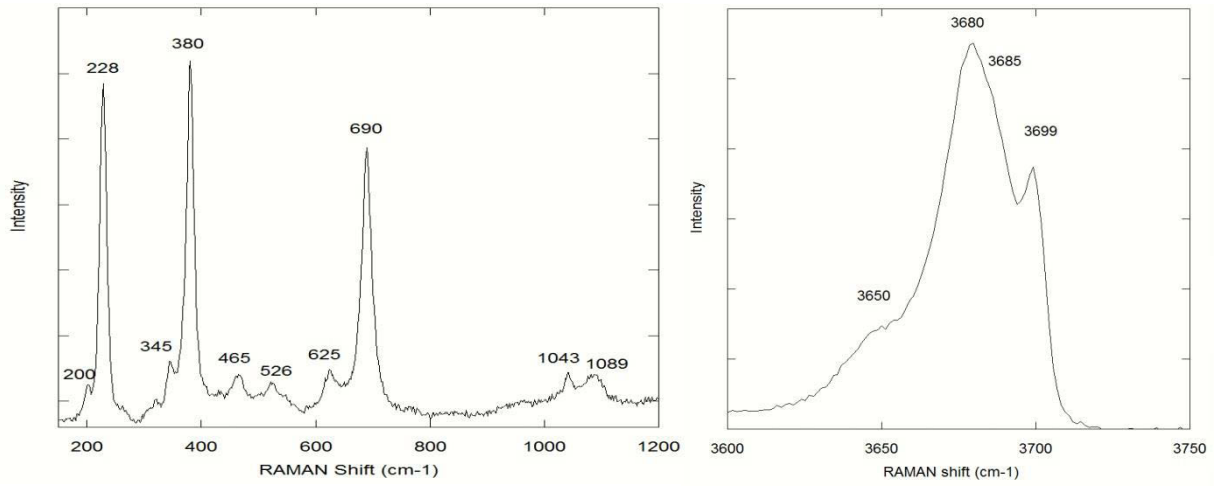


Figure II.4 : Spectre RAMAN mixte entre l'antigorite et la lizardite

L'observation au MET de cet assemblage montre la présence de cristaux de lizardite, chrysotile et antigorite à l'échelle du micron (Figure II.5). Deux tailles de cristaux d'antigorite sont observés dans l'assemblage : des « méga-cristaux » de ~200 nm et des nano-cristaux inférieurs à 100 nm. Au contact avec le chrysotile, les méga-cristaux d'antigorite présentent une bordure dentelée parfois associée à une zone de dissolution composée de serpentine amorphe (Figure II.5a). Le cœur du méga-cristal d'antigorite a une structure ordonnée alors que sa bordure est constituée de cristaux d'antigorites <100nm d'orientations variées et présentant des modulations irrégulières (Figure II.5b). L'agrégat de chrysotile entourant l'antigorite (Figure II.5a) contient des nano-cristaux d'antigorite désordonnés représentant sans doute des restites du minéral. Les cristaux de lizardites sont de taille micrométrique (Figure II.5a). Leur bordure est plane au contact de l'antigorite et du chrysotile. Ceci suggère que les cristaux de lizardite ne sont pas affectés par la transition chrysotile / antigorite.

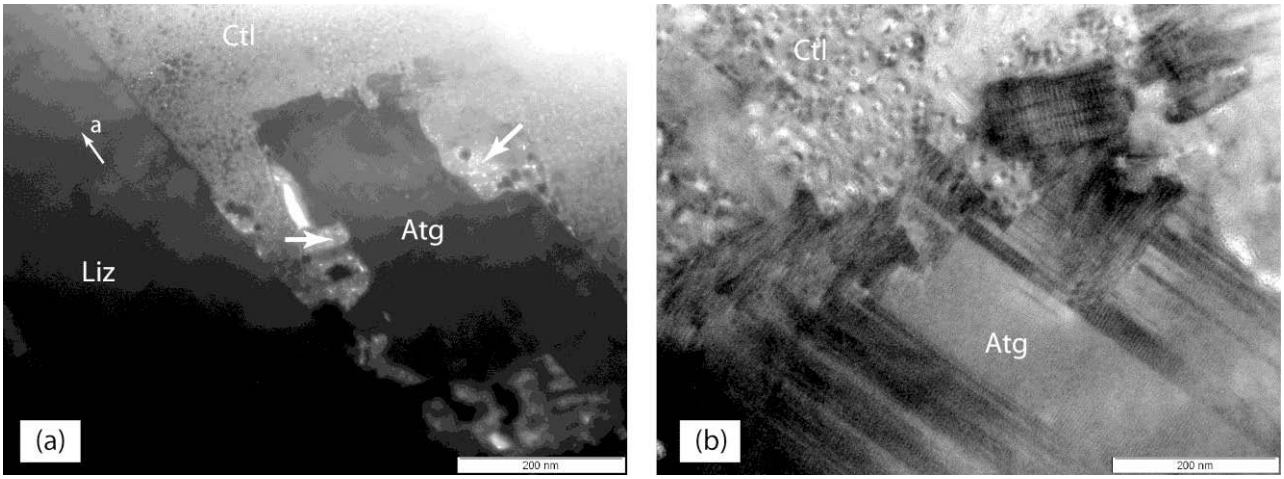


Figure II.5 : (a) Image MET d'un cœur de maille océanique présentant un spectre RAMAN mixte. Le cristal d'antigorite (Atg) est rétromorphosé en chrysotile (Ctl). Les bordures de dissolution sont indiquées par des flèches (b) Bordure désordonnée du cristal d'antigorite au contact du chrysotile.

Le deuxième type de nano-texture a été observé dans un échantillon du Lanzo où quelques textures océaniques sont observables au cœur d'assemblages à antigorite. Ces dernières présentent des spectres RAMAN mixtes proches de l'antigorite (Figure II.6). En effet, seul un pic à 1086 cm^{-1} et un léger bombement à 3687 cm^{-1} indiquent la présence d'un autre type de serpentine : tubulaire?

L'observation au MET de ces textures montre qu'elles sont majoritairement composées d'antigorite associée à quelques reliques de serpentine polygonale (Figure II.7a). Les cristaux d'antigorite ont des tailles variables, depuis ~ 50 nm jusqu'à plusieurs microns. Les serpentines polygonales observées présentent des secteurs indentés de manière irrégulière pouvant être interprétés comme des bordures de dissolution. Ceci suggère que la serpentine polygonale se transforme en antigorite (Figure II.7b).

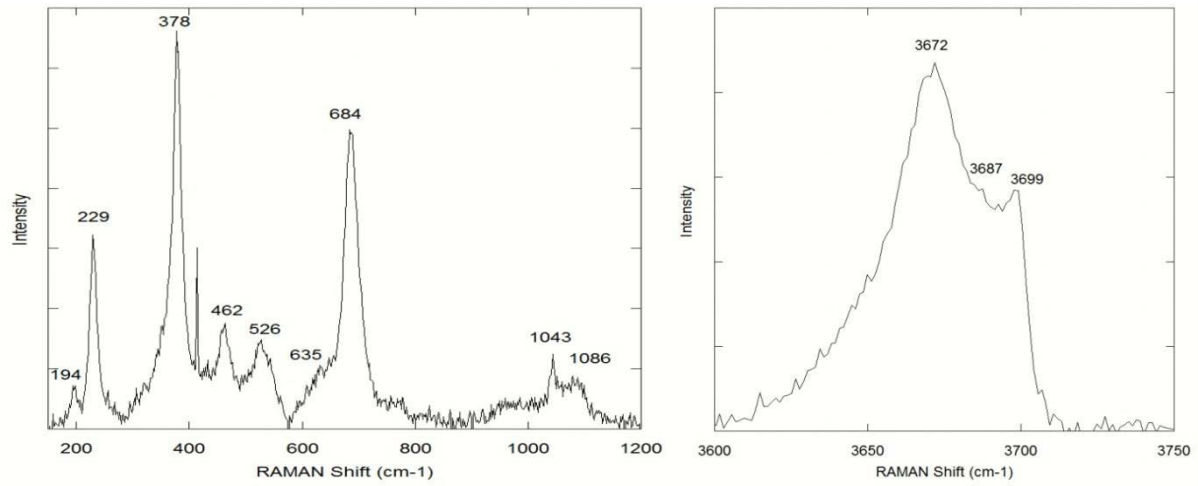


Figure II.6 : Spectre RAMAN mixte entre l'antigorite et une serpentine de BP.

Ainsi, l'observation des spectres RAMAN mixtes montre la coexistence de différents types de serpentine à l'échelle infra-micrométrique. Lors de la subduction, durant la transition lizardite/chrysotile-antigorite, ces assemblages sont métastables : les textures observées attestent d'un processus de dissolution / recristallisation incomplet.

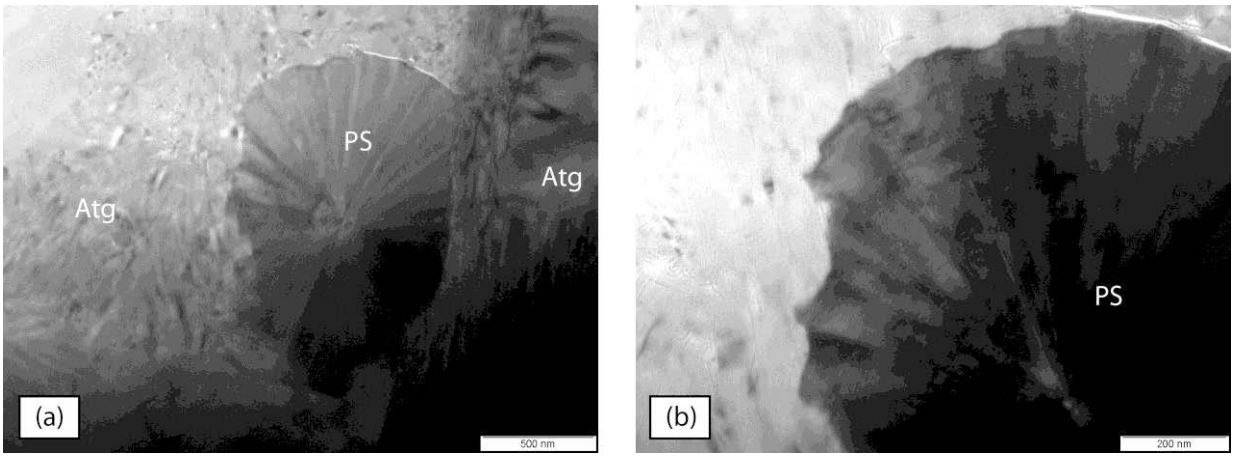


Figure II.7: (a) Image au MET d'un résidu de serpentine océanique dans une serpentinite du massif du Lanzo. La photo montre la coexistence d'un cristal de serpentine polygonale (PS) et de cristaux d'antigorite (b) Le cristal de serpentine polygonale présente des secteurs dentelés de manière irrégulière suggérant sa dissolution et recristallisation en antigorite.

II.1.c.) Phases accessoires associées au processus de serpentinisation

Les serpentinites sont des roches polyphasées. Il est donc courant lors de l'analyse RAMAN d'obtenir des spectres mixtes entre la serpentine et d'autres phases. Afin de rendre compte d'éventuelles perturbations des spectres de la serpentine, nous fournissons un « bestiaire » des phases les plus couramment associées aux processus de serpentinisation.

La chlorite est l'espèce la plus couramment associée à la serpentine dans les serpentinites. De plus, elle peut présenter des caractéristiques optiques proches des serpentines. En contexte océanique, sa formation aux dépens du spinelle ou du plagioclase s'effectue à des températures plus élevées que celle de la serpentine (Messiga & Tribuzio, 1991). Durant la subduction, elle est stable à plus haute température que l'antigorite et est souvent associée aux produits de déserpentinisation (Fumagalli & Poli, 2005 ; Padron-Navarta et al., 2008, 2011). Dans ce dernier cas, la chlorite est souvent associée à la serpentine à très petite échelle (Padron-Narvarta et al., 2011). Le spectre RAMAN du clinochlore (pôle magnésien), qui est la variété de chlorite la plus commune dans les serpentinites, est caractérisé par 5 pics principaux vers 201, 355, 550, 684 et 1057 cm^{-1} et 3 pics secondaires vers 285, 390 et 460 cm^{-1} (Figure II.8). La région de haute fréquence est formée d'un large gonflement vers 3585 cm^{-1} et d'un pic à 3683 cm^{-1} (Figure II.8).

La trémolite est souvent associée à la chlorite lors de la déstabilisation du plagioclase ou à la serpentine lors de la déstabilisation du clinopyroxène. Elle cristallise sous forme d'aiguilles de tailles variables présentant une biréfringence plus élevée que la serpentine. Le spectre RAMAN de la trémolite est caractérisé par une multitude de pics de basse fréquence de moyenne à faible intensité à 176, 220, 369, 392, 415, 518, 739 et 929 cm^{-1} et 3 pics

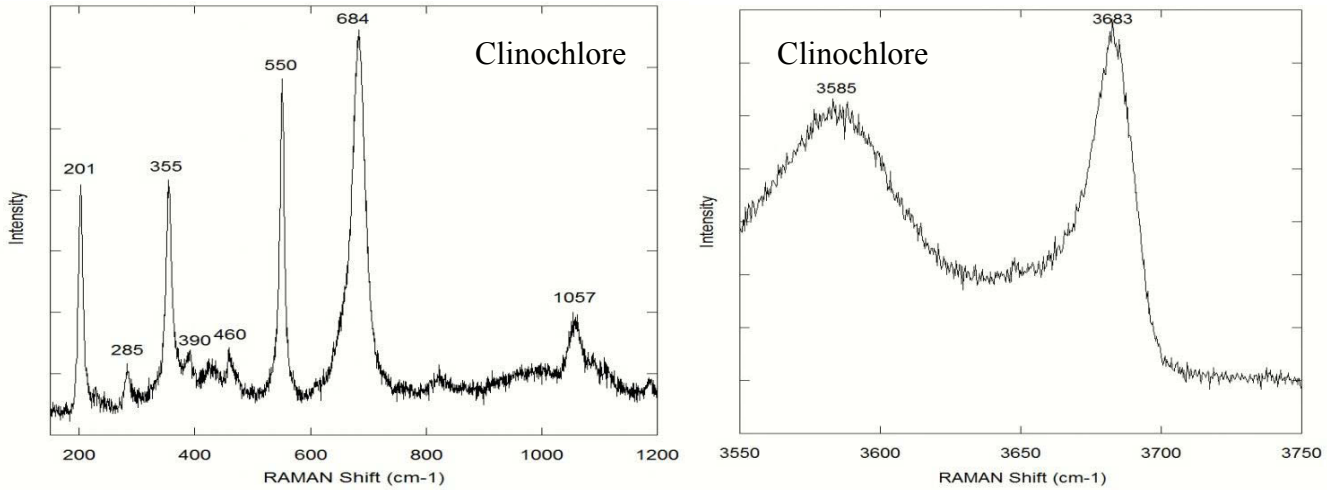
principaux à 672, 1028 et 106 cm^{-1} (Figure II.8). A plus autre fréquence, il présente un bombement vers 3680 cm^{-1} avec trois pics à 3658, 3671 et 3695 cm^{-1} (Figure II.8).

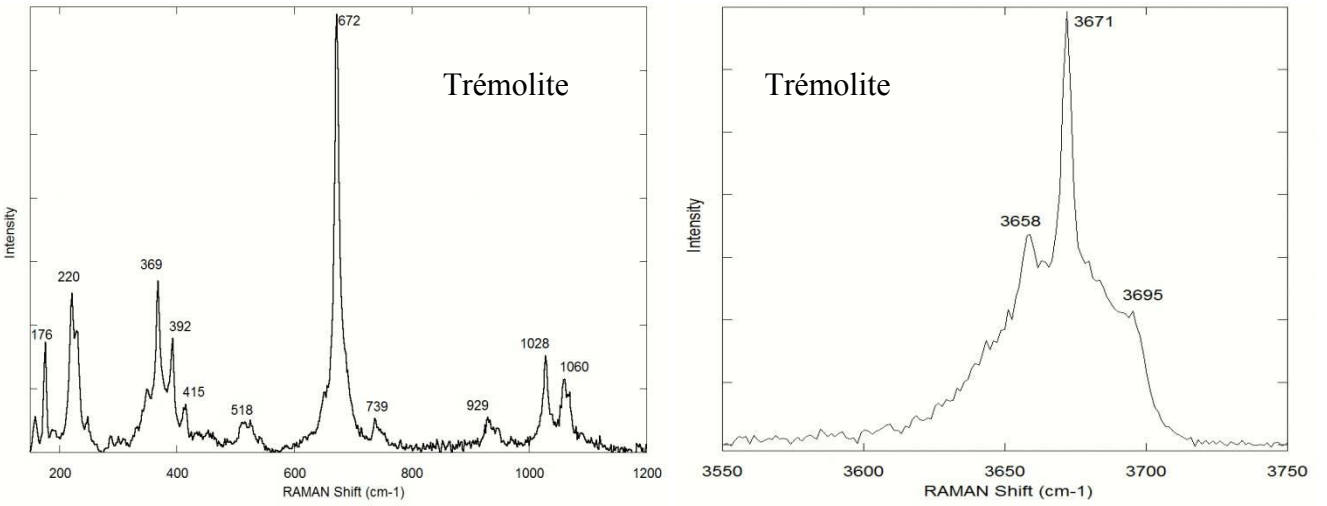
La brucite est un hydroxyde de magnésium très souvent associée aux réactions de serpentinisation dans les études expérimentales (Chapitre 1). Néanmoins, dans les échantillons naturels, sa présence en tant que monocristal est rare. Dans notre étude, sa présence n'a été identifiée que dans un échantillon provenant du Monte Viso (Vis 5b) où elle cristallise sous forme de lamelles de ~100 µm avec une biréfringence anormale. Le spectre RAMAN de la brucite se caractérise par deux gonflements vers 730 et 820 cm^{-1} et deux pics à 277 et 443 cm^{-1} (Figure II.8). A plus haute fréquence, il se distingue des autres phases composant les serpentinites par deux pics à 3641 et 3649 cm^{-1} (Figure II.8).

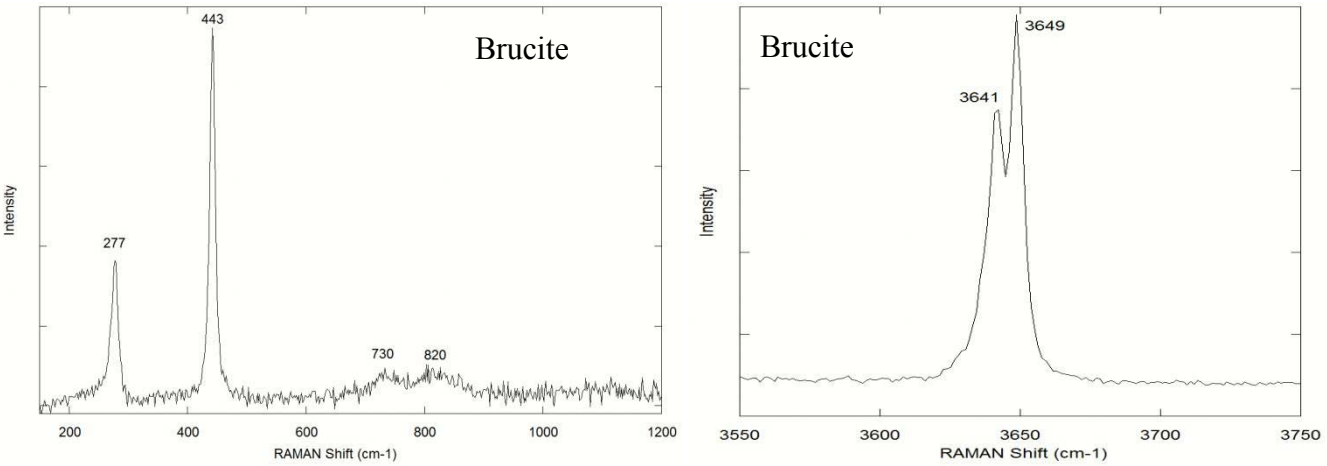
Le talc est observé en contexte intra-océanique en remplacement des orthopyroxènes ou au niveau de zones métasomatiques souvent associées à des fractures où circulent des fluides riches en SiO_2. En contexte de subduction, il est présent au niveau des zones de contact entre des sédiments et des serpentinites (Queyras) où il est associé à des carbonates. Dans les métapéridotites, il se forme lors de la déserpentinisation (Trommsdorff & Evans, 1972 ; Perrillat et al., 2005, Padron-Narvarta et al., 2011). Le spectre RAMAN du talc (Figure II.8) est caractérisé par 3 pics majeurs à 190, 360 et 675 cm^{-1} et 7 pics mineurs à 229, 290, 328, 430, 465, 790 et 1050 cm^{-1}. A haute fréquence, il est composé de 2 pics à 3660 et 3676 cm^{-1}.

La titano-clinohumite est un silicate de magnésium appartenant au groupe des humites. Elle souvent associée à la cristallisation de l'olivine de déserpentinisation (Trommsdorff & Evans, 1980 ; Scambelluri et al., 1991 ; Lopez Sanchez-Vizcaino et al., 2005). Le spectre RAMAN de la titano-clinohumite (Figure II.8) présente des pics majeurs vers 751, 778, 826 et 855 cm^{-1} et des pics mineurs à 275, 360, 485, 533, 591, 961 et 1030 cm^{-1}. A haute fréquence,

il est composé de 3 pics à 3403, 3525 et 3566 cm^{-1}. On notera que la forme du spectre à haute fréquence est variable et dépend de la composition de la titano-clinohumite (e.g. concentration en F, Koga comm. pers.).







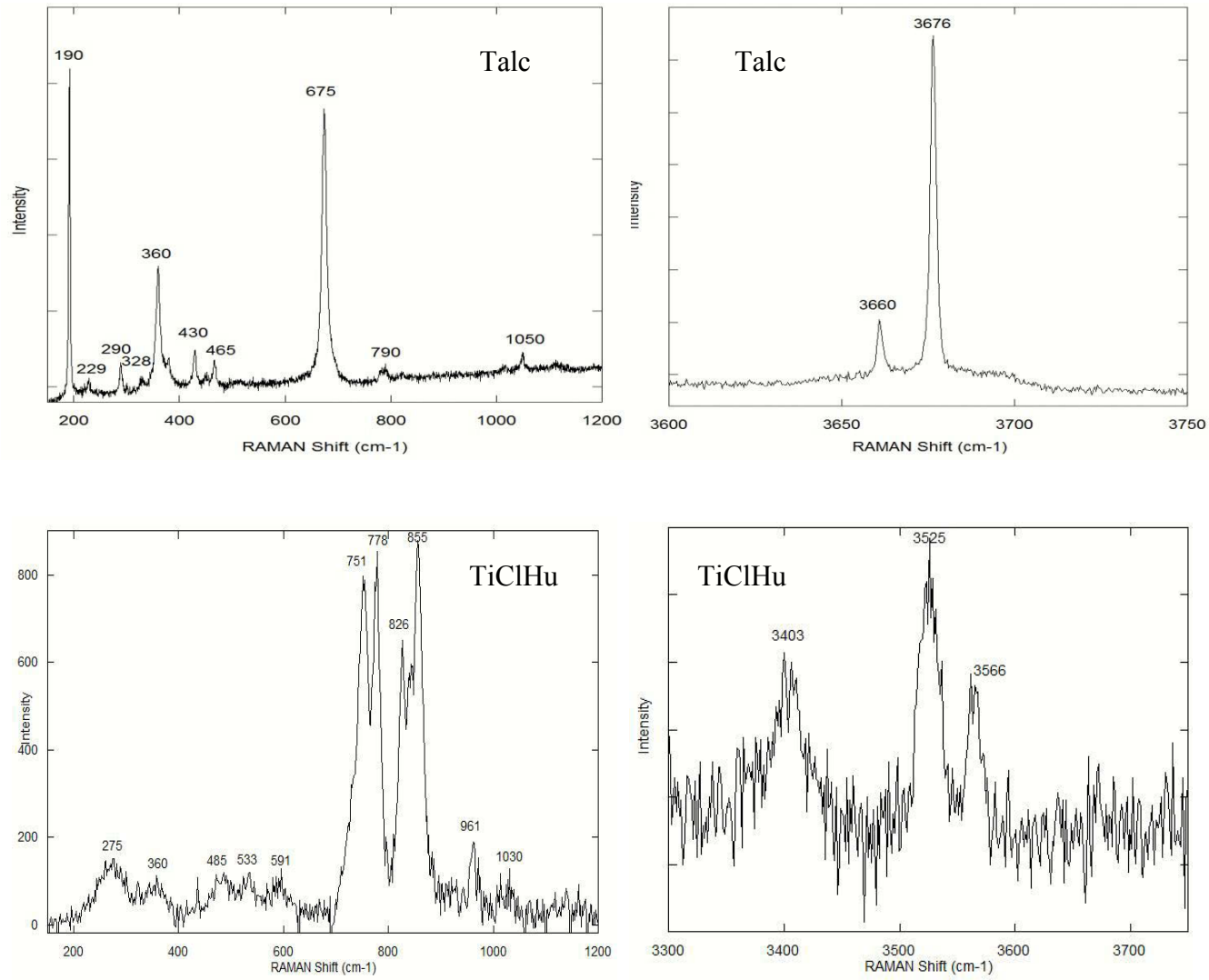


Figure II.8 : Spectres RAMAN du clinochlore, de la trémolite, de la brucite, du talc et de la titano clino-humite (TiClHu).

II.2.)L'ophiolite du Montgenèvre

L'ophiolite du Montgenèvre se localise dans les Alpes occidentales à la frontière franco-italienne (Figure II.9). C'est une unité mafique d'environ 16 km^2 constituée de serpentinites, de gabbros et de sédiments. Elle forme une klippe tectonique à la limite Est du domaine du Briançonnais et du domaine Piémontais et repose tectoniquement sur l'unité de Lago Nero (Figure II.10), laquelle est métamorphisée dans les conditions du faciès Schistes Bleus (Caby, 1995).

Les études réalisées sur le massif montrent que celui-ci préserve une morphologie typique des croûtes océaniques formées au niveau des rides à expansion lente (Mével et al., 1978 ; Polino & Lemoine, 1984 ; Lagabrielle & Cannat, 1990 ; Chalot-Prat, 2005 Manatschal et al., 2011). L'ophiolite du Montgenèvre est constituée de serpentinites intrudées par des métagabbros. Localement, les poches gabbroïques sont recoupées par un réseau de filons associé à des formations superficielles composées de laves en coussins, de hyaloclastites et de sédiments. Bertrand et al. (1987) montrent que ces roches magmatiques ont une composition de type MORB. Ceci atteste d'une part de l'origine océanique du volcanisme de l'ophiolite du Montgenèvre et d'autre part que le massif a affleuré au niveau du paléo-plancher de l'océan Ligure. L'ensemble des structures est recoupé par des failles normales avec un fort pendage et des failles de détachement de plus faible pendage (Figure II.9, Caby, 1995 ; Chalot-Prat, 2005 ; Manatschal et al., 2011) conduisant à proposer que le massif serait un analogue d'un « Oceanic Core Complex » actuel (e.g. Atlantis Massif, Manatschal et al., 2011).

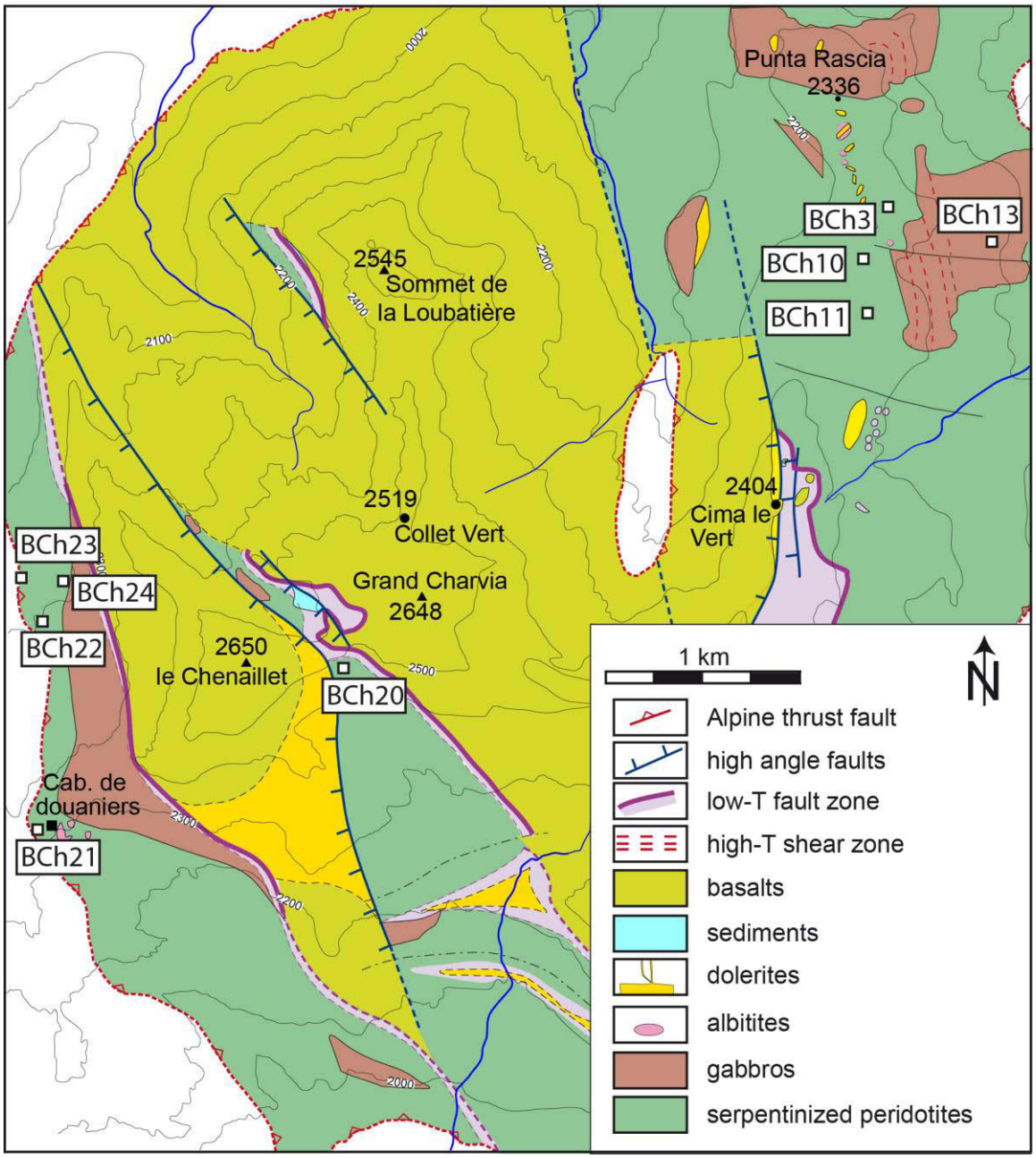


Figure II.9 : Carte géologique de l'ophiolite du Montgenèvre avec localisation de quelques échantillons (modifié d'après Manatschal et al., 2011).

Le massif du Montgenèvre peut être séparé en deux parties distinctes (Caby, 1995) : l'ophiolite du Chenaillet qui correspond à la partie Ouest du massif, localisée en France, et la Punta Rascia, localisée à l'Est, en Italie (Figure II.9 et Figure II.10). Si le Chenaillet semble préserver des structures analogues à celles du plancher océanique (laves en coussins, hyaloclastites… ; Bertrand et al., 1987), les formations de la Punta Rascia (poches

gabbroïques et serpentinites essentiellement) pourrait correspondre à des parties plus profondes de la lithosphère océanique (Caby, 1995). Les deux unités semblent être mises en contact par un accident tectonique difficilement identifiable sur le terrain et dont l'origine n'a pas été à ce jour défini (Figure II.10; Caby, 1995).

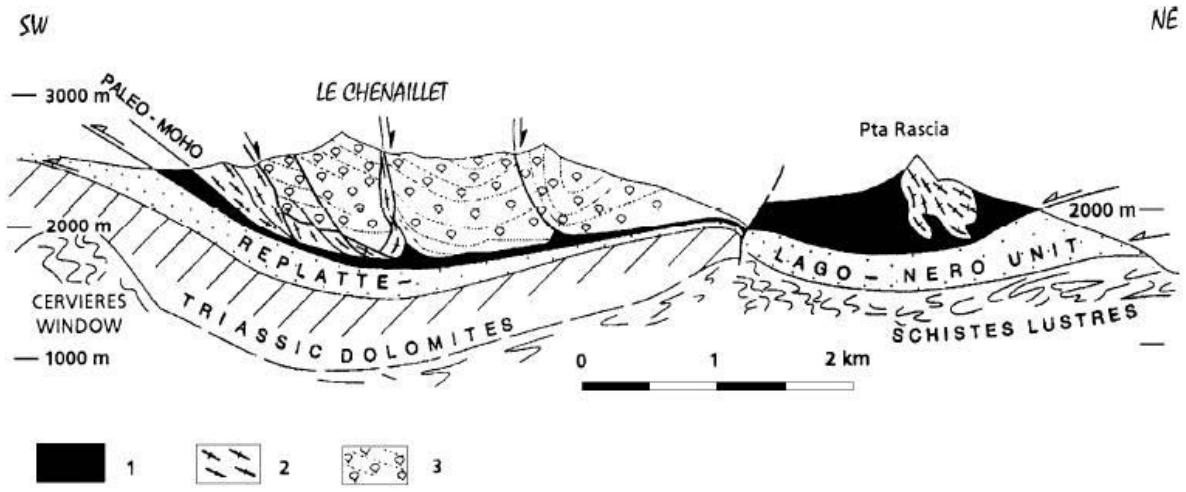


Figure II.10 : Coupe géologique de la klippe de l'ophiolite du Montgenèvre (Caby, 1995). 1- serpentinites, 2- gabbros, 3-basaltes.

II.2.a.) Pétrologie des formations magmatiques

L'ophiolite du Montgenèvre est composée de différentes lithologies magmatiques : des poches hectométriques de métagabbros, des amphibolites, des filons doléritiques, des basaltes et des plagiogranites. Ces roches magmatiques présentent des assemblages métamorphiques à hornblende brune et verte, ilménite, sphène, actinote et chlorite formés dans les conditions des faciès Granulites à Schistes Verts. Les températures de formation des hornblendes ont été estimées à partir du thermomètre d'Otten (1984) et Ernst & Liu (1998). Ce dernier est basé sur la teneur en titane dans le site M2 des amphiboles. L'utilisation de ce thermomètre nécessite que le titane soit en excès ; on considère que cette condition est remplie lorsque le titane est intégré aux oxydes (ilménite, rutile …) ou sphènes dans la roche.

Les résultats sur les métagabbros, présentés dans ce paragraphe sont une synthèse des travaux de Nicollet (2010) et des TER/DEA de Vergez (2008), Monnot (2010) et Colombier (2012).

- *Les (méta)gabbros*

La déformation des gabbros est hétérogène. Certaines poches de gabbros sont massives avec une texture ophitique à grand cristaux de clinopyroxène et une matrice blanche correspondant au site du plagioclase, alors que d'autres présentent une foliation, témoin d'une déformation ductile à haute température, caractérisée par l'alternance de lits mélanocrates à porphyroclastes de clinopyroxène et de lits leucocrates à plagioclase (Figure II.11a). Lorsqu'il est préservé, le clinopyroxène a une composition de diopside ; il est traversé par des vermicules micrométriques d'hornblende brune ayant des teneurs en TiO_2 variant de 1.81 à 1.40 wt% ce qui, selon le thermomètre d'Ernst et Liu (1998), correspond à des températures de formation de l'ordre de 810-750°C. Les porphyroclastes de diopside présentent des ombres de pression constituées d'agrégats granoblastiques à clinopyroxène, de même composition que le porphyroclaste, et de l'hornblende brune, le plus souvent interstitielle (Figure II.11b), dont les teneurs en TiO_2 varient de 2.31-1.01 wt%. La gamme de température de cristallisation de ces amphiboles est estimée entre 870 et 680°C. Localement, des cristaux millimétriques d'hornblende brune sont présents dans les ombres de pression (Figure II.11b). Ceux-ci ont des teneurs en TiO_2 variant de 2.15 à 1.21 wt% et des températures de formation de 850-715°C. Cette hornblende brune passe progressivement à de la hornblende verte (TiO_2 < 1 wt% ; T° < 660°C), puis à de l'actinote et chlorite en allant vers la bordure (Figure II.11b). La recristallisation successive des porphyroclastes de diopside en granoblastes d'hornblende brune, puis en hornblende verte et enfin en actinote et chlorite en allant vers la bordure des ombres de pression (Figure II.11b) matérialise le refroidissement et l'hydratation

de la roche depuis des températures tardi-magmatiques à celles des faciès Amphibolites puis Schistes Verts.

Dans ces roches, le site du plagioclase est recristallisé en un agrégat de microcristaux d'albite, actinote, chlorite et épidote. Cette paragenèse est typique du faciès Schistes Verts.

- *Les amphibolites*

Localement des enclaves d'amphibolite sont observables dans les poches de métagabbros (Figure II.11c). Celles-ci ont une foliation marquée par des lits mélanocrates à porphyroclastes millimétriques d'amphibole et des lits leucocrates à plagioclase. Les porphyroclastes d'hornblende brune ont des teneurs en TiO_2 variant de 3.10 à 1.91 wt% et une température de formation s'étalant de 820-950°C. Ces cristaux présentent une couronne composée de cristaux de ~ 100µm d'hornblende verte, ayant des teneurs en Ti plus faible (TiO_2 = 1.07-0.46 wt%; T° = 690-580°C), et de chlorite. Comme précédemment cette succession de minéraux métamorphiques en allant du cœur vers la bordure du site du pyroxène ou de l'amphibole correspond à l'hydratation de la roche au cours de son refroidissement, depuis des conditions tardi-magmatiques jusqu'à celles des faciès Amphibolites à Schistes Verts.

Le site du plagioclase est composé de cristaux d'albite ou d'oligoclase et épidote dont la taille varie de la centaine de microns à plusieurs millimètres.

- *Les filons doléritiques*

Les poches de métagabbros sont recoupées par des filons de gabbros doléritiques et de basaltes de taille décimétrique à métrique (Figure II**.**11c). Les filons de gabbros doléritiques sont composés d'un assemblage de cristaux micrométriques d'albite, de hornblende brune et verte et de chlorite. Les filons de basaltes présentent une texture microlitique. Le clinopyroxène est peu présent en lame mince, le principal minéral ferromagnésien observé est

la hornblende brune. Cette dernière a des teneurs en TiO_2 variant de 2.69 à 2.16 wt%, ce qui correspond à des températures de cristallisation tardi-magmatiques variant de 915 à 850°C.

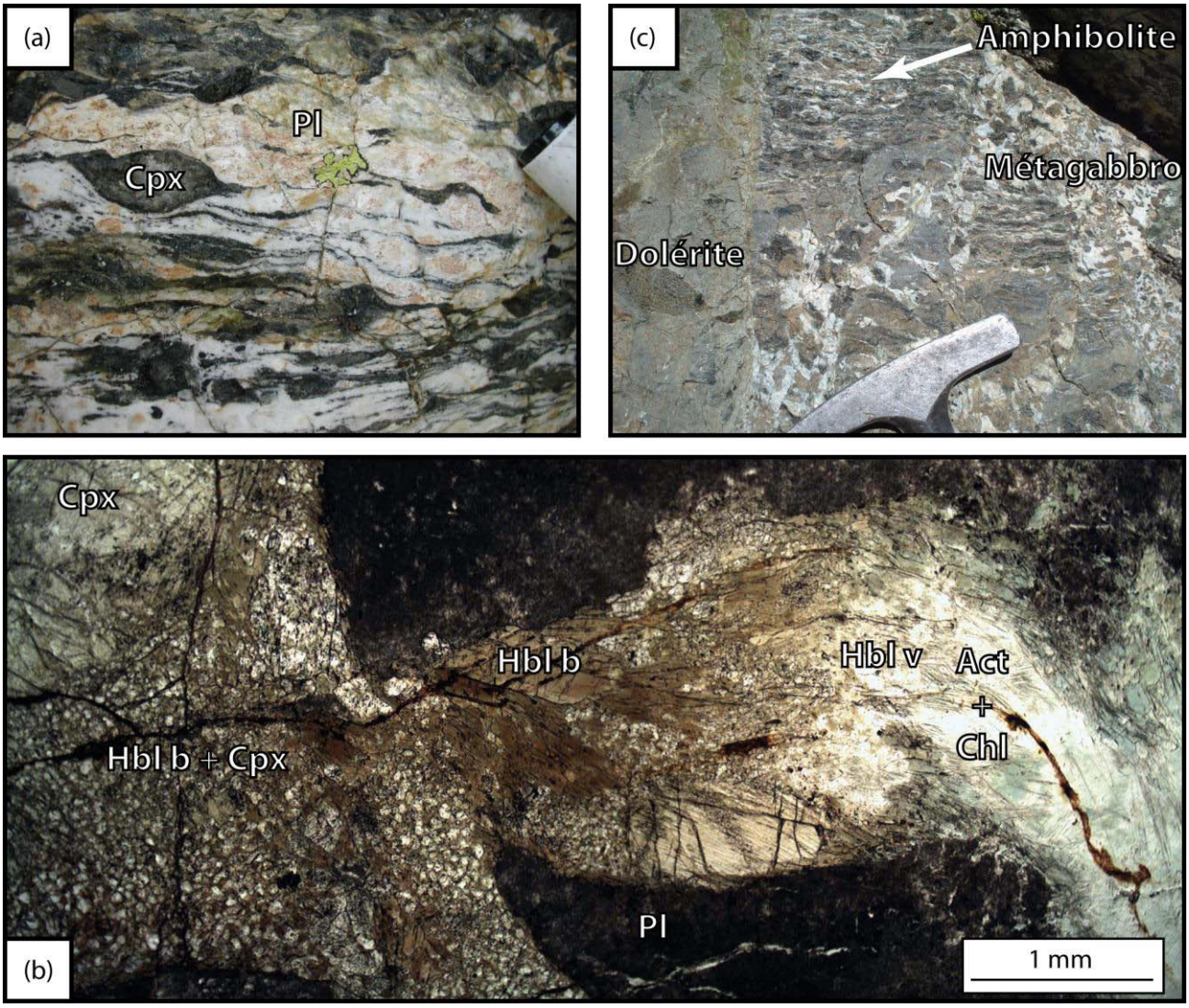


Figure II.11 : (a) Métagabbro folié présentant des porphyroclastes de clinopyroxène avec une couronne noire d'amphibole et une matrice blanche (site du plagioclase). (b) Photo en LPNA montrant les différents stades de recristallisation du métagabbro. Le porphyroclaste de clinopyroxène est entouré d'une couronne de clinopyroxènes granoblastiques avec de la hornblende brune interstitielle. Le bord de la couronne est composé de cristaux de hornblende brune progressivement transformé en hornblende verte puis en un assemblage à actinote, chlorite et épidote en allant vers la bordure. Le site du plagioclase est composé d'un assemblage finement recristallisé à épidote et albite. (c) Métagabbro contenant des enclaves d'amphibolite et recoupé par un filon de dolérite.

- *Le refroidissement intra-océanique de la lithosphère à travers les métagabbros.*

Les métagabbros ont des compositions de type MORB attestant de leur mise en place en contexte intra-océanique (Bertrand et al., 1987), il y a ~ 160 Ma (Li et al., 2013). L'absence de bordure figée dans les métagabbros et d'auréole de contact dans les serpentinites encaissantes suggère que les gabbros se sont mis en place avant la serpentinisation de la péridotite.

La succession des évènements magmatiques est complexe au Montgenèvre. Sur la Figure II.11c, il est possible d'identifier au moins trois épisodes magmatiques distincts. (1) Des enclaves d'amphibolite correspondent à un premier épisode magmatique. Celles-ci sont affectées par une déformation précoce à HT marquée par l'apparition d'une foliation et la recristallisation de porphyroclastes de hornblende brune en granoblastes. (2) Ces amphibolites sont ensuite incorporées dans une poche de métagabbro. (3) L'ensemble de ces formations est ensuite recoupé par des filons doléritiques tardifs. Ceci atteste de l'origine océanique de la déformation affectant les métagabbros.

Après leur mise en place, les roches magmatiques enregistrent de manière continue un métamorphisme de HT-BP à BT-BP matérialisé par la recristallisation successive des clinopyroxènes magmatiques en hornblende brune, puis verte et enfin en un assemblage à actinote et chlorite (Figure II.11b). Ce métamorphisme correspond au refroidissement progressif et à l'hydratation de la lithosphère en contexte intra-océanique.

II.2.b.) Pétrologie des serpentinites

Les serpentinites étudiées ont été prélevées à la Punta Rascia, partie Nord-Est du massif (12 échantillons), et dans le massif du Chenaillet (5 échantillons, Figure II.9). Au niveau de ces deux sites, la majorité des serpentinites sont massives.

A l'affleurement, les serpentinites présentent une patine orangée, bleue foncée ou blanche recoupée par des veinules millimétriques bleutées correspondant au réseau maillé de la serpentine formée aux dépens de l'olivine (Figure II.12). Le site de l'orthopyroxène est remplacé par des cristaux blanchâtres pluri-millimétriques à centimétriques de bastite. Des cristaux verts foncés de clinopyroxène et noirs de spinelle sont aussi observables à l'affleurement. Un réseau de veines tardives blanches pluri-millimétriques de chrysotile peut localement recouper l'ensemble de ces formations (Figure II.12).

L'observation microscopique en lame mince permet de distinguer deux types d'échantillons de serpentinite :

- *Liz-serpentinite*

Le premier type d'échantillon correspond à des serpentinites majoritairement composées de serpentine à texture maillée et de bastite (Liz-serpentinites, échantillons de la Punta Rascia : BCh3, BCh10, BCh11, BCh13, BCh15 et ICH02 ; échantillons du Chenaillet : BCh20, BCh21, BCh22, BCh23). Ces textures sont similaires à celles observées en contexte intra-océanique (e.g. Andreani et al., 2007).

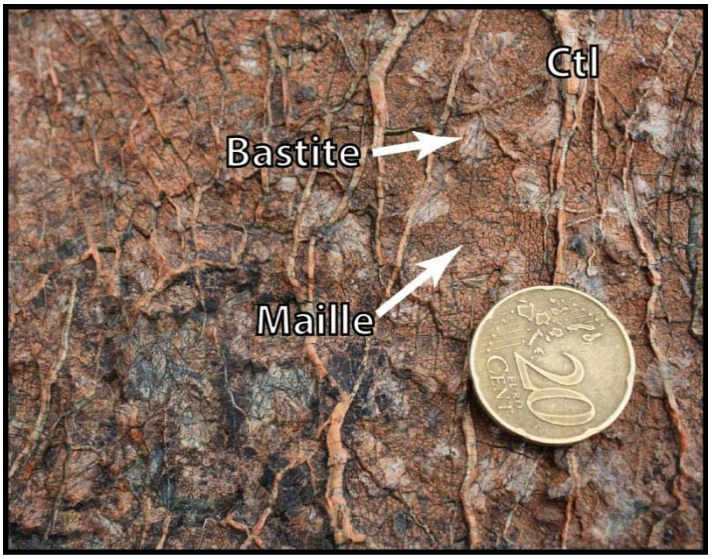


Figure II.12 : Serpentinite de l'ophiolite du Montgenèvre.

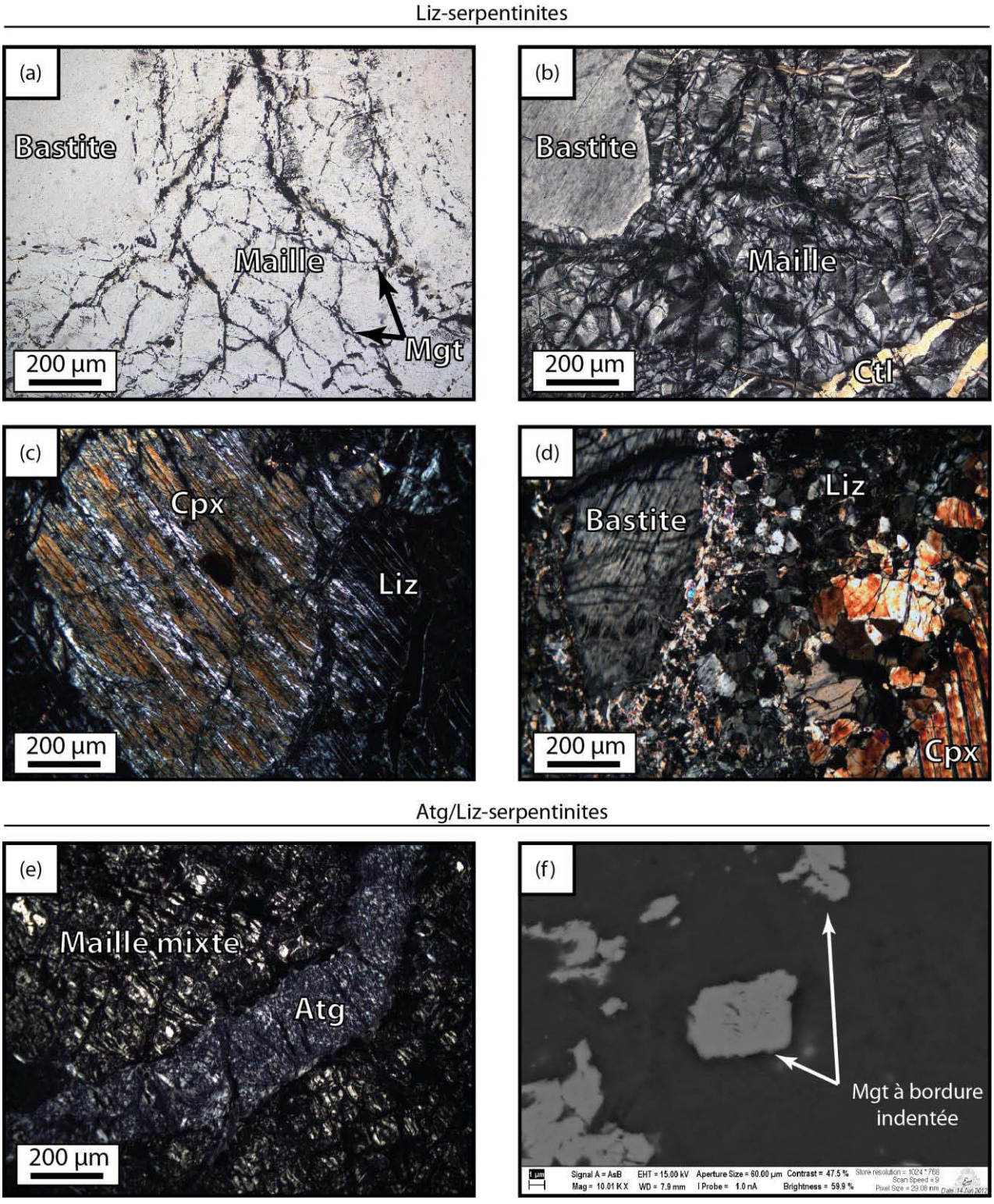


Figure II.13 : Microphotographies de Liz-serpentinite et d'Atg/Liz-serpentinite provenant de l'ophiolite du Montgenèvre (a-b) Microphotographies en LPNA et LPA présentant des textures maillées bordées par de fins agrégats de magnétite. A gauche de la photographie une bastite est observable. Ces textures sont recoupées par des veines de chrysotile. (c) Microphotographie en LPA montrant un clinopyroxène préservé lors de la serpentinisation océanique. Les anciennes lamelles d'exsolutions d'orthopyroxène sont remplacées par de la lizardite. (d) Microphotographie en LPA présentant un porphyroclaste de clinopyroxène (visible, en bas, à droite de la photo) recristallisé en granoblastes de clinopyroxène. Ces clinopyroxènes ne sont pas affectés par la serpentinisation de la roche. Au contraire, à gauche de la photo,

un ancien porphyroclaste d'orthopyroxène est transformé en bastite. Celle-ci est entourée de granules de lizardite associés à du talc (forte biréfringence). (e) Microphotographie en LPA d'une veine d'antigorite recoupant des textures maillées. (f) Photo en électrons rétrodiffusés de grains de magnétite composant la bordure des mailles présentant un spectre RAMAN intermédiaire entre la lizardite et l'antigorite.

Les textures maillées sont composées d'un cœur homogène finement cristallisé avec parfois une extinction ondulante et délimité par une bordure de serpentine à aspect fibreux (Figure II.13a, b). De la magnétite est présente au cœur et/ou en bordure de la maille sous forme d'amas de taille inférieure à 10µm (Figure II.13a, b). L'analyse par spectroscopie RAMAN des serpentines à texture maillée montrent que celles-ci sont composées en grande partie de lizardite (Figure II.14a). Localement, les spectres RAMAN des mailles peuvent présenter un léger bombement ou un pic marqué vers 1040-1045 cm^{-1} (Figure II.14a) suggérant la possible présence d'antigorite associée à la lizardite à échelle nanométrique. La composition en Al_2O_3, Cr_2O_3 et NiO de la maille est respectivement de 0.5 – 0.7 wt%, <0.1 wt% et 0.1-0.3 wt%. Sur l'ensemble des données collectées sur le Montgenèvre, il n'existe pas de systématique entre la composition de la bordure de la maille et son cœur.

Les bastites sont généralement constituées de cristaux de serpentine à aspect fibreux allongés parallèlement aux anciens clivages du pyroxène (Figure II.13a, b). Les anciennes exsolutions de clinopyroxène peuvent être recristallisées en granules de trémolite. Les spectres RAMAN de la bastite sont intermédiaires entre le chrysotile et la lizardite. Les bastites sont enrichies en Al_2O_3 (2.1-4.3 wt%), Cr_2O_3 (1.1-1.3 wt%) et appauvries en NiO (<0.1 wt%) par rapport aux textures maillées. Ces différences de composition sont héritées du minéral précurseur à la serpentine (Dungan, 1979).

Le clinopyroxène n'est pas ou peu affecté par la serpentinisation. Les anciennes exsolutions d'orthopyroxène sont transformées en serpentine (Figure II.13c). La bordure du clinopyroxène peut être partiellement recristallisée en baguettes de trémolite ou en serpentine. Le spinelle peut posséder une fine couronne (< 100 µm) zonée à chromite, magnétite et

chlorite en allant vers l'extérieur. Rarement, l'observation d'agrégats de ~500 µm à chlorite et épidote peut être interprétée comme correspondant aux anciens plagioclases (Messiga & Tribuzio, 1991).

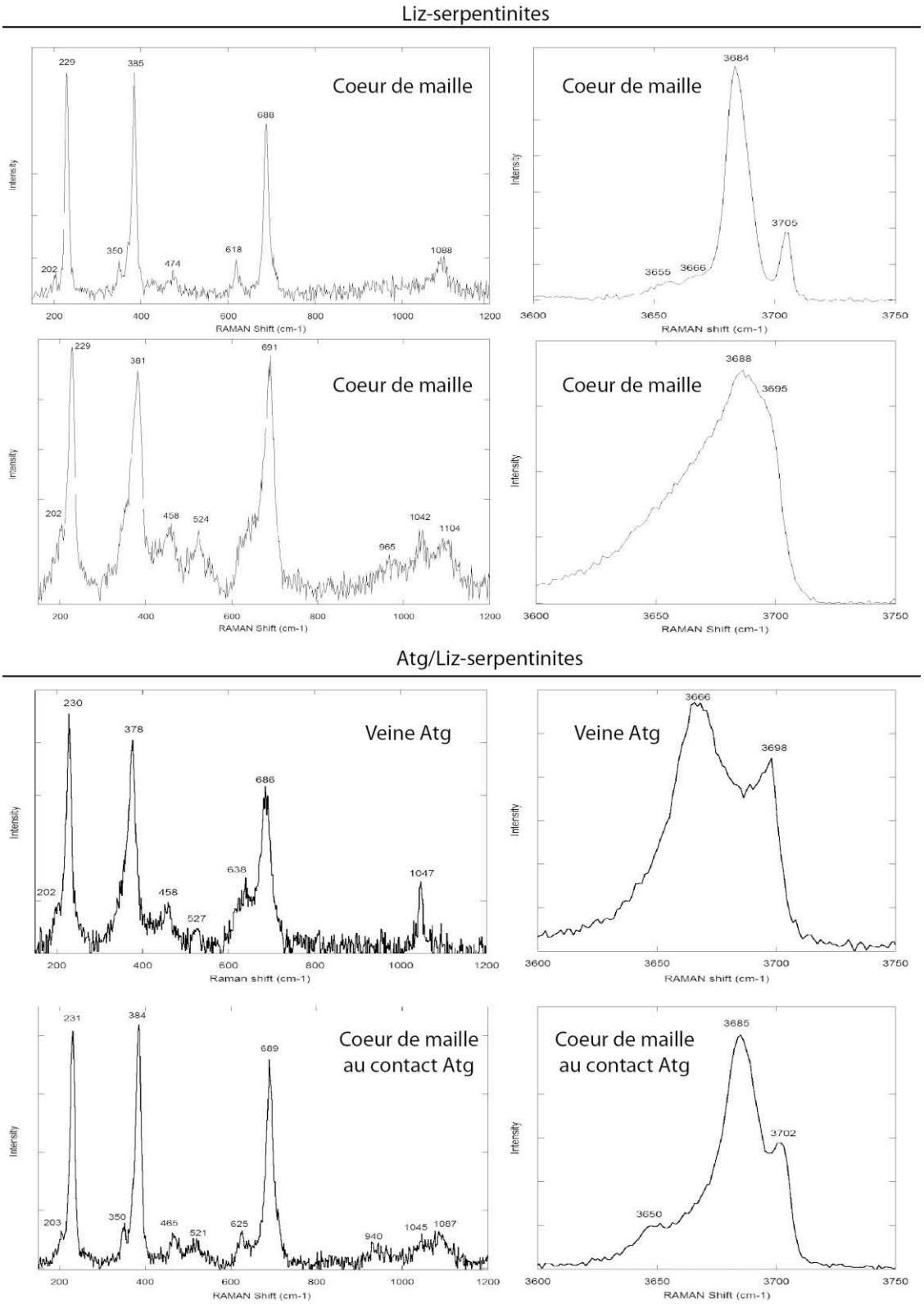


Figure II.14 : Spectres RAMAN des serpentines composant les liz-serpentinites (a) et les Atg/liz-serpentinites (b). (a) Les spectres RAMAN du cœur de la maille peuvent présenter un pic à 1040-1045 cm^{-1} pouvant indiquer la présence de l'antigorite à l'échelle nanométrique. (b) Les spectres RAMAN des veines tardives correspondent à de l'antigorite. Le cœur des mailles en contact avec les veines d'antigorite a un spectre RAMAN mixte entre l'antigorite et la lizardite.

L'ensemble des structures décrites est traversé par des veines de chrysotile de type crack-seal (e.g. Andreani et al., 2004). Ces dernières ont des compositions en Al_2O_3 (1.2 - 2.7 wt%), Cr_2O_3 (< 0.1 wt%) et NiO (0.2 - <0.1 wt%) intermédiaires entre la maille et la bastite.

Localement, les serpentinites (BCh21 et BCh22 du Chenaillet) sont affectées par une déformation intra-mantellique matérialisée par l'étirement de porphyroclastes noirs de clinopyroxène et spinelle, et blancs de bastite. En lame mince, l'olivine est très exceptionnellement préservée. Les porphyroclastes de clinopyroxène présentent des « Kink bands » et sont partiellement recristallisés en bordure en granoblastes de ~ 50 µm (Figure II.13d). Les porphyroclastes d'orthopyroxène sont totalement recristallisés en lizardite de type bastite. Ils sont entourés de talc et de granules de lizardite (Figure II.13d). Cette texture atteste de la recristallisation statique des porphyroclastes et des granules d'orthopyroxène. Ainsi, la déformation observable dans ces roches correspond à un évènement ductile de HT anté-serpentinisation affectant les péridotites.

- *Atg/liz-serpentinites*

Le deuxième type d'échantillons a été prélevé à la Punta Rascia (BCh4, BCh7 et BCh9) et au Chenaillet (BCh24). Ces serpentinites sont composées de serpentine à texture maillée et bastite similaires à celles décrites précédemment. La maille a des teneurs en Al_2O_3 (0.6 - < 0.1 wt%), Cr_2O_3 (0.1 - << 0.1 wt%) plus faibles et en NiO (0.3 – 0.1 wt%) plus fortes que la bastite (Al_2O_3 = 5.4 - 1 wt%, Cr_2O_3 = 0.9 - 0.1 wt% et NiO = 0.2 - <0.1 wt%). Ces échantillons se distinguent des précédents par la présence de veines tardives allant de quelques microns au millimètre et recoupant l'ensemble des textures océaniques. Ces veines sont composées de lamelles de ~ 10 µm (Figure II.13e) ayant un spectre RAMAN de

serpentine caractérisé par des pics à 1044, 3670 et 3699 cm^{-1} typiques de l'antigorite (Figure II.14b). Les veines d'antigorite ont des teneurs en Al_2O_3 (0.5 - 0.2 wt%), Cr_2O_3 (0.1 - << 0.1 wt%) faibles et en NiO (0.2 – <0.1 wt%) similaires aux lizardites de type maille ou bastite. Au contact de ces veines, la maille océanique est partiellement déstructurée :

- L'analyse RAMAN du cœur de la maille présente un bombement à 1045 cm^{-1} suggérant la présence de l'antigorite à l'échelle nanométrique (Figure II.14b).

- Le contact entre les veines d'antigorite et la maille est diffus : des cristaux d'antigorite pénètrent localement les bords de la maille.

- La cristallisation de l'antigorite est accompagnée de la disparition des grains de magnétite. L'observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) des résidus de magnétite montre que ceux-ci sont indentés suggérant, qu'ils sont dissous lors de la cristallisation de l'antigorite (Figure II.13f). Les grains de magnétites associés aux textures maillées à spectre RAMAN mixte, situés au contact des veines d'antigorite, présentent aussi une bordure de dissolution.

II.2.c.) Géochimie des serpentinites du Montgenèvre

Les analyses géochimiques de roches totales et des minéraux in situ décrites dans ce paragraphe sont issues de l'étude de Lafay et al. (2013, échantillons ICh01 et ICh02) et de mon travail de thèse (échantillon BCh9). Elles ont été effectuées à l'ICPMS et l'ICPMS-LA du Laboratoire Géosciences de Montpellier. Tous ces échantillons ont été prélevés à la Punta Rascia. Les échantillons ICh01 et ICh02 sont des Liz-serpentinites sans évidence d'anciens plagioclases alors que l'échantillon BCh9 est une Atg/Liz-serpentinite présentant des assemblages à trémolite et chlorite interprétés comme provenant de la déstabilisation du plagioclase en contexte intra-océanique.

Les analyses présentées dans ce paragraphe sont comparées à celles de péridotites peu serpentinisées et des minéraux primaires de péridotites provenant des sites ophiolitiques du Monte Maggiore et du Lanzo (cette thèse ; Piccardo et al., 2007a,b ; Piccardo & Guarnieri, 2009, 2010 ; Kaczmarek & Müntener, 2010).

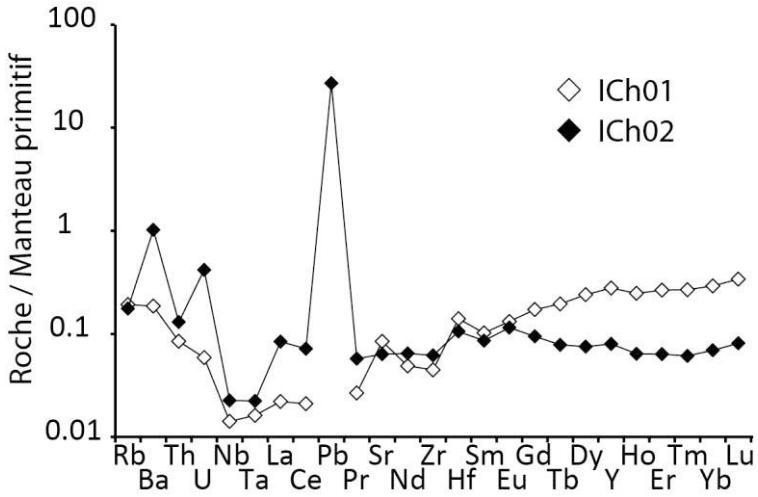


Figure II.15 : Analyses en éléments en trace des Liz-serpentinites ICh01 et ICh02 (Lafay et al., 2013) normalisées au manteau primitif (Sun & McDonough, 1989).

- *Analyses de roches totales*

Les analyses roche totale présentées ici sont issues de l'article de Lafay et al. (2013). Les échantillons ICH01 (Yb = 0.8 × C1) et ICH02 (Yb = 0.2 × C1) ont des spectres en REE différents (Figure II.15). Le spectre en REE de ICH01 présente un enrichissement progressif depuis les LREE jusqu'au HREE (Ce_N/Yb_N = 0.07; $_N$: concentration normalisée aux chondrites) avec un aplatissement au niveau de la région des M-HREE (Gd_N/Yb_N = 0.5). Le spectre en REE de l'échantillon ICH02 est plat depuis les LREE jusqu'au HREE (Ce_N/Yb_N = 1.0) avec un léger enrichissement en MREE par rapport aux HREE (Gd_N/Yb_N = 1.2). Le spectre étendu aux éléments en trace des deux échantillons a une forme en U caractérisée par un enrichissement en alcalin par rapport aux LREE (Ba_n/Ce_n = 9-14 ; $_n$: concentration normalisée au manteau primitif) et présente des anomalies positives en U (U_n/Nb_n = 4-18) et Pb (Pb_n/Ce_n = 376).

- *Analyses in situ des textures océaniques*

Dans l'échantillon BCh9, la bordure des mailles (Yb = 0,9-1,0 × C1) est moins concentrée en REE que le cœur (Yb = 2,0-2,1 × C1 ; Figure II.16) tandis que la forme des spectres en REE est identique. Ceux-ci sont concaves avec un appauvrissement en LREE (Ce_N/Yb_N = 0,07 – 0,10) et un aplatissement dans la région des M-HREE (Gd_N/Yb_N = 0,58-0,71). Le spectre étendu aux éléments en trace du cœur et de la bordure des mailles se caractérise par un enrichissement en alcalins par rapport aux LREE (Ba_n/Ce_n = 0,59-1,39) et des anomalies positives en Pb (Pb_n/Ce_n = 11,6-61,4) et Sr (Sr_n/Nd_n = 2,2-5,7 ; Figure II.16).

Dans l'échantillon ICH02, les mailles (Yb = 0,1-1,0 ×C1) ont des concentrations en REE plus faibles que dans l'échantillon BCh9 (Figure II.16). Leurs spectres en REE (Ce_N/Yb_N ~ 0,03 ; Gd_N/Yb_N ~ 0,7) et en éléments en trace (Ba_n/Ce_n = 1,3-1,9 ; Pb_n/Ce_n = 30-150 ; Sr_n/Nd_n = 2,1-4,8) ont une forme similaire à ceux de l'échantillon BCh9. Ils se distinguent uniquement par une anomalie variable en Eu (Eu/Eu* = 0,8-2,8 ; Figure II.16).

Les textures maillées de l'échantillon BCh9 ont des concentrations supérieures en B (45-83 ppm), As (0,24-0,39 ppm), Rb (0,03-0,36 ppm), Ba (0,19-0,29 ppm), Cs (~ 0.02 ppm) et similaires en Li (0,15-3,94 ppm) et Sb (~0,007 ppm) par rapport aux textures maillées de l'échantillon ICH02 (B = 11-53 ppm ; Li ~ 0,29 ppm ; As = 0,08-0,13 ppm ; Sb ~ 0,008 ppm ; Rb = 0,05-0,07 ppm ; Ba = 0,03-0,08 ppm, Cs = non détecté, n.d.).

Les bastites des échantillons BCh9 (Yb = 2,0-2,4 ×C1) et ICH02 (Yb = 1,5-3,3 ×C1) ont des concentrations et des spectres en REE quasi identiques (Figure II.16). Ces derniers sont concaves avec un enrichissement progressif en allant vers des LREE aux HREE (Ce_N/Yb_N = 0,01-0,06). Ils présentent un aplatissement dans la région des M-HREE (Gd_N/Yb_N = 0,43-0,77).

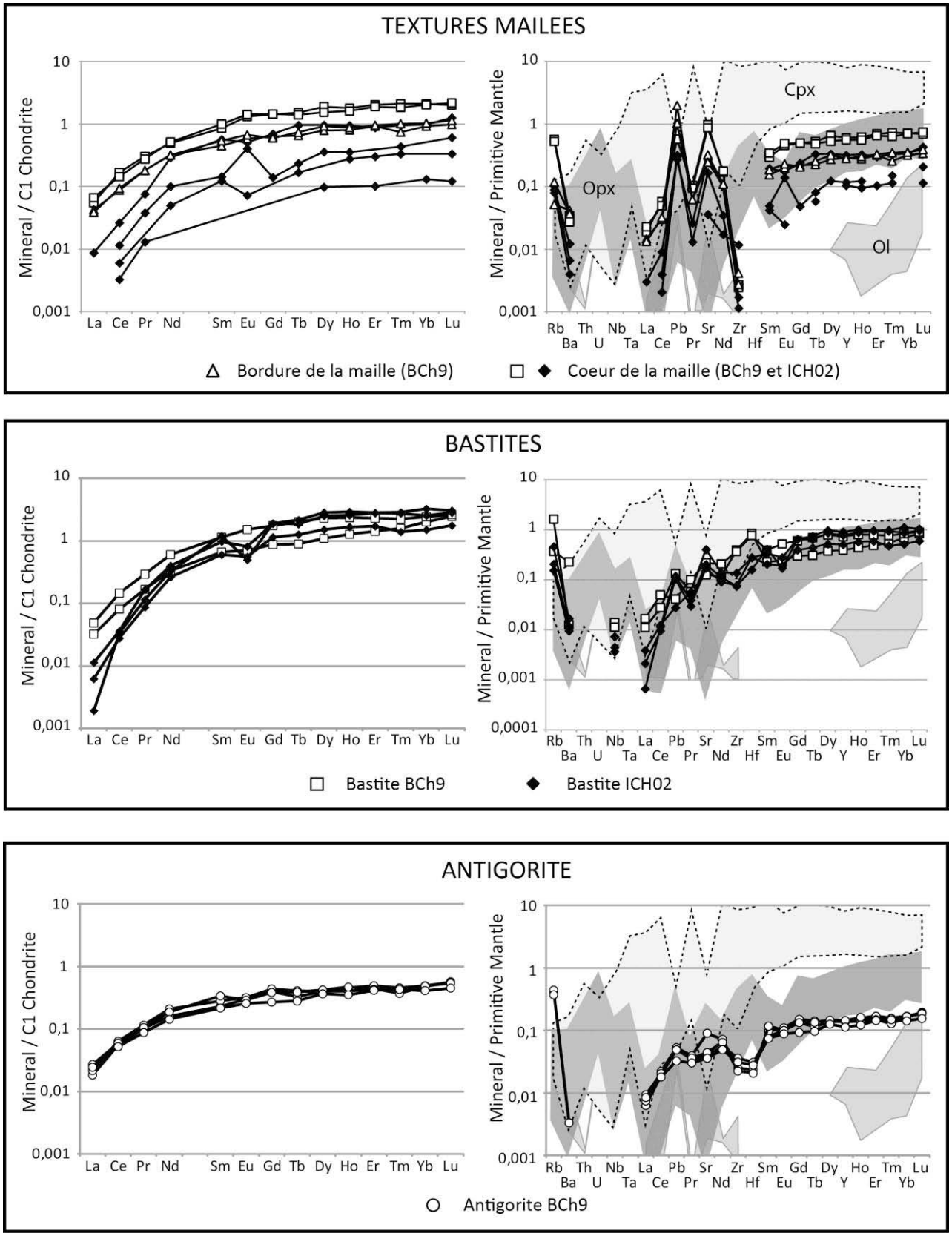


Figure II.16 : Spectres en REE et étendues aux éléments en trace des serpentines des échantillons BCh9 et ICH02 normalisés aux chondrites à gauche et au manteau primitif à droite (valeurs de Sun & McDonough, 1989). Les champs en gris dans les diagrammes de droite indiquent la composition des

minéraux primaires des péridotites du massif du Lanzo et du Monte Maggiore (cette thèse ; Piccardo et al., 2007a,b ; Piccardo & Guarnieri, 2009, 2010 ; Kaczmarek & Müntener, 2010).

Les bastites de l'échantillon ICH02 se distinguent de celles de l'échantillon BCh9 par une anomalie négative en Eu (Eu/Eu^*_{ICH02}= 0,3-0,6 ; Eu/Eu^*_{BCh9} = 0,9-1,0). Le spectre en éléments en trace de ces bastites présente un enrichissement variable en éléments alcalins (Ba_n/Ce_n = 0,3-8,2) et des anomalies positives en Pb (Pb_n/Ce_n = 0,8-10,8) et Sr (Sr_n/Nd_n = 1,1-1,9). Les spectres des bastites de l'échantillon BCh9 se différencient par une anomalie positive en Zr et Hf (Zr_n/Sm_n = 0,9-1,7) par rapport à ceux de l'échantillon ICh02 (Zr_n/Sm_n = 0,2-0,4).

Les bastites de l'échantillon BCh9 ont des concentrations en B (124-49 ppm), Li (3,2-7,2 ppm), As (0.09-0.24 ppm), Sb (~0.008 ppm), Rb (0.2-1.0 ppm), Ba (0.09-1.61 ppm) et Cs (0.01-0.05 ppm) supérieures à celles de l'échantillon ICH02 (B = 33-54 ppm ; Li = 0,1-2.2 ppm ; As < 0,026; Sb < 0,0022 ppm ; Rb = 0,1-0,3 ppm ; Ba = 0,07-0,12 ppm ; Cs = n.d.).

- *Analyses in situ des antigorites*

L'antigorite de l'ophiolite du Montgenèvre est faiblement concentrée en REE (Yb = 0,4-0,5 ×C1) par rapport aux serpentines ayant des textures océaniques (Figure II.16). Son spectre en REE est comme précédemment concave avec un appauvrissement en LREE (Ce_N/Yb_N = 0,12-0,13) et un aplatissement dans la région des M-HREE (Gd_N/Yb_N = 0,7-0,9). Le spectre étendu en éléments en trace de l'antigorite du Montgenèvre est caractérisé par un comportement découplé des alcalins : le Ba (Ba_n/Ce_n < 0,2) est faiblement concentré dans ces minéraux alors que le Rb est enrichi par rapport aux LREE (Rb_n/Ce_n = 19-21). Ces spectres présentent aussi des anomalies positives moins marquées en Pb (Pb_n/Ce_n = 1,8-2,6), Sr (Sr_n/Nd_n = 0,7-1,3) par rapport aux mailles et bastites, et négatives en Zr et Hf (Zr_n/Sm_n = 0,2-0,5) par rapport aux éléments de même compatibilité.

Par rapport aux mailles et bastites de l'échantillon BCh9, l'antigorite est faiblement concentrée en B (9-10 ppm), Li (0,07-0,08 ppm), As (~ 0,03 ppm), Sb (< 0,0026 ppm), Ba (~0,02 ppm) et a des concentrations similaires en Rb (0,2-0,3 ppm) et Cs (0.01-0.02 ppm).

II.2.d.) La serpentinisation : un processus d'homogénéisation

Les analyses des deux échantillons de serpentinite du Montgenèvre présentent des concentrations en éléments en trace variables. Les travaux menés en domaine intra-océanique sur le processus de serpentinisation montrent que les éléments en trace, et plus particulièrement les M-HREE, sont peu mobiles et donc de bons indicateurs du protolithe (Bodinier & Godard, 2003). Ainsi, l'échantillon ICH01 serait formé à partir d'une lherzolite alors que l'échantillon ICH02 aurait un protolithe plus réfractaire de type harzburgite ou lherzolite plus pauvre en clinopyroxène (Lafay et al., 2013). Ces observations suggèrent que les lithologies du manteau avant serpentinisation étaient variées.

Dans les serpentinites analysées, l'olivine et l'orthopyroxène sont entièrement serpentinisés alors que le clinopyroxène est partiellement recristallisé en trémolite ou en serpentine. En faisant l'hypothèse que la composition de ces minéraux primaires est relativement homogène à l'échelle de la lithosphère océanique de la Ligure, leur composition peut être connue à partir des données disponibles dans la littérature sur les massifs ophiolitiques alpins (Figure II.16).

Par rapport aux minéraux primaires de la péridotite, la concentration et la forme du spectre étendu aux éléments en trace des mailles et bastites est homogène à l'échelle du massif. De plus, leur concentration en éléments en trace est proche de celles des roches totales (Figure II.15 et Figure II.16). Ceci suggère que la composition en éléments en trace des serpentines résulte d'un processus d'homogénéisation en composition des minéraux primaires de la péridotite :

Les textures maillées (Yb = 0,1-2.1 ×C1) ont une plus grande variabilité en concentration des éléments en trace que les bastites (Yb = 1.5-3.3 ×C1). Elles ont une composition intermédiaire entre l'orthopyroxène et l'olivine suggérant que celle-ci résulte de l'homogénéisation en composition de ces deux minéraux à l'échelle de la lame mince. Les bastites ont une composition proche de celle de l'orthopyroxène suggérant que celle-ci est directement héritée de ce minéral. Néanmoins, les spectres en éléments en trace des serpentines océaniques (textures maillées et bastites) présentent un léger aplatissement dans la région des M-HREE. Cette observation suggère la dissolution d'une phase présentant un spectre plat dans cette région, comme le clinopyroxène et/ou le plagioclase, lors de la serpentinisation des péridotites du Montgenèvre.

Parmi les éléments présentés dans les spectres en REE et en éléments en trace des serpentines, certains ont un comportement très variable (Eu, U, Pb, Sr, alcalins). Ceci suggère que leur concentration dans la serpentine est dépendante de la composition et des propriétés physiques du fluide engendrant la serpentinisation (e.g. Paulick et al., 2006).

II.2.e.) Le rôle des fluides lors de la serpentinisation

Les serpentines du Montgenèvre présentent des compositions en B, Rb, Ba, Cs, Pb et U supérieures à celles des minéraux primaires de la péridotite. Ceci suggère que ces éléments sont apportés par les fluides, puis stockés dans la serpentine durant sa cristallisation (Vils et al., 2008 ; Andreani et al., 2009a).

Le Bore est un des FME le plus fortement concentré dans les serpentinites et les serpentines. Les études réalisées en domaine intra-océanique montrent qu'il est progressivement incorporé et additionné dans la serpentine jusqu'à un seuil de saturation vers ~ 200-300 ppm (Vils et al., 2008 ; Pabst et al., 2011). Au Montgenèvre, dans les serpentines formées aux dépens de l'olivine, les teneurs de cet élément sont corrélées à celles du Sr et de

l'Eu suggérant que ces deux éléments sont additionnés de manière constante dans la roche par les fluides. Dans la Figure II.17, seules 2 analyses, correspondant à des cœurs de maille de l'échantillon BCh9 s'écartent de cette tendance. Ceci suggère une addition sporadique de Sr et Eu lors de la serpentinisation et de la cristallisation du cœur de maille. Le plagioclase est susceptible de fournir ces éléments en quantité abondante lors de sa déstabilisation (Paulick et al., 2006). En effet, dans l'échantillon BCh9, des assemblages à chlorite et trémolite peuvent être interprétés comme résultant de la déstabilisation du plagioclase en domaine intra-océanique (Messiga & Tribuzio, 1991) alors que l'échantillon ICH02 ne présente aucune trace de ces assemblages. Il est donc possible d'interpréter les enrichissements comme liés à la dissolution du plagioclase et à l'addition de Sr et Eu dans le fluide permettant la formation des cœurs de maille.

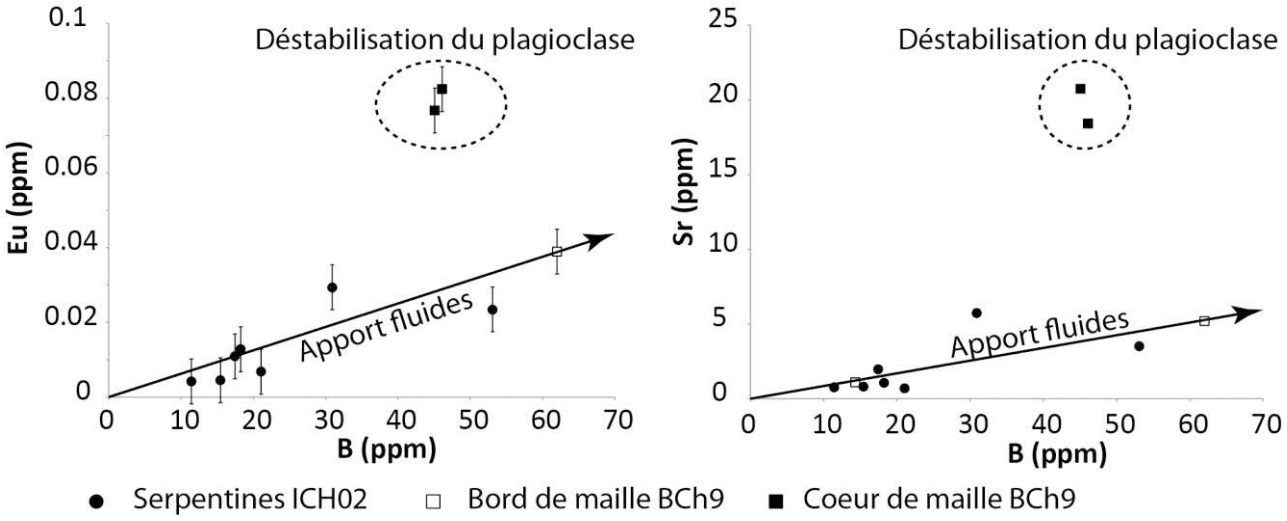


Figure II.17 : diagramme présentant les compositions en Eu vs B et Sr vs B des serpentines océaniques du Montgenèvre.

Ces nouvelles données sont sensiblement différentes de l'étude de Lafay et al. (2013) et permettent ainsi d'élargir le champ de composition des serpentines formées au niveau du plancher océanique de l'océan Ligure. Nous discuterons de manière plus générale la composition en FME des serpentines composant les serpentinites de l'océan Ligure dans le Chapitre V.

II.2.f.) Les contextes géodynamiques de serpentinisation de l'ophiolite du Montgenèvre

Dans l'ophiolite du Montgenèvre, les serpentinites observées dans les unités de la Punta Rascia et du Chenaillet (Figure II.9 et Figure II.10) présentent des textures et des minéralogies similaires. Ceci suggère que ces deux unités ont une histoire géologique commune. Les serpentinites les composant sont formées à partir de lherzolites plus ou moins fertiles, à spinelle $^{+}/_{-}$ plagioclase. Dans ces roches, la recristallisation du spinelle en plagioclase résulte du rééquilibrage de la péridotite à spinelle ou de l'imprégnation de la péridotite par des magmas basiques dans le domaine de la péridotite à plagioclase lors de l'exhumation du massif en contexte intra-océanique. Ensuite, lors du refroidissement intra-océanique de la lithosphère, à partir de 600°C et en contact avec l'eau de mer, le plagioclase, au contact de l'olivine, est rétromorphosé en un assemblage à chlorite + trémolite (Messiga & Tribuzio, 1991).

La formation respective de lizardite à texture maillée et de bastite aux dépens de l'olivine et l'orthopyroxène est typique de la serpentinisation océanique (Mével, 2003 ; Andreani et al., 2007). De plus, ces textures ont des concentrations en FME similaires aux serpentines intra-océaniques suggérant qu'elles se sont formées lors de l'hydratation et du refroidissement intra-océanique de la lithosphère.

Les mailles et les bastites des serpentinites de l'ophiolite du Montgenèvre sont recoupées par des veines d'antigorite ayant un contact diffus avec l'encaissant. Les conditions de cristallisation de l'antigorite sont peu contraintes expérimentalement à BT. Bien qu'il soit admis que la nucléation d'antigorite est improbable à BP/BT (Wicks & Whittaker, 1977), les calculs thermodynamiques de Evans et al. (1976) montrent que la limite de stabilité de ce minéral peut descendre en dessous de 300°C (Evans, 2004).

Même si il est thermodynamiquement possible de cristalliser de l'antigorite lors du refroidissement intra-océanique de la lithosphère, les observations ODP (e.g. Mével, 2003) et expérimentales de HP (Wunder et al., 2001) sont en désaccord avec la formation à grande échelle de l'antigorite en contexte intra-océanique. A ma connaissance, les seuls travaux publiés sur l'observation de l'antigorite en contexte intra-océanique sont ceux de Ribeiro da Costa et al. (2008) et de Beard et al. (2009). Dans la première étude, celle-ci cristallise dans des zones de cisaillement. En effet, la transition chrysotile → antigorite requiert un fort réarrangement structural (Evans et al., 1976 ; Mellini et al., 1987) et est très lente à BT (Evans et al., 2004). Il est donc proposé qu'elle soit réalisée sous l'action de fortes contraintes comme par exemple dans des zones de cisaillement (Viti & Mellini, 1996 ; Wunder et al., 2001). Dans la deuxième étude, Beard et al. (2009) observent de fines veinules micrométriques d'antigorite, formées très précocement en bord d'olivine et rapidement remplacées par de la lizardite lors de l'hydratation massive de la roche.

Dans les serpentinites de l'ophiolite du Montgenèvre, l'antigorite cristallise dans des roches massives totalement serpentinisées, sous forme de veines tardives de plusieurs centaines de microns recoupant les textures maillées et bastites. Ces textures de l'antigorite sont très différentes de celles décrites par Ribiero da Costa et al. (2008) et par Beard et al. (2009). Ceci atteste que sa formation s'est effectuée sans contraintes appliquées et tardivement par rapport à la lizardite. Ainsi, dans l'ophiolite du Montgenèvre, la transformation de lizardite en antigorite ne peut être liée qu'à une augmentation significative de la température. Celle-ci peut être envisagée dans différents cas de figures :

- En domaine intra-océanique, la formation d'antigorite tardive est envisageable au niveau des sites hydrothermaux (e.g. sites ODP Rainbow, Logatchev ou Ashadze). Dans ce cas particulier, les fluides hydrothermaux interagissent en profondeur avec le magma et ressortent en surface, à l'extérieur de l'axe de la dorsale à des

températures de l'ordre de ~ 350-400°C (Charlou et al., 2002, 2010 ; Fouquet et al., 2010). Il est alors thermodynamiquement possible d'initier une nouvelle serpentinisation tardive de haute température dans ces zones. Les sulfures cristallisant en équilibre avec de tels fluides ont la particularité d'avoir des concentrations en S, As, Sb, Ba, Pb et Sr élevées par rapport aux serpentines intra-océaniques (Fouquet et al., 2010 ; Evrard, 2012). En conséquence, la serpentine cristallisant en équilibre avec ces fluides hydrothermaux a de fortes concentrations en ces mêmes éléments (Marques et al. 2007 ; Andreani comm. pers., Chapitre V).

- En contexte d'obduction, comme par exemple en Nouvelle Calédonie, la formation d'antigorite est localisée dans une semelle métamorphique où elle cristallise sous forme de veines tardives recoupant les textures océaniques (Ulrich, 2010). Cette serpentinisation d'obduction est associée à de la formation de veines de magnétites. De plus, cet auteur suggère que les fluides initiant la serpentinisation de la semelle soient différents de ceux ayant permis la serpentinisation initiale du massif. Dans ce cas de figure, l'apparition de l'antigorite est initiée par des fluides externes au système. Les travaux réalisés sur l'apparition de l'antigorite en système ouvert montrent que celle-ci est anormalement enrichie en FME par rapport aux serpentines océaniques (e.g. Deschamps et al., 2010 ; Lafay et al., 2013). Ainsi, bien qu'il existe peu de données sur la serpentinisation en contexte d'obduction, il est là aussi vraisemblable que l'antigorite ait une chimie particulière (enrichissement en FME ?).

- Jusqu'à présent, l'éventualité d'un métamorphisme de type Schistes Verts tardif acquis durant la subduction n'a pas été envisagé (e.g. Chalot-Prat et al., 2005 ; Schwartz et al., 2007). Nos observations de terrain et pétrographiques sur les serpentinites du massif du Montgenèvre, ne sont pas en contradiction avec cette

hypothèse. En effet, il n'existe pas d'auréole de contact dans les serpentinites au contact des gabbros. Ceci montre que les magmas se sont mis en place avant la serpentinisation. De plus, la cristallisation de veines d'antigorite formées aux dépens de la lizardite est classique dans le métamorphisme de subduction (e.g. Scambelluri et al., 1995 ; Kodolanyi & Pettke, 2011). Dans ce cas de figure, la transition lizardite en antigorite est alors associée à un lessivage important des éléments mobiles dans les fluides (Vils et al., 2011 ; Kodolanyi & Pettke, 2011).

Dans les serpentinites de l'ophiolite du Montgenèvre, la forme du spectre en éléments en trace de l'antigorite est identique à celle des textures de type maille ou bastite suggérant qu'elle est héritée de ces minéraux. Néanmoins, sa cristallisation est accompagnée d'une diminution de la teneur en B, Li, As, Sb et Ba. Ces observations suggèrent que l'antigorite du Montgenèvre s'est formée dans un système non contaminé par des fluides externes. Il n'est donc pas envisageable que sa cristallisation résulte de la circulation de fluides hydrothermaux tardifs en contexte intra-océanique (e.g. Ervard, 2012). L'hypothèse de l'obduction n'est pas strictement écartable car il existe à l'heure actuelle peu d'études géochimiques sur la formation de l'antigorite dans ce contexte. Néanmoins, dans le massif du Montgenèvre, la cristallisation de l'antigorite n'est pas localisée à une semelle et est associée à une dissolution de la magnétite. De plus, ses caractéristiques pétrographiques et géochimiques sont similaires à celles des autres ophiolites alpines où l'apparition de l'antigorite s'effectue en système clos (e.g. massif du Lanzo, Chapitre IV).

Dans le massif du Montgenèvre, les appauvrissements en FME observés lors de la cristallisation de l'antigorite aux dépens de la lizardite sont similaires à ceux observés par Vils et al. (2011) et Kodolanyi & Pettke (2011) en contexte de subduction. Nous proposons donc que l'apparition de l'antigorite dans le massif du Montgenèvre soit liée à une augmentation des conditions P-T en contexte de subduction (vers 300°C).

Le trajet P-T des métagabbros ne nous apporte pas de contraintes supplémentaires sur le contexte géodynamique de l'ophiolite du Montgenèvre. En effet, ces roches enregistrent un trajet à BP rétrograde en allant depuis les conditions du faciès Granulites à celles du faciès Schistes Verts (Mével et al., 1978). La portion haute à moyenne température de ce trajet peut être rattachée au refroidissement intra-océanique des gabbros dans la lithosphère. Par contre, l'absence de datation précise de la portion BT du trajet rétrograde des gabbros dans les conditions du faciès Schistes Verts ne peut pas être associée à un contexte géodynamique précis ; s'agit-il de la fin du refroidissement des métagabbros en contexte intra-océanique, ou bien de la surimposition d'un nouvel évènement : subduction ou obduction ?

L'exhumation intra-océanique de l'ophiolite du Montgenèvre et la mise en place de filon d'albitite et de troctolite dans l'encaissant péridotitique est daté à 165-150 Ma (Costa & Caby, 2001 ; Li et al., 2013). Cet épisode est rapidement suivi du refroidissement et de l'hydratation de la lithosphère entrainant une recristallisation progressive des métagabbros dans les conditions des faciès Granulites à Schistes Verts et la serpentinisation de la péridotite en Liz-serpentinite. Les travaux de Schwartz et al. (2007) sur les traces de fission du zircon et de l'apatite dans des filons d'albitite du Montgenèvre révèlent l'existence de 2 âges distincts :

1- Un âge de 67.9 $^{+}/_{-}$ 8.5 Ma est enregistré par les traces de fission présentes dans les apatites. Les conditions de fermeture de ce système s'effectuent à des températures comprises entre 100 et 120°C. Ces traces de fissions donnent un âge minimum à l'obduction du massif (Schwartz et al., 2007).

2- Un âge de 118.1 $^{+}/_{-}$ 3 Ma est enregistré par les traces de fission présentes dans les zircons. Les conditions de fermeture de ce système s'effectuent à T° = 300 +/- 40 °C. Cet évènement n'est pas rattachable au refroidissement intra-océanique de l'océan Ligure. En effet, les âges de cristallisation des magmas varient de 165 à 150 Ma

(Costa & Caby, 2001 ; Li et al., 2013), ce qui requerrait une durée de refroidissement irréaliste de 30 à 45 Ma pour des filons métriques d'albitite. Cet âge à 118 Ma n'a donc pas de signification géologique. Il pourrait résulter d'un évènement thermique à une température proche de 300°C qui aurait perturbé les traces de fission des zircons. A partir des observations effectuées dans les serpentinites, nous rattachons cette perturbation affectant les traces de fissions du zircon à la croissance de l'antigorite en contexte de subduction.

III. La serpentinisation des ophiolites du Queyras et du Cap Corse

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés à l'ophiolite du Montgenèvre qui est une des ophiolites alpines enregistrant les plus faibles conditions métamorphiques dans les Alpes Occidentales. Ces roches sont susceptibles de constituer un référentiel pétrologique et géochimique de la lithosphère océanique formée à la ride. Dans ce chapitre, nous nous intéressons au devenir de cette lithosphère lors de la subduction en étudiant les ophiolites du Queyras et du Cap Corse qui ont enregistrées des conditions métamorphiques variées dans le faciès Schistes Bleus. Ces conditions P-T recoupent la limite de stabilité à HT de la lizardite fixée thermodynamiquement par Evans (2004) vers 300°C. Ainsi, l'étude des serpentinites du Queyras et du Cap Corse permet d'observer les différentes étapes de recristallisation de la lizardite en antigorite au cours de la subduction.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons tout d'abord aux ophiolites du Queyras. Le contexte géodynamique particulier dans lequel ont évolué ces ophiolites, le prisme sédimentaire, permet entre autre d'aborder les problèmes d'interactions entre les sédiments et les serpentinites lors de la subduction. Nous présentons ensuite le Cap Corse et les différentes ophiolites le composant avant de nous focaliser sur l'ophiolite du Monte Maggiore. Cette dernière possède une structure originale caractérisée par un contact entre des péridotites serpentinisées et des serpentinites.

III.1.) Le prisme sédimentaire du Queyras.

Les résultats présentés dans cette partie sont une synthèse des travaux de Bruand (2007), Nicollet (2010), Schwartz et al. (2013), Lafay et al. (2013), Cattani (2013) et des discussions avec ces auteurs.

Le complexe du Queyras peut être interprété comme un paléo-prisme d'accrétion sédimentaire d'échelle crustale. Il est formé par l'accumulation de sédiments du plancher océanique par sous plaquage durant la subduction de l'océan Ligure au Crétacé (Schwartz, 2001 ; Agard et al., 2002 ; Tricart & Schwartz, 2006). Aujourd'hui, il s'étend d'Ouest en Est sur 10 à 20 km. Dans cette zone, les métasédiments emballent des lentilles ophiolitiques de toute taille, métriques à kilométriques. Les études thermobarométriques montrent que ces roches enregistrent des conditions métamorphiques variables acquises durant la subduction allant depuis le faciès Schistes Verts à l'Ouest jusqu'au faciès Schistes Bleus à l'Est (Caron, 1979 ; Ballèvre & Lagabrielle, 1994 ; Agard et al., 2001 ; Schwartz, 2001). L'empreinte rétromorphique dans le faciès Schistes Verts est faible dans ces roches. Ceci témoigne d'un trajet P-T d'exhumation sans augmentation significative de température.

III.1.a.) Observations pétrologiques et évolution P-T

Les ophiolites du Queyras représentent des lambeaux de lithosphère océanique arrachés puis incorporés dans le prisme d'accrétion lors de la subduction. Nous présentons ici l'évolution des textures et des paragenèses des métagabbros et des serpentinites avec l'augmentation des conditions P-T en allant d'Ouest en Est.

- *Les métagabbros*

Les métagabbros du Queyras présentent des textures ophitiques faisant apparaitre à l'affleurement les anciens sites cristallographiques du plagioclase, blanc, et du clinopyroxène,

noir. Localement ces cristaux peuvent présenter un allongement témoignant d'une déformation ductile de haute température. Ces roches sont localement traversées par des filons de métabasaltes non déformés attestant que la déformation haute température est héritée d'un épisode océanique anté-subduction (Bruand, 2007). L'observation microscopique des métagabbros du Queyras révèle une augmentation progressive des conditions métamorphiques en allant d'Ouest en Est. Cette évolution est marquée par la cristallisation successive de paragenèses de BP à hornblende brune + hornblende verte + actinote + albite, à des paragenèses de plus HP passant de glaucophane + albite + lawsonite à glaucophane + jadéite + lawsonite puis glaucophane + jadéite + zoïsite.

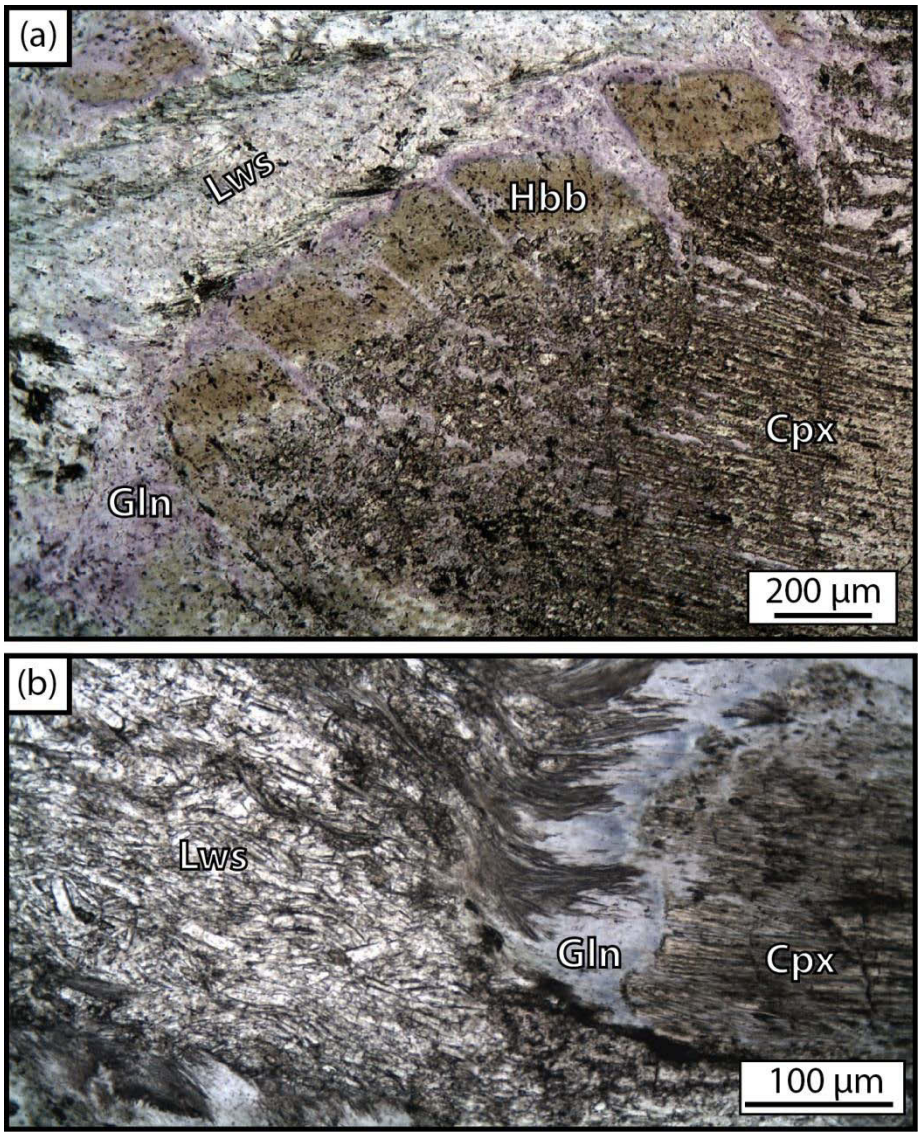


Figure III.1 : Microphotographies en LPNA des métagabbros du Queyras. (a) Texture coronitique présentant au cœur le clinopyroxène magmatique puis en allant vers l'extérieure, une couronne de hornblende brune, de glaucophane et d'actinote (Nicollet, 2010). Le plagioclase est recristallisé en lawsonite. (b) Clinopyroxène bordé par une couronne de glaucophane (Bruand, 2007). Le plagioclase est recristallisé en lawsonite.

En lame mince, le site du clinopyroxène est partiellement remplacé à BP par des cristaux d'amphibole brune (Figure III.1a). Les teneurs en TiO_2 de ces amphiboles varient de 5 à 3 % ce qui correspond à des températures de formations tardimagmatiques de l'ordre de 1050-950°C (Bruand, 2007). Ces amphiboles sont zonées : la couleur brune passe progressivement à une couleur verte en allant vers l'extérieur du cristal (Figure III.1a). Cette évolution s'accompagne d'une progressive diminution de la teneur en TiO_2 des amphiboles qui passent de la magnésio-hornblende à l'actinote en allant vers le bord du cristal. Cette transformation de l'amphibole est similaire à celle observée dans les métagabbros du Montgenèvre (Chapitre II). Elle est interprétée comme liée au refroidissement et à l'hydratation de la roche en contexte intra-océanique (Bruand, 2007). La magnésio-hornblende marque le refroidissement de la roche dans les conditions du faciès Amphibolites et l'actinote, dans les conditions du faciès Schistes Verts.

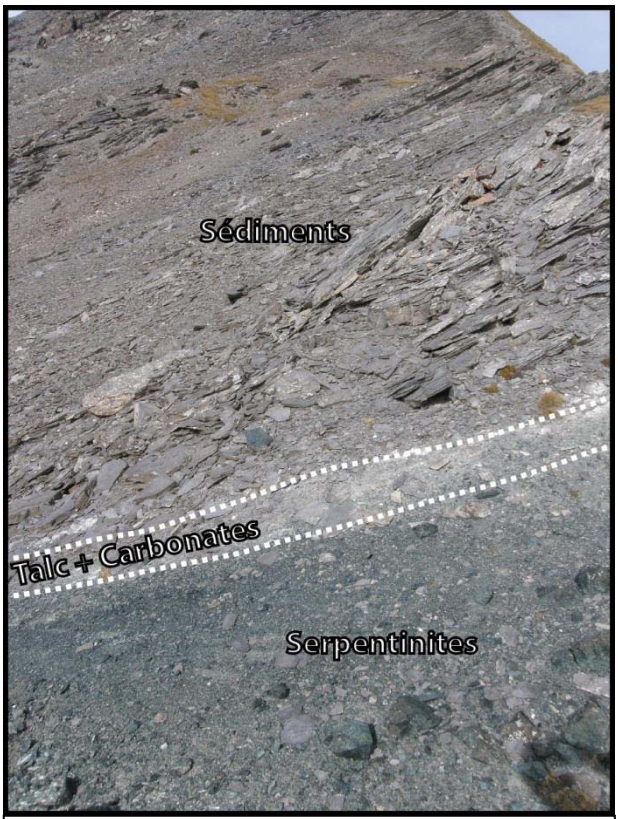


Figure III.2 : Affleurement présentant une zone à talc et carbonates au contact entre les sédiments et les serpentinites (Photo S. Guillot, Eychassier, Queyras)

L'augmentation des conditions P-T lors de la subduction est marquée par l'apparition du glaucophane et de la lawsonite puis de la jadéite à plus haute pression et température (Figure III.1). A l'Ouest du prisme, le glaucophane cristallise au contact du site du plagioclase et du pyroxène, sous forme

de fine couronnes millimétriques. Le glaucophane se forme principalement aux dépens de l'amphibole de BP. Le site du plagioclase est formé d'assemblages de microcristaux à albite, actinote, lawsonite et glaucophane. En allant vers l'Est du prisme, les couronnes de glaucophane s'épaississent jusqu'à remplacer quasi-entièrement les amphiboles de BP (Figure III.1b). Dans le site du plagioclase, l'albite et l'actinote sont progressivement remplacés par un assemblage à jadéite, glaucophane et lawsonite. Localement, le site du plagioclase est recristallisé tardivement en zoisite $^{+}/_{-}$ actinote. Ces minéraux cristallisent sous forme d'agrégats de ~ 100 µm repartis aléatoirement dans le site du plagioclase (Bruand, 2007). Leur cristallisation résulte d'une augmentation de température lors du trajet rétrograde du massif. Les clinopyroxènes magmatiques présentent des lamelles de jadéite orientées parallèlement aux clivages.

- *Les serpentinites*

Dans le prisme d'accrétion du Queyras, les serpentinites sont emballées dans les Schistes lustrés. Elles sont entièrement recristallisées en serpentine et magnétite. Très peu de minéraux primaires sont préservés. Seul le clinopyroxène et le spinelle peuvent être observés en lame mince. Le contact entre les serpentinites et les métasédiments est souligné par une zone à talc et carbonate (Figure III.2). Cette dernière est le témoin d'interactions fluides entre ces deux lithologies. La présence de talc est particulièrement importante, car celle-ci suggère des échanges en SiO_2. En effet, lors de la déshydratation des métasédiments, les fluides relâchés sont particulièrement riches en H_2O, SiO_2 et CO_2 par rapport aux autres éléments (Bebout & Barton, 1989 ; Garofalo, 2012). Ainsi, lors de la subduction, il est envisagé que la cristallisation de l'antigorite aux dépens du chrysotile et de la lizardite océaniques se fasse selon les réactions suivantes (Evans, 2004 ; Schwartz et al., 2013) :

$$Liz + Talc = Atg$$

$$Liz/Ctl + SiO_{2(aq)} = Atg\ (ou\ talc) + H_2O$$

Dans le prisme d'accrétion, les conditions métamorphiques, obtenues grâce au thermomètre du graphite dans les métasédiments, varient de 330°C à l'Ouest à 470°C à l'Est (Figure III.3). Il est ainsi possible d'observer, dans les ophiolites associées au prisme d'accrétion, la cristallisation progressive de l'antigorite avec l'augmentation des conditions P-T. L'étude de Schwartz et al., 2013 présente l'évolution pétrographique de cette transition de phase d'Ouest en Est (Figure III.3). Nous résumons ici les parties essentielles de ce travail.

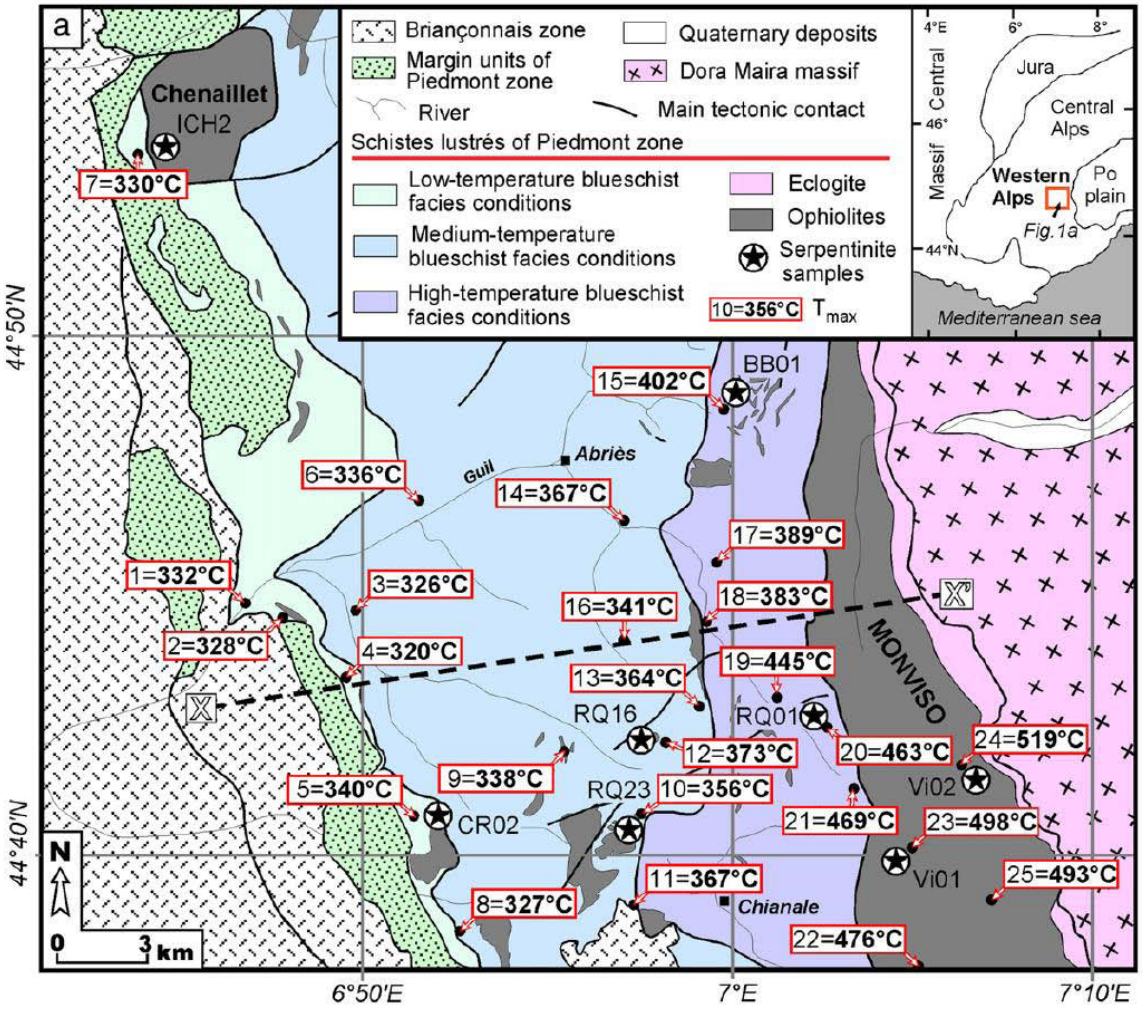


Figure III.3 : Carte présentant l'évolution de la température dans le prisme d'accrétion du Queyras. Les résultats sont obtenus par spectroscopie RAMAN sur le graphite contenu dans les méta-sédiments en contact avec les serpentinites. CRXX, RQXX, BBXX : localisation des échantillons (Schwartz et al., 2013).

L'échantillon CR02 (T = 340°C) présente des textures maillées composées de lizardite et de magnétite. La bordure de la maille est localement remplacée par des aiguilles

d'antigorite (Figure III.4b). La proportion d'antigorite est estimée dans cet échantillon à 10%. Les échantillons RQ23 (T = 356°C) et RQ16 (T = 373°C) sont composés majoritairement d'antigorite avec des reliques de lizardite. L'antigorite est sous forme de baguettes accumulées dans des zones de ~ 300 μm de diamètre et en bordure de maille où elle remplace la lizardite (Figure III.4c). Le cœur de la maille présente des spectres RAMAN intermédiaires entre la lizardite et l'antigorite attestant de leur recristallisation partielle en antigorite à l'échelle micrométrique (Schwartz et al., 2013). Peu de reliques de magnétite apparaissent en bordure de la maille. Les échantillons BB01 (T = 402°C) et RQ01 (T = 463°C) sont essentiellement composés d'antigorite et chlorite (Figure III.4d). Quelques fines lignes de magnétites permettent de différencier l'ancien site de l'olivine de celui du pyroxène. Dans l'échantillon RQ01, les spectres XRD indiquent la présence d'olivine. Sa présence dans l'échantillon est interprétée comme résultant de la déserpentinisation de l'antigorite (Schwartz et al., 2013).

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les champs de stabilité de la lizardite et/ou du chrysotile à HP sont mal définis. Seule l'étude thermodynamique de Evans (2004) propose un champ de stabilité très large pour l'apparition de l'antigorite depuis 30°C jusqu'à 350°C. L'étude pétrographique de Schwartz er al. (2013) des serpentinites du Queyras permet de tester le champ de stabilité à HP de l'antigorite en contexte naturel.

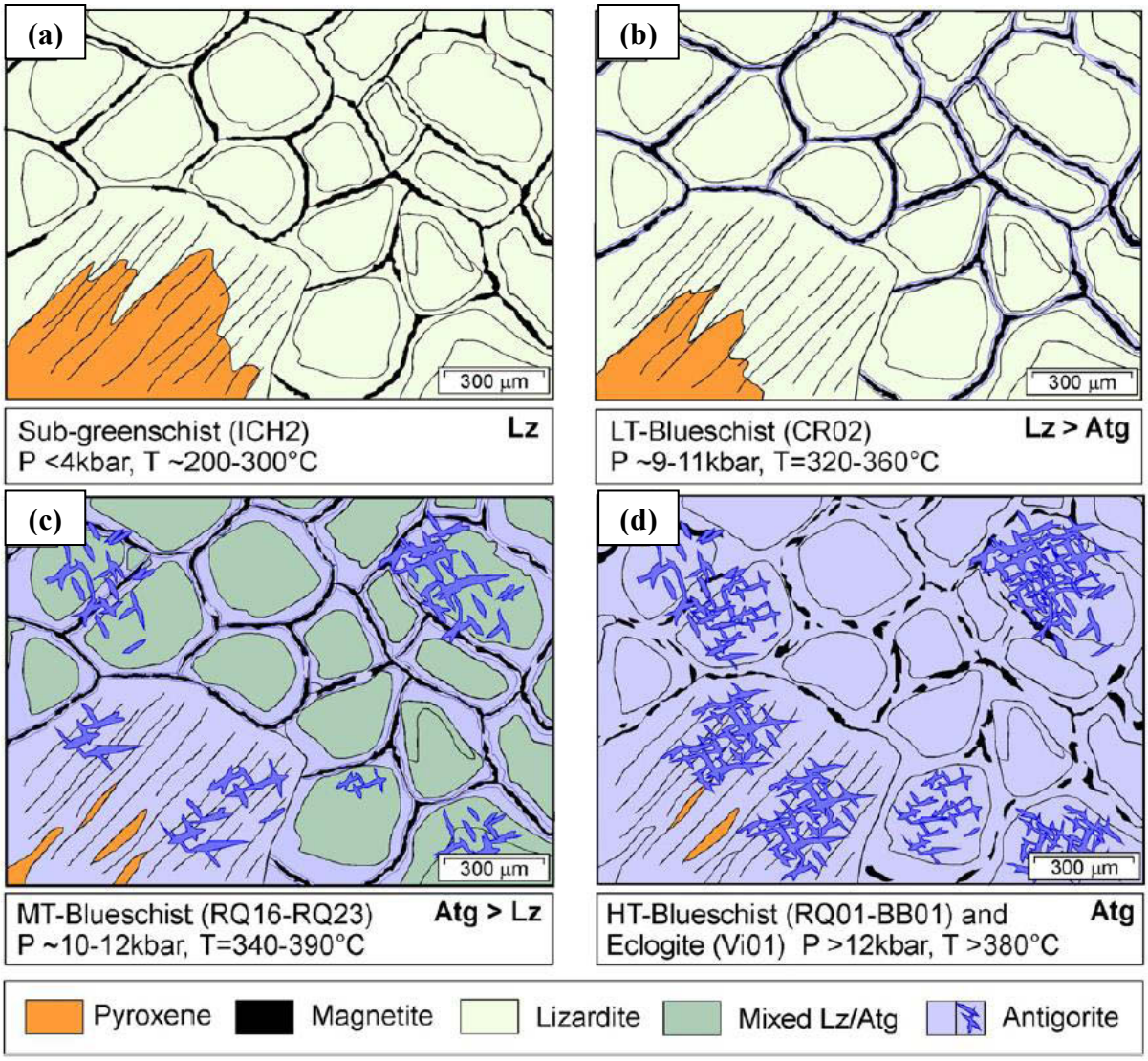


Figure III.4 : Schéma illustrant la recristallisation progressive de la lizardite en antigorite lors de la subduction (Schwartz et al., 2013). Le stade intra-océanique est basé sur l'échantillon ICH02 du Montgenèvre.

Dans le prisme d'accrétion du Queyras, la coexistence de l'antigorite avec la lizardite est observable dès 320°C et 9-11 kbar. Dans ces échantillons, l'antigorite croit aux dépens de la lizardite. Sa croissance est assistée par la présence de fluides riches en SiO_2 en provenance des sédiments qui se déshydratent (Figure III.2 ; Lafay et al., 2013 ; Schwartz et al., 2013). La coexistence de lizardite et d'antigorite est encore observable dans les serpentinites du Queyras jusqu'à 390°C où la présence de la lizardite est déduite par spectroscopie RAMAN (Mixed Lz/Atg sur Figure III.4). Au-delà de cette température, la lizardite disparait des échantillons et est totalement remplacée par l'antigorite (Figure III.4). Ceci montre que la transition lizardite

vers antigorite, lorsqu'elle est assistée par des fluides riches en SiO_2 en provenance des sédiments, est comprise dans un champ divariant s'étalant depuis ~300 à ~400°C (Figure III.5).

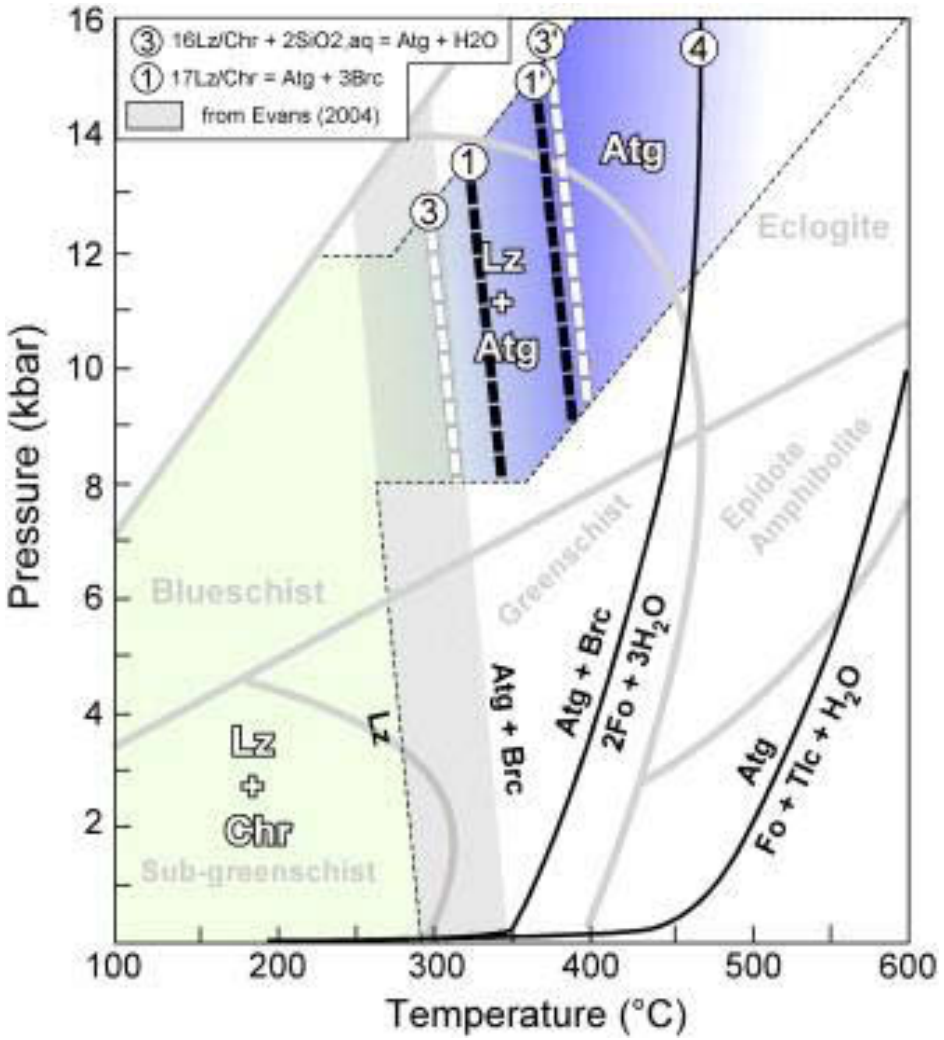


Figure III.5 : Diagramme de phase de la lizardite et de l'antigorite (Schwartz et al., 2013). Les chiffres 1 et 3 correspondent au début des réactions et 1' et 3' à la fin de ces mêmes réactions. Le champ de coexistence de la lizardite et de l'antigorite est restreint à un champ s'étalant entre 300 et 400°C dans le prisme d'accrétion du Queyras. A partir de 460°C, la réaction 4 suggère l'apparition de l'olivine.

III.1.b.) Evolution géochimique des serpentinites

L'étude géochimique des serpentinites du Queyras montre une évolution de la concentration des éléments en trace des serpentinites et des serpentines avec l'augmentation de température la température d'Ouest en Est du prisme d'accrétion du Queyras (Lafay et al.,

2013). Les échantillons étudiés dans le travail de Lafay et al. (2013) sont les mêmes que dans Schwartz et al. (2013, Figure III.3 & Figure III.4) : CR02, RQ23, RQ16 et RQ01.

D'après leur spectre en éléments en trace, les serpentinites du Queyras peuvent être divisées en deux groupes (Figure III.6). Le premier groupe correspond aux échantillons RQ01 et RQ23. Ils présentent un spectre en REE concave caractérisé par un faible enrichissement depuis les LREE jusqu'aux HREE (La_N/Yb_N = 0.57-1.01). Ces spectres sont interprétés comme hérités d'un protolithe harzburgitique (Lafay et al., 2013). Le second groupe correspond aux échantillons RQ16 et CR02. Ceux-ci ont des spectres en REE appauvris en LREE par rapport aux HREE (La_N/Yb_N = 0.19-0.24). Ils sont interprétés comme le résultat de la serpentinisation d'une lherzolite (Lafay et al., 2013). Parmi ces échantillons, seul RQ23 présente un spectre avec une anomalie positive en Eu (Eu/Eu* = 1.73). Les spectres étendus aux éléments en trace des serpentinites du Quyeras présentent une anomalie positive en Pb et des anomalies variables en U, Zr et Hf par rapport aux éléments de même compatibilité.

Les serpentinites du Queyras sont caractérisées par un enrichissement progressif d'Ouest en Est en As, Sb et Cs (cf. Fig. 12 dans Lafay et al., 2013). Les compositions en ces éléments des serpentinites du Queyras sont comprises entre un pôle péridotite ou serpentinite peu métamorphisée (e.g. Montgenèvre) et un pôle sédiment. Ceci suggère que cet enrichissement progressif provient d'interaction fluides entre les sédiments et les serpentinites pendant la subduction (Lafay et al., 2013).

Les serpentines ont des concentrations en REE et des spectres en éléments en trace variables reflétant la signature géochimique du site cristallographique à partir duquel elles cristallisent (Lafay et al., 2013). Dans l'échantillon CR02 (Grade 1 sur Figure III.7), les textures maillées (Yb = 0.45-1.09 ×C1) ont des concentrations en REE plus faibles que les bastites (Yb = 2.44-2.59 ×C1). Ces deux textures ont des spectres similaires, caractérisés par

une forme concave avec une augmentation progressive depuis les LREE jusqu'aux HREE (Ce_N/Yb_N = 0.14-0.34 et Gd_N/Yb_N = 0.17-0.83) et une anomalie négative en Eu (Eu/Eu* = 0.22-0.88). Les spectres en éléments en trace des textures maillées et des bastites se distinguent par des anomalies respectivement positives (Pb_n/Ce_n = 2.8-12.4) et négatives en Pb (Pb_n/Ce_n = 0.27-0.37). Les deux textures ont une anomalie négative en Zr et Hf (Zrn/Ndn =0.10-0.36). Les teneurs en FME de ces serpentines sont : B = 32-200 ppm ; Li = 0.7-27 ppm ; As = 0.07-0.21 ppm ; Sb ~ 0.01 ppm ; Rb = 0.16-1.39 ppm ; Ba = 0.8-3.5 ppm, Cs =0.1-1.7 ppm).

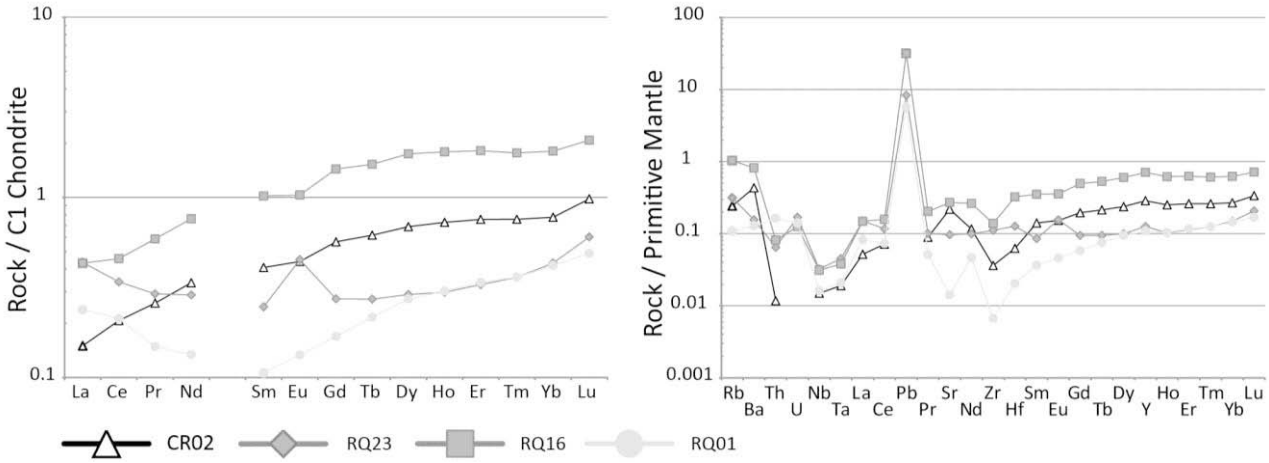


Figure III.6 : Spectre en REE et en éléments en trace des serpentinites du Queyras normalisés respectivement aux chondrites et au manteau primitif (valeurs de McDonough & Sun, 1995 ; analyses Lafay et al., 2013). Les échantillons sont classés par ordre croissant de métamorphisme.

Dans l'échantillon RQ23 (Grade 2 sur Figure III.7), les serpentines mixtes (Yb = 0.47-0.84×C1) sont enrichies en REE par rapport aux antigorites (Yb = 0.02-0.16×C1). Ces serpentines mixtes et antigorites ont des spectres en REE légèrement convexes (Ce_N/Yb_N = 0.3-1.3 et Gd_N/Yb_N = 0.3-0.7) avec des anomalies positives en Eu (Eu/Eu* = 1.4-4.4). Les spectres étendus aux éléments en trace de ces serpentines présentent des anomalies positives en Pb (Pb_n/Ce_n = 1.2-68.7). Les serpentines mixtes ont des teneurs en B (87-125 ppm), Li (0.4-1.8) et Rb (0.2-0.3 ppm) similaires et en As (0.7-1.0 ppm), Sb (0.1-0.2 ppm), Ba (0.4-0.7 ppm) et Cs (1.9-3 ppm) supérieures aux antigorites (B = 65-98 ppm ; Li = 0.2-0.8 ppm ; As =

0.2-0.6 ppm ; Sb = 0.04-0.08 ppm ; Rb = 0.09-0.36 ppm ; Ba = 0.08-0.29 ppm ; Cs = 0.3-1.7 ppm). Par rapport à l'échantillon CR02, les serpentines de l'échantillon RQ23 sont enrichies en As et Sb et appauvries en Ba.

Les serpentines avec des spectres RAMAN intermédiaires et les antigorites de l'échantillon RQ16 (Grade 3 sur Figure III.7) ont des concentrations et des spectres en REE similaires (Yb = 1.9-5.6 xC1). Leurs spectres en REE sont concaves avec un enrichissement progressif depuis les LREE jusqu'aux HREE (Ce_N/Yb_N = 0.12-0.18), un aplatissement dans la région des M-HREE (Gd_N/Yb_N = 0.41-0.90) et une légère anomalie négative en Eu (Eu/Eu* = 0.72-0.96). Ces formations ont des concentrations en Li (5.3-16.7 ppm), Sb (0.24-1.24 ppm), Rb (0.41-0.92 ppm) Ba (3.2-8.9 ppm) et Cs (0.7-8.4 ppm) supérieures et en B (50-77 ppm) et As (0.20-0.69 ppm) similaires aux serpentines de l'échantillon RQ23.

Les antigorites de l'échantillon RQ01 (Grade 4 sur Figure III.7) sont appauvries en REE par rapport aux échantillons précédents (Yb = 0.05-0.33×C1). Elles ont un spectre en REE convexe avec un enrichissement en HREE par rapport aux L-MREE (Ce_N/Yb_N = 0.03-0.19 et Gd_N/Yb_N = 0.12-0.28). Leur spectre en éléments en trace possède des anomalies positives en Pb (Pb_n/Ce_n = 41-718). Les antigorites de l'échantillon RQ01 ont des concentrations similaires en B (30-128 ppm), As (0.16-96 ppm), Sb (0.11-0.35 ppm) et plus faibles en Li (n.d.), Rb (0.03-0.09 ppm) Ba (0.04-0.23 ppm) et Cs (b.d.l.) que les serpentines de l'échantillon RQ16.

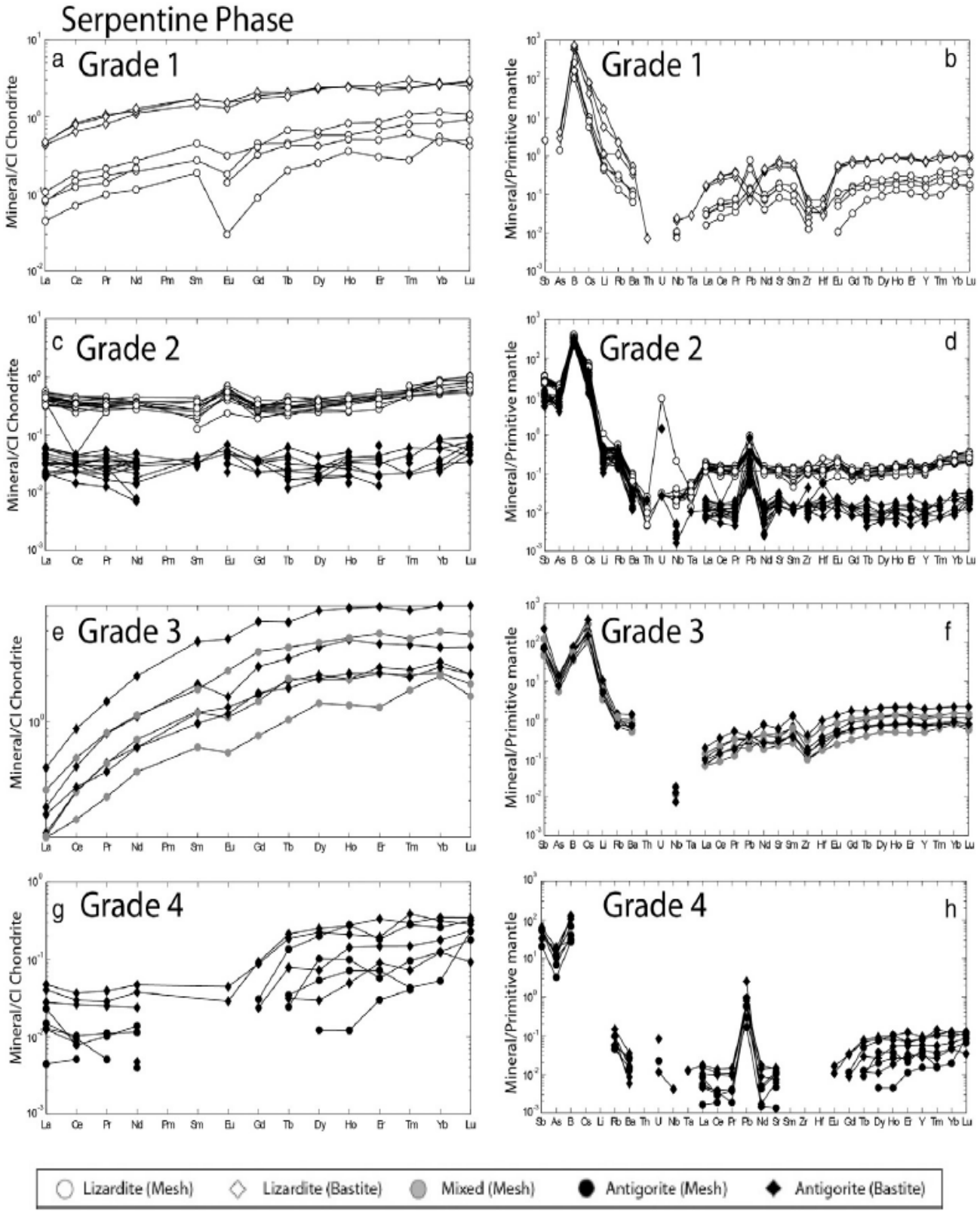


Figure III.7 : Spectres en éléments en REE (a, c, e, g) et en éléments en trace (b, d, f, h) des serpentines du Queyras (classées par degré métamorphique croissant, CR02 : grade 1, RQ23 : grade 2, RQ16 : grade 3, RQ01 : grade 4) normalisés aux chondrites et au manteau primitif (Lafay et al., 2013).

L'étude de Lafay et al. (2013) montre une augmentation progressive des concentrations en As et Sb dans les serpentines et les serpentinites avec la température. Cet enrichissement s'arrête brutalement à l'échantillon RQ01. Les travaux de Bebout et al. (1999) et de Garofalo (2012) mettent en évidence une évolution inverse dans les sédiments avec l'augmentation des conditions métamorphiques : ils suggèrent que le B, Li, As et Sb soient progressivement relâchés dans les fluides lors de la déshydratation des sédiments en contexte de subduction. A l'opposé, ils proposent que le Ba et le Sr soient peu mobiles dans les fluides lors de la déshydratation des sédiments. En accord avec ces observations, Lafay et al. (2013) proposent que l'As et Sb soient apportés par des fluides riches en SiO_2 en provenance de la déshydratation des sédiments.

Ainsi, dans le prisme d'accrétion du Queyras, les serpentines jouent un rôle de réservoir temporaire des FME. Pendant les premiers stades de la subduction, la cinétique de réaction de la transition Liz/Chrys → Atg est contrôlée par des fluides riches en SiO2 en provenance de la déshydratation des sédiments (Schwartz et al., 2013). Ces fluides seraient enrichis en FME et permettraient la cristallisation de serpentines riches en ces éléments (Lafay et al., 2013). A partir 360-390°C, les serpentines du Queyras intègrent une quantité moindre de ces éléments suggérant qu'ils ont été relâchés de la composition de la serpentine par des fluides pouvant alors contaminer le coin mantellique.

III.2.) Les ophiolites du Cap Corse

Le Cap Corse est composé d'unités d'origine continentale et océanique (Figure III.8). Les formations océaniques affleurent principalement dans la partie Est et Sud de l'extrémité Nord du Cap Corse (Figure III.8) où elles sont associées à des prasinites fortement déformées (métabasaltes métamorphisés dans les conditions du faciès Schistes Verts) et des calcschistes, équivalents aux Schistes Lustrés des Alpes et appartenant au prisme d'accrétion (Lahondère et al., 1996 ; Molli, 2008 ; Vitale-Brovarone, 2011). Les ophiolites de cette zone sont de taille hectométrique à kilométrique. Elles sont presque exclusivement composées de serpentinites plus ou moins déformées avec une très faible proportion de roches magmatiques. Dans la zone étudiée, seuls quelques filons et poches de métagabbros de taille métrique ont été observés. Au Nord-Ouest du Cap Corse, l'ophiolite du Monte Maggiore est séparée des autres unités ophiolitiques par une unité continentale poly-métamorphique composée de métasédiments (kinzigites) de la croûte continentale inférieure métamorphisés durant l'alpin (Figure III.8). La nature et l'origine du contact entre ces deux unités est mal définie. L'ophiolite du Monte Maggiore est formée majoritairement de péridotites ayant des taux de serpentinisation variables (entre 20 et 80%), de serpentinites (serpentinisation > 80%) et de quelques poches et filons métriques de métagabbros. Elle est bordée au Sud par des chlorito-schistes. Le massif du Monte Maggiore représente une portion de manteau exhumé et imprégnée par des magmas de type MORB en contexte de TOC (Piccardo & Guarnieri, 2010 ; Müntener & Piccardo, 2003).

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux ophiolites de l'extrémité Nord du Cap Corse. Nous présentons rapidement les ophiolites à serpentinites de Centuri et de la partie centrale du Cap Corse (Figure III.8). Dans les paragraphes suivants, nous nous focalisons sur

l'unité du Monte Maggiore qui met à l'affleurement les parties profondes de la lithosphère océanique ligurienne.

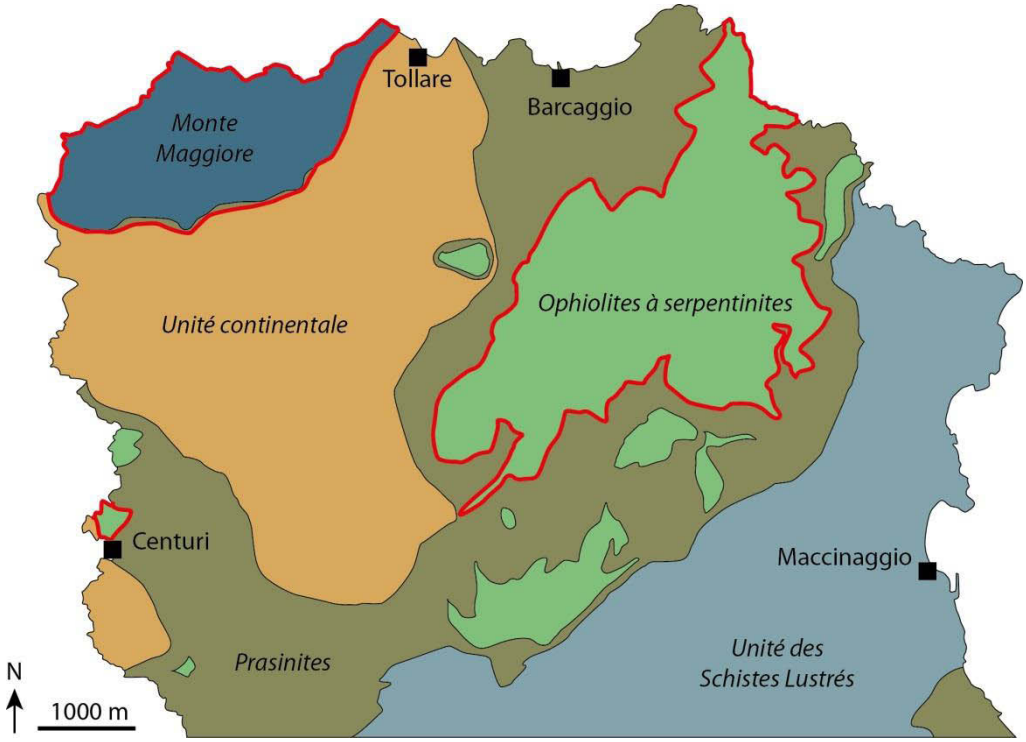


Figure III.8 : Carte géologique présentant les principales unités affleurant à la pointe Nord du Cap Corse. Les ophiolites étudiées sont cerclées en rouge.

III.2.a.) L'ophiolite de Centuri

Les serpentinites de Centuri affleurent sur une centaine de mètres le long de la côte (Figure III.8). Ces roches sont massives, non déformées et le litage originel mantellique de la péridotite est préservé (Figure III.9a). Le site de l'olivine est totalement serpentinisé ; il présente à l'affleurement une patine bleue ou orangée. Des cristaux blancs légèrement verdâtres sont observables à l'affleurement et correspondent à la bastite (Figure III.9a). En lame mince, peu de minéraux primaires sont présents : le clinopyroxène et le spinelle mantelliques sont partiellement préservés. Le site de l'orthopyroxène est remplacé, au cœur par des lamelles d'antigorites de ~20 µm de large et en bordure par des plages homogènes d'antigorite, présentant des clivages orientés parallèlement aux anciens clivages du pyroxène. Le site de l'olivine est composé de textures maillées partiellement à totalement recristallisées

en lamelles d'antigorite de ~20 µm. Localement des veines composées d'antigorite lamellaire de ~ 100 µm recoupent l'ensemble des structures.

Le litage de la péridotite originelle mantellique est souligné par des niveaux blancs verdâtres dont l'épaisseur varie du centimètre à plusieurs décimètres (Figure III.9a). Au contact de ces filons, les serpentinites sont appauvries en bastite. En lame mince, les filons sont composés d'antigorite lamellaire de taille variable (10-100 µm). Le site du clinopyroxène est composé d'un agrégat à carbonate et antigorite lamellaire au cœur duquel le clinopyroxène mantellique est partiellement transformé en trémolite (Figure III.9b). Dans ces niveaux, il n'existe aucun vestige de maille, ce qui suggère que ces serpentinites pseudomorphosent d'anciens filons de clinopyroxénite.

Localement, on peut observer des chenaux métriques à contact diffus, où la serpentinite ne présente plus de bastite, mais uniquement des spinelles entourés d'une couronne blanche millimétrique de chlorite (Figure III.9c). En lame mince, ces roches sont composées essentiellement d'antigorite préservant partiellement des fines lignes de magnétites pouvant être interprétées comme des reliquats de la maille océanique (Figure III.9d). L'ensemble est recoupé par des veines de plusieurs centaines de microns de large composées de lamelles d'antigorite de ~ 100 µm. Aucune évidence d'ancien pyroxène serpentinisé n'a été observé dans ces roches. Ceci suggère que ces chenaux correspondent à d'anciennes dunites serpentinisées.

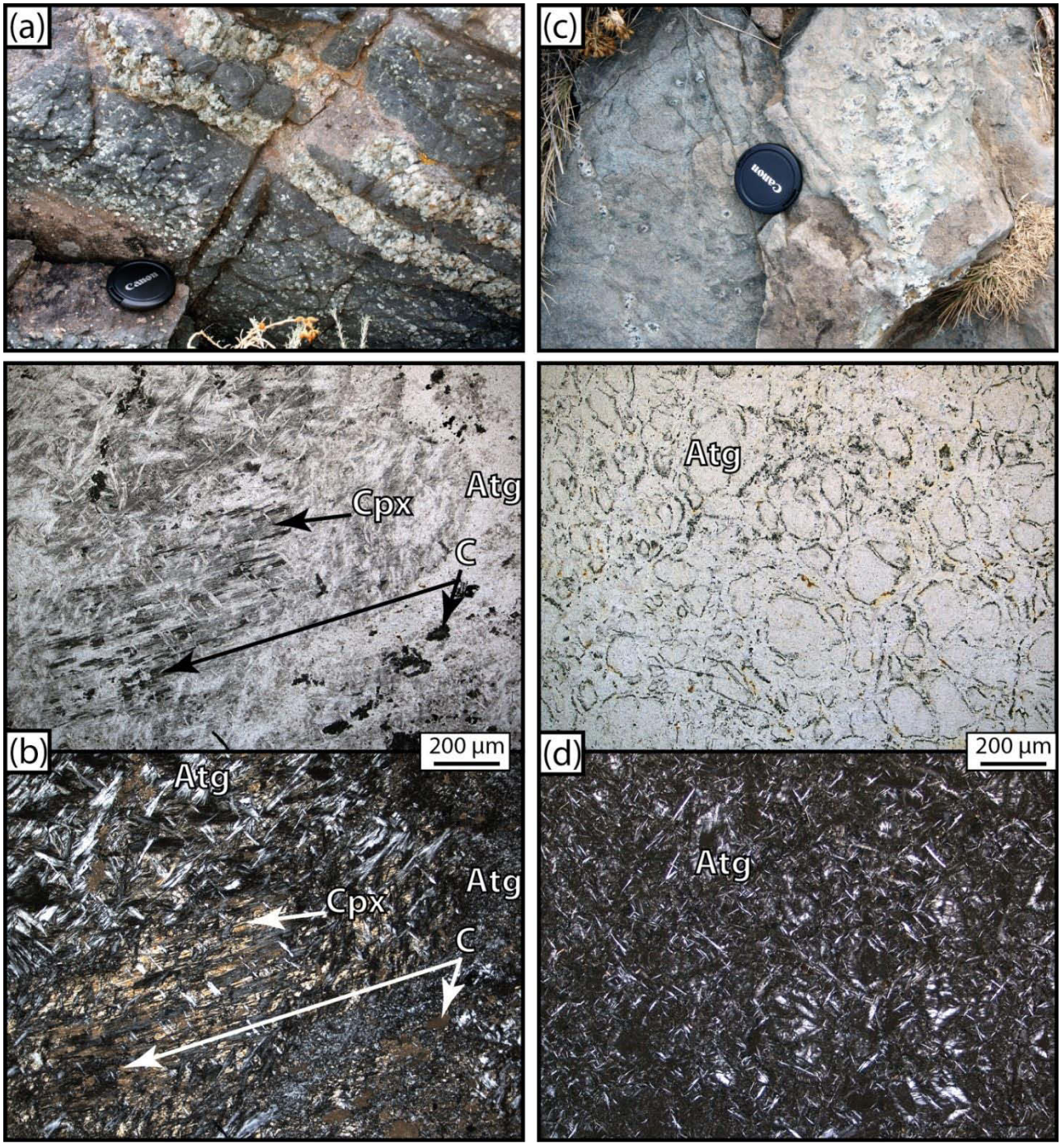


Figure III.9 : (a) Serpentinite massive composée de serpentine de type bastite (cristaux blancs verdâtres) et maille (noire) et traversée par des filons de clinopyroxénites serpentinisées. (b) Microphotographies en LPNA et LPA d'une clinopyroxénite serpentinisée. Le site du pyroxène est composé d'un agrégat à carbonate (C) et antigorite préservant en son cœur de la trémolite et du clinopyroxène. (c) Chenal de dunite serpentinisé. Les cristaux de spinelle sont entourés d'une couronne blanche de chlorite. (d) Microphotographies en LPNA et LPA d'une dunite serpentinisée. Les reliquats de magnétite miment des anciennes mailles intégralement remplacées par de l'antigorite.

III.2.b.) Ophiolites de la partie Nord-Est du Cap Corse

Dans le Nord-Est du Cap Corse (Figure III.8), les serpentinites sont déformées : des boudins métriques de serpentinite massive (Figure III.10a) sont enveloppés par des serpentinites foliées (Figure III.10b). Les serpentinites massives au cœur des boudins présentent, à l'observation macroscopique, des cristaux blancs de bastite étirés et des mailles d'aspect bleuté (Figure III.10c et d). En bord de boudin, ces roches sont totalement recristallisées en serpentine fibreuse de couleur verte (Figure III.10b et d). Ces dernières se développent à l'intérieure du boudin sous forme de veines verte découpant des sigmoïdes dans la roche (Figure III.10d).

L'observation en lame mince des serpentinites massives montrent que celles-ci sont composées de lizardite/chrysotile à texture maillée et bastite. Ces assemblages sont étirés et partiellement recristallisés en bordure en antigorite lamellaire (Figure III.10e). Localement, le clinopyroxène est préservé. Il possède des « kink bands ». Des veines à chrysotile et antigorite recoupent l'ensemble des textures. Ces dernières correspondent aux veines vertes recoupant la roche (Figure III.10d).

Les serpentinites de la bordure du boudin sont composées de fibres allongées vertes (Figure III.10b). En lame mince, ces fibres allongées sont formées de chrysotile partiellement recristallisé en antigorite lamellaire (Figure III.10f).

Ces structures montrent l'influence de la déformation sur les processus de recristallisation des serpentines lors de la subduction. En bordure des boudins, la déformation est intense et permet la recristallisation totale des textures océaniques en chrysotile et antigorite. Le cœur des boudins n'est que partiellement recristallisé, car il est en grande partie préservé de la déformation.

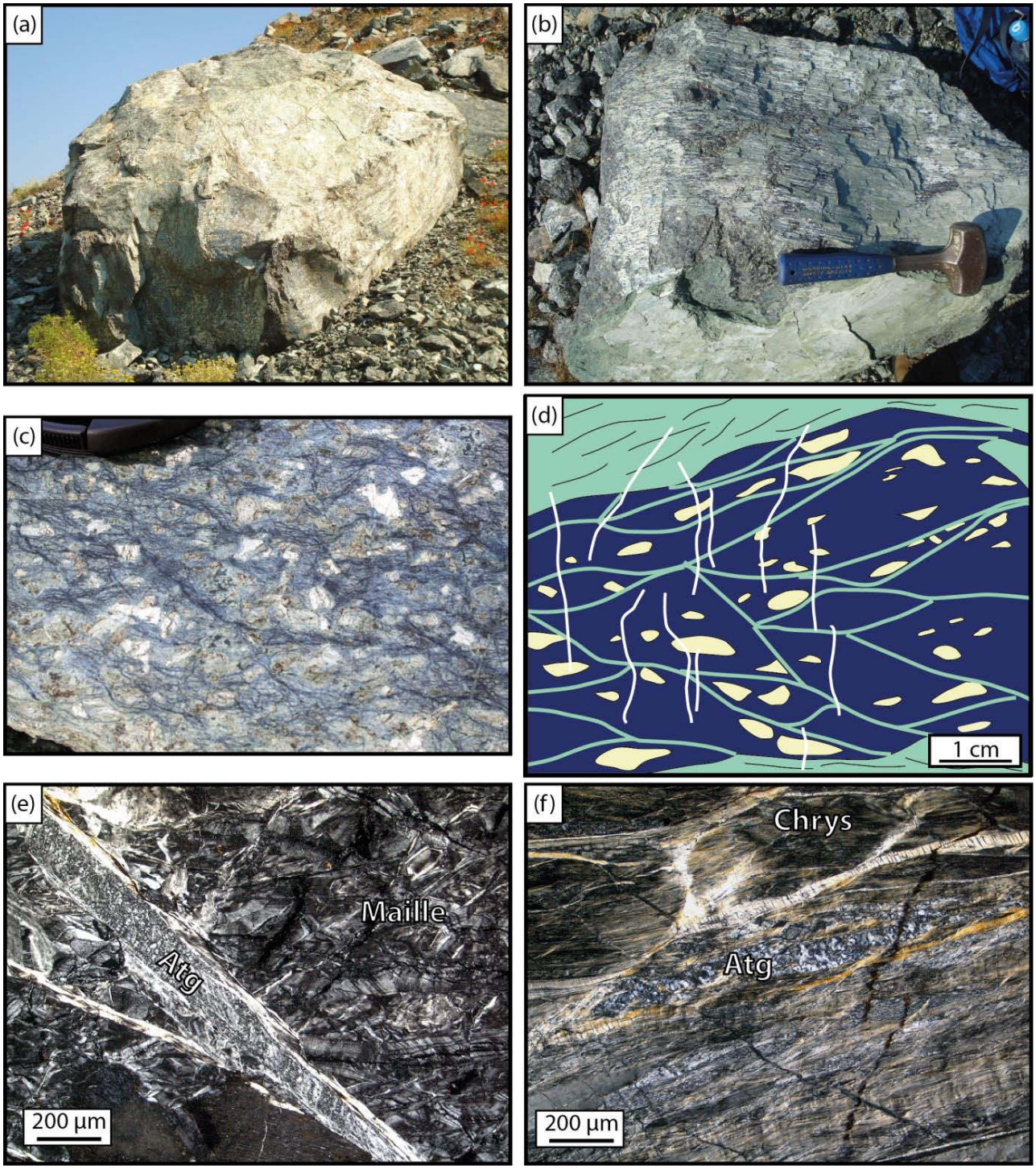
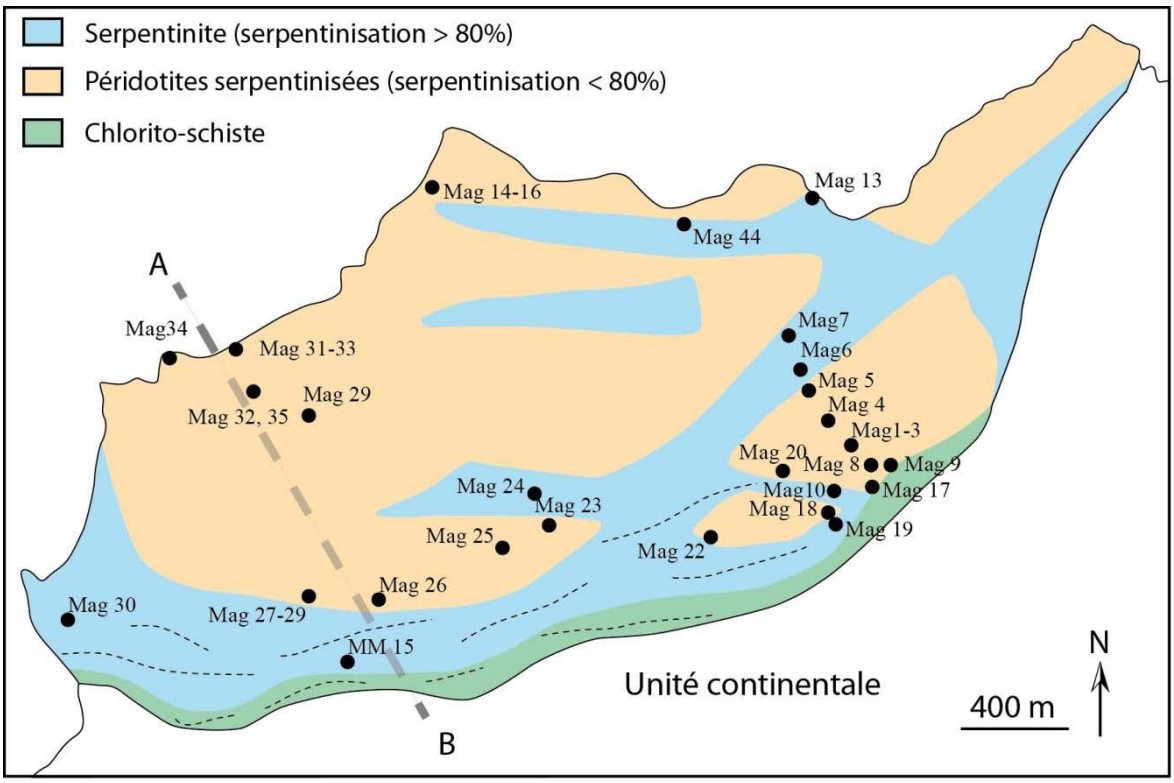


Figure III.10 : (a) Boudin de serpentinite massive. (b) Serpentine fibreuse formant la bordure des boudins. (c) Serpentinite massive présentant une texture océanique. Les veines bleues correspondent aux textures maillées et les cristaux blancs, aux bastites (d) Représentation schématique d'un petit boudin de serpentinite et de sa bordure. Le cœur du boudin est composé de zones de serpentine à texture maillée (bleu foncé) et bastite étirées (blanc cassé). Ces zones forment des sigmoïdes et sont délimités par de la serpentine fibreuse de couleur verte. La bordure du boudin est composée de serpentine fibreuse. L'ensemble est recoupé par des veines blanches de chrysotile. (e) Microphotographie en LPA de textures maillées composant le cœur des boudins de serpentinite massive. Ces formations sont recoupées par une veine à chrysotile et antigorite. (f) Microphotographie en LPA de la serpentine fibreuse composant la bordure des boudins. Celle-ci est composée d'un assemblage à chlorite et antigorite.

III.3.) L'ophiolite du Monte Maggiore

L'ophiolite du Monte Maggiore est une unité ultramafique de ~ 4 km^2 localisée au Nord-Ouest du Cap Corse (Figure III.8). Elle est composée de péridotites présentant des taux de serpentinisation très variables (entre 0 et 80%) recoupées par des poches métriques et des filons de métagabbros. Au Sud et à l'Est, le massif est bordé par une enveloppe de serpentinites de ~ 300 m de large. Ces serpentinites sont déformées : elles présentent une foliation peu marquée enveloppant des blocs hectométriques de serpentinite massive ou péridotite serpentinisée. La limite entre les péridotites serpentinisées et les serpentinites est progressive et, de ce fait, est difficilement identifiable sur le terrain (Figure III.11). Dans la partie Sud du massif, les serpentinites sont au contact avec un niveau d'épaisseur irrégulière de chlorito-schiste (Jackson and Ohnenstetter, 1981). Ohnenstetter (1982) propose que ces lithologies soient mises au contact de l'unité continentale de Centuri par un chevauchement.



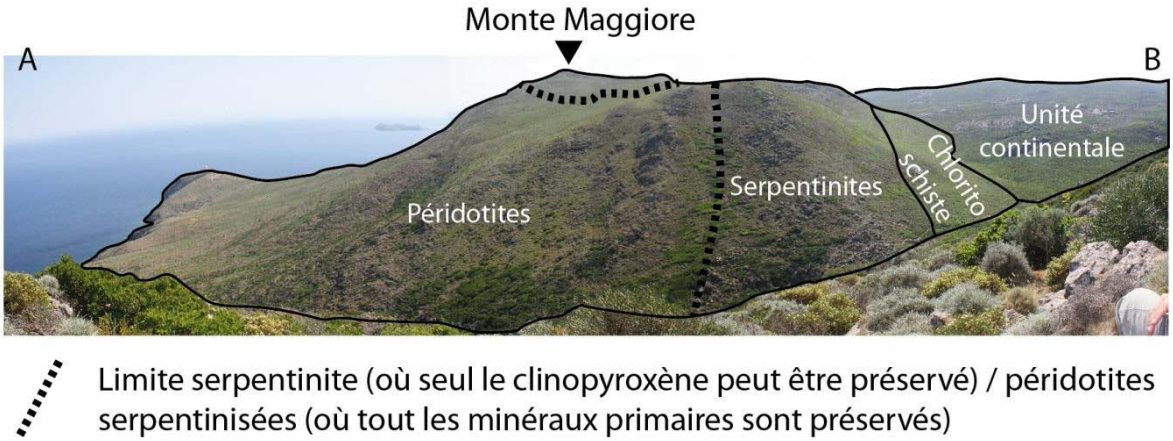


Figure III.11 : Carte géologique modifiée d'après Ohnenstetter (1982) et vue panoramique de l'ophiolite du Monte Maggiore. MagXX et MMXX : localisation des échantillons.

III.3.a.) Pétrologie des métagabbros

Les roches magmatiques sont très peu présentes dans l'ophiolite du Monte Maggiore. Elles sont limitées à des filons de dolérite et de métagabbro de taille décimétrique à métrique. Localement, de rares et petites poches métriques de métagabbros sont localisées dans des zones de relais entre les fractures dans lesquelles se mettent en place les filons (pull-apart).

Les métagabbros, déformés localement, présentent des textures ophitiques. A l'affleurement, il est encore possible de différencier les sites du plagioclase, blanc, du pyroxène, gris à noir et de l'olivine, vert (Figure III.12a). Aucune bordure figée n'est observable entre les métagabbros et l'encaissant attestant que ceux-ci se sont mis en place en profondeur, lorsque l'encaissant était encore chaud. Localement, ces roches sont déformées : les minéraux sont étirés et peuvent former des sigmoïdes.

Au Monte Maggiore, le site du plagioclase est composé d'une paragenèse de HP à jadéite + zoisite + paragonite + chlorite. Aucune lawsonite n'a été observée dans les échantillons. A l'Est du massif, dans l'unité continentale, la lawsonite est présente dans les métapélites.

Comme au massif du Montgenèvre (Chapitre II) et dans le prisme d'accrétion du Queyras (Chapitre III) décrits précédemment, la hornblende présente différents types de textures en lame mince. Elle est observable sous forme de petites inclusions étirées parallèlement aux clivages du clinopyroxène (Figure III.12b). Celles-ci peuvent être interprétées comme des amphiboles tardi-magmatiques (Coogan et al., 2001). Lorsque le clinopyroxène est préservé, il présente aussi une couronne de hornblende zonée de brun à vert en allant vers la périphérie. La majorité des hornblendes brunes cristallisent sous forme de porphyroclastes (Figure III.12c et d) dont les teneurs en TiO_2 varient de 3.9 à 2.8 wt%, ce qui correspond, selon le thermomètre d'Ernst & Liu (1998), à des températures allant de 1000 à 920 °C. Ces températures suggèrent que ces hornblendes ont cristallisé à un stade tardi-magmatique et/ou métamorphique, dans les conditions du faciès Granulite. Les hornblendes brunes peuvent présenter une double couronne à hornblende verte puis glaucophane (Figure III.12c). Le passage de l'amphibole brune à verte est accompagné d'une diminution de la teneur en TiO_2 : les hornblendes vertes présentent des teneurs en TiO_2 de ~ 0.2 wt%. Cette zonation correspond au refroidissement intra-océanique des gabbros depuis le faciès Granulite jusqu'au faciès Schistes Verts.

La cristallisation du glaucophane entourant les amphibole brunes ou vertes (Figure III.12c et d) témoigne d'une augmentation des conditions P-T dans le faciès Schistes Verts de HP ou Schistes Bleus, lors de la subduction du massif. Rarement, une couronne externe d'amphibole verte se développe aux dépens du glaucophane (Figure III.12d). Le passage de l'amphibole bleue à verte correspond à une diminution des conditions P-T lors du trajet rétrograde du massif.

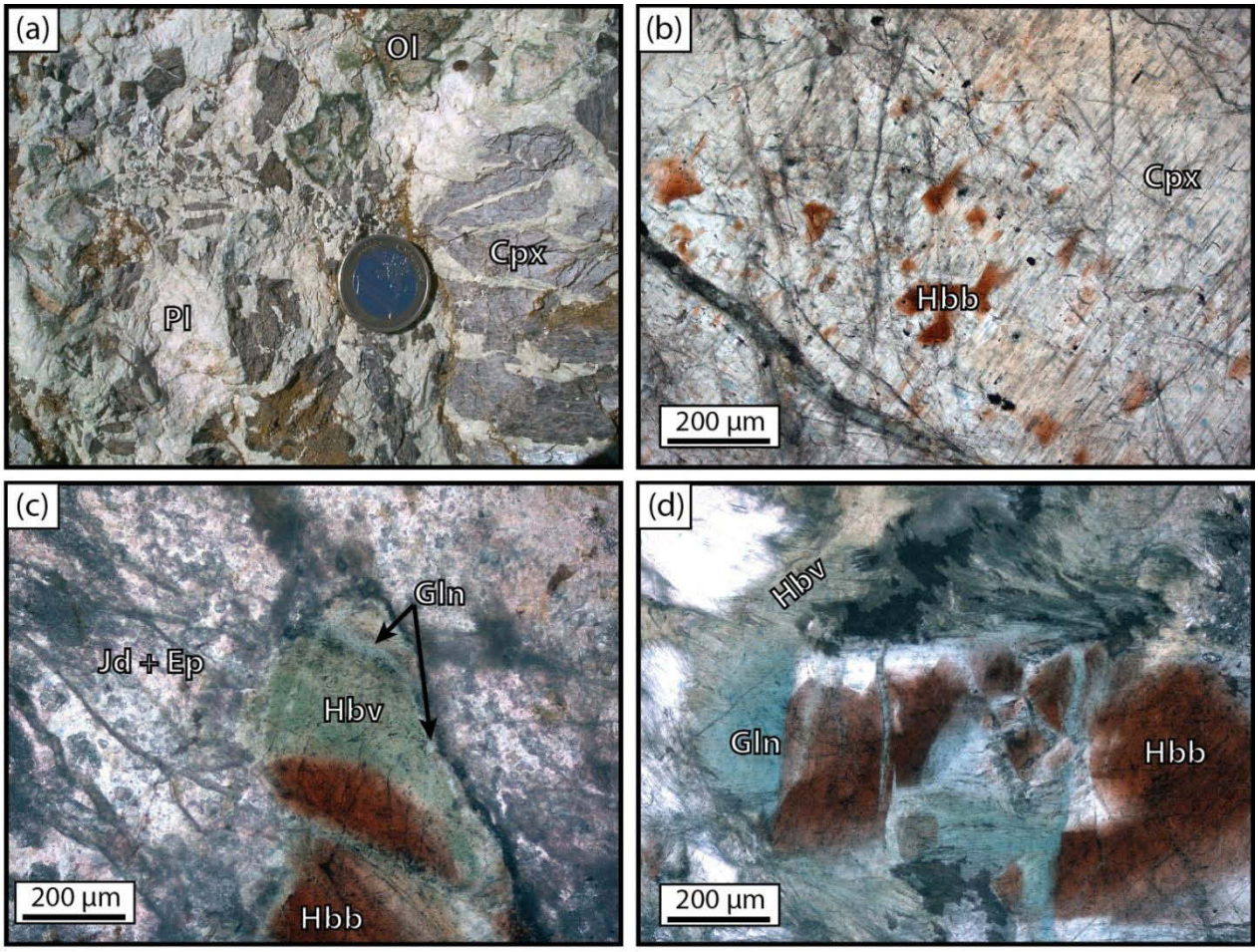


Figure III.12 : (a) Filon de métagabbro dans lequel les différents sites cristallographiques sont reconnaissables : le site du clinopyroxène est gris et est entouré d'une couronne noire d'amphibole ; le site du plagioclase est blanc. Le site de l'olivine est composé au cœur de trémolite et en bordure, de chlorite vert foncé. (b-d) Microphotographies en LPNA des métagabbros (b) Clinopyroxène contenant des inclusions de hornblende brune allongées parallèlement aux clivages du pyroxène. (c) Hornblende brune entourée d'une double couronne à amphibole verte puis glaucophane. (d) Hornblende brune entourée d'une double couronne à glaucophane puis amphibole verte.

L'olivine est remplacée par un assemblage coronitique à trémolite au cœur et chlorite en bordure (Figure III.12a). Cet assemblage est typique des faciès Amphibolites et Schistes Verts de BP. Il correspond à la réaction : Fo + En + Pl + H_2O → Chl + Tre (Nicollet et al., 2001). Cette transformation est couramment observée lors du métamorphisme intra-océanique. Elle témoigne de l'hydratation importante de la roche magmatique lors de son refroidissement. Toutefois, il ne peut pas être exclu que cette transformation puisse se faire en début de subduction.

III.3.b.) Pétrologie des péridotites serpentinisées

Les péridotites serpentinisées sont principalement des lherzolites initialement équilibrées dans le domaine de la péridotite à spinelle, puis imprégnées par des magmas asthénosphériques dans le domaine de la péridotite à plagioclase (Müntener & Piccardo, 2003 ; Piccardo & Guarnieri, 2010). Dans ces roches, le plagioclase représenterait des gouttelettes de magmas fossilisées (Figure III.13a). Cependant, il n'est pas exclu qu'une partie du plagioclase se forme in situ dans la péridotite par fusion partielle (Nicollet et al., 2001). Lorsque le taux d'imprégnation ou de fusion augmente, les goulettes de magmas se connectent aux joints de grain et forment des « dykelets » (Figure III.13b) qui permettent l'extraction des magmas et la formation de filons de dolérite ou métagabbros recoupant la péridotite. Au contact avec la péridotite encaissante, le plagioclase est déstabilisé en un assemblage à chlorite et trémolite lors du refroidissement intra-océanique de la lithosphère ou en un assemblage de HP à jadéite et zoisite pendant la subduction.

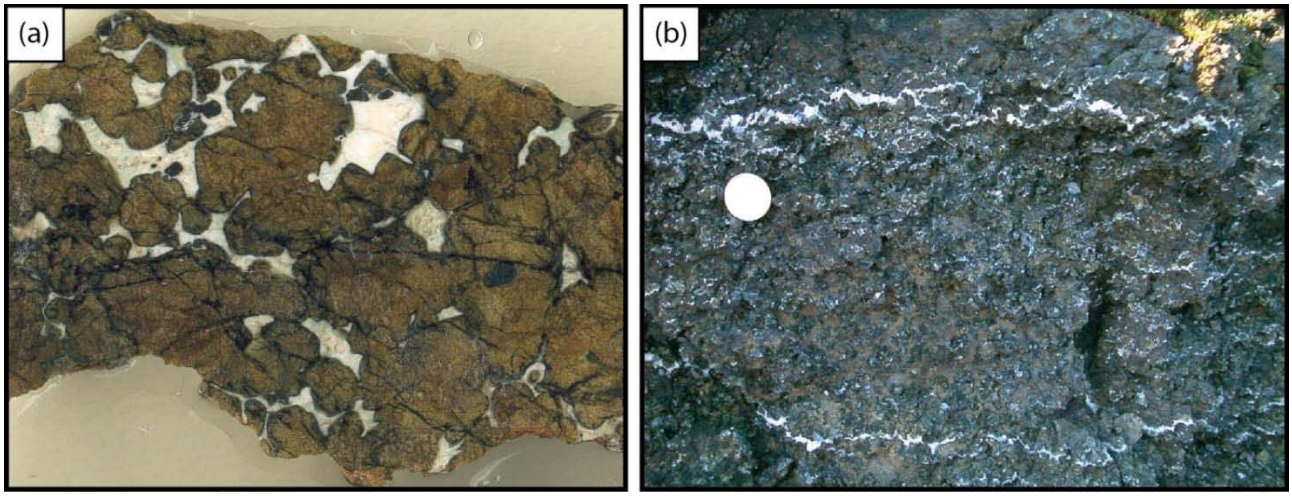


Figure III.13 : Photographies de péridotites imprégnées. (a) Le plagioclase forme des petites poches centimétriques isolées aux joints de grains. (b) « Dykelet » de plagioclase traversant une péridotite imprégnée.

Les péridotites présentent un taux de serpentinisation très variable entre 20 et 80% à l'échelle du mètre. En effet, le taux de serpentinisation de la péridotite est bimodal (Figure III.14a). Localement, les péridotites sont traversées par des veines épaisses de plusieurs

millimètres à décimètres où le taux de serpentinisation est proche de 100%. Au-delà de ces veines, les péridotites sont plus faiblement serpentinisées : leur taux de serpentinisation varie entre 10% et 40%.

Dans les péridotites faiblement serpentinisées, l'olivine et le pyroxène mantellique sont traversés par des veines de serpentine de couleur gris clair à bleu (V2), de plusieurs centaines de microns à quelques millimètres d'épaisseur. En lame mince, ces veines présentent un contact plan avec les minéraux primaires et sont composées de serpentine à aspect fibreux orientée perpendiculairement à l'éponte. Le centre de ces veines est associé à des amas de magnétites. Localement, les veines V2 sont recoupées par des veines d'antigorite de plusieurs centaines de microns d'épaisseur présentant une bordure dentelée. Dans ces veines, l'antigorite cristallise sous forme de lamelles orientées perpendiculairement à la bordure.

Au Nord-Ouest du massif, les péridotites sont recoupées par des veines pluri-centimétriques zonées et localisées dans des fractures conjuguées orientées N160 et N55 (Figure III.14b, c). La zonation observée dans ces veines correspond à la cristallisation de 3 générations de serpentines :

La première génération (V1) correspond à la zonation de couleur bleu foncée (Figure III.14c). En lame mince, cette serpentine est isotrope et est associée à de fins agrégats de magnétite (Figure III.14d). Les spectres RAMAN de ces serpentines peut être similaire à celui de la lizardite ou intermédiaire entre la lizardite et le chrysotile. Les spectres RAMAN des serpentines V1 sont caractérisés par un pic à intensité variable à 1100 cm^{-1} à basse fréquence et par un spectre de haute fréquence composé de 3 pics à 3683 cm^{-1}, 3704 cm^{-1} et 3695 cm^{-1} (Figure III.15). Les veines V1 ont des compositions en Al_2O_3 et FeO variant de 0.5 à 1.9 wt% et 3.9 à 6.2 wt% respectivement.

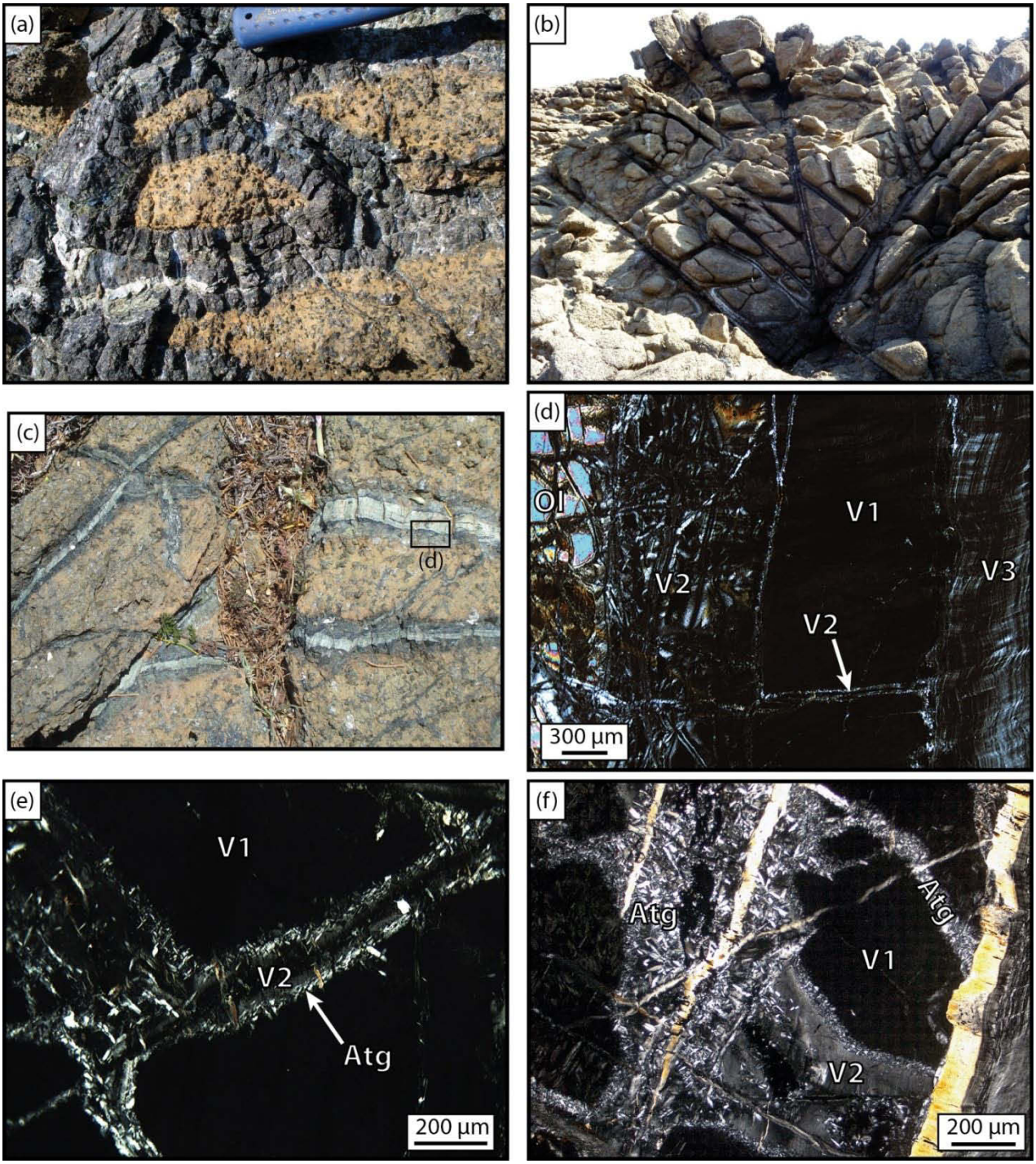


Figure III.14 : (a) Péridotite relativement peu serpentinisée (10-40% de serpentine) recoupée par des veines foncées dans lesquelles le taux de serpentinisation est proche de 100%. (b) Réseau de fractures, dans lesquelles cristallise préférentiellement la serpentine, traversant les péridotites serpentinisées au Nord-Ouest du massif (échantillons Mag 32, Figure III.11). (c) Détail des veines montrant leur zonation. Au centre, la veine à une couleur verte (V3). En allant vers l'encaissant, la veine est de couleur bleu foncée (V1) puis gris bleuté (V2). Le contact entre la zonation V2 et l'encaissant est diffus. Le carré noir localise la figure (d). (d) Microphotographie en LPA montrant la chronologie relative entre les différentes générations de serpentine V1, V2 et V3. (e) Microphotographie en LPA d'une veine V2 recoupant la serpentine V1. Le contact entre les deux générations de serpentines est marqué par des lamelles d'antigorite. (f) Veines de serpentine V2 partiellement à totalement remplacée par l'antigorite.

La seconde génération de serpentine correspond à la zonation gris bleuté située au bord des veines zonées (Figure III.14c,d). Cette serpentine présente un contact diffus avec l'encaissant et franc avec la zonation V1. En lame mince, les serpentines V2 présentent des textures de type maillée ou bastite analogues à celles observées en contexte intra-océanique (Figure III.14d ; Mével, 2003 ; Andreani et al., 2007). Le bord des mailles est constitué de serpentine à aspect fibreux. Il est associé avec des amas de magnétites. Le cœur de la maille présente un aspect isotrope et parfois une extinction ondulante. Les bastites sont composées de serpentines lamellaires orientées parallèlement aux anciens clivages du pyroxène. Les serpentines V2 se développent à travers l'encaissant formant un réseau de veines découpant les minéraux primaires de la péridotite. Il s'agit de la génération de serpentine la plus souvent observée dans les péridotites serpentinisées. Les spectres RAMAN des serpentines V2 sont similaires à ceux de la lizardite (Figure III.15). Ils présentent quelques fois des pics additionnels correspondant au chrysotile attestant de la présence des deux générations de serpentines à l'échelle nanométrique. Les serpentines V2 ont des teneurs en Al_2O_3 et FeO variant de 0.2 à 2.2 wt% et 2.8 à 7.8 wt% respectivement.

La troisième génération de veine compose le cœur des veines zonées (Figure III.14c,d). Elle est de couleur verte. En lame mince, les serpentines V3 sont composés de segments de ~10 µm d'épaisseur orientés parallèlement à l'éponte de la veine. Ces segments sont composés de fibres orientées perpendiculairement à l'éponte et présentent une bordure irrégulière associée à des lamelles micrométriques de serpentine. Ces veines correspondent à des « crack-seal » (Andreani et al., 2004 ; Renard et al., 2005). Leur spectre RAMAN est intermédiaire entre la lizardite et le chrysotile (Figure III.15). Les serpentines V3 ont des teneurs en Al_2O_3 et FeO variant de 1.6 à 2.1 wt% et 4.5 à 5.5 wt% respectivement.

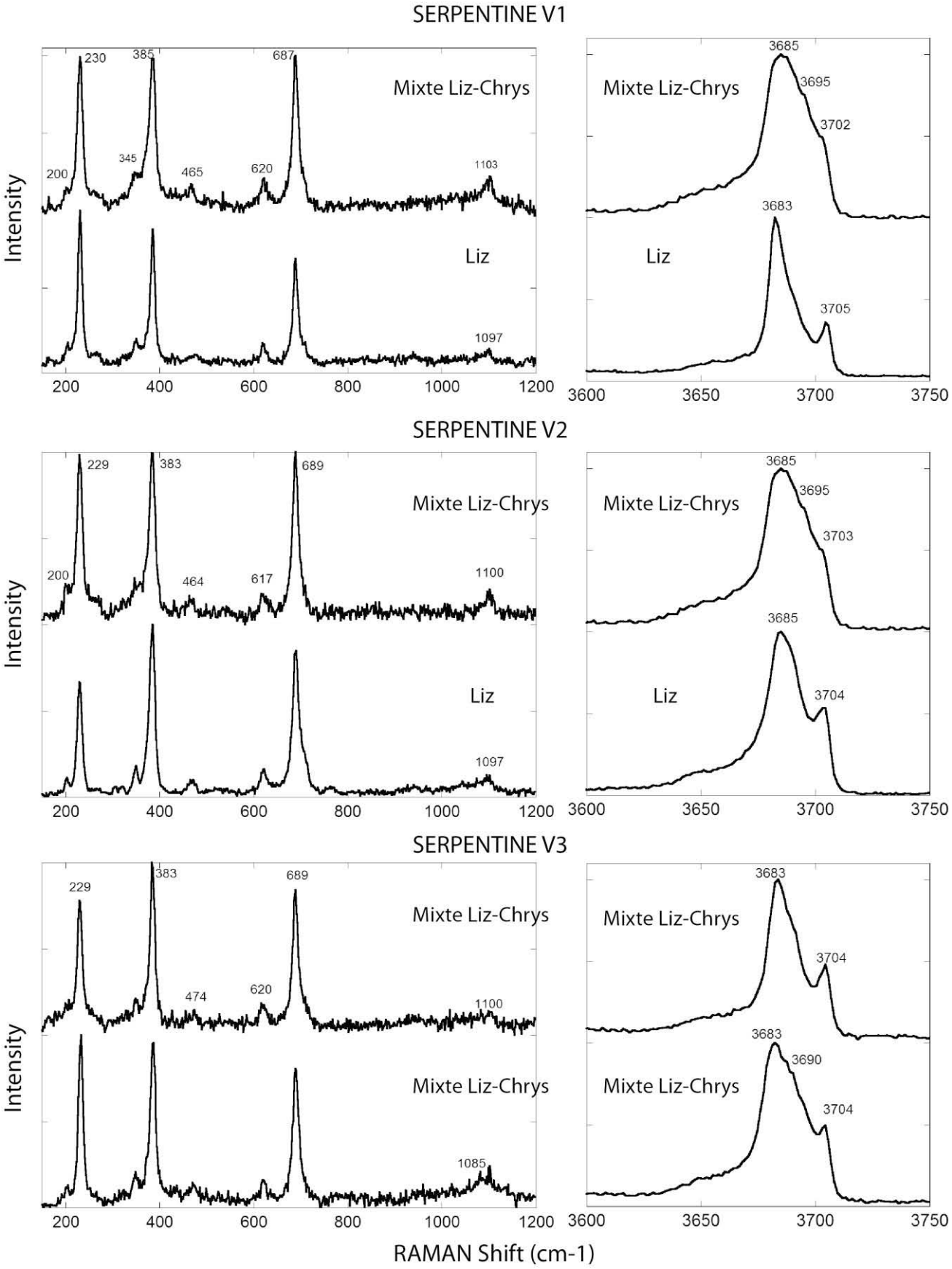


Figure III.15 : spectres RAMAN des différents types de veines traversant les péridotites serpentinisées du Monte Maggiore. Les spectres sont pour la plupart intermédiaires entre la lizardite et les chrysotile.

Localement le contact entre les serpentines V1, V2 et V3 peut être associé à la cristallisation de lamelles non-orientées de 10-20 μm (Figure III.14e). Les spectres RAMAN de ces lamelles présentent des pics à 1044, 3670 et 3699 cm^{-1} typiques de l'antigorite. Ceci atteste de la formation précoce des serpentines V1, V2 et V3 en domaine intra-océanique puis de leur recristallisation tardive en antigorite lors de la subduction du massif. Localement, l'antigorite peut remplacer complètement les veines de serpentine V2 (Figure III.14f) conduisant à l'apparente cristallisation de veines d'antigorite.

III.3.c.) Pétrologie de l'enveloppe de serpentinites

Au Sud et à l'Est du massif affleure une enveloppe de serpentinite (Figure III.8). Celle-ci est composée de boudins de serpentinite ou de péridotite serpentinisée, enveloppés par de la serpentinite foliée. A l'affleurement, les serpentinites se distinguent des péridotites serpentinisées par une grande quantité de cristaux blancs (bastites) contenus dans une matrice bleue foncée (mailles). En lame mince, les sites de l'olivine et de l'orthopyroxène sont totalement remplacés par des textures maillées ou bastite, partiellement recristallisées en antigorite. Peu de reliques de minéraux primaires sont observables dans ces roches. Seul le clinopyroxène peut être partiellement préservé au cœur d'agrégats à antigorite et magnétite secondaire. Au contact avec l'antigorite, le spinelle mantellique présente une double zonation à chromite et magnétite secondaire en allant vers le bord du site cristallographique. La chlorite est aussi observable en couronne autour du spinelle. Celui-ci est alors recristallisé uniquement en chromite.

Les serpentines composant le centre des textures maillées présentent des spectres RAMAN intermédiaires entre la lizardite et l'antigorite. La bordure de la maille est recristallisée en fines lamelles d'antigorite. La bastite possède aussi un cœur composé de lamelles de serpentine à spectres RAMAN mixtes entouré par une bordure d'antigorite. Au

contact entre le cœur et la bordure se localisent des amas de magnétite secondaire et d'amphibole. Localement, des veines d'antigorite de 200-300 µm de large recoupent les textures maillées et les bastites.

Les serpentinites foliées enveloppant les boudins sont plus largement recristallisées en en antigorite lamellaire que les serpentinites massives. Dans ces roches, l'orientation des lamelles d'antigorite marque la foliation. Le clinopyroxène est localement préservé et le spinelle est presque totalement remplacé par un amas de magnétite et chromite.

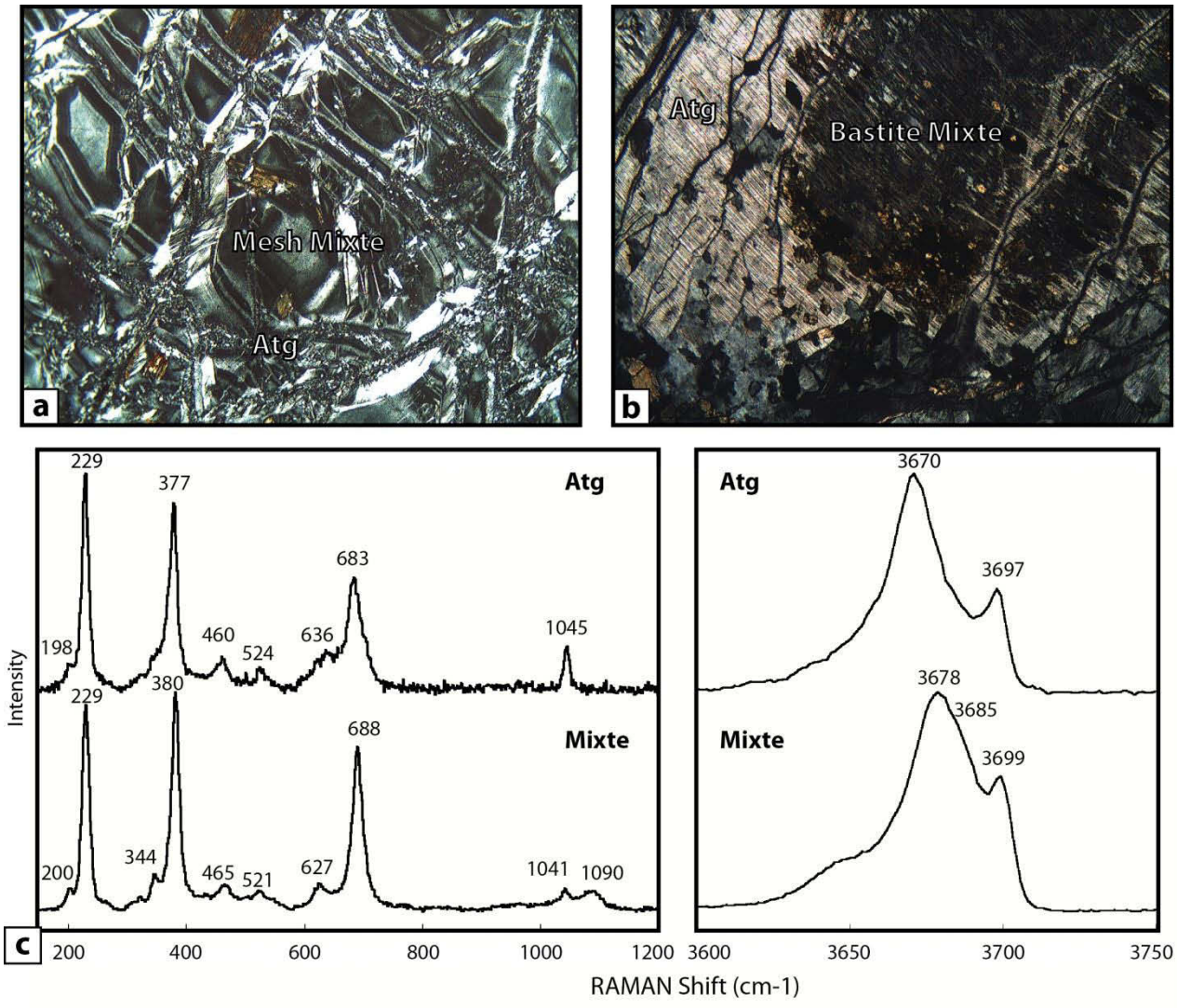


Figure III.16 : (a) et (b) Microphotographies en LPA montrant les textures de type maille (a) et bastite (b) composant les serpentinites massives du Monte Maggiore. (c) Spectres RAMAN de l'antigorite et des serpentines mixtes obtenus lors de l'analyse des serpentines à texture maillée et bastites.

III.3.d.) Géochimie des veines des péridotites serpentinisées

Les différentes générations de serpentine cristallisant aux dépens des minéraux primaires de la péridotite ont été analyses par LA-ICPMS dans deux échantillons (Mag 32 et Mag 35). Peu de minéraux primaires ont été analysés dans cette étude. Aussi la composition initiale de ces minéraux a été prise dans l'étude de Rampone et al. (2008) pour les pyroxènes. La composition de l'olivine provient d'une péridotite du massif du Lanzo (Figure III.17).

Les serpentines V1 ont des compositions relativement homogènes (Yb = 1.1-2.6 xC1 ; Figure III.17). Le spectre en REE de ces serpentines est caractérisé par un appauvrissement en LREE par rapport aux M-HREE (Ce_N/Yb_N = 0.01-0.02) ; il présente un aplatissement dans la région des M-HREE (Gd_N/Yb_N = 0.44-0.63) sans anomalie véritable en Eu (Eu_N/Eu^* = 0.75-1.13). Le spectre étendu aux éléments en trace montre un enrichissement en alcalin (Ba_n/Ce_n = 1.41-2.68) et des anomalies positives en U (U_n/Nb_n = 3.4-17.2), Pb (Pb_n/Ce_n = 4.8-17.0), Sr (Sr_n/Nd_n = 1.3-1.7) et HFSE (Zr_n/Sm_n = 1.06-1.55). Les serpentines V1 ont des fortes concentrations en B (12-45 ppm) et des concentrations similaires en Li (0.8-4.6 ppm), As (0.03-0.14 ppm), Sb (< 0.01 ppm), Ba (0.05-0.19 ppm), Rb (0.06-0.10 ppm) et Cs (b.d.l.) par rapport aux minéraux primaires des péridotites (peu de données sur les concentrations en FME des minéraux primaires ont été acquises lors de notre étude ; les concentrations en FME des serpentines ont donc été comparées à celles des minéraux primaires du massif du Lanzo : B = 0.4-3.3 ppm ; Li = 0.2-4.9 ppm ; As = 0.06-0.30 ppm ; Sb = 0.002-0.009 ; Ba = 0.02-0.92 ppm ; Rb = 0.02-0.08 ppm ; Cs = b.d.l.. Ces données sont disponibles dans le Chapitre V).

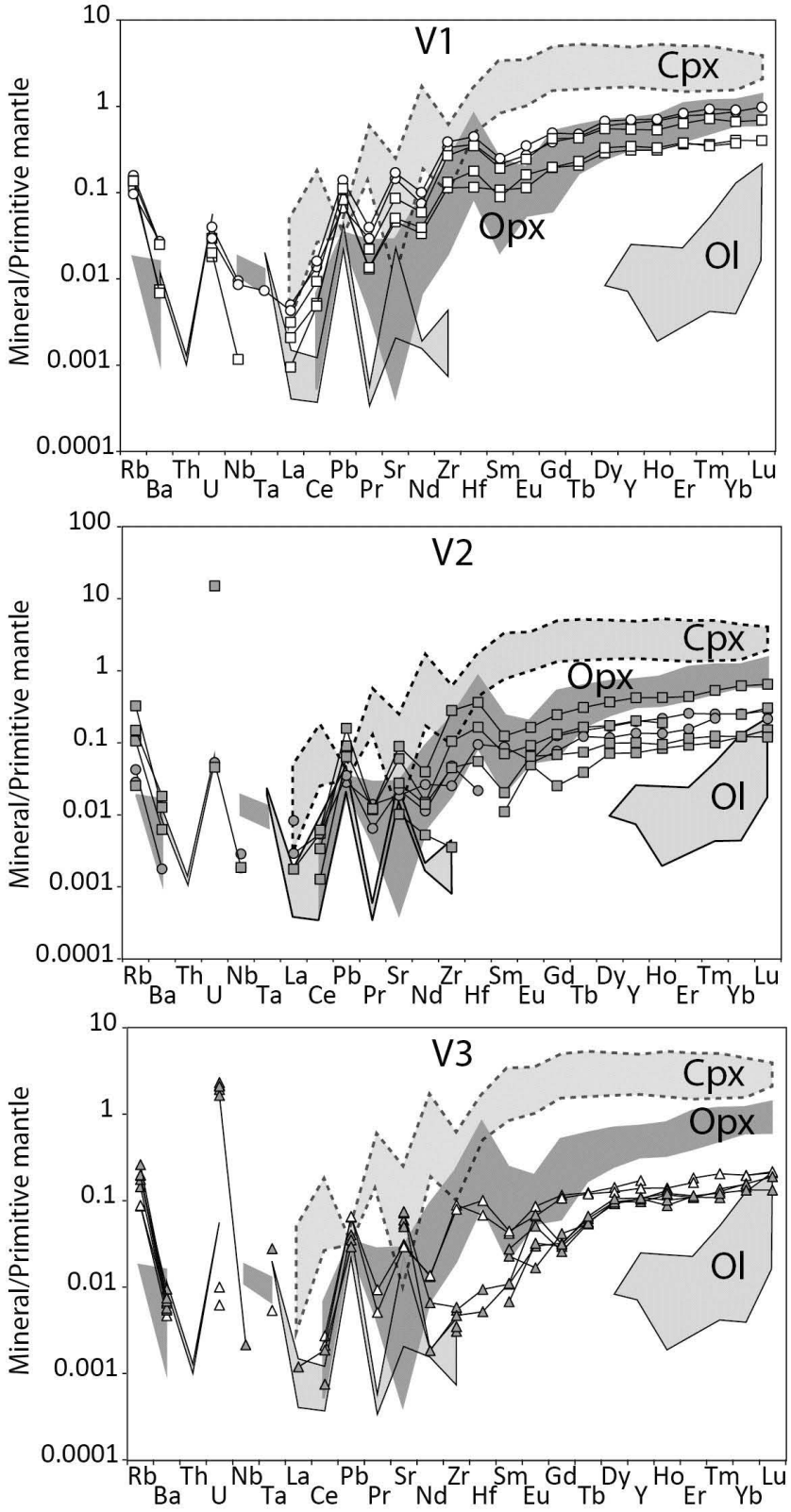


Figure III.17 : Spectres en éléments en trace des serpentines V1, V2 et V3. Les valeurs sont normalisées à celles du manteau primitif (Sun & McDonough (1989). Les champs gris correspondent aux minéraux primaires (valeurs du massif du Lanzo, cette thèse, pour l'olivine et du Monte Maggiore, Rampone et al., 2008, pour les pyroxènes). Les différents figurés utilisés correspondent aux différents échantillons analysés (Mag32 et Mag35).

Les serpentines V2 ont des concentrations en REE plus faibles (Yb = 0.35-1.79 xC1 ; Figure III.17) que les serpentines V1. Leur spectre en REE présente un appauvrissement LREE (Ce_N/Yb_N ~ 0.02) avec un aplatissement dans la région des M-HREE (Gd_N/Yb_N = 0.21-0.56) et des anomalies variables en Eu. Le spectre étendu aux éléments en trace montre un enrichissement en alcalins (Ba_n/Ce_n = 2.31-4.90), des anomalies variables en HFSE (Zr_n/Sm_n = 0.3-2.3) et positives en Sr (Sr_n/Nd_n = 0.7-4.0), Pb (Pb_n/Ce_n = 2.3-4.9) et U (U_n/Nb_n ~ 29). Les serpentines V2 ont des concentrations en B (7-24 ppm), Li (0.17-1.2 ppm) plus faibles et en As (0.03-0.13 ppm), Sb (< 0.02 ppm), Ba (0.01-0.13 ppm), Rb (0.02-0.21 ppm) et Cs (b.d.l.) similaires par rapport aux serpentines V1.

Les serpentines V3 ont des concentrations en REE plus faibles (Yb = 0.02-0.57 xC1) que les serpentines V1 ou V2 (Figure III.17). Ces spectres sont différents selon les deux échantillons analysés. Le premier (échantillon Mag32) a un spectre en REE caractérisé par un appauvrissement en LREE (Ce_N/Yb_N ~ 0.01) et un aplatissement dans la région des M-HREE (Gd_N/Yb_N = 0.55-0.59), sans véritable anomalie en Eu (Eu_N/Eu^* = 0.87-1.09). Leur spectre étendu aux éléments en trace possède un enrichissement en alcalin (Ba_n/Ce_n = 2.20-2.40) et des anomalies positives en HFSE (Zr_n/Sm_n = 1.8-2.1), Pb (Pb_n/Ce_n = 24-31), et Sr (Sr_n/Nd_n = 2.1-2.3). Le second groupe (échantillon Mag35) présente un enrichissement progressif depuis les LREE jusqu'aux HREE (Ce_N/Yb_N ~ 0.01; Gd_N/Yb_N = 0.17-0.24) et une anomalie très variable en Eu (Eu_N/Eu^* = 0.52-3.29). Leur spectre étendu aux éléments en trace possède un fort enrichissement en alcalin (Ba_n/Ce_n = 3.7-9.9), des anomalies positives en Sr (Sr_n/Nd_n = 10-40), Pb (Pb_n/Ce_n ~ 16) et U (U_n/Nb_n = 884-2809) et négatives en HFSE (Zr_n/Sm_n = 0.21-0.50). Les serpentines V3 ont des concentrations en B (6-22 ppm), Li (0.6-2.3 ppm), As (0.03-0.07 ppm), Sb (~0.007 ppm), Ba (0.03-0.05 ppm), Rb (0.06-0.17 ppm) et Cs (~0.001 ppm) similaires aux serpentines V2.

III.3.e.) Géochimie des minéraux des serpentinites massives

Les minéraux de deux échantillons de serpentinite massive (Figure III.18) ont été analyses à LA-ICPMS. Dans ces échantillons, le cœur des mailles a des concentrations en REE (Yb = 0.82-1.15 xC1) plus faible que le cœur des bastites (Yb = 1.27-1.54 xC1 ; Figure III.18). Les deux textures présentent des spectres en REE caractérisés par une pente positive depuis les LREE jusqu'aux HREE ($Ce_N/Yb_N \sim 0.02$) et une anomalie positive en Eu ($Eu_N/Eu^* = 0.9$-2.9). Le spectre étendu aux éléments en trace des textures maillées est appauvri en alcalins ($Ba_n/Ce_n = 0.3$-0.6) alors que les bastites sont enrichies en ces mêmes éléments ($Ba_n/Ce_n =$ 1.2-8.5). Les deux textures présentent des anomalies positives en Pb ($Pb_n/Ce_n = 5$-45) et Sr ($Sr_n/Nd_n = 1.4$-2.2). Les textures maillées ont des teneurs en B (28-69 ppm), As (b.d.l.), Sb (< 0.002 ppm) et Cs (0.0006-0.0008 ppm) similaires et en Li (0.04-0.05), Ba (0.02-0.04 ppm), Rb (< 0.014 ppm) plus faibles que les bastites (B = 27-48 ppm; Li = 0.30-1.76 ppm; As = b.d.l.; Sb < 0.02; Ba = 0.09-0.61 ppm; Rb = 0.01-0.19 ppm ; Cs = 0.0002-0.0014 ppm).

L'antigorite composant les bordures des mailles ou en veines (Yb = 0.3-0.6 xC1) a des concentrations en REE plus faible que l'antigorite composant la bordure des bastite (Yb = 1.7-2.7 xC1 ; Figure III.18). L'ensemble des spectres en REE d'antigorite présente une pente positive depuis les LREE jusqu'aux HREE ($Ce_N/Yb_N = 0.1$-0.2) et une anomalie positive en Eu ($Eu_N/Eu^* = 1.0$-3.9). Leur spectre étendu aux éléments en trace possède un appauvrissement en alcalins ($Ba_n/Ce_n = 0.7$-1.3) et des anomalies positives en Pb ($Pb_n/Ce_n =$ 5-104) et Sr ($Sr_n/Nd_n = 0.9$-3.3). Les antigorites ont des compositions en FME (B = 37-57 ppm; Li = 0.10-0.51 ppm; As < 0.02; Sb = b.d.l.; Ba = 0.02-0.13 ppm; Rb ~ 0.01 ppm ; Cs ~0.0005 ppm) similaires aux mailles et bastites.

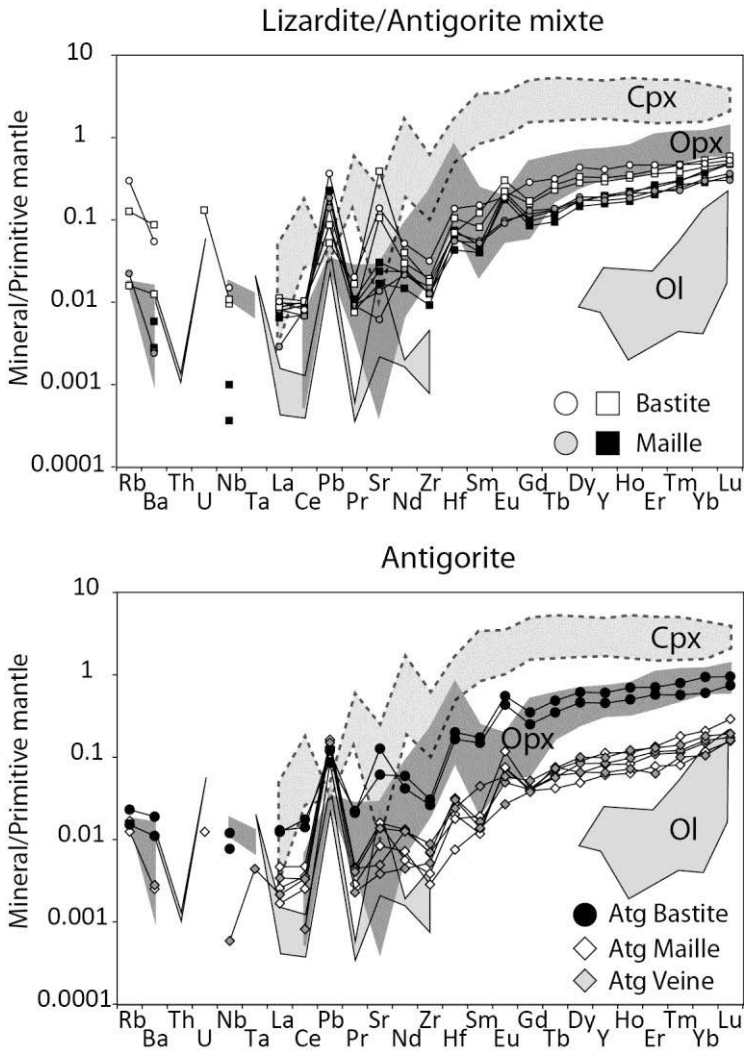


Figure III.18 : Spectres en éléments en trace des serpentines mixtes et antigorite des serpentinites massives. Les valeurs sont normalisées à celles du manteau primitif (Sun & McDonough (1989). Les champs gris correspondent aux minéraux primaires (valeurs du massif du Lanzo, cette thèse, pour l'olivine et du Monte Maggiore, Rampone et al., 2008, pour les pyroxènes). Les différents figurés utilisés correspondent aux différents échantillons analysés.

III.4.) Chemin P-T des ophiolites du Cap Corse

Les métagabbros du Monte Maggiore recoupent un encaissant péridotitique plus ou moins serpentinisé. Aucune bordure figée n'est observable au contact de ces roches attestant que les métagabbros se sont mis en place en profondeur avant la serpentinisation des péridotites. Il apparait donc que l'évolution P-T des métagabbros est identique à celle des péridotites. L'étude pétrologique montre que les différentes lithologies du Monte Maggiore

cristallisent différentes paragenèses de BP-HT à BT et de HP-BT permettant de reconstruire le chemin P-T du massif.

L'exhumation du massif, en contexte de TOC (Jackson & Ohnenstetter, 1981 ; Piccardo & Guarnieri, 2010), est mis en évidence par l'imprégnation de la péridotite à spinelle dans le domaine de la péridotite à plagioclase (Figure III.13). Durant l'océanisation, les plagioclases sont déstabilisés, au contact avec l'olivine, en un assemblage à chlorite et trémolite (Figure III.19).

Dans les métagabbros, le refroidissement progressif et l'hydratation de la lithosphère océanique sont marqués par la cristallisation d'amphiboles brunes puis vertes aux dépens du plagioclase et du clinopyroxène magmatiques (Figure III.12b-d). Lors de cet épisode, l'olivine magmatique est, au contact avec le plagioclase, déstabilisée en un assemblage à chlorite et trémolite (Nicollet et al., 2001 ; Figure III.12a ; Figure III.19). Dans les péridotites, à plus basse température, entre 400 et 200°C (Andreani et al., 2007), l'olivine et l'orthopyroxène sont remplacés par des assemblages à lizardite et chrysotile.

Lors de la subduction, les amphiboles des métagabbros sont partiellement recristallisées en glaucophane (Figure III.12c, d). Le plagioclase est transformé en un assemblage à zoïsite et jadéite (Figure III.19). L'observation de ces deux assemblages de HP ne permet pas de contraindre très précisément les conditions du pic de métamorphisme du massif. Néanmoins, l'absence de quartz dans les roches suggère que celles-ci n'ont pas franchi la transition de HT : Ab = Jd + Qz. L'absence de lawsonite dans le site cristallographique du plagioclase permet de situer les conditions P-T d'équilibre des métagabbros. En effet, lors de l'augmentation des conditions P-T en contexte de subduction, la lawsonite est d'abord transformée au contact avec le plagioclase en un assemblage à zoisite et jadéite (Schmidt & Poli, 1995), puis à plus haute température en un assemblage à paragonite, zoisite et quartz

(Nicollet, 2010). Dans le massif du Monte Maggiore, il semble que la lawsonite ait été déstabilisée à relativement basse température lors de la réaction : Lws + Gln = Pg + Zo + Chl + Qtz + H_2O (Figure III.19). En effet, dans les métapélites composant les unités adjacentes où le glaucophane n'est pas présent, la lawsonite est abondante. En admettant que l'unité du Monte Maggiore et les métapélites adjacentes aient été enfouies à des conditions P-T similaires lors de la subduction, il semble que ces massifs n'ont pas franchi la réaction Lws = Ky + Zo + Qz. Ainsi, l'observation des métagabbros permet de contraindre les conditions du pic de métamorphisme du massif dans un intervalle de 300 à 500°C et 4 à 14 kbar (Figure III.19).

Dans les serpentinites massives du massif du Monte Maggiore, les mailles et les bastites océaniques sont partiellement recristallisées en antigorite (Figure III.16). Nous avons vu précédemment que dans le prisme d'accrétion du Queyras, la transition lizardite vers antigorite est estimée entre ~300 et 400°C (Evans, 2004; Schwartz et al., 2013). Ainsi, l'association de textures à lizardite/chrysotile et d'antigorite dans les serpentinites massives suggère que le pic de métamorphisme du massif du Monte Maggiore est compris dans le champ divariant de la réaction lizardite/chrysotile-antigorite. Cette observation permet de réduire le pic en P-T du massif à un intervalle de 300-400°C et 4-12 kbar (Figure III.19).

Les ophiolites à serpentinites du Cap Corse présentent une déformation hétérogène. A Centuri (Figure III.8), les serpentinites sont massives et préservent les structures mantelliques (litage et chenaux de dunites, Figure III.9a et c). Dans ces roches, la lizardite est totalement recristallisées en antigorite. Ceci suggère que l'ophiolite de Centuri a enregistré des conditions métamorphiques de plus haute température que l'ophiolite du Monte Maggiore (Figure III.19).

Dans la partie Est du Cap Corse, les ophiolites à serpentinites sont déformées. Bien que la déformation accélère la cinétique de la réaction lizardite vers antigorite (Ribiero Da Costa et al., 2008), les roches préservent en grande partie une paragenèse de BP à lizardite et chrysotile. Les textures observables dans les serpentinites massives des ophiolites de la partie Est du Cap Corse sont similaires à celles observées au Monte Maggiore. Ceci suggère que ces ophiolites n'ont pas dépassé le champ divariant de la transition lizardite vers antigorite et ont enregistrées des conditions métamorphiques proches de celles du Monte Maggiore.

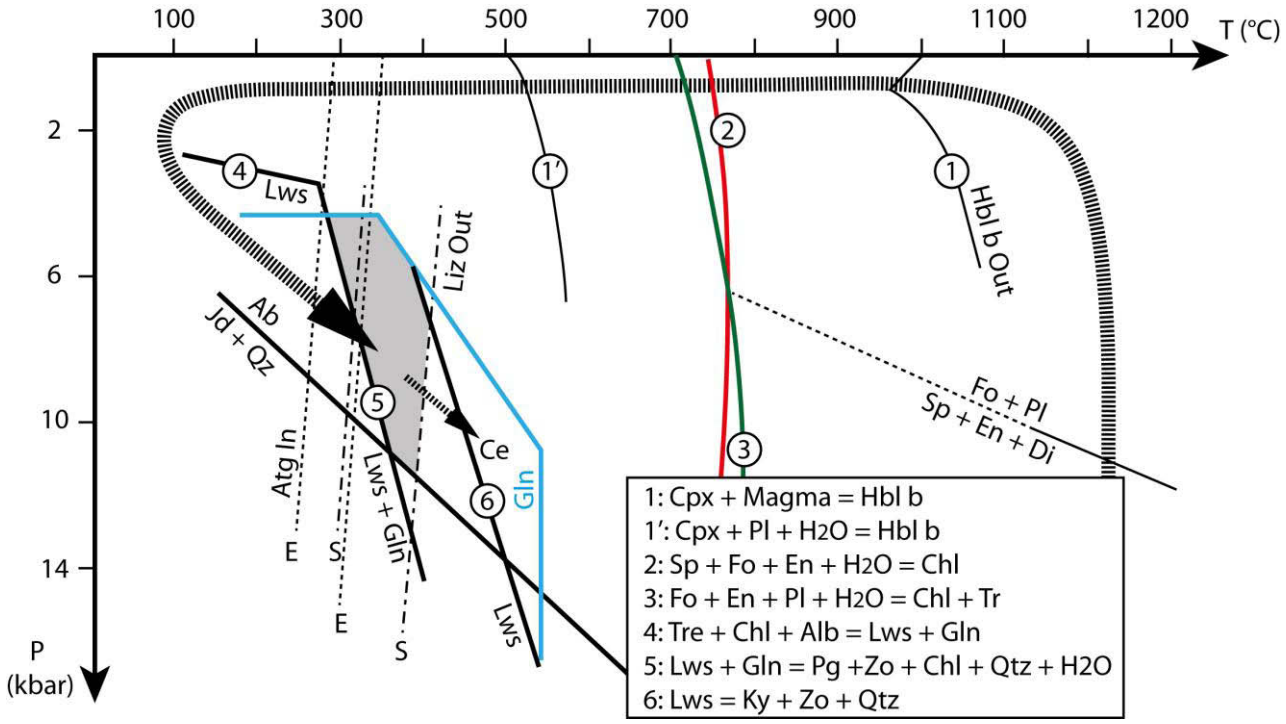


Figure III.19 : Chemin P-T du massif du Monte Maggiore. Lors du refroidissement intra-océanique, les gabbros cristallisent du clinopyroxène, du plagioclase, de l'olivine et éventuellement de la hornblende brune par réaction péritectique (Hbl B out). A plus BT, l'amphibole métamorphique croit jusqu'à des températures de 500°C. A partir de ~ 700°C, l'olivine est recristallisée en un assemblage à trémolite et chlorite en contact avec l'orthopyroxène et le plagioclase. Sur le chemin P-T, les conditions en pression et températures de la lithosphère lors de son refroidissement intra-océanique sont fixées arbitrairement. Celles-ci varient entre 5°C / 0.2-0.3 kb au niveau du plancher océanique et ~ 2 kb / ~ 350°C au niveau du Moho. Lors des premiers stades de la subduction, l'amphibole est transformée en glaucophane et le plagioclase est recristallisé en jadéite et zoisite. L'absence de lawsonite et de quartz permet de restreindre les conditions du pic de métamorphisme à un champ s'étalant de 300 à 400°C. Le pic en P-T du massif est compris dans le champ divariant de la transition lizardite vers antigorite. A l'opposé, dans l'ophiolite de Centuri (Ce), la lizardite est totalement recristallisée en antigorite suggérant que cette ophiolite a enregistré des conditions P-T de plus haut degré métamorphique. E et S : champs divariants de la transition lizardite vers antigorite d'après E : Evans et al. (2004) et S : Schwartz et al. (2013). 2, 3 : Nicollet et al. (2001) ; 4, 5 : Schmidt et Poli (1995) ; 1 et 1', 6 : Nicollet (2010).

Les ophiolites du Cap Corse enregistrent des conditions métamorphiques variées, ce qui suggère un échantillonnage de la plaque plongeante à différentes profondeurs lors de la subduction. Ces massifs sont assemblés lors de leur exhumation dans le prisme d'accrétion. Les ophiolites à serpentinites du Cap Corse sont de petite taille (au maximum kilométrique) et associées à l'unité des Schistes Lustrés des Alpes. Leur histoire géodynamique est rattachable au prisme d'accrétion. L'évolution pétro-géochimique de ces ophiolites seraient donc comparable à celle des serpentinites du Queyras. Au contraire, le massif ultrabasique du Monte Maggiore n'est pas directement en contact avec les métasédiments du prisme d'accrétion. L'étude géochimique de l'enveloppe de serpentinite au Sud du massif montre que ces roches n'ont pas été contaminées et enrichies en FME lors d'interactions sédiments/serpentinites (e.g. Queyras). En effet, cette ophiolite étant peu déformée, très volumineuse (plusieurs km^2) et pas en contact direct avec des sédiments, il est peu probable que des interactions sédiments / serpentinites puissent modifier significativement la composition de l'ensemble des serpentinites du massif.

III.5.) Serpentinisation intra-océanique des péridotites

Au niveau des rides à expansion lente ou ultra-lente, lors du refroidissement et de l'hydratation de la lithosphère, les péridotites sont remplacées par un assemblage à lizardite et chrysotile (Mével, 2003) pour des températures variant entre 400 et 200°C (Hebert et al., 1990, Agrinier and Cannat, 1997). Cet épisode de serpentinisation affecte principalement l'olivine et l'orthopyroxène.

Au Monte Maggiore, la serpentinisation océanique de la péridotite mantellique est initiée par la mise en place de fractures conjuguées dans lesquelles les fluides peuvent percoler jusqu'en profondeur (Figure III.14a, b). Cet épisode est associé à la cristallisation d'une serpentine V1 et de magnétite (Figure III.14c). La serpentine V1 est composée de chrysotile et

lizardite et est similaire aux serpentines V1 observées en contexte intra-océanique (Andreani et al., 2007). Cet épisode de serpentinisation est très localisé. Il est suivi d'un second épisode de serpentinisation intra-océanique associé à la cristallisation de serpentine V2 (Figure III.14c). Ce dernier affecte la quasi-totalité des péridotites. La serpentine V2 forme un réseau de veines plus ou moins denses traversant les minéraux primaires de la péridotite. Au contact des fractures conjuguées, les orthopyroxènes et les olivines sont totalement serpentinisés en bastite et maille. En effet, lors de la percolation du fluide dans la roche, la serpentine V2 commence à cristalliser aux joints de grain et au niveau de micro-fractures. Lorsque la circulation de fluide est plus importante, comme par exemple à proximité des fractures conjuguées, les minéraux primaires sont totalement remplacés par de la serpentine de type V2 qui forme des textures maillée ou bastite. Le dernier épisode de serpentinisation correspond à la formation de chrysotile V3 (Figure III.14c). Celle-ci est localisée au niveau des fractures les plus épaisses. Ces serpentines sont similaires aux « crack-seals » décrits en contexte intra-océanique (veines V3 dans Andreani et al., 2007).

La composition en REE des serpentines V1 est équivalente à celle de l'orthopyroxène suggérant qu'elle est héritée de ce dernier (Figure III.17). La déstabilisation de ce minéral en serpentine est plus favorable que la serpentinisation de l'olivine à des températures supérieures à 350°C (Martin and Fyfe, 1970). Ceci-ci indique la relativement haute température de cet évènement (T° > 350°C). La cristallisation des serpentines V2 est accompagnée par une diminution des concentrations en REE par rapport aux serpentines V1 (Figure III.17). Leur composition est intermédiaire entre l'olivine et l'orthopyroxène suggérant qu'elle résulte de l'homogénéisation en composition de ces deux minéraux. Les études intra-océaniques (Andreani et al., 2007) et expérimentales (Martin and Fyfe, 1970) montrent que l'olivine et l'orthopyroxène sont serpentinisées conjointement à des températures de l'ordre de 200 à 350°C. En contexte intra-océanique, l'initiation de la

serpentinisation à ces températures est associée à des profondeurs proches du MOHO sismique (Andreani et al., 2007). Les concentrations en REE des serpentines V3 sont plus faibles que celles des serpentines V2 (Figure III.17). De plus, certaines serpentines V3 ne présentent pas d'anomalie positive en HFSE (Figure III.17). Ceci suggère que l'orthopyroxène, qui est le seul minéral primaire possédant des anomalies positives en HFSE, n'est pas ou peu dissous lors de la formation de ces serpentines. De plus, cet épisode de serpentinisation à lieu à des températures inférieures à 250°C car l'olivine est préférentiellement déstabilisée en serpentine par rapport à l'orthopyroxène (Martin & Fyfe, 1970). On remarque que les différentes générations de serpentines intra-océaniques ont un aplatissement plus ou moins marqué dans la région des M-HREE. Ceci indique la participation d'une ou d'autres phases telles que le plagioclase ou le clinopyroxène lors de la serpentinisation intra-océanique.

La cristallisation successive des serpentines V1 à V3 se réalise lors du refroidissement progressif et de l'hydratation des péridotites mantelliques lors de leur exhumation en contexte intra-océanique. Par rapport aux minéraux primaires de la péridotite, ces serpentines ont des concentrations en alcalins, Pb, Sr et quelques FME plus élevées (Figure III.17). Ceci atteste que ces éléments sont apportés par une phase fluide lors de la serpentinisation de la péridotite. Les concentrations en FME des serpentines V1, V2 et V3 sont peu variables. Seules les concentrations en B diminuent en passant des serpentines V1 à V3. En contexte intra-océanique, le B est progressivement stocké dans la structure de la serpentine à mesure que les fluides circulent (Pabst et al., 2011). En admettant que la composition du fluide est constante au cours de la serpentinisation océanique, la diminution des concentrations en B dans les serpentines V1, V2 puis V3 traduit une diminution du rapport eau/roche.

III.6.) La lithosphère océanique du Monte Maggiore : une zone de serpentinisation progressive.

Les unités ophiolitiques du Cap Corse enregistrent des conditions métamorphiques variables dans le domaine du faciès Schistes Bleus. Parmi celles-ci, le massif du Monte Maggiore se distingue : cette ophiolite ne semble pas avoir évolué au sein du prisme d'accrétion lors de la subduction et elle préserve un contact d'origine océanique entre des péridotites ayant un taux de serpentinisation variable (entre 20-80%) et des serpentinites (serpentinisation ~ 100%).

Dans le massif du Monte Maggiore, les péridotites sont totalement serpentinisées au Sud et à l'Est. Ces dernières constituent une enveloppe de serpentinites, majoritairement composées d'assemblage à lizardite et chrysotile partiellement recristallisé en antigorite lors de la subduction alpine. Dans le massif, la transformation de la lizardite en antigorite est principalement observable dans cette enveloppe de serpentinite. Cette zone accommode préférentiellement la déformation ce qui accélère le développement de l'antigorite aux dépens de la lizardite.

Dans l'enveloppe de serpentinite, les textures maillées et bastites cristallisent aux cœurs des boudins de serpentinite massive. Ces textures sont semblables aux serpentines V2 et leurs compositions en REE et en éléments en traces sont similaires (Figure III.17 et Figure III.18). Ainsi, l'épisode de serpentinisation V2 semble être responsable de la serpentinisation généralisée du massif (péridotites et serpentinites) lors de l'océanisation du massif.

Le taux de serpentinisation élevé des serpentinites par rapport aux péridotites montre que ces roches ont été hydratées de manière plus importante. En contexte intra-océanique, il est proposé à partir des modèles géophysiques que la lithosphère soit fortement serpentinisée en

surface, et qu'elle présente une zone de serpentinisation dégressive en allant vers le bas (Canales et al., 2000 ; Cannat et al., 2010). L'ophiolite du Monte Maggiore met à l'affleurement cette zone de serpentinisation dégressive. En effet, en allant vers le Nord les péridotites sont massives et présentent un taux de serpentinisation variable (Figure III.11). Le contact entre les serpentinites et les péridotites est diffus. Dans les péridotites, la serpentinisation est bimodale : le taux de serpentinisation est proche de 100% au niveau des fractures et varie entre 10 et 40% au niveau des péridotites (Figure III.14a). En effet, dans cette zone, la serpentinisation est initiée localement via des fractures permettant la circulation de fluides et la serpentinisation locale de la roche (serpentine V1) à des températures supérieures à 350°C (Figure III.14b). Le refroidissement progressif de la lithosphère entre 350 et 250°C est ensuite marqué par une serpentinisation invasive (serpentine V2) se développant dans l'encaissant péridotitique à partir de ces fractures où les fluides circulent. Ces structures illustrent la serpentinisation hétérogène de la lithosphère océanique profonde. Les modèles géophysiques montrent une augmentation de la vitesse des ondes sismique entre 1.4 et 3.4 km de profondeur dans la lithosphère océanique (Canales et al., 2000 ; Cannat et al., 2010). Dans cette zone, le taux de serpentinisation de la péridotite diminuerait de 100 à 0% avec la profondeur. Ces observations sont cohérentes avec celles réalisées au Monte Maggiore où les péridotites présentent un taux de serpentinisation variable sur une zone de 1 et 1.5 km de long du Sud au Nord (Figure III.11).

Ainsi, l'ophiolite du Monte Maggiore possède une structure analogue à celle des modèles intra-océaniques : elle présente un gradient de serpentinisation progressif en allant vers le Sud surmontées par des serpentinites plus superficielles à l'extrême Sud. Cependant, l'épaisseur de l'enveloppe de serpentinite est faible (~ 400m) par rapport à celle envisagée en domaine intra-océanique : par exemple, Cannat et al. (2010) propose que les premiers 1.4 km de la

lithosphère soient fortement serpentinisés (~ 100%). Au Monte Maggiore, seule la partie la plus profonde de l'enveloppe superficielle complètement serpentinisée est présente.

IV. Les ophiolites éclogitiques du Monviso et du Lanzo

Dans ce chapitre nous continuons à suivre l'évolution pétrologique et géochimique des serpentinites lors de la subduction. Nous nous intéressons ici aux ophiolites du Monviso et du Lanzo qui ont été métamorphisées dans les conditions du faciès Eclogites lors de la subduction alpine. Le Monviso est composé exclusivement de serpentinites, de métagabbros et d'éclogites suggérant qu'il s'agit d'un échantillonnage des parties les plus superficielles de la lithosphère océanique. Le massif du Lanzo présente un contact entre des péridotites peu serpentinisées et des serpentinites (front de serpentinisation). Ces lithologies sont associées à de rares filons et poches de métagabbros. Cette association de lithologies est analogue à celle observée dans le massif du Monte Maggiore.

IV.1.) L'ophiolite du Monviso

Le massif du Monviso se situe à la limite de la frontière franco-italienne à 70km au Sud-Ouest de Turin. Il est séparé du prisme d'accrétion du Queyras à l'Ouest par une faille normale ductile à pendage Ouest (Ballèvre et al., 1990). A l'Est, une structure similaire sépare le massif du Monviso des unités continentales éclogitiques de ultra-haute pression (UHP) de Dora Maira (Blake & Jayko, 1990, Schwartz et al., 2001). Le massif du Monviso est constitué d'unités d'extension plurikilométrique de métabasites, serpentinites et métasédiments imbriquées les unes aux autres.

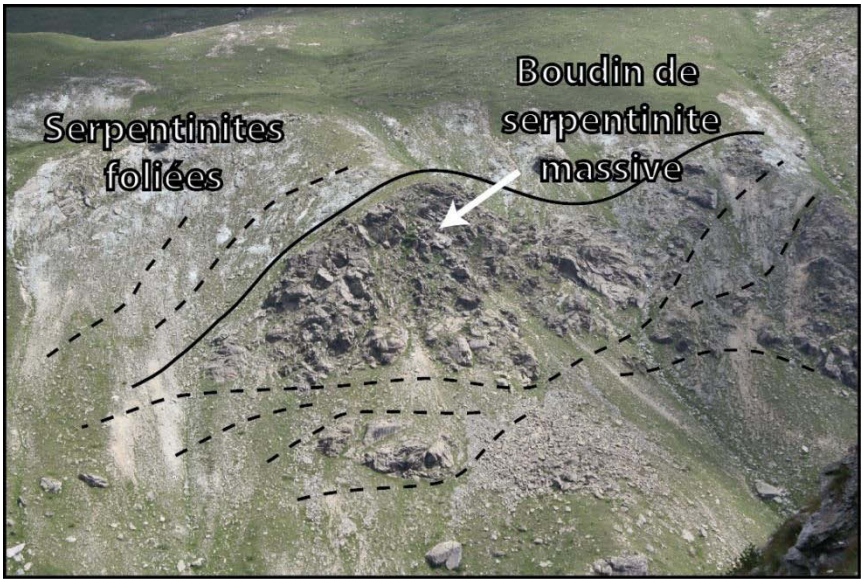


Figure IV.1 : Serpentinites foliées (+/- en éboulis) dont la foliation enveloppe des boudins hectométriques de serpentinites plus massives (vue des serpentinites situées au-dessus du Pian del Re.). Le boudin fait environ 100m de long.

Le massif du Monviso est composé de larges volumes de métagabbros enveloppés par des serpentinites foliées. Le tout est fortement découpé par un ensemble de cisaillements. De manière générale, les métagabbros constituent les lithologies les plus compétentes et forment des amandes hectométriques dans le paysage. Parfois, les serpentinites forment elles aussi des amandes massives métriques à hectométriques (Figure IV.1). Les études précédentes réalisées sur les métagabbros du massif soulignent leur diversité chimique (Lombardo et al., 1978 ;

Nisio, 1985 ; Lardeaux et al., 1987 ; Schwartz et al., 2001 ; Angiboust et al., 2012a): métagabbros alumino-magnésiens, magnésiens, chromifères et ferrotitanés. L'ensemble est métamorphisé dans les conditions du faciès éclogite avec une paragenèse de haute pression composée d'omphacite, grenat et glaucophane +/- lawsonite/zoisite.

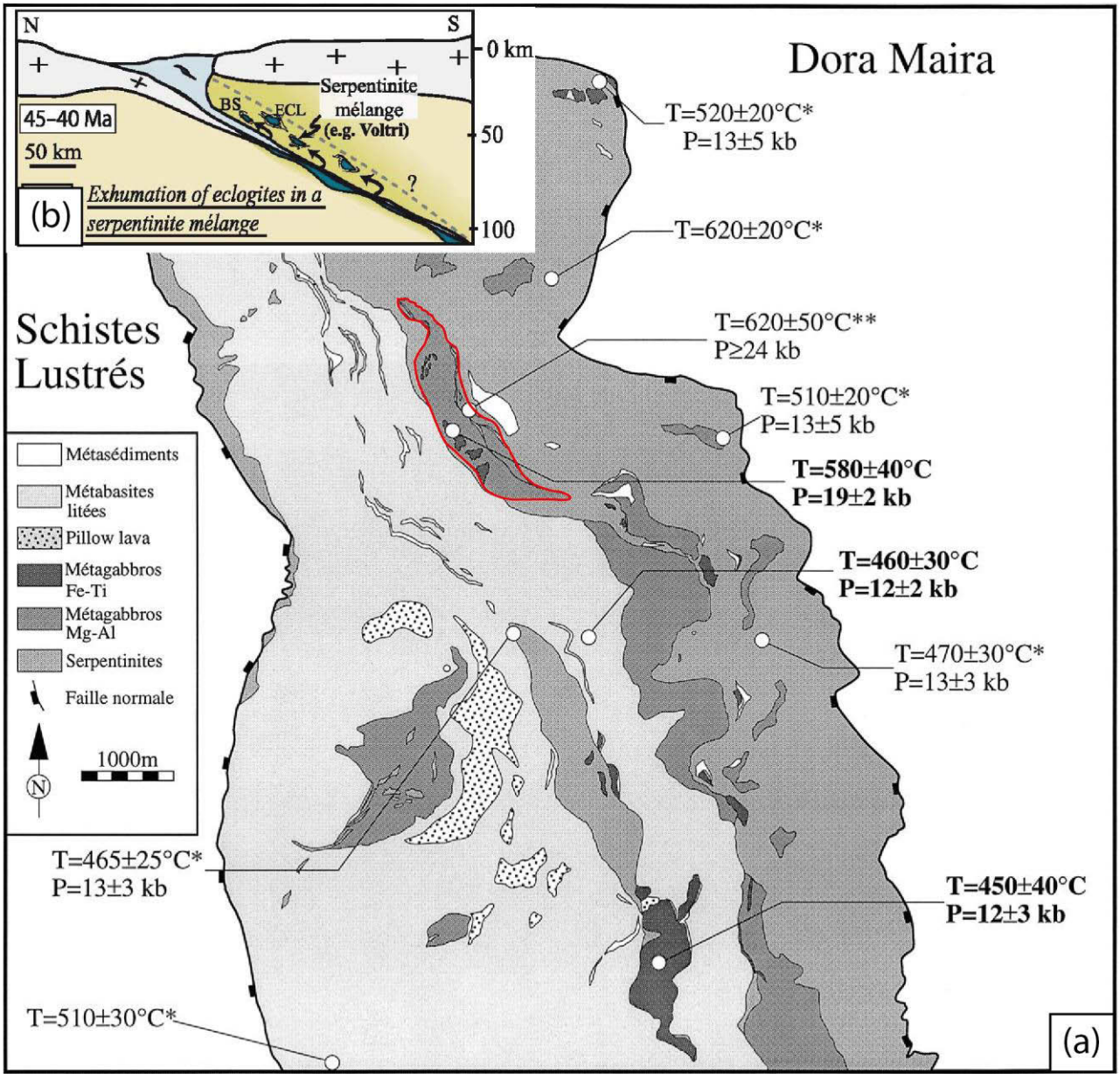


Figure IV.2 : (a) Carte géologique de la partie centrale du Monviso (Schwartz et al., 2001) montrant les différentes unités tectoniques du massif. Les différentes estimations P-T du faciès eclogitique sont de (*) Blake et al. (1995) ; (**) Messiga et al. (1999) et en gras de Schwartz et al. (2000). L'unité du Lago Superiore est cerclée en rouge. L'unité de Chianale se situe au Sud de la carte. (b) Sketch illustrant le mécanisme d'exhumation par un chenal de serpentinisation (Angiboust et al., 2012a).

IV.1.a.) Conditions P-T des métagabbros et évolution géodynamique du massif

Les estimations thermobarométriques réalisées sur les gabbros et/ou les méta-sédiments associés montrent que le massif a enregistré un pic métamorphique aux alentours de 550°C et 20kbar vers 48-55 Ma (Cliff et al., 1998 ; Monié and Philippot, 1989 ; Schwartz, 2001 ; Angiboust et al., 2012a). Bien que ces différentes études s'accordent sur les conditions P/T qu'a subi le massif, les interprétations quant à l'évolution géodynamique de ce massif diffèrent.

A partir d'estimation P/T, basées sur le thermobaromètre Fe-Mg entre le grenat et le clinopyroxène d'Ellis & Green (1979) pour les chimies ferrotitanées et de Pattinson & Newton pour les chimies alumino-magnésiennes, Schwartz et al. (2001) proposent l'existence de conditions métamorphiques contrastées au sein du massif du Monviso avec un gradient en allant vers le Nord. Ces variations sont indépendantes de la chimie des roches initiales étudiées. Ainsi, ces auteurs distinguent quatre unités dont le volume est inférieur à 50 km^3 parmi lesquelles l'unité de Lago Superiore aurait enregistré des conditions métamorphiques maximales à 620°C et 24 kbar (Figure IV.2). Ces estimations sont interprétées comme reflétant un échantillonnage à différentes profondeurs de la lithosphère océanique subduite. L'exhumation de ces morceaux de lithosphère océanique serait rendue possible grâce à un chenal de serpentinisation où les serpentinites feraient office de lubrifiant tectonique permettant l'exhumation de matériel plus dense que les serpentinites, tel que les métagabbros (e.g. Hermann et al., 2000 ; Guillot et al., 2004). Dans ce modèle, l'origine des serpentinites reste à préciser : serpentinites résultant de l'hydratation du coin mantellique (ex. Himalaya ; Deschamps et al., 2010) ou serpentinites océaniques. Blake & Jayko (1990) proposent qu'il s'agisse d'un mélange entre des serpentinites du coin mantellique et océaniques.

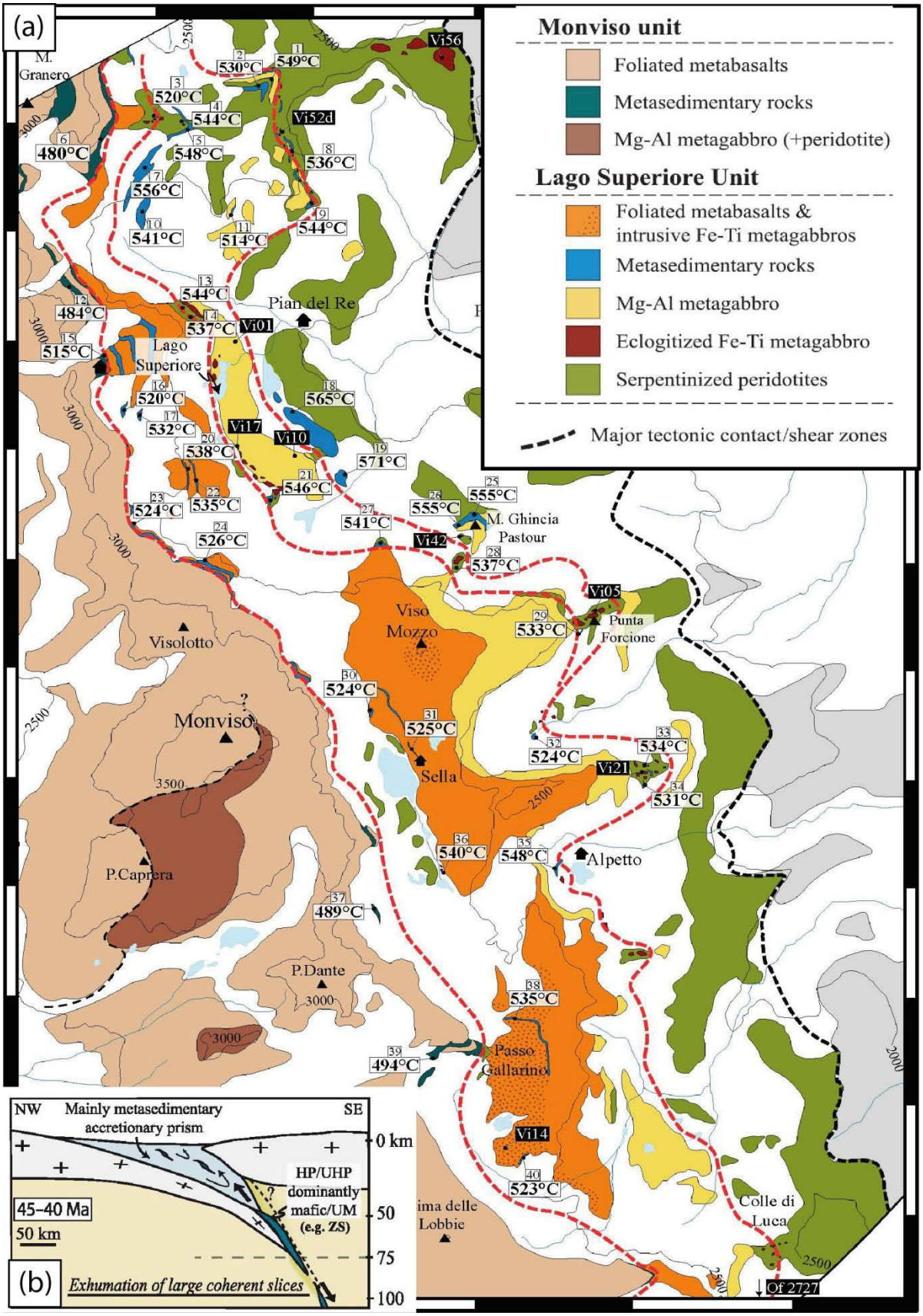


Figure IV.3: (a) Carte géologique de la partie centrale du massif du Monviso (Angiboust et al., 2012a) montrant 2 unités de P-T différentes. Trois grandes fractures recoupent l'unité du Lago Superiore. Les estimations P-T obtenues par caractérisation thermique du graphite par spectroscopie RAMAN sont

marquées par des boîtes blanches. (b) Schéma illustrant le mécanisme d'exhumation par une large pièce de croûte océanique (Angiboust et al., 2012a).

Angiboust et al. (2012a) proposent, à partir d'estimations P-T réalisées par caractérisation thermique du graphite par spectroscopie RAMAN (Beyssac et al., 2002) dans les métasédiments, l'existence de seulement deux unités dans le massif dans lesquelles les conditions P-T seraient homogènes (Figure IV.3) : l'unité de Lago Superiore (530°C et 27 kbar) et l'unité du Monviso (500°C et 22 kbar). Ces unités préserveraient alors une séquence océanique typique composée de haut en bas de lave en coussins, filons, poches de métagabbro et manteau serpentinisé. Ainsi, l'exhumation de l'ophiolite du Monviso serait la conséquence d'une faille de détachement tardive pendant la subduction (Angiboust et al., 2012b). Dans ce modèle, les serpentinites représentent une unité continue, basale, de la lithosphère océanique.

IV.1.b.) Pétrologie des serpentinites

Afin de caractériser la nature du matériel serpentineux observé dans le massif du Monviso et ainsi affiner les modèles proposés par les différents auteurs, nous avons échantillonné deux zones à serpentinites susceptibles d'avoir enregistré des conditions P-T contrastées : la vallée de Chianale (5 échantillons), située au Sud du massif, et l'unité du Lago superiore (10 échantillons), localisée au Nord du massif (Figure IV.2).

- *Les serpentinites de la vallée de Chianale*

L'unité de Chianale est composée de serpentinites foliées dont la foliation entoure des amandes métriques de serpentinites plus massives (Figure IV.4a). Les parties massives présentent à l'affleurement quelques cristaux blancs (anciennes bastites) et veinules de serpentine blanche millimétriques.

Les serpentinites massives sont majoritairement composées d'antigorite associée à du clinopyroxène, du chrysotile tardif, de la chlorite, de la trémolite et de la magnétite. Hormis,

le clinopyroxène mantellique qui est peu préservé, les autres minéraux primaires de la péridotite (olivine, orthopyroxène, spinelle ou plagioclase) ne sont plus présents dans la roche. En lame mince, les sites des pyroxènes sont en grande partie remplacés par des lamelles d'antigorite orientées, parfois associées à des granules de trémolites de ~100 µm. Au niveau du site de l'olivine, l'ancienne texture maillée est partiellement préservée (Figure IV.4b). Le bord de la maille est remplacé par de l'antigorite lamellaire associée à des lignes discontinues de magnétite. Le cœur de la maille est homogène et peut présenter des spectres intermédiaires entre la lizardite et l'antigorite (Figure IV.4d). Les analyses en éléments majeurs des cœurs de maille (Al_2O_3 = 1.2-3.0 wt%, FeO = 2.6-3.2 wt% ; Cr_2O_3 = 0.2-0.5 wt%) sont identiques à celles de l'antigorite (Al_2O_3 = 0.8-3.5 wt% ; FeO = 2.4-3.0 wt% ; Cr_2O_3 = 0.3-0.7 wt%).

Deux types de clinopyroxènes cristallisent dans ces roches. Le clinopyroxène mantellique est peu préservé. Il possède une bordure indentée, interprétée comme une bordure de dissolution et les anciennes exsolutions d'orthopyroxène sont remplacées par de l'antigorite lamellaire. Les teneurs en Cr_2O_3 et Al_2O_3 et le rapport XMg (= Mg/(Fe+Mg)) du clinopyroxène mantellique varient respectivement de 0.3-1.1 wt%, 1.2-2.7 wt% et 0.91-0.96. Du clinopyroxène métamorphique peut être en couronne autour de l'antigorite ou sous forme de cristaux à texture spinifex associés à de la chlorite (Figure IV.4c). Le clinopyroxène est partiellement transformé en trémolite. Les clinopyroxènes métamorphiques ont des teneurs en Cr_2O_3 et Al_2O_3 inférieures à 0.1 wt% et un XMg variant de 0.96-0.98. L'ensemble des minéraux de la roche est recoupé par des veines de chrysotile tardif.

Les serpentinites foliées entourant les amandes de serpentinite massive sont composées exclusivement d'antigorite avec quelques amas de magnétite. Les anciens sites des pyroxènes présentent des lamelles d'antigorite larges de ~50 µm associées à des amas de magnétite, alors que les anciens sites de l'olivine sont composés de lamelles de ~10 µm de large.

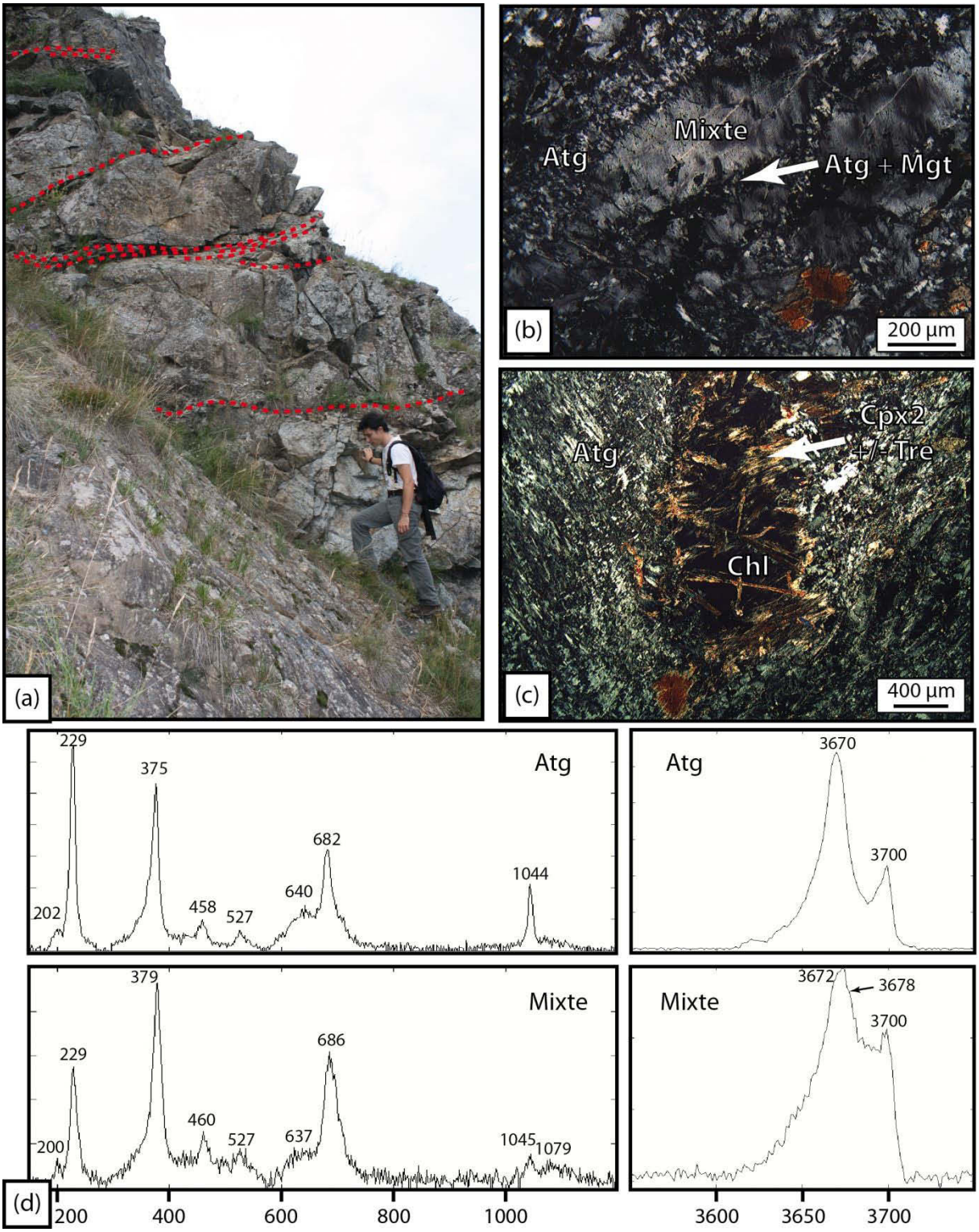


Figure IV.4 : (a) Boudins de serpentinite massive enveloppés par une fine bordure de serpentinite foliée (marquée par des pointillés rouges). (b) Microphotographie en LPA d'une texture maillée partiellement préservée : le cœur de la maille mixte est homogène alors qu'en bordure des lamelles d'antigorite sont associées à des résidus de magnétite. (c) Microphotographie en LPA d'un assemblage à chlorite recoupé par des agrégats à clinopyroxène secondaire à texture spinifex et trémolite. (d) Spectres RAMAN d'antigorite et des mixtes à lizardite et antigorite.

- *Les serpentinites du Lago Superiore*

L'unité de Lago Superiore est composée de serpentinite foliée enveloppant des amandes de serpentinites massives (Figure IV.1) ou de métagabbros hectométriques.

En lame mince, les serpentinites massives sont totalement recristallisées en antigorite lamellaire peu orientée. Les minéraux primaires de la péridotite ne sont pas préservés dans ces roches et peu de phases accessoires sont observables (magnétite, trémolite <5%).

La bordure des amandes des serpentinites ou des métagabbros est composée de serpentinites foliées. Ces dernières présentent des structures C-S. La foliation (S) de la serpentinite est régulière. Elle s'atténue en se courbant de part et d'autre d'une partie médiane et est recoupée par une nouvelle surface (C) espacée et discontinue (Figure IV.5a). On notera que la surface C correspond plus précisément à un plan de cisaillement, c'est pour cette raison qu'on la nomme C.

En lame mince, les serpentinites foliées sont composées d'un ensemble d'antigorite, chlorite, trémolite et brucite orienté selon la foliation S (Figure IV.5b). Les teneurs en Al_2O_3, FeO et Cr_2O_3 des antigorites sont très hétérogènes ; elles varient respectivement de 0.0 à 2.9 wt%, de 1.8 à 4.7 wt% et de 0 à 1.5 wt%. Les zones de cisaillement C contiennent un assemblage métamorphique à olivine, clinopyroxène et magnétite (Figure IV.5b). L'observation en lumière réfléchie des olivines métamorphiques révèle la présence d'une bordure de quelques microns de composition différente (Figure IV.5c) : le cœur des olivines a un XMg de 0.88-0.89 et des teneurs en NiO et MnO variant de 0.36-0.49 wt% et 0.32-0.41 wt% alors que la périphérie du minéral, associée à de la magnétite en inclusion, a un XMg (0.93-0.94) plus élevé et des teneurs en NiO (0.08-0.14 wt%) et MnO (0.25-0.27 wt%) moins élevées que le cœur. Le clinopyroxène métamorphique a, quant à lui, un XMg de 0.97-0.98 et des teneurs en Al_2O_3 et Cr_2O_3 inférieures à 0.1 wt%.

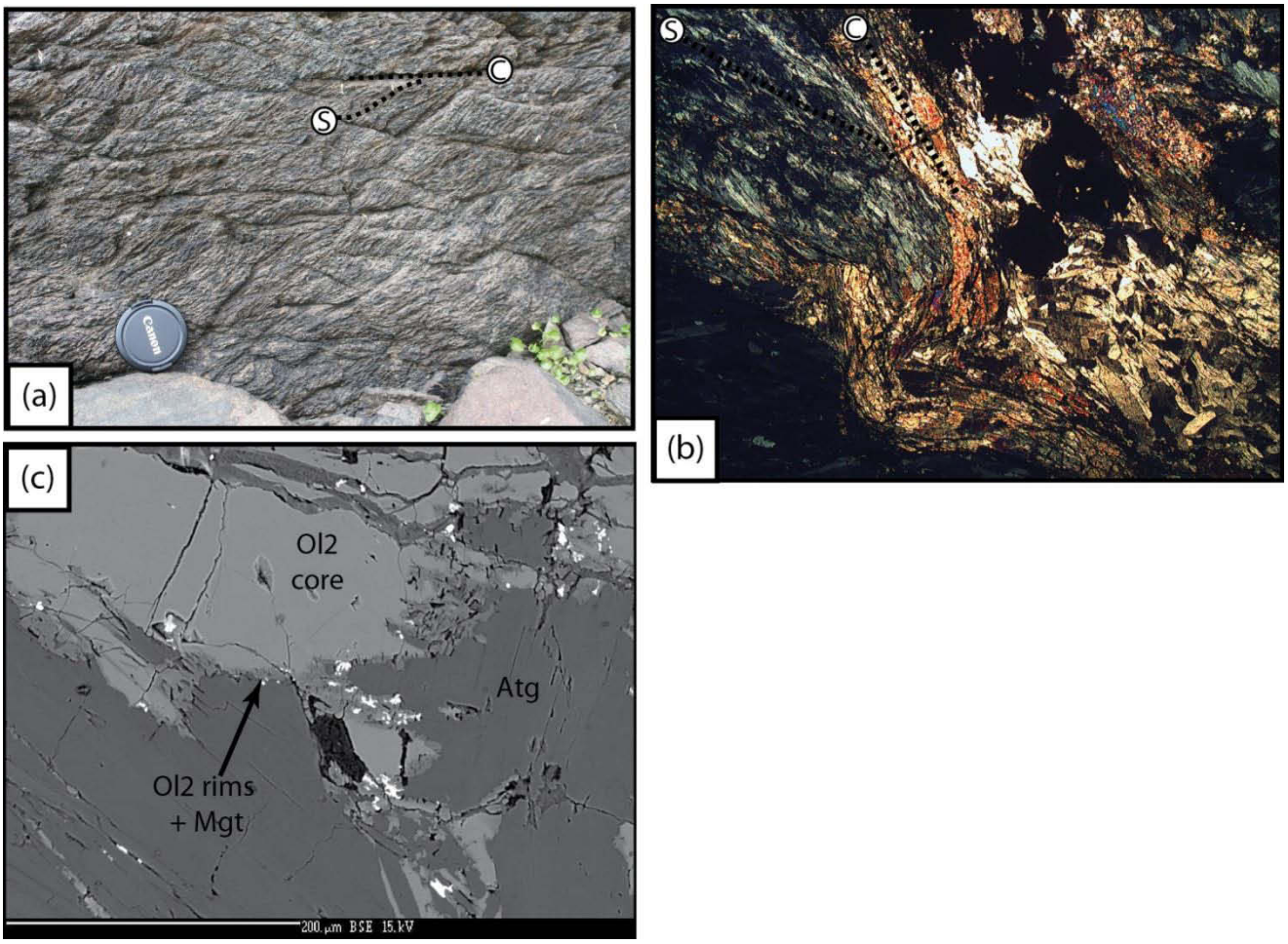


Figure IV.5 (a) Serpentinite foliée présentant des structures C-S. (b) Microphotographie en LPA présentant de l'antigorite et de la brucite orientée selon la foliation S et de l'olivine de déserpentinisation orientée selon la surface C. (c) Microphotographie MEB (BSE) montrant une olivine secondaire avec une fine bordure moins riche en Fe que le cœur et associée à de la magnétite.

IV.1.c.) Evolution PT des serpentinites

L'observation pétrographique met en avant trois types d'échantillons de serpentinites : des serpentinites massives à antigorite $^{+}/_{-}$ lizardite (Atg/Liz-serpentinites) ; des serpentinites massives ou foliées totalement recristallisées en antigorite (Atg-serpentinites) et des serpentinites présentant des assemblages de déserpentinisation à clinopyroxène et olivine (Ol2/atg-serpentinites). Les différentes paragenèses préservées dans ces roches permettent de reconstruire l'évolution métamorphique des serpentinites au cours d'un chemin P-T.

Les mesures isotopiques en Sr réalisées sur les serpentinites du massif montrent que l'hydratation de la péridotite mantellique a pu être initiée à un stade océanique (Hattori & Guillot, 2007). Cet épisode est partiellement préservé dans la vallée de Chianale où, au cœur de boudins de serpentinite massive, des textures maillées sont partiellement recristallisées en antigorite (Figure IV.4b). Ces textures sont analogues aux mailles océaniques (Wicks & Whittaker, 1977). Elles témoignent d'un taux de serpentinisation avancé dans les péridotites du Monviso au stade océanique (Viti & Mellini, 1998). Au vu des modèles géophysiques réalisés en contexte intra-océanique (e.g. Canales et al., 2000) ceci suggère que ces roches ont appartenu aux premiers ~ 4km de la lithosphère océanique.

Lors de la subduction, avec l'augmentation en température, la lizardite est progressivement remplacée par de l'antigorite. Dans les boudins de serpentinite massive de la vallée de Chianale, la coexistence des deux polymorphes de BP/BT et HP/HT montre que la transition lizardite en antigorite est incomplète. D'après les estimations thermobarométriques de Evans et al. (2004) et les observations pétrologiques de Schwartz et al. (2013), ceci suggère que les cœurs des boudins de la vallée de Chianale ont préservé des conditions métamorphiques inférieures à 400°C.

Les serpentinites foliées de la vallée de Chianale et les serpentinites massives de l'unité du Lago Superiore sont composées exclusivement d'antigorite. Il n'existe pas (ou plus) d'évidences d'une serpentinisation océanique. D'après les études expérimentales et thermobarométriques sur la stabilité de l'antigorite en subduction (Ulmer & Trommsdorff, 1995 ; Wunder & Schreyer, 1997 ; Bromiley & Pawley, 2003) ceci suggère que ces roches ont enregistré des conditions métamorphiques comprises entre 400 et 600°C.

A l'unité du Lago Superiore, les serpentinites foliées présentent une paragenèse à olivine, clinopyroxène et chlorite associée à des plans de cisaillement (C). L'observation de

structures similaires à Erro Tobbio (Voltri Group) suggère que cette paragenèse s'est formée par déshydratation de l'antigorite prograde (Scambelluri et al., 1995). De plus, dans ces roches, l'olivine de déserpentinisation est au contact avec de la brucite et de l'antigorite prograde (Figure IV.5b). Il semble donc que la réaction mise en jeu est : Atg + Bru → Ol2 (Fo95) + H2O (Evans, 2004). Pourtant, la majeure partie des olivines de déserpentinisation du Monviso est riche en fer (Fo = 0.88-0.89). En effet, la Figure IV.5c montre une très fine bordure d'olivine magnésienne associée à de la magnétite absente au cœur des olivines. Ceci suggère que la magnétite intervient dans la réaction (Nozaka, 2003) et permet la formation d'une olivine de déserpentinisation de composition Fo ~ 89.

IV.1.d.) Chimie des serpentinites du Monviso.

Nous avons analysé 5 serpentinites en roche totale lors de cette étude. Celles-ci proviennent des unités de Chianale (boudin de serpentinite massive Vis1 et serpentinite foliée l'enveloppant Vis1F) et du Lago Superiore (boudins de serpentinite massive : Vis12 et Vis9 : serpentinite foliée enveloppant les boudins : Vis5b). Parmi ces serpentinites, trois compositions sont distinguées (Figure IV.6):

(1) La première correspond aux serpentinites massives Vis1 et Vis12 (Yb = 0.71-1.02 xC1). Celles-ci présentent des spectres similaires à ceux des lherzolites alpines (Figure IV.6). Leur spectre en REE a un appauvrissement en LREE par rapport aux M-HREE (Ce_N/Yb_N = 0.20-0.66), un aplatissement en M-HREE (Gd_N/Yb_N = 0.79-0.85) et une anomalie négative en Eu (EuN/Eu* = 0.56-0.64). Leur spectre étendu aux éléments en trace est caractérisé par un appauvrissement en alcalins (Cs_n/La_n = 0.17-0.24) par rapport aux LREE, des anomalies négatives en HFSE (Zr_n/Sm_n = 0.47-0.57), Sr (Sr_n/Nd_n = 0.20-0.64) et positives en Pb (Pb_n/Ce_n = 2.21-6.96) et U (U_n/Nb_n = 2.91-5.96) par rapport aux éléments voisins. Les

concentrations en FME de ces roches sont les suivantes : As = 61-67 ppb, Sb = 70-103 ppb, Li = 140-192 ppb, Cs ~1 ppb, Ba = 223-695 ppb, Rb = 10-11 ppb.

Les analyses des serpentinites V10 et V14 effectuées lors de l'étude de Lafay et al. (2013) ont des concentrations en REE similaires à celles des serpentinites Vis1 et Vis12 (Figure IV.7). Elles se distinguent par un spectre en REE plus plat (Ce_N/Yb_N = 0.64-1.37 et Gd_N/Yb_N = 0.67-0.81) sans anomalie véritable en Eu (EuN/Eu* = 0.83-0.95). Leur spectre étendu aux éléments en trace présente des enrichissements en alcalin (Ba_n/Ce_n = 1.18-1.30), U (U_n/Nb_n = 20-45) et Pb (Pb_n/Ce_n = 36-45) plus importants par rapport aux échantillons analysés dans cette thèse (Figure IV.7). Enfin, ces échantillons ont des concentrations en FME plus importantes (As = 440-902 ppb, Sb = 29-50 ppb, Li = 179-195 ppb, Cs = 15-28 ppb, Ba = 1102-2761 ppb ; Rb = 109-245 ppb) par rapport aux échantillons Vis1 et Vis 12.

(2) La seconde correspond aux serpentinites Vis5b et Vis9 (Yb = 0.31-0.35 xC1). Ces dernières présentent un spectre en REE similaires à celui des dunites alpines (Figure IV.6), avec une pente positive depuis les LREE jusqu'au HREE caractérisée par un faible rapport LREE/HREE (Gd_N/Yb_N = 0.34-0.48) et une anomalie négative en Eu (EuN/Eu* = 0.31-0.77). Leur spectre étendu aux éléments traces présente un enrichissement variable en alcalins (Cs_n/La_n = 0.53-8.00), des anomalies variables en HFSE (Zr_n/Sm_n = 0.19-1.07), négatives en Sr (Sr_n/Nd_n = 0.22-0.83) et positives en U (U_n/Nb_n = 2.11-2.56). Ces roches ont des teneurs plus faibles en As (26-52 ppb), Sb (30-80 ppb), Li (24-73 ppb), Ba (b.d.l.-331 ppb) et similaires en Cs (1-5 ppb) et Rb (3 -21 ppb) par rapport aux échantillons Vis1 et Vis12.

(3) La dernière correspond à l'échantillon Vis1F et est intermédiaires entre les deux précédentes (Yb = 1 xC1). Son spectre en REE est fortement appauvris en LREE par rapport aux HREE (Ce_N/Yb_N = 0.04). Il présente un léger aplatissement en M-HREE (Gd_N/Yb_N = 0.25) et une anomalie négative en Eu (EuN/Eu* = 0.30). Son spectre étendu aux éléments en

trace est appauvris en alcalins (Cs_n/La_n = 0.43), et présente des anomalies positives en U (U_n/Nb_n = 4.67), Pb (Pb_n/Ce_n = 25) et négatives en Sr et HFSE (Zr_n/Sm_n = 0.19). La serpentinite Vis 1F a des concentrations plus faibles en As (62 ppb), Sb (9 ppb), Li (11 ppb), Cs (< 1 ppb), Ba (135 ppb) et Rb (13 ppb) par rapport au boudin de serpentinite massive Vis1 qu'elle enveloppe.

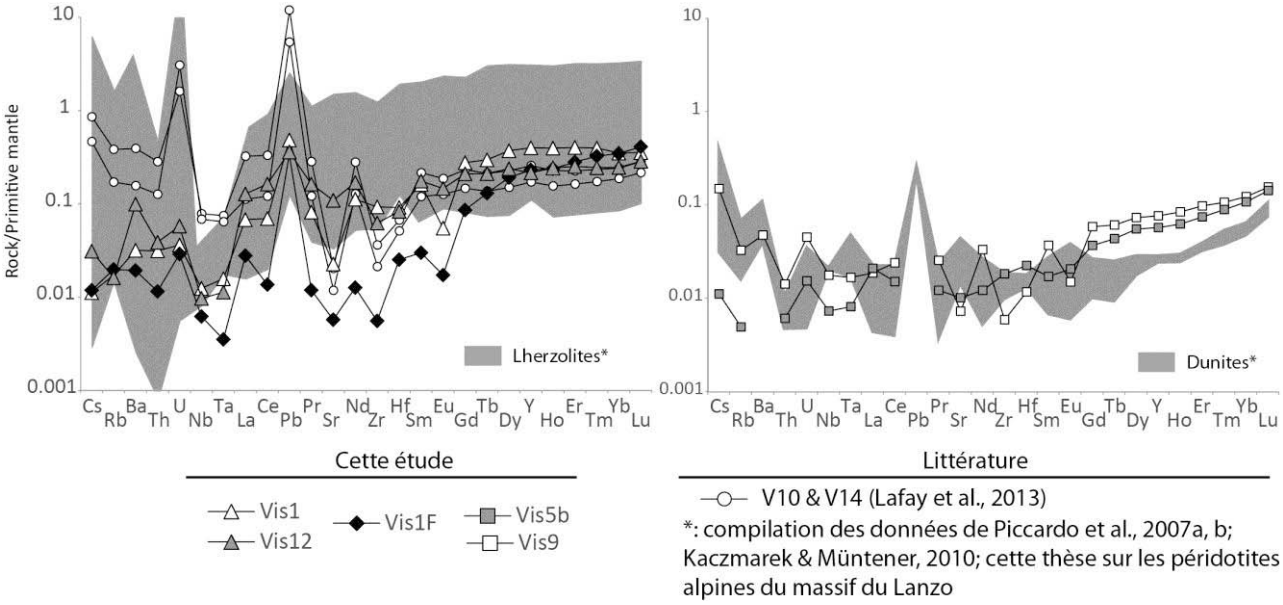


Figure IV.6 : Diagrammes présentant la composition en éléments en trace normalisée au manteau primitif (valeurs de Sun & McDonough, 1989) des serpentinites du Monviso.

IV.1.e.) Chimie des serpentines du Monviso

Des analyses in situ ont été réalisées dans la serpentinite massive Vis1 de la vallée de Chianale et dans la serpentinite foliée Vis5b du Lago Superiore. Dans l'échantillon Vis1 ont été analysés le clinopyroxène métamorphique, les assemblages mixtes à lizardite / antigorite et l'antigorite ; dans l'échantillon Vis5b, l'antigorite, la brucite et l'olivine de déserpentinisation ont été analysées. Ces analyses ont été comparées à celles effectuées dans l'étude de Lafay et al. (2013) et aux analyses des minéraux primaires des péridotites alpines (Piccardo et al., 2007a,b, Kaczmarek & Müntener, 2010, cette thèse).

Dans l'échantillon Vis1, les clinopyroxènes métamorphiques (Yb = 3.0-3.2 xC1) présentent des concentrations en REE plus faibles que les clinopyroxènes mantelliques alpins (Figure IV.7a). Ils ont un spectre en REE appauvris en LREE (Ce_N/Yb_N = 0.20-0.35) s'aplatissant dans les M-HREE (Gd_N/Yb_N = 0.69-0.89) avec une anomalie négative en Eu (Eu_N/Eu^* = 0.74-0.76). Leur spectre étendu aux éléments en trace est faiblement concentré en alcalin par rapport aux LREE ($Ba_n/Ce_n \sim 0.01$). Il présente des anomalies négatives en HFSE (Zr_n/Nd_n = 0.02-0.06, Nb et Ta = b.d..l.), Sr (Sr_n/Nd_n = 0.36-0.46) et Pb (Pb_n/Ce_n = 0.32-0.39).

Les assemblages mixtes à antigorite et lizardite (Yb = 2.49-2.54) ont des teneurs en REE plus faibles que les antigorites associées au clinopyroxène métamorphique (Figure IV.7b). Ils présentent un enrichissement progressif depuis les LREE vers les HREE (Ce_N/Yb_N = 0.18-0.19) s'aplatissant légèrement au niveau des M-HREE (Gd_N/Yb_N = 0.53-0.57) et marqué par une forte anomalie négative en Eu (Eu_N/Eu^* = 0.02-0.04). Le spectre étendu aux éléments en trace de ces assemblages est appauvri en éléments alcalins (Ba_n/Ce_n = 0.09-0.11) et possède des anomalies négatives en Nb (Nb_n/Ce_n = 0.07-0.09), Ta, Pb (Pb_n/Ce_n = 0.27-0.33) et Sr (Sr_n/Nd_n = 0.05-0.07).

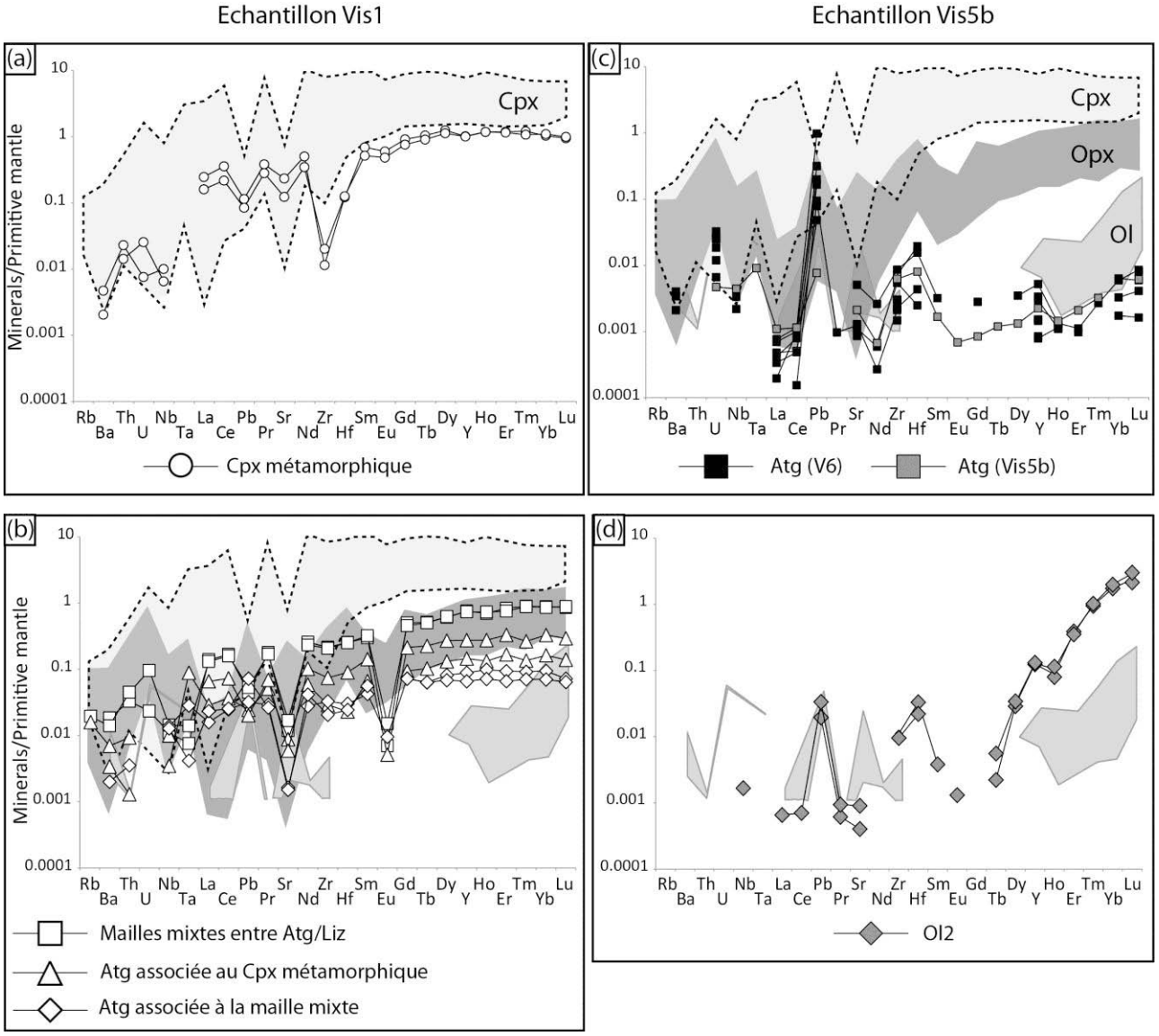


Figure IV.7 : Spectre en éléments en trace des (a) clinopyroxènes métamorphiques et (b) des serpentines de l'échantillon Vis1. Spectres en éléments en trace des (c) antigorites et (d) olivines de déserpentinisation de l'échantillon Vis5b. Les champs gris correspondent aux analyses des minéraux primaires des péridotites alpines (Piccardo et al., 2007a,b ; Kaczmarek & Müntener, 2010 ; cette thèse). Les valeurs sont normalisées au manteau primitif (Sun & McDonough, 1989).

Les antigorites présentent deux types de composition. (1) Le premier type de composition correspond aux antigorites associées au clinopyroxène secondaire (Figure IV.7b). Celles-ci ont des compositions en REE (Yb = 0.5-1 xC1) plus faibles que les assemblages mixtes. La forme du spectre en REE de ces antigorites est similaire à celui des assemblages mixtes. Il présente un enrichissement progressif depuis les LREE jusqu'aux HREE (Ce_N/Yb_N = 0.22-0.23), un aplatissement dans la région des M-HREE (Gd_N/Ce_N = 0.57-0.65) et une anomalie négative en Eu (EuN/Eu* ~ 0.03). Le spectre étendu aux éléments en trace a un

appauvrissement en éléments alcalins (Ba_n/Ce_n = 0.09-0.10) et des anomalies négatives en Nb (Nb_n/Ce_n = 0.10-0.14), Ta et Sr (Sr_n/Nd_n = 0.06-0.15) par rapport aux éléments de même compatibilité. (2) Le deuxième type de composition correspond à des antigorites formées aux dépens des assemblages mixtes décrit précédemment (Figure IV.7b). Celles-ci ont des concentrations en REE (Yb = 0.2-0.3 xC1) plus pauvres que les assemblages mixtes et que les antigorites associées au clinopyroxène secondaire. Leur spectre en REE est appauvris en LREE (Ce_N/Yb_N = 0.26-0.36), plat dans la région de M-HREE (Gd_N/Yb_N = 0.77-1.03) avec une anomalie négative en Eu (Eu_N/Eu^* ~ 0.17). Le spectre étendu aux éléments en trace est pauvre en éléments alcalins (Ba_n/Ce_n < 0.08) et possède des anomalies négatives en Nb (Nb_n/Ce_n = 0.50-0.56), Ta et Sr (Sr_n/Nd_n = 0.04-0.06) par rapport aux éléments de même compatibilité.

Dans l'échantillon Vis1, les assemblages mixtes ont des teneurs en B (26-27 ppm) et Ba (0.10-0.13 ppm) plus élevées que les antigorites pures (B = 7-10 ppm, Ba = 0.01-0.05). L'ensemble des serpentines composant l'échantillon a des teneurs très faibles en Li (<0.03 ppm), As (b.d.l.), Sb (b.d.l.) et Cs (b.d.l.).

Les antigorites composant l'échantillon Vis5b ont des concentrations en REE et éléments en trace identiques à celles de l'échantillon V6 de l'étude de Lafay et al. (2013 ; Figure IV.7c). Ces antigorites sont fortement appauvries en REE (Yb = 0.03-0.11 ×C1) par rapport aux analyses de serpentines précédemment décrites. Leur spectre en REE présente un enrichissement progressif depuis les LREE jusqu'aux HREE (Ce_N/Yb_N = 0.05-0.38). Le spectre étendu aux éléments en trace de ces antigorites présente des anomalies positives en HFSE (Zr_n/Sm_n = 3-4 ; Ta_n/La_n ~ 7), Pb (Pb_n/Ce_n = 2-326) et U par rapport aux éléments de même compatibilité. Leurs concentrations sont plus faibles en Ba (0.01-0.03 ppm), Rb (b.d.l.), similaires en B (6-14 ppm), Li (< 0.04 ppm) et plus fortes en As (0.01-0.84 ppm), Sb (0.002-0.015 ppm) que les serpentines décrites précédemment.

L'olivine de déserpentinisation a des concentrations en REE (Yb = 5-10 ×C1) plus élevées que l'olivine mantellique (Figure IV.7c). Elle présente un spectre plat dans la région des L-MREE (GdN/CeN ~ 1.32) et un fort enrichissement en HREE (Ce_N/Yb_N = 0.0004-0.0014). Son spectre étendu aux éléments en trace présente des anomalies positives en Zr (Zr_n/Sm_n ~ 3), Hf et U (U_n/Nb_n ~ 5) par rapport aux éléments de même compatibilité. Les olivines de déserpentinisation ont des concentrations plus fortes en B (~ 17 ppm) et Li (0.04-0.35 ppm) et similaires en As (~ 0.006 ppm), Sb (~ 0.001 ppm), Ba (b.d.l.) et Rb (b.d.l.) par rapport aux antigorites du même échantillon.

Dans l'échantillon Vis5b, la brucite a été analysée lors des sessions LA-ICPMS. Néanmoins, les résultats obtenus ne sont pas présentables car les teneurs de référence en MgO du standard NIST 612 sont erronées (J.L. Devidal comm. pers.). Il n'est donc pas possible de se servir du MgO comme standard interne.

IV.1.f.) L'hétérogénéité chimique des serpentinites du Monviso et implications sur le comportement des éléments lors de la subduction.

La composition des serpentinites massives Vis1 et Vis12 est proche des lherzolites imprégnées (e.g. Piccardo et al., 2007a ; Kaczmarek & Müntener, 2010) suggérant que leur composition chimique est héritée de ces dernières (Figure IV.6). Dans ces roches, la serpentine (serpentines mixtes et antigorites) a un spectre en éléments en trace similaire à celui du clinopyroxène mantellique, alors que sa concentration en éléments en trace est intermédiaire entre l'olivine et l'orthopyroxène (Figure IV.7). Ceci suggère que le spectre en éléments en trace de la serpentine résulte de l'homogénéisation partielle en composition des différentes phases composant la péridotite. Les serpentinites foliées Vis5b et V6 du Lago Superiore ont des spectres appauvris proches des dunites suggérant que leur composition est

en grande partie héritée de ces dernières (Figure IV.6). Les serpentines composant ces roches ont des compositions homogènes fortement appauvries en éléments en trace par rapport à celles précédemment décrites (Figure IV.7). En toute logique, ceci suggère que leur composition est largement héritée de l'olivine mantellique.

L'échantillon de serpentinite foliée Vis1F a une composition intermédiaire entre les dunites et les lherzolites. Cette composition peut être interprétée comme un mélange entre ces deux types de roche (Figure IV.6) ou par la présence locale de harzburgite.

Dans la vallée de Chianale, les serpentinites présentent des textures maillées océaniques en grande partie recristallisées en antigorite. La composition en B et Ba des serpentines diminue depuis les assemblages mixtes à lizardite et antigorite vers l'antigorite pure. Ceci suggère que, lors de la transition lizardite vers antigorite, ces éléments sont libérés par des fluides. Ces observations sont similaires à celles obtenues dans l'étude de Vils et al. (2011) lors de la transformation de serpentines océanique en antigorite pendant la subduction.

Dans la partie Nord du massif, les vestiges de l'océanisation ne sont pas observables en lame mince. Néanmoins, les analyses isotopiques réalisées dans cette zone (Hattori & Guillot, 2007) montrent que ces roches ont interagi avec de l'eau de mer. Il s'agirait là aussi d'une lithosphère océanique entièrement recristallisée en serpentine puis partiellement déshydratée lors de la subduction.

Les compositions en REE et traces des serpentinites et des serpentines du Monviso sont variables (Figure IV.6 et Figure IV.7). Ces compositions semblent être en grande partie héritées des protolithes suggérant que les éléments en trace sont peu mobiles à l'échelle lithosphérique lors de la subduction. Ces roches et ces minéraux préserveraient ainsi le caractère initialement hétérogène de la lithosphère. Dans le massif, aucune évidence de serpentinite provenant du coin mantellique n'est à souligner. Ceci suggère, que le chenal de

serpentinisation du Monviso est exclusivement, ou au moins principalement, composé de serpentinites intra-océaniques sous plaquées sous le coin mantellique. Néanmoins, notre échantillonnage n'est sans doute pas suffisant pour être affirmatif.

L'olivine de déserpentinisation est enrichie en éléments peu mobiles dans les fluides (HFSE, HREE) par rapport à l'olivine primaire mantellique. Ces observations sont similaires à celles effectuées dans les olivines de déserpentinisation du massif d'Almirez (Espagne, Scambelluri et al., 2004b ; Garrido et al., 2005). Elles suggèrent que les fluides en équilibre avec l'olivine de déserpentinisation sont appauvris en HFSE et HREE par rapport aux alcalins et aux L-MREE. Par opposition, la cristallisation de l'olivine de déserpentinisation est associée à un gain en B et en Li. Cette augmentation peut s'expliquer par la présence de microphases, comme la Titanoclinohumite, ou d'inclusions fluides qui sont souvent associées aux cristaux d'olivine de déserpentinisation (Scambelluri et al., 2001, 2004a,b ; Sanchez Lopez-Vizcaino et al., 2005 ; Garrido et al., 2005 ; Padron-Narvarta et al., 2008). Ceci suggère que ces éléments sont susceptibles d'être piégés par l'olivine lors de la déshydratation de l'antigorite pendant la subduction.

IV.2.) L'ophiolite du massif du Lanzo

Les travaux présentés dans ce paragraphe constituent la plus importante partie de cette thèse (et l'intégralité de mon travail de recherche en Master 2). Afin de rendre compte du travail effectué sur le massif du Lanzo, ce paragraphe comprend quatre parties : (1) un article paru dans Journal of Metamorphic Geology. Ces travaux présentent l'évolution de la structure du massif lors de la subduction et les recristallisations successives des serpentinites et péridotites peu serpentinisées lors de l'océanisation, la subduction et l'exhumation du massif. (2) Un article accepté pour publication dans le journal Chemical Geology. Cette étude géochimique présente l'évolution de la composition des serpentines et des serpentinites lors de la subduction de la lithosphère océanique. (3) La dernière partie se focalise sur des objets géologiques particuliers : des veines décimétriques de serpentine recoupant les différentes lithologies du massif et affleurant le long d'une coupe orientée Nord Sud, localisée près de la ville de Germagnano (Figure IV.8 ; Coupe de Germagnano). Ces veines sont similaires à celles observées au Monte Maggiore (Chapitre III). (4) Nous terminons ce chapitre par une comparaison entre l'ophiolite du Lanzo et celle du Monte Maggiore, décrite précédemment (Chapitre III).

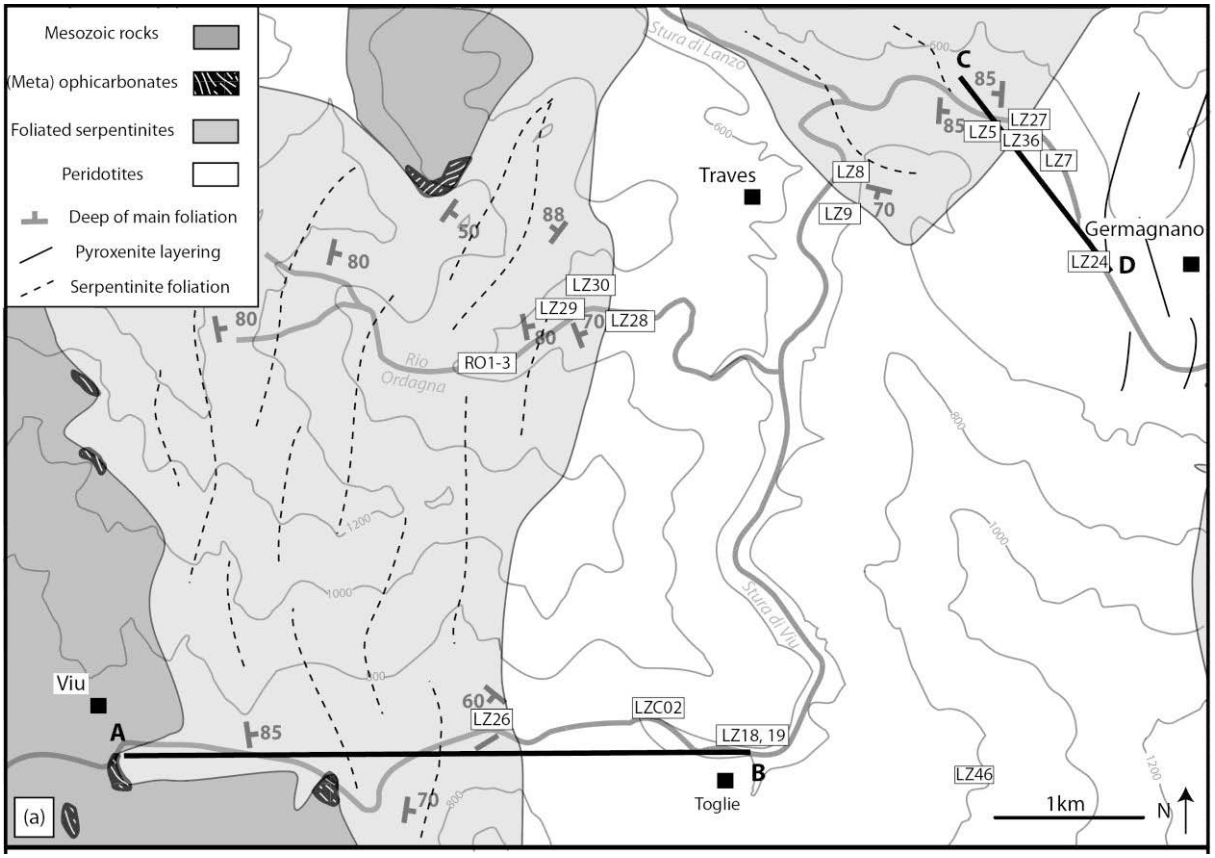


Figure IV.8 : Carte géologique de la partie Nord du massif du Lanzo. Les deux coupes étudiées sont AB : coupe de Toglie et CD : Coupe de Germagnano. LZXX : localisation des échantillons.

IV.2.a.) Article - Publié à Journal of Metamorphic Geology:

Three steps of serpentinization in an eclogitized oceanic serpentinization front (Lanzo Massif – Western Alps)

Baptiste Debret[123], Christian Nicollet[123], Muriel Andreani[4], Stéphane Schwartz[5], Marguerite Godard[6].

[1]Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand, France
[2]CNRS, UMR6524, LMV, Clermont-Ferrand, France
[3]IRD, R163, LMV, Clermont-Ferrand, France
[4] Laboratoire de Géologie de Lyon, ENS - Université Lyon 1, Villeurbanne, France
[5] Institut des Sciences de la Terre, Université Grenoble I, Grenoble, France
[6] Géosciences Montpellier, Université Montpellier 2, Montpellier, France

Journal of
METAMORPHIC GEOLOGY

J. metamorphic Geol., 2013, **31,** 165–186 doi:10.1111/jmg.12008

Three steps of serpentinization in an eclogitized oceanic serpentinization front (Lanzo Massif – Western Alps)

B. DEBRET,[1,2,3] C. NICOLLET,[1,2,3] M. ANDREANI,[4] S. SCHWARTZ[5] AND M. GODARD[6]
[1]*Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand, France (b.debret@opgc.univ-bpclermont.fr)*
[2]*CNRS, UMR6524, LMV, Clermont-Ferrand, France*
[3]*IRD, R163, LMV, Clermont-Ferrand, France*
[4]*Laboratoire de Géologie de Lyon, ENS – Université Lyon 1, Villeurbanne, France*
[5]*Institut des Sciences de la Terre, Université Grenoble I, Grenoble, France*
[6]*Géosciences Montpellier, Université Montpellier 2, Montpellier, France*

ABSTRACT The Lanzo peridotite massif is a fragment of oceanic lithosphere generated in an ocean–continent transition context and eclogitized during alpine collision. Despite the subduction history, the massif has preserved its sedimentary oceanic cover, suggesting that it may have preserved its oceanic structure. It is an exceptional case for studying the evolution of a fragment of the lithosphere from its oceanization to its subduction and then exhumation. We present a field and petrological study retracing the different serpentinization episodes and their impact on the massif structure. The Lanzo massif is composed of slightly serpentinized peridotites (< 20% serpentinization) surrounded by an envelope of foliated serpentinites (100% serpentinization) bordered by oceanic metabasalts and metasedimentary rocks. The limit between peridotites and serpentinites defines the front of serpentinization. This limit is sharp: it is marked by the presence of massive serpentinites (80% serpentinization) and, locally, by dykes of metagabbros and mylonitic gabbros. The deformation of these gabbros is contemporaneous with the emplacement of the magma. The presence of early lizardite in the peridotites testifies that serpentinization began during the oceanization, which is confirmed by the presence of meta-ophicarbonates bordering the foliated serpentinite envelope. Two additional generations of serpentine occur in the ultramafic rocks. The first is a prograde antigorite that partially replaced the lizardite and the relict primary minerals of the peridotite during subduction, indicating that serpentinization is an active process at the ridge and in the subduction zone. Locally, this episode is followed by the deserpentinization of antigorite at peak *P–T* (estimated in eclogitized metagabbros at 2–2.5 GPa and 550–620 °C): it is marked by the crystallization of secondary olivine associated with chlorite and/or antigorite and of clinopyroxene, amphibole and chlorite assemblages. A second antigorite formed during exhumation partially to completely obliterating previous textures in the massive and foliated serpentinites. Serpentinites are an important component of the oceanic lithosphere generated in slow to ultraslow spreading settings, and in these settings, there is a serpentinization gradient with depth in the upper mantle. The seismic Moho limit could correspond to a serpentinization front affecting the mantle. This partially serpentinized zone constitutes a less competent level where, during subduction and exhumation, deformation and fluid circulation are localized. In this zone, the reaction kinetics are increased and the later steps of serpentinization obliterate the evidence of this progressive zone of serpentinization. In the Lanzo massif, this zone fully recrystallized into serpentinite during alpine subduction and collision. Thus, the serpentinite envelope represents the oceanic crust as defined by geophysicists, and the sharp front of serpentinization corresponds to an eclogitized seismic palaeo-Moho.

Key words: antigorite; Lanzo; lizardite; Raman; serpentinization front.

INTRODUCTION

High-pressure (HP) serpentinites returned from former subduction zones and exposed in the Alps provide information on deep geochemical and geodynamical processes. Previous studies, based on geochemical and structural approaches, have proposed that serpentinites in ophiolites are relicts of a serpentinized channel, formed during an exhumation step and composed of a mélange between oceanic and mantle wedge serpentinites (Schwartz *et al.*, 2001; Guillot *et al.*, 2004; Deschamps *et al.*, 2011). However, recent investigations on ophiolites demonstrated the preservation of inherited ocean–continent transition (OCT) sedimentation (Beltrando *et al.*, 2010; Vitale-Brovarone *et al.*, 2011) questioning the origin of the Alpine serpentinites. The Lanzo massif is an exceptional case where peridotites are surrounded by eclogitized and exhumed serpentinite

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

envelope. Its study allows the reconstruction of the different serpentinization steps from oceanization to subduction and exhumation.

The Lanzo massif is composed of slightly serpentinized spinel/plagioclase peridotites and is surrounded by an envelope of foliated serpentinites of ~3–5 km thickness (Fig. 1; Boudier, 1978; Müntener *et al.*, 2005; Groppo & Compagnoni, 2007). Previous structural, petrographic and geochemical studies (Nicolas *et al.*, 1972; Piccardo *et al.*, 2007; Kaczmarek & Muntener, 2008, 2010) have shown that the oceanic exhumation of the Lanzo massif occurred in an OCT context. U-Pb zircon dating of magmatic intrusions in Lanzo peridotites gives an age of 163.5 Ma (Rubatto *et al.*, 2008), contemporaneous with massif oceanic exhumation. The Lanzo peridotites have a fertile composition with respect to primitive mantle abundance (Piccardo *et al.*, 2007), and the rare gabbro and dolerite dykes cross-cutting the ultramafic rocks show MORB composition (Bodinier *et al.*, 1986; Bodinier, 1988). This suggests that the Lanzo massif is a portion of oceanic lithosphere generated in a magma-poor setting. In this context, the exposure of mantle peridotite on the ocean floor is common, as observed along slow and ultraslow spreading ridges (Cannat *et al.*, 1995; Dick *et al.*, 2003; Mével, 2003). Thus, the upper part of the oceanic lithosphere is mainly made up of serpentinites, and the Moho discontinuity, such as defined by seismic speeds of Vp = 8 km s^{-1}, cannot correspond to a petrological transition between mantle and a magmatic crust, but fits better with a serpentinization front affecting the mantle (Canales *et al.*, 2000; Mével, 2003).

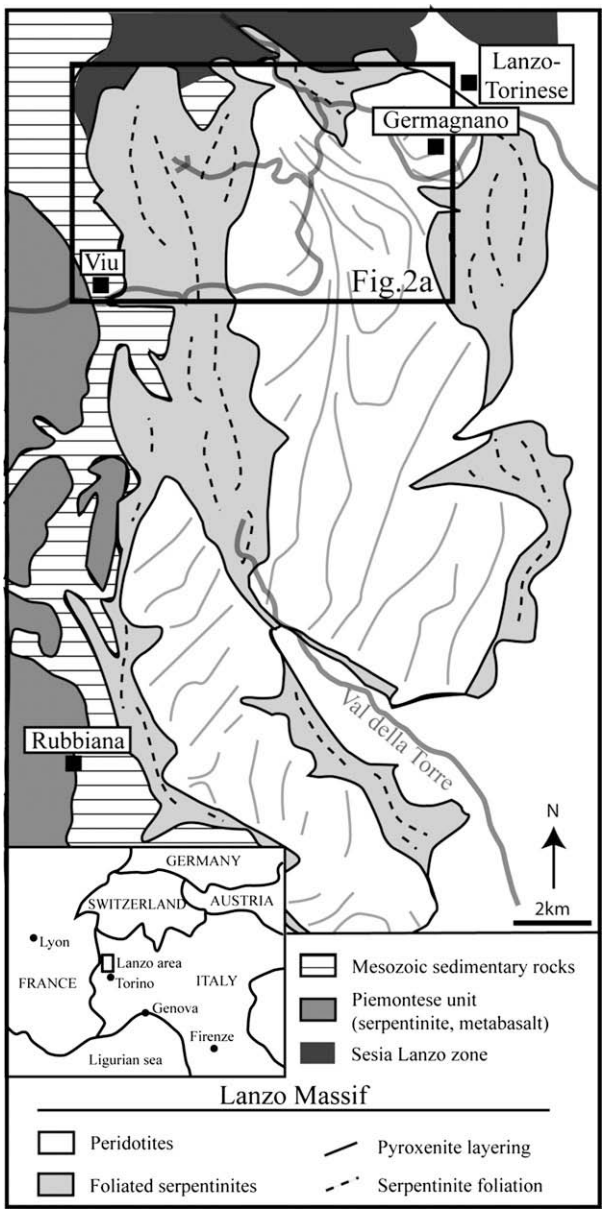


Fig. 1. Geological map of Lanzo massif and its environment (modified after Boudier, 1978). The box corresponds to the studied area illustrated in Fig. 2.

The Lanzo massif also records HP Alpine subduction metamorphism between 55 and 46.5 Ma (Rubatto *et al.*, 2008). Despite its subduction history, the massif largely preserves its oceanic structure. In the northwest of the massif, a serpentinite envelope is bounded by a metasedimentary cover of ophicarbonates, Mn-rich metaquartzites and metabasites (Lagabrielle *et al.*, 1989; Pelletier & Müntener, 2006). These rocks result from oceanic sedimentation during the exposure of the lithospheric mantle of the Lanzo on the oceanic floor. Pelletier & Müntener (2006) have shown that these metasedimentary rocks record the same evolution as the ultramafic body of the Lanzo during the Alpine subduction. As proposed in the Zermatt zone, this strongly suggests that this lithostratigraphic association, consisting of post-rift sedimentary rocks above ultramafic rocks, was preserved during the subduction (Beltrando *et al.*, 2010).

To clarify the origin of the contact between the serpentinite envelope and the slightly serpentinized peridotites, we unraveled the different serpentinization episodes and their impact on the massif structure. The different serpentine polymorphs were identified by coupling petrographic study, microprobe analysis and Raman spectroscopy. The microstructural relationships between the different serpentine generations allow us to propose a qualitative *P–T* evolution of ultramafic rocks and their serpentinization history while studying the gabbros permits us to quantify the *P–T* path. From these results, a structural evolution of the lithospheric mantle is proposed from its oceanic floor alteration to its subduction metamorphism and retrograde evolution during Alpine collision.

STUDIED AREA

The Lanzo massif is an eclogitized ultramafic body of 150 km^2, located 30 km to the northwest of Turin (Italy) in the western Alps. It is bounded by the sediments of Po plain to the east and south, by meta-ophiolites and the

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

Schistes Lustrés unit in the west and by the HP metamorphic continental unit of Sesia in the north. Previous studies (Nicolas *et al.*, 1972; Bodinier, 1988; Kaczmarek & Muntener, 2008) divided the Lanzo massif into three parts separated by two partially serpentinized mylonitic shear zones formed during its oceanic exhumation in an OCT context. The entire massif is composed of a central part of slightly serpentinized lherzolites (0–20% of serpentine) surrounded by 3–5 km thick envelope of foliated serpentinites (~100% of serpentine), with sometimes, a thin intermediate zone (< 150 m) of massive serpentinites (~80% of serpentine). Oceanic ophicarbonate rocks locally compose the external part of foliated serpentinite envelope (Lagabrielle *et al.*, 1989; Pelletier & Müntener, 2006; Kaczmarek & Muntener, 2008). They occur as highly brecciated rocks built up of serpentinite fragments with an irregular interlayered carbonate matrix. Detailed mapping of the lithologies bordering the serpentinite envelope revealed the presence of a thin sequence of metamorphosed oceanic metasedimentary rocks and MORB-type volcanic rocks associated with metaophicarbonate (Lagabrielle *et al.*, 1989; Pelletier & Müntener, 2006). This suggests that the Lanzo ultramafic massif preserved its oceanic cover.

The study is focused on the northern part of the massif (Fig. 2a) where the connection between the metasedimentary cover and the ultramafic rocks has been established (Lagabrielle *et al.*, 1989; Pelletier & Müntener, 2006). Results are presented from the Toglie and Germagnano areas (Fig. 2) where there are cross-sections from slightly serpentinized peridotites, massive serpentinite to foliated serpentinite.

The Toglie cross-section to the southwest is ~4 km long (Fig. 2), with the western part of the composed of

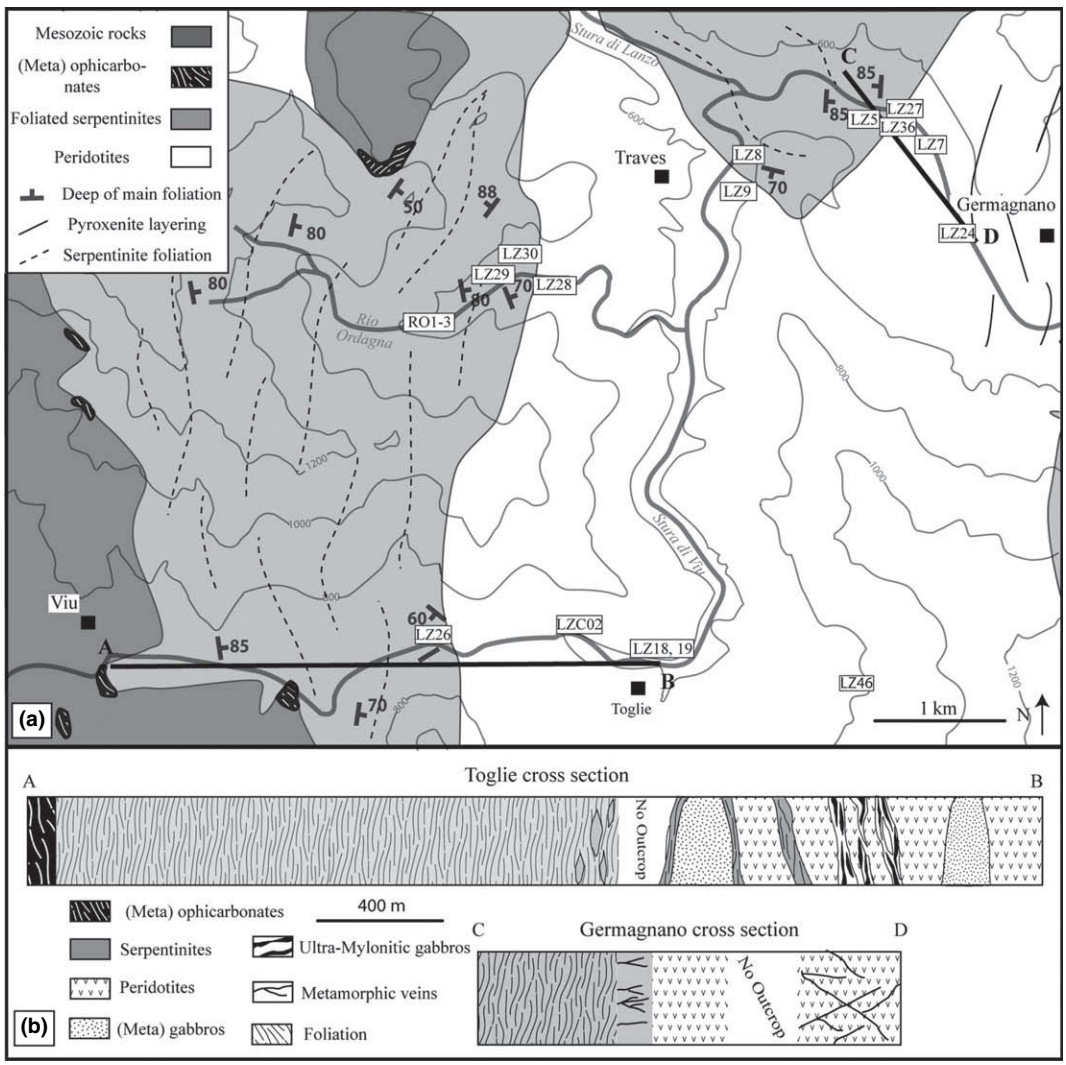


Fig. 2. (a) Geological map of the studied area of Lanzo massif. LZXX: sample localization. (b) Two studied synthetic cross-sections of Toglie and Germagnano. In the Toglie cross-section, the structure of the serpentinization front is partially dismantled: the deformation affects the massive serpentinite zone, and the vegetation has covered the contact between serpentinite and peridotites. In the Germagnano cross-section, the serpentinization front is preserved from the deformation, but the sedimentary cover has not been observed.

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

foliated serpentinites. Just above the peridotite/serpentinite contact, the serpentinite foliation envelops metric lenses of massive serpentinites. The contact between these serpentinites and the slightly serpentinized peridotites does not outcrop. Nevertheless, the serpentinization front is sharp, passing from serpentinite to peridotites over few decametres. Towards the east, a 50 m long area of serpentinized peridotites is crossed by decimetric dykes of mylonitic metagabbros. Those are sometimes connected to metric to decimetric pods of metagabbros intersected by dykes of metadolerites.

The Germagnano cross-section lies to the north (Fig. 2b), along which there are three ultramafic lithologies, foliated serpentinites, massive serpentinites and slightly serpentinized peridotites. The limit between massive serpentinites and peridotites is sharp and delimits the front of serpentinization.

PETROGRAPHY, FIELD RELATIONSHIPS AND THERMOBAROMETRY

Method

The characterization of the different serpentine generations was determined by coupling petrographic study with microprobe analysis and Raman spectroscopy. This latter analytical method is commonly used to discriminate serpentine structural type (Rinaudo *et al.*, 2003; Auzende *et al.*, 2006; Groppo *et al.*, 2006).

Raman spectroscopy was performed at the Laboratoire des Sciences de la Terre of the ENS-Lyon, in France, using a LabRam HR800 Raman microspectrometer. A light source (wavelength = 514 nm, power = 700 μW, resolution = 600 g mm^{-1}) was coupled to an OlympusTM BX30 open microscope equipped with an ×100 objective to focus the laser beam into 1 m spot diameter. The backscattered Raman signal was collected with the same objective. Acquisition time was between 5 and 30 s. On each spectra, a base line was fixed using the PeakFit© software. The spectral regions from 150 to 1300 cm^{-1} and from 3500 to 3900 cm^{-1} were investigated. According to literature data (Rinaudo *et al.*, 2003; Groppo *et al.*, 2006), those frequency regions can differentiate lizardite from antigorite. In the low-frequency region, the lizardite can be clearly identified with a weak broad peak ~1080 cm^{-1}, while the antigorite presents an sharp peak ~1043 cm^{-1}. OH stretching modes are observed between 3500 and 3750 cm^{-1}. They are characterized in lizardite by two broad peaks near 3670 and 3697 cm^{-1}, and by two principal peaks near 3685 and 3703 cm^{-1} in antigorite (Rinaudo *et al.*, 2003; Auzende *et al.*, 2004).

In situ major element analyses of minerals of ultramafic rocks have been performed with a microprobe CAMECA SX 100 at the Laboratoire Magmas et Volcans in Clermont Ferrand (France). For ultramafic rocks, four samples of slightly serpentinized peridotites, four samples of massive serpentinites and one sample of foliated serpentinite were analysed. For metabasites, two samples of mylonitic metagabbros and two metagabbro pods were analysed.

Serpentine minerals have been characterized and compositional variation established by focusing on Fe, Al and Cr (Dungan, 1979; Viti & Mellini, 1998; Andreani *et al.*, 2007). Primary mantle olivine has been distinguished from metamorphic olivine using X_{Mg} ratio (= Mg/(Fe + Mg)), and the variations in NiO and MnO contents (Trommsdorff *et al.*, 1998; Scambelluri *et al.*, 1991; Nozaka, 2003), metamorphic olivine having classically a lower X_{Mg} and a higher MnO content than mantle olivine. For pyroxene, Nozaka (2010) proposed that metamorphic clinopyroxene is systematically depleted in Cr_2O_3 and Al_2O_3 compared with primary pyroxene, despite their compositional variation due to original rock composition.

Ultramafic rocks

Slightly serpentinized peridotites

Peridotites of the Lanzo massif are mostly spinel- and plagioclase-bearing lherzolites and have a primary magmatic layering marked by clinopyroxenite layers (Fig. 2a). They are composed of olivine, brown orthopyroxene and green clinopyroxene in relief on the outcrop surface (grain size between 1 mm and ~1 cm) and pluri-millimetric black spinel grains surrounded by white corona of chlorite and tremolite. In most of the ultramafic rocks, plagioclase is replaced during the alpine metamorphism by HP aggregates of zoisite, jadeite and garnet micro-crystals. However, fresh plagioclase has been locally observed surrounding spinel (Fig. 3a) and forming veinlets that have been interpreted as products of the incipient crystallization of percolating melts (Piccardo *et al.*, 2007).

In slightly serpentinized peridotites, the major element composition of primary minerals is similar to those reported in the literature (Piccardo *et al.*, 2007). The X_{Mg} of olivine is 0.86–0.90; the NiO and MnO are between 0.26–0.40 and 0.09–0.25 wt%, respectively (Fig. 4a). The X_{Mg} of clinopyroxene varies from 0.90 to 0.94 in the slightly serpentinized peridotites, and Al_2O_3 (2.90–5.54 wt%) and Cr_2O_3 (1.00–1.54 wt%) contents are high (Fig. 4b). Olivine is surrounded and crossed by serpentine veins, which represent the first step of serpentinization of peridotites, when hydration is limited (Viti & Mellini, 1998). Two generations of veins were distinguished.

The first generation (V1) has a regular shape, with width ranging from a few to several hundred micrometres (Fig. 3b–d). They consist of parallel, fine elongate grains, slightly orange under plane polarized light and displaying an undulatory extinction, perpendicular to footwalls in crossed-polarized light. Magnetite is present within the vein centre as a fine line of micrometric grain aggregates. These veins also crosscut orthopyroxene and replace orthopyroxene exsolutions

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

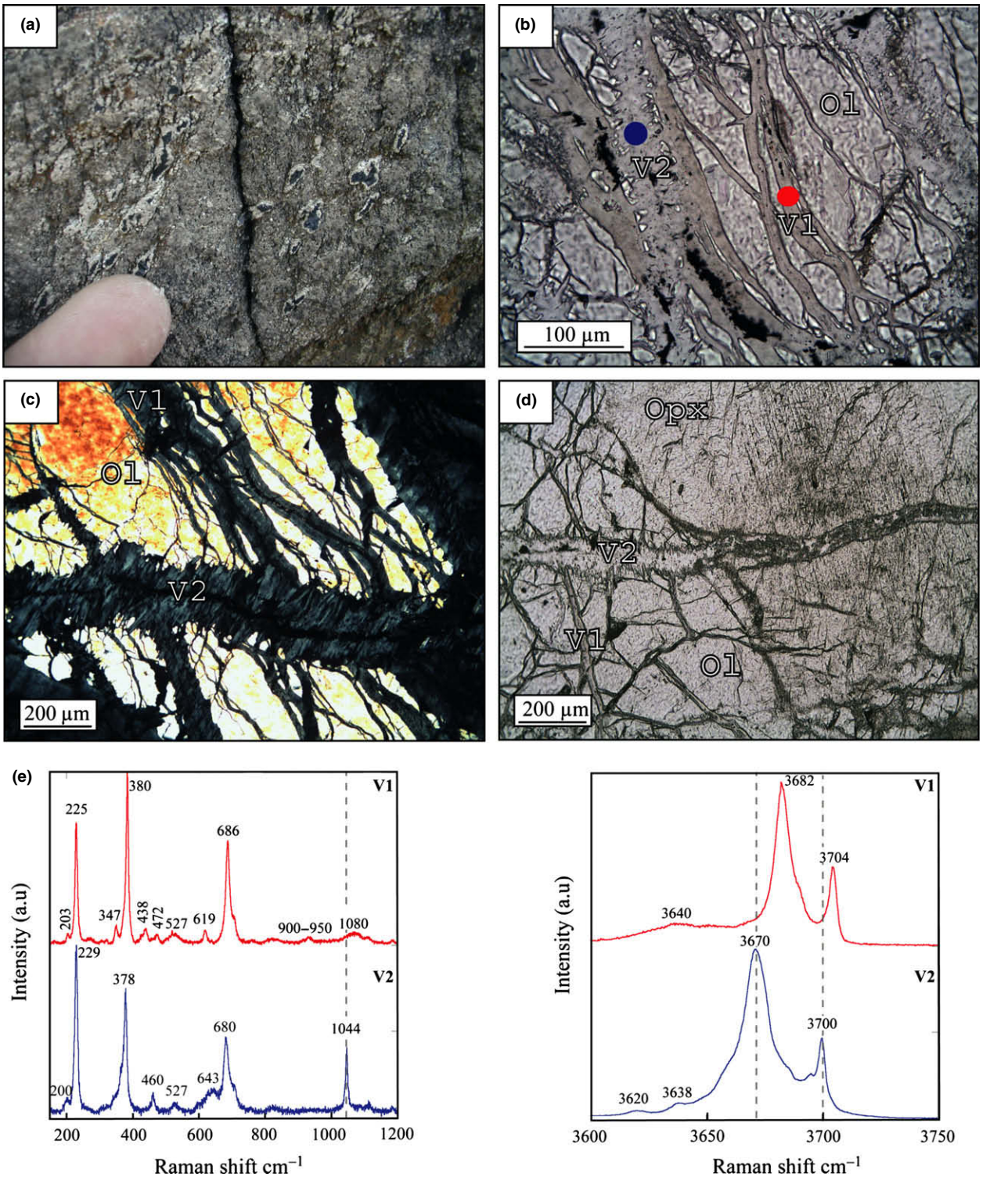


Fig. 3. (a) Peridotite of Monte Magdalena showing plagioclase coronas surrounding spinel. (b–d) Microphotographs of a slightly serpentinized peridotite of Toglie cross-section (LZC02). (b) Microphotograph (plane polarized light) of an antigorite vein (V2) crossing lizardite vein (V1) and olivine. Note that a fine string of magnetite is present in the centre of V1; V2 boundaries contain minute secondary olivine grains. V2 grows on V1. Mineral abbreviations are from Whitney & Evans (2010). (c) Microphotograph (cross polarized light) of V2 crossing V1. (d) Microphotograph (plane polarized light) of an antigorite vein crossing an olivine and an orthopyroxene. When it crosses the orthopyroxene, the vein centre is made of tremolite and clinopyroxene granulas. (e) Raman spectra of lizardite (V1) and antigorite (V2). Corresponding Raman spots are indicated on (b) (red and blue points). Dotted lines indicate the discriminating peaks of antigorite spectra and lizardite spectra.

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

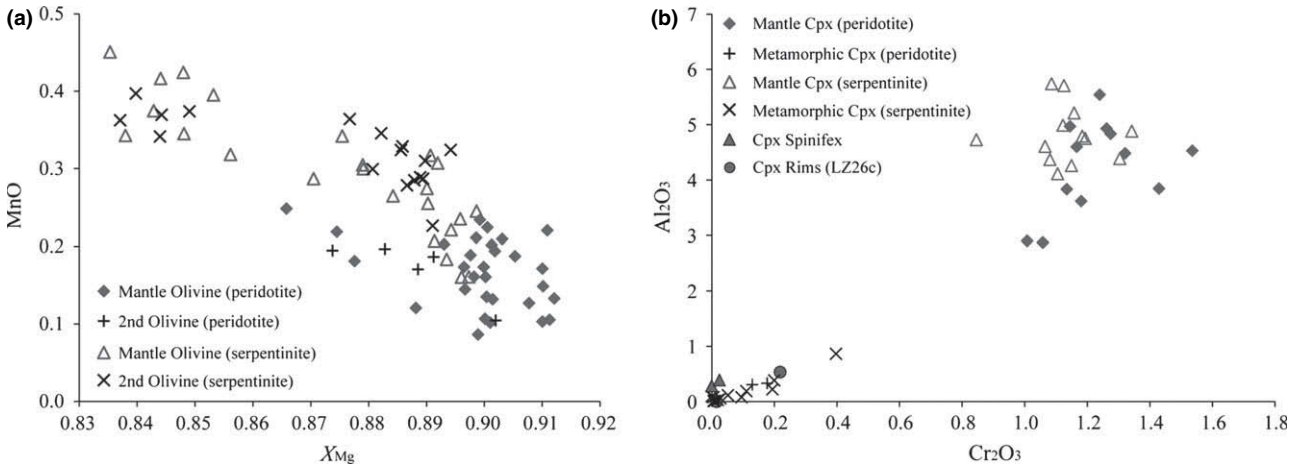


Fig. 4. (a) MnO (wt%) *v.* X_{Mg} contents of primary mantle olivine and secondary olivine (Ol_2) in slightly serpentinized peridotites and serpentinites. (b) Al_2O_3 (wt%) *v.* Cr_2O_3 (wt%) contents of primary clinopyroxene and metamorphic clinopyroxene in slightly serpentinized peridotites and serpentinites.

in the clinopyroxene. Raman spectra of serpentine V1 (Fig. 3e) are similar to lizardite spectra reported in literature (Rinaudo *et al.*, 2003; Auzende *et al.*, 2004). In addition, further modulations of the spectrum could be attributable to cation substitutions. In fact, the lizardite veins display a large range of FeO (3.90–8.25 wt%) and Al_2O_3 (0.01–4.90 wt%) contents. High Al_2O_3 + FeO (3.90–9.85 wt%) content have to be accommodated by high Al or Fe substitutions for Mg and/or Si. Thus, the unusual broad band at 3650 cm^{-1} could be assigned to stretching of OH bonded to octahedral site linked to Si-Al/Fe substitutions (Mellini, 1982; Prietto *et al.*, 1991). Similarly, the shift of the 388 cm^{-1} vibration mode to 380 cm^{-1} could correspond to Al or Fe substitution for Si (Groppo *et al.*, 2006) and the large band in the 900–950 cm^{-1} spectral region could be attributed to Al or Fe substitution for Mg in octahedral layers (Groppo *et al.*, 2006).

Veins2 (V2) show an irregular shape with width up to 100 μm (Fig. 3b,c). They consist of more or less parallel coarse flakes nearly perpendicular to the vein selvage. Magnetite is present as isolated micrometric grains within the vein centre. Veins2 grow at the expense of lizardite veins (Fig. 3b) and also at the expense of primary minerals, olivine, orthopyroxene, orthopyroxene exsolutions in clinopyroxene and sometimes clinopyroxene. Raman spectra of serpentine V2 (Fig. 3e) are identical to antigorite spectra reported in literature (Rinaudo *et al.*, 2003; Auzende *et al.*, 2004).

The lizardite (V1) and antigorite (V2) veins retain the chemical signature of their precursor. Serpentine veins crosscutting pyroxene have higher Al and Cr contents than serpentine veins crosscutting olivine (Table 1). Despite their relative similarity, several differences between antigorite and lizardite chemical analyses were noted. As with the data of Dungan (1979), antigorite has lower H_2O content (estimated by difference to 100) and relative high SiO_2 compared with lizardite (Table 2). Thus, the antigorite that grew at the expense of lizardite implies a release of H_2O: lizardite $\Rightarrow$ antigorite + H_2O.

Where antigorite veins crosscut orthopyroxene, they have a banded texture (Fig. 3d) with the centre composed of granoblastic aggregates of clinopyroxene and tremolite, and the boundaries of antigorite. This unusual texture suggests that clinopyroxene and tremolite assemblages were formed from antigorite. The clinopyroxene granoblasts have higher X_{Mg} (~0.96) and lower Al_2O_3 (< 0.34 wt%) and Cr_2O_3 (< 0.18 wt%) contents than mantle clinopyroxene (Table 1, Fig. 4b).

Locally, the antigorite veins crossing olivine show similar textures (Fig. 5a), with the centre composed of minute granoblastic olivine (< 10 μm). This texture suggests that this olivine is formed at the expense of the antigorite. Raman spectra of primary olivine are similar to a forsterite reference spectrum from the RRUFF database (ID: R040018). However, secondary olivine presents an unusual spectrum with additional antigorite peaks (Fig. 5b). The secondary olivine has similar NiO (0.25–0.34 wt%), MnO (0.10–0.19 wt%) and X_{Mg} (0.87–0.88) to mantle olivine (Fig. 4a).

At the Toglie cross-section, the slightly serpentinized peridotites are divided by a network of serpentinized channels, with a width up to 2 mm, where olivine and orthopyroxene are completely replaced by mesh and bastite textures. Mesh textures consist of a grey homogenous area of serpentine with undulatory extinction delimited by fibrous rims. Bastite textures consist of white serpentine grains elongated parallel to the original cleavages of the pyroxene. These textures are typical of oceanic lizardite (Boudier, 1971; Wicks & Whittaker, 1977) and are crossed by antigorite veins. They represent relicts of early fluid circulation channels (Viti & Mellini, 1998; Andreani *et al.*, 2007). The Raman spectra and the major

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

Table 1. Microprobe analysis of peridotite and serpentinite minerals. Cations are normalized to seven oxygen for serpentine, four oxygen for olivine, six oxygen for clinopyroxene and 28 oxygen for chlorite.

	Peridotite												Massive Serpentinite								Foliated serpentinite	
Sample	LZ24		LZC02							LZ19		LZ35b	LZ34c						LZ34b		RO3	
Mineral Previous	Liz Opx	Liz Opx	Liz Ol	Liz Ol	Atg Opx	Atg Opx	Atg Ol	Cpx	Cpx2 Atg	Ol	Ol2 Atg	Chl Sp	Atg1 Px	Atg2 Px	Atg1 Ol	Atg2 Ol	Chl Sp	Chl	Ol2 Atg	Chl	Atg2 Px	Atg2 Ol
SiO_2	36.31	39.70	40.91	43.08	44.14	41.27	43.31	50.80	55.58	40.95	40.62	29.37	40.04	43.05	43.15	43.43	29.30	34.52	40.99	35.77	42.92	43.56
TiO_2	0.00	0.13	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.61	0.02	0.01	0.00	0.08	0.00	0.04	0.01	0.00	0.02	0.06	0.03	0.00	0.01	0.00
Al_2O_3	8.87	4.90	0.01	0.10	1.68	3.47	0.18	5.54	0.03	0.01	0.07	22.45	5.99	1.45	2.44	1.72	22.37	13.91	0.00	10.42	1.58	1.26
FeO	2.92	7.17	3.90	1.84	3.31	7.28	3.37	2.82	1.28	12.06	11.89	2.92	3.42	3.23	3.41	3.38	3.66	3.51	10.58	3.32	4.68	4.46
NiO	0.17	0.21	0.29	0.06	0.09	0.07	0.10	0.04	0.00	0.34	0.34	0.17	0.23	0.10	0.18	0.15	0.19	0.22	0.32	0.21	0.05	0.08
MnO	0.01	0.30	0.05	0.05	0.03	0.04	0.02	0.07	0.11	0.22	0.19	0.02	0.02	0.02	0.01	0.04	0.05	0.01	0.31	0.02	0.06	0.11
MgO	32.90	29.71	41.40	41.57	37.89	33.11	39.51	15.14	18.74	47.13	46.16	30.39	37.08	38.34	37.20	38.17	30.44	32.96	47.89	35.24	37.16	36.94
CaO	0.74	0.31	0.03	0.03	0.73	0.14	0.01	23.32	24.22	0.00	0.02	0.01	0.01	0.02	0.05	0.00	0.02	0.09	0.01	0.03	0.12	0.04
Na_2O	0.38	0.19	0.03	0.01	0.04	0.05	0.08	0.44	0.08	0.00	0.00	0.01	0.00	0.08	0.00	0.01	0.04	0.05	0.02	0.03	0.30	0.18
K_2O	0.08	0.15	0.03	0.03	0.01	0.41	0.04	0.02	0.04			0.03	0.07	0.08	0.01	0.00	0.02	0.04		0.00	0.05	0.06
Cr_2O_3	2.36	2.31	0.01	0.01	0.31	0.93	0.02	1.24	0.01	0.01	0.00	0.24	0.69	0.53	0.00	0.02	0.00	1.31	0.00	0.04	0.20	0.04
Total	84.74	85.07	86.69	86.77	88.24	86.79	86.64	100.05	100.11	100.71	99.29	85.69	87.56	86.94	86.46	86.93	86.09	86.69	100.15	85.09	87.14	86.72
H_2O[a]	15.26	14.93	13.3	13.2	11.8	13.2	13.4					14.31	12.44	13.06	13.54	13.07	13.91	13.31		14.91	12.9	13.3
Si	1.77	1.95	1.94	2.01	2.04	1.98	2.04	1.86	2.00	1.01	1.01	5.60	1.87	2.02	2.02	2.03	5.59	6.54	1.01	6.88	2.02	2.05
Al	0.51	0.28	0.00	0.01	0.09	0.20	0.01	0.24	0.00	0.00	0.00	5.05	0.33	0.08	0.14	0.09	5.03	3.11	0.00	2.36	0.09	0.07
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.12	0.29	0.15	0.07	0.13	0.29	0.13	0.09	0.04	0.25	0.25	0.47	0.13	0.13	0.13	0.13	0.58	0.56	0.22	0.53	0.18	0.18
Ni	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.03	0.01	0.00	0.01	0.01	0.03	0.03	0.01	0.03	0.00	0.00
Mg	2.39	2.18	2.93	2.89	2.60	2.37	2.77	0.82	1.01	1.73	1.71	8.64	2.58	2.68	2.60	2.66	8.65	9.31	1.75	10.11	2.61	2.59
Mn	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Na	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.03	0.02
Ca	0.04	0.02	0.00	0.00	0.04	0.01	0.00	0.91	0.94	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	0.00
K	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00			0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01		0.00	0.00	0.00
OH	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00					16.00	4.00	4.00	4.00	4.00	16.00	16.00		0.01	4.00	4.00
Cr	0.09	0.09	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.04	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	16.00	0.01	0.00
Total	8.96	8.87	9.06	8.99	8.92	8.92	8.96	4.01	4.00	2.99	2.99	35.85	8.95	8.94	8.91	8.92	35.91	35.81	2.99	35.94	8.95	8.92

[a]Estimated by difference.

Table 2. Microprobe analysis of amphibole of mylonitic gabbros. Cations are normalized to 23 oxygen. Results of Ernst & Liu (1998) thermometer are reported in °C.

	Hornblende porphyroclasts			Hornblende blebs			Hornblende granoblasts				Replacive hornblende				
SiO_2	43.19	43.73	44.06	43.31	43.18	42.62	42.97	42.93	43.06	43.47	45.05	46.01	45.90	43.10	43.96
TiO_2	5.25	5.02	5.05	4.57	4.60	4.69	3.79	3.85	4.26	4.31	3.08	1.12	1.09	0.66	0.37
Al_2O_3	10.57	10.50	10.04	10.57	10.19	10.59	10.97	11.17	11.06	10.65	8.67	8.43	8.40	11.55	11.41
FeO	10.11	10.22	10.08	10.07	10.31	11.15	10.72	10.68	10.41	10.19	12.89	13.50	13.52	16.20	13.77
MnO	0.08	0.18	0.25	0.22	0.18	0.22	0.13	0.17	0.15	0.24	0.34	0.26	0.30	0.07	0.11
MgO	14.26	13.76	13.81	13.79	13.97	13.34	13.46	13.78	13.66	13.85	13.74	14.02	14.08	10.91	13.35
CaO	10.34	10.65	10.26	11.27	11.30	10.77	11.71	11.43	11.34	11.56	10.19	10.86	11.03	10.75	9.87
Na_2O	3.57	3.81	3.81	3.40	3.33	3.28	3.19	2.91	3.02	3.13	4.09	3.46	2.99	3.97	3.92
K_2O	0.19	0.17	0.15	0.15	0.11	0.41	0.16	0.22	0.32	0.27	0.24	0.25	0.24	0.15	0.26
Cr_2O_3	0.11	0.13	0.57	0.08	0.04	0.08	0.06	0.05	0.08	0.12	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02
Total	97.67	98.16	98.08	97.44	97.22	97.15	97.17	97.19	97.36	97.78	98.30	97.91	97.57	97.37	97.02
Si	6.30	6.36	6.41	6.35	6.35	6.30	6.34	6.32	6.32	6.35	6.61	6.77	6.78	6.48	6.53
Ti	0.58	0.55	0.55	1.83	1.77	1.85	1.91	1.94	1.91	1.83	0.34	0.12	0.12	0.07	0.04
Al	1.82	1.80	1.72	0.50	0.51	0.52	0.42	0.43	0.47	0.47	1.50	1.46	1.46	2.04	2.00
Fe	1.23	1.24	1.23	1.23	1.27	1.38	1.32	1.31	1.28	1.25	1.58	1.66	1.67	2.04	1.71
Mn	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04	0.03	0.04	0.01	0.01
Mg	3.10	2.98	2.99	3.01	3.06	2.94	2.96	3.02	2.99	3.02	3.01	3.08	3.10	2.44	2.96
Ca	1.01	1.07	1.07	0.97	0.95	0.94	0.91	0.83	0.86	0.89	1.16	0.99	0.86	1.16	1.13
Na	1.62	1.66	1.60	1.77	1.78	1.71	1.85	1.80	1.78	1.81	1.60	1.71	1.75	1.73	1.57
K	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02	0.08	0.03	0.04	0.06	0.05	0.04	0.05	0.04	0.03	0.05
Cr	0.01	0.01	0.07	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
OH				2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Total	15.72	15.73	15.70	17.73	17.74	17.76	17.76	17.72	17.71	17.72	17.90	17.88	17.82	18.00	17.99
T (°C)	1030	1032	1032	1028	1028	1030	1000	1003	1020	1022	951	700	696	616	559

element content of mesh and bastite textures are similar to lizardite veins.

To the south of the Germagnano cross-section, peridotites are crossed by a parallel vein network with a centimetric width and appearing in relief on outcrop surface (Fig. 6a). The vein is orange with a white centre, a few millimetres thick, in relief composed of homogeneous antigorite areas (confirmed by Raman spectroscopy, atg1), crossed by fractures in which secondary olivine grew (Fig. 6b). The Raman spectra

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

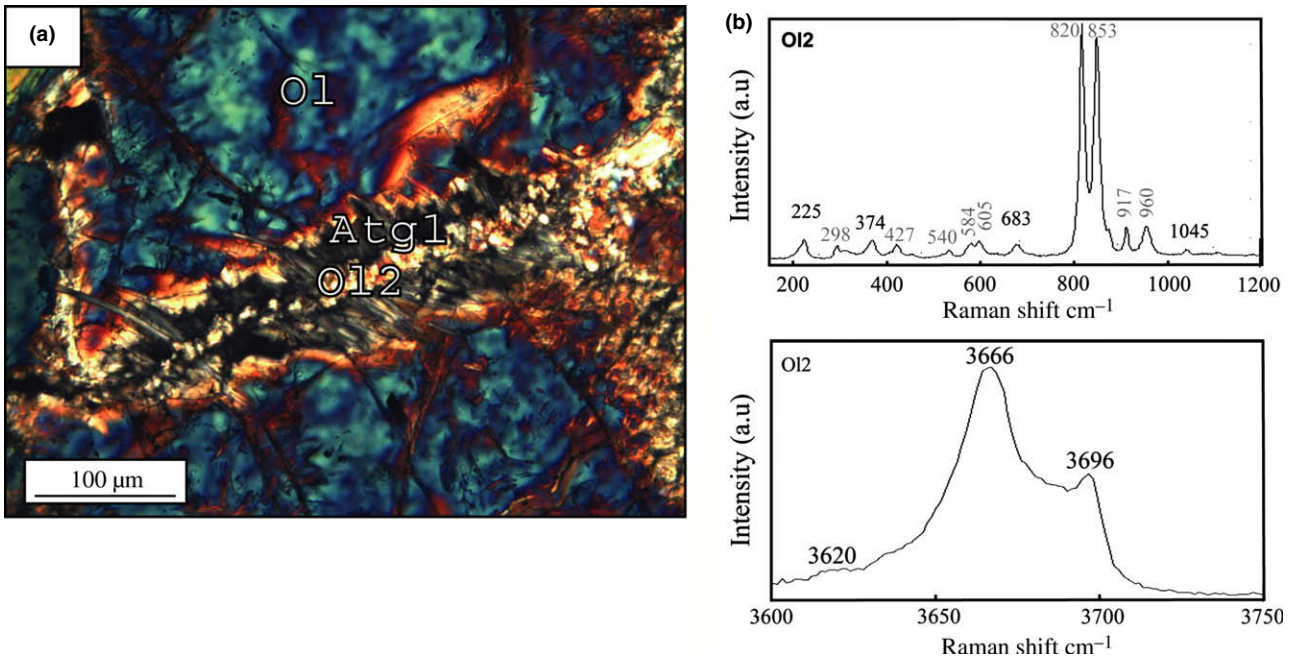


Fig. 5. (a) Microphotograph (cross polarized light) of an antigorite vein crossing an olivine with granoblastic secondary olivine (Ol2) at its centre. (b) Raman spectra of the granoblastic olivine. The secondary olivine possesses additional peaks (black values) corresponding to antigorite (usual peak values of olivine are in grey).

of this secondary olivine present additional lizardite peaks similar to those described previously (Fig. 5b). The orange part of the veins is several centimetres wide and composed of minute olivine of ~10 μm (Fig. 6c). Corresponding olivine Raman spectra are similar to primary mantle olivine spectra suggesting that they correspond to primary recrystallized olivine. The composition of secondary olivine (NiO = no data available, MnO = 0.19–0.20 wt% and X_{Mg} = 0.88–0.89) is similar to primary recrystallized olivine and mantle olivine (NiO = 0.30–0.48 wt%, MnO = 0.10–0.23 wt%, X_{Mg} = 0.90–0.91, Fig. 4a). A second generation of non-oriented antigorite lamellae (atg2) has grown on secondary olivine, primary minerals and atg1 (Fig. 6c). Chlorite areas of several millimetres crystallize on primary recrystallized olivine. Those areas contain spinifex clinopyroxene partially amphibolitized in actinolite (Fig. 6d). The Al_2O_3 (0.08–0.39 wt%) and Cr_2O_3 (0–0.01 wt%) contents and X_{Mg} (0.90–0.93) of the spinifex clinopyroxene differ from mantle clinopyroxene (Fig. 4b).

The peridotite/serpentinite contact of the Toglie cross-section

The peridotite/serpentinite contact is marked by metric to decametric lenses of massive serpentinite surrounded by the foliation of foliated serpentinites. They are mainly made of a dark grey serpentine matrix containing black or white millimetric crystals of peridotitic protolith (olivine < 5%, clinopyroxene < 5% and spinel < 1%).

Among the peridotite minerals, the clinopyroxene and spinel are the least affected by the serpentinization. Clinopyroxene can be totally preserved while orthopyroxene has disappeared, even where it exsolved in the clinopyroxene. In most cases, however, the clinopyroxene is partially replaced by serpentine lamellae oriented parallel to its cleavages. Its composition is zoned: the clinopyroxene core (Al_2O_3 = 4.11–5.21 wt%, Cr_2O_3 = 0.85–1.34 wt%, X_{Mg} = 0.91–0.92) has similar composition to that of slightly serpentinized peridotite while its rim has a low Al_2O_3 (0.00–0.53 wt%) and Cr_2O_3 (0.02–0.22 wt%, Fig. 4b) contents and a high X_{Mg} (0.97–0.98). Spinel is surrounded by a thin chlorite and, sometimes, tremolite corona. Rare olivine relicts have a low NiO content (0.00–0.03 wt%) and X_{Mg} (0.77–0.87) and a high MnO content (0.75–1.8 wt%) suggesting that their composition (and maybe the clinopyroxene rims) was highly modified by chemical interaction with MORB-type melts (e.g., Drouin *et al.*, 2009).

The matrix of the massive serpentinite is composed of large homogenous grey areas of several millimetres with a dirty appearance (atg1, Fig. 7a), a weak birefringence and sometimes an undulatory extinction. Corresponding Raman spectra are intermediate between lizardite and antigorite (Fig. 7b). In a low-frequency region, they are characterized by an intense peak ~1043 cm^{-1} (antigorite) and a weak broad peak ~1080 cm^{-1} (lizardite). In high-frequency region, the spectra present two intense peaks at 3673 and 3700 cm^{-1} corresponding to antigorite and a weak peak at 3685 cm^{-1} corresponding to lizardite. We

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

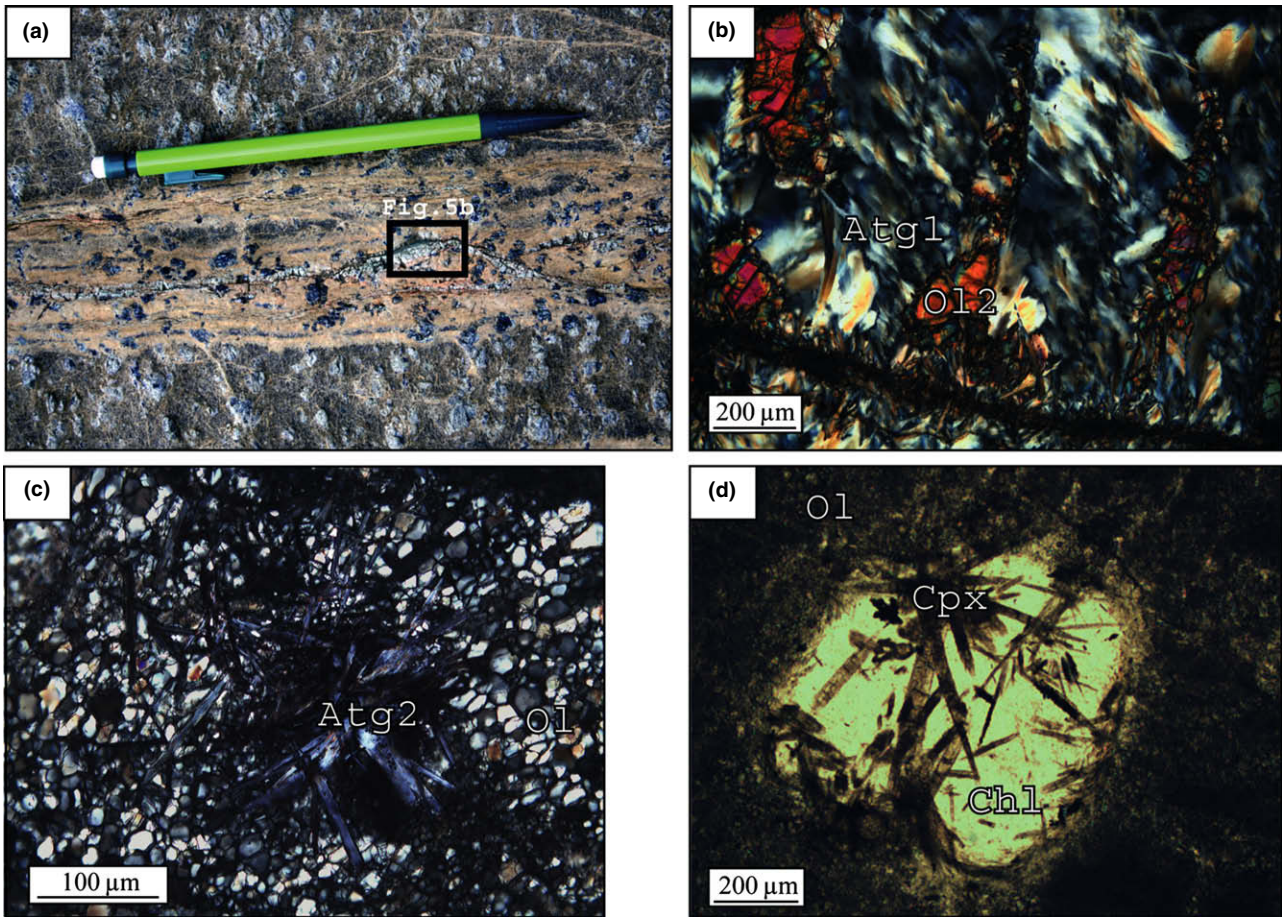


Fig. 6. (a) Network of parallel veins crossing peridotites. The vein is orange with a white centre in relief. It contains angular dark blue crystals identified in thin section as older pyroxene. (b) Microphotograph (cross polarized light) of the centre part of relief veins. Secondary olivine grows into parallel fractures cutting early antigorite. (c) Microphotograph (cross polarized light) of primary recrystallized olivine. Antigorite needles (Atg2) crystallized on that olivine. (d) Microphotograph (plane polarized light) of spinifex secondary clinopyroxene associated with chlorite. Those assemblages grow at the expense of primary recrystallized olivine.

interpret this spectrum as interstratified layers of antigorite and lizardite, suggesting that, locally, the transition lizardite to antigorite is incomplete.

In these serpentinites, the atg1 precursor is hardly preserved. Based on the Al and Cr contents, two kinds of atg1 are distinguished (Table 1): (i) high Al and Cr atg1 and (ii) low Al and Cr atg1. Assuming that the chemical composition of antigorite depends on their precursor, the group (i) corresponds to antigorite formed from pyroxene and the group (ii) corresponds to antigorite formed from olivine.

A second serpentine generation (atg2), composed of micrometric lamellae (1–10 μm), grows on atg1 (Fig. 7a). When it grows on clinopyroxene, those lamellae are oriented parallel to clinopyroxene cleavages. This suggests a late serpentinization of the clinopyroxene. The atg2 crystallization completely obliterates the previous texture. Corresponding Raman spectra are in agreement with published antigorite spectra (e.g. Auzende *et al.*, 2006).

Foliated serpentinites surrounding the massive serpentinite lens constitute the external envelope of the massif. They are composed of thin oriented lamellae of antigorite (atg2) which embed chromite within white chlorite corona, patches of chlorite, small grains of olivine and tremolite, and are associated with magnetite. The oriented lamellae of antigorite mark the foliation of the rocks.

The composition of atg2 is homogenous at the scale of the massif, except for the Cr content, which is inherited from the antigorite precursor. High Cr antigorite is formed from pyroxene and low Cr antigorite, from olivine. The Al content of atg2 is homogenous and does not depend on the antigorite precursor.

Peridotite/serpentinite contact of the Germagnano cross-section

The peridotite/serpentinite contact of the Germagnano cross-section is marked by a massive serpentinite

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

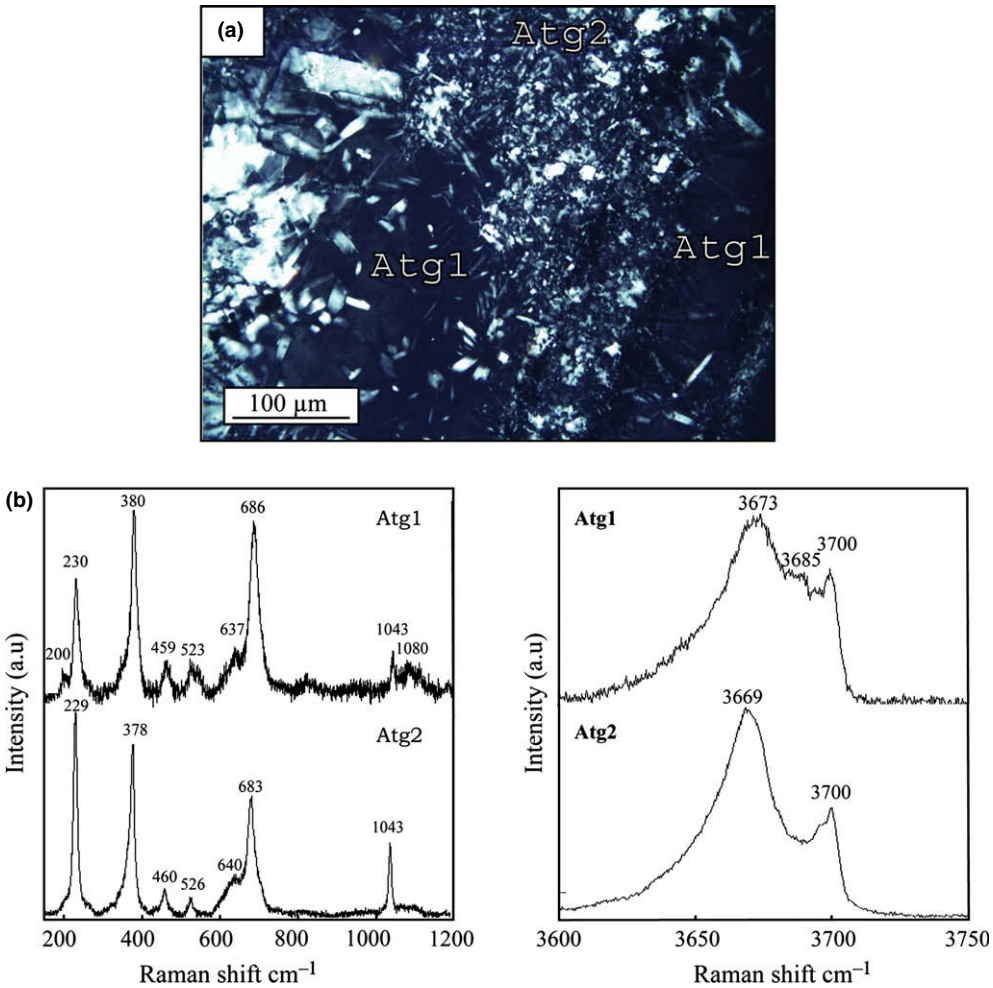


Fig. 7. (a) Microphotograph (cross polarized light) of a massive serpentinite from the Toglie cross-section. Atg2 partially replaces Atg1. (b) Raman spectrum of Atg1 and Atg2.

zone (~100 m, Fig. 2b) mostly composed of antigorite (confirmed by Raman spectroscopy; atg ~80%). Massive serpentinites contain centimetric white pseudomorphs of clinopyroxene composed of tremolite and chlorite (Fig. 8a). Clinopyroxene is rarely preserved in the centre of these aggregates. Its composition (Al_2O_3 = 4.26–5.73 wt%, Cr_2O_3 = 1.07–1.30 wt% and X_{Mg} = 0.90–0.92) is similar to primary clinopyroxene in slightly serpentinized peridotite (Fig. 4b). Metamorphic clinopyroxene crystallized as fibres intermixed with chlorite and/or tremolite (Fig. 8b) or in corona surrounding antigorite, magnetite and minute granoblastic olivine assemblages. It has lower Al_2O_3 (0.03–0.86 wt%) and Cr_2O_3 (0.02–0.40 wt%) contents than mantle clinopyroxene and a highly variable X_{Mg} (0.84–0.96, Fig. 4b). Spinel is largely recrystallized as chromite and chlorite. Orthopyroxene is no longer present in these rocks.

According to their size, two groups of olivine crystals can be identified: coarse grains of ~100 μm and minute grains of ~5 μm (Fig. 8c). Coarse olivine grains possess an irregular shape showing that they have been destabilized during serpentinization episodes. Antigorite lamellae are oriented radially around these grains. The minute olivine grains are granoblastic and surround the coarse olivine grains and the antigorite lamellae. This texture is comparable to the actual oceanic mesh texture (Fig. 8d). On Fig. 8c, the coarse olivine corresponds to the primary mantle olivine, the antigorite is formed from lizardite, and granoblastic olivine crystallized in place of antigorite and magnetite. Primary mantle olivine of massive serpentinite in the Germagnano cross-section has similar Ni contents (NiO = 0.30–0.46 wt%), higher Mn contents (MnO = 0.16–0.45 wt%) and lower X_{Mg} (X_{Mg} = 0.84–0.90) than the primitive olivine of slightly serpentinized peridotites (Fig. 4a). The composition of metamorphic olivine (NiO = 0.35–0.46 wt%, MnO = 0.26–0.40 wt% and X_{Mg} = 0.84–0.89) is similar to one of relict mantle olivine observed in the Germagnano serpentinites (Fig. 4a).

The massive serpentinites are cross cut by several veins with a width varying from several millimetres to

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

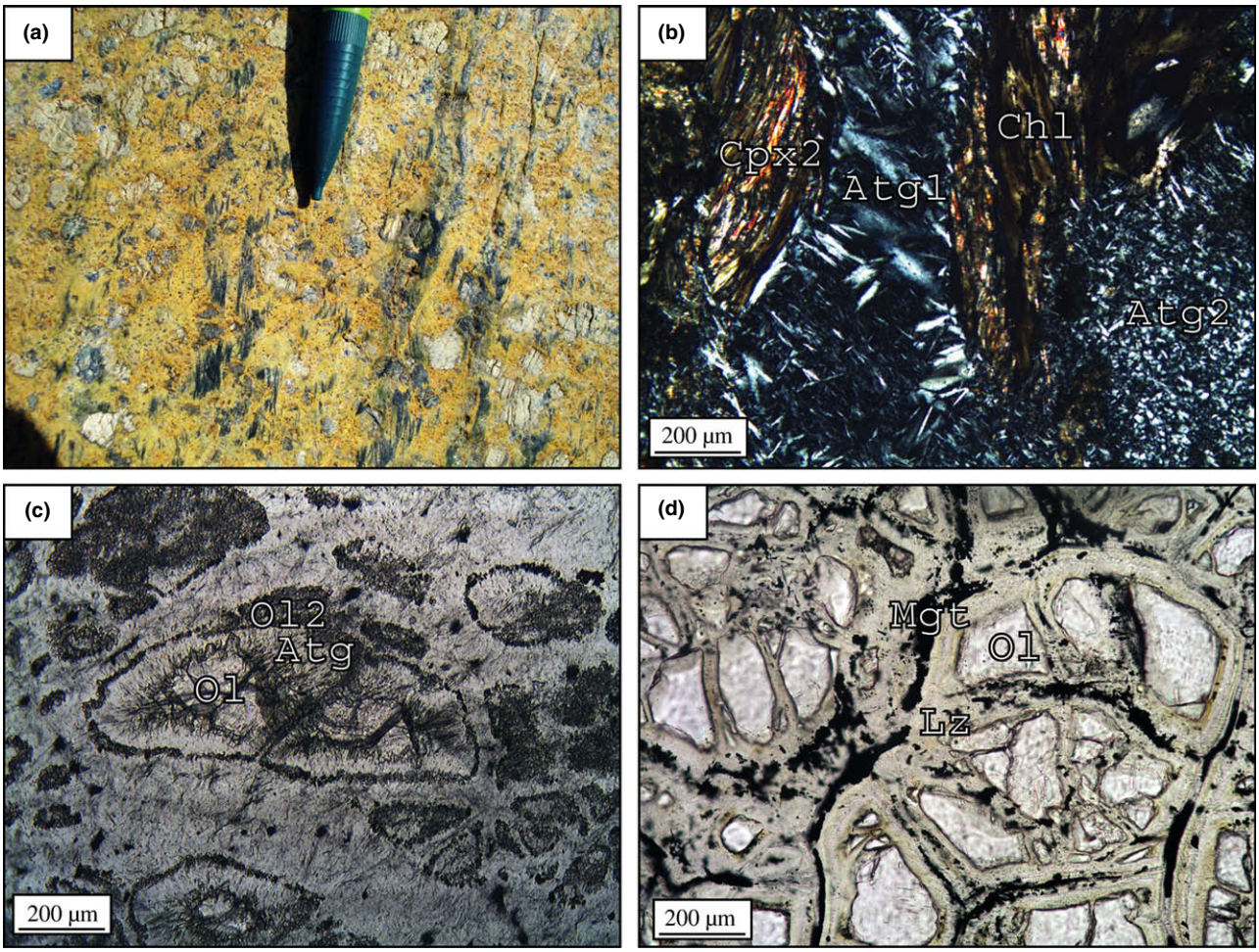


Fig. 8. (a) Massive serpentinite from the Germagnano cross-section. At the outcrop, the rock has centimetric white pseudomorphs of clinopyroxene and a network of small parallel veins. (b) Microphotograph (cross polarized light) of a small vein made of homogenous antigorite (Atg1) partially recrystallized in late antigorite lamellae (Atg2). The host rock is composed of antigorite lamellae, tremolite, chlorite and metamorphic clinopyroxene (CPx). (c) Microphotograph (plane polarized light) of an eclogitized mesh-like texture in a massive serpentinite (sample LZ27a): the centre consists of coarse olivine with an irregular shape and the rims are made of minute granoblastic olivine associated with antigorite lamellae. The two generations of olivine have the same composition. (d) Microphotograph (plane polarized light) of an oceanic serpentinite from the Mid-Atlantic ridge for comparison with (c). It shows a typical mesh as described in the literature: the mesh cells consist of a mesh rim of magnetite in string associated with lizardite and a mesh core consisting of lizardite and chrysotile with sometimes, in the centre, a primary olivine relict with straight boundaries.

centimetres (Figs 8a & 9a,b). The smaller veins (< 1 cm) are composed of homogenous areas of antigorite (Fig. 8b). The larger veins (>1 cm) are in relief and are zoned (Fig. 9b): vein centres are composed of granoblastic olivine (roughly 100 μm) associated with homogenous grey areas of antigorite (atg1) or chlorite while vein boundaries are composed of antigorite lamellae (atg2, Fig. 9c). On Fig. 9d, the homogenous grey area of antigorite is crossed by a vein of serpentine with oriented lamellae and a higher birefringence. Both textures are partially replaced by granoblastic olivine. The newly formed olivine preserves the dirty appearance of the homogenous areas, while that formed from the oriented fibres is cleaner. At the boundaries of relief veins, the antigorite lamellae grew at the expense of secondary olivine and homogenous antigorite. The following relative chronology can be established: atg1 $\Rightarrow$ secondary olivine $\Rightarrow$ atg2.

In these veins, the secondary olivine presents an unusual spectrum with additional peaks of lizardite (Fig. 9e). The NiO (0.27–0.50 wt%) and MnO (0.23–0.36 wt%) contents, and X_{Mg} (0.88–0.89) of the secondary olivine are similar to that of the host rock (Fig. 4a).

Metabasite

The slightly serpentinized peridotites of the Toglie cross-section are crossed by coarse-grained metagabbro pods and dykes, metadolerite dykes and, in a 50 m area, dykes of ultramylonitic gabbros. The metamorphic assemblages of the metabasites allows the *P–T* evolution of Lanzo massif to be constrained.

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

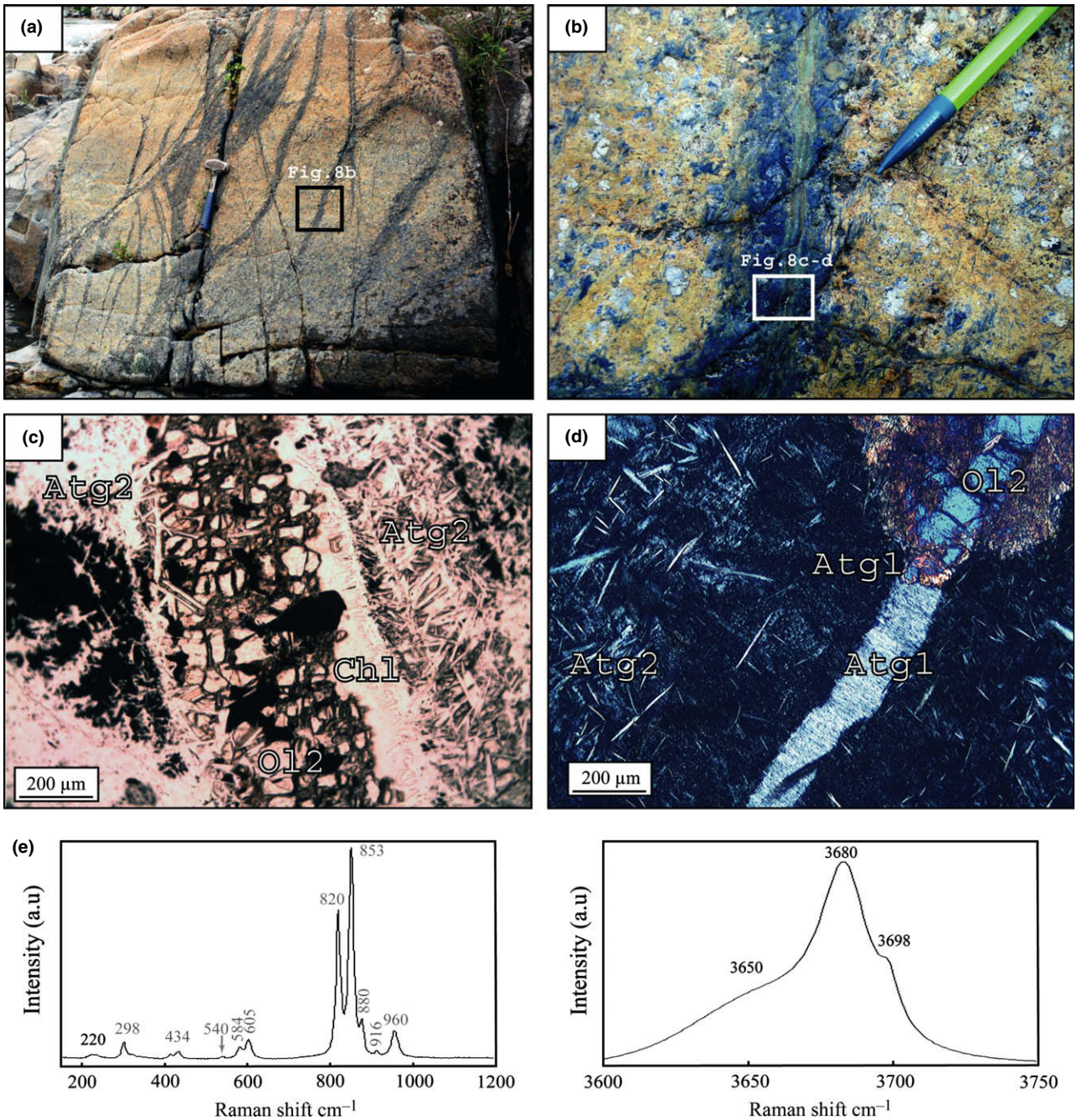


Fig. 9. Massive serpentinites from the Germagnano cross-section. (a) Massive serpentinite crossed by relief Alpine metamorphic veins. (b) Relief vein with a green and orange centre and dark blue boundaries. The contact with the host rock is diffuse. (c) Microphotograph (plane polarized light) of a relief vein crossing massive serpentinites. Vein centre is composed of granoblastic olivine and chlorite. Atg2 replaces these two minerals. (d) Microphotograph (cross polarized light) of relief veins crossing massive serpentinites. The Atg1 is crosscut by a vein of serpentine with oriented fibres and a higher birefringence. This morphological variation occurs as the vein crosses from serpentine to secondary olivine. (e) Raman spectra of secondary olivine. It possesses additional peaks (black values) that could correspond to lizardite (usual peak values of olivine are in grey).

Ultramylonitic gabbros

In a 50 m area, in the centre of the Toglie cross-section, the peridotites are crossed by a mass of ultramylonitic gabbros dykelets of several centimetres to decimetres. These dykes can isolate peridotite lenses or are emplaced in a conjugate facture system (Fig. 10a) and are connected to massive metagabbro pods.

Ultramylonitic metagabbros have a porphyroclastic texture. They consist of melanocratic bands of clinopyroxene, brown hornblende and olivine and leucocratic bands of plagioclase (Fig. 10b). Primary

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

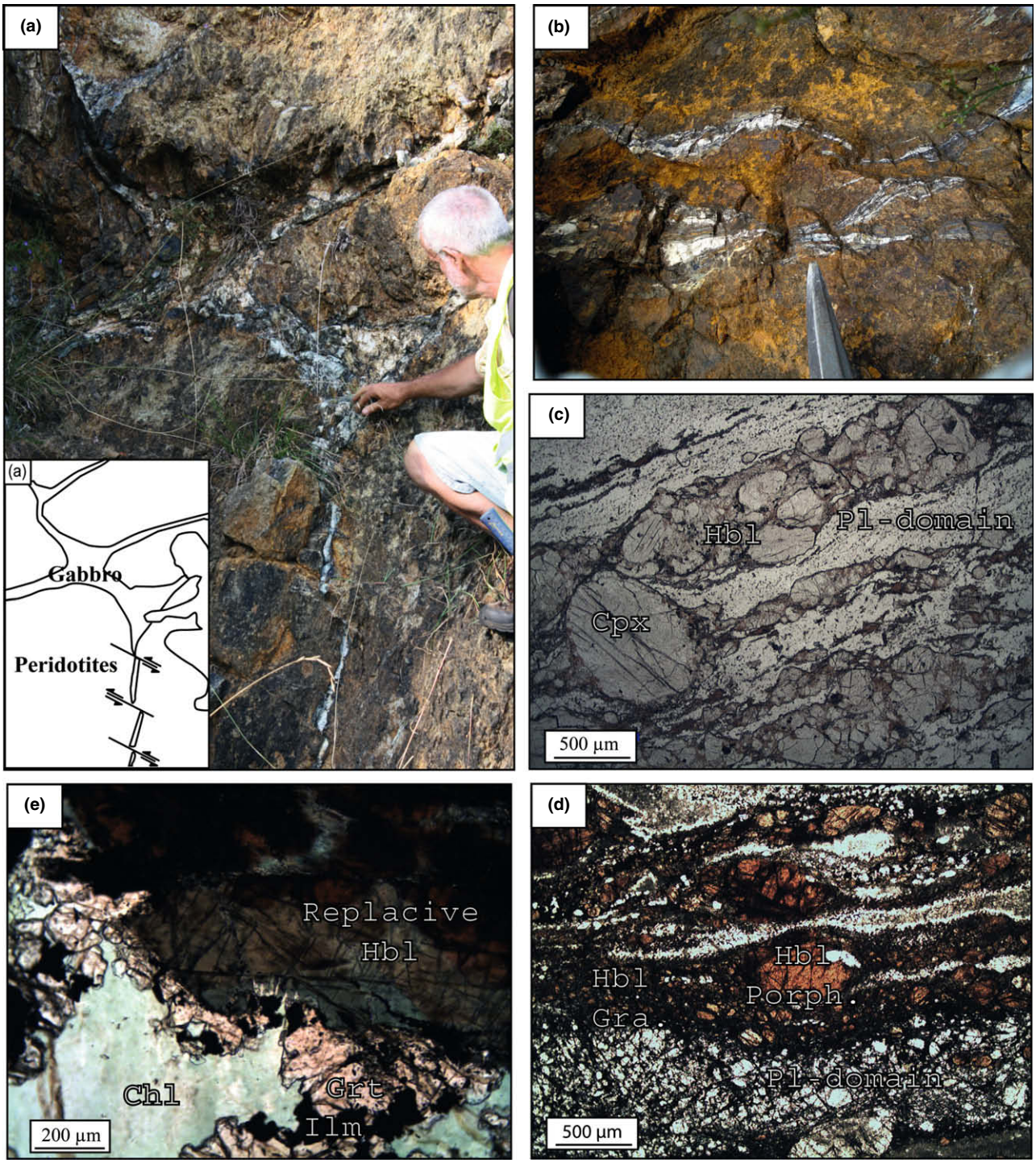


Fig. 10. (a) Ultramylonitic gabbro emplaced in a conjugate fracture system crosscutting peridotites. (b) Ultramylonitic gabbros crosscutting peridotites. They are composed of black and white bandings. (c) Microphotograph (plane polarized light) of an ultramylonitic gabbro with porphyroclasts of clinopyroxene. The layering is marked by oxide lines. Leucocrate bands are composed of fine granoblastic plagioclase. Melanocrate bands are composed of clinopyroxene porphyroclasts with pressure shadows of brown hornblende and clinopyroxene granoblasts. (d) Microphotograph (plane polarized light) of hornblende porphyroclasts (Hbl Porph.) surrounded by hornblende granoblasts (Hbl Gra.) and ilmenite (e) Microphotograph (plane polarized light) of hornblende porphyroclast zoning.

minerals are porphyroclastic and have pressure shadows composed of small grains of neoblasts of clinopyroxene and brown hornblende (Fig. 10c,d). Clinopyroxene porphyroclasts have undulatory extinction and kink bands and can contain brown hornblende blebs. The tails of clinopyroxene and

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

brown hornblende porphyroclasts are composed of small grains of pyroxene and/or brown hornblende and ilmenite (Fig. 10c,d). Locally, thin coronas of titanite surround the ilmenite. Olivine is totally preserved suggesting that water was absent during the later stages of metamorphic evolution. The primary plagioclase domains are recrystallized into a thin matrix of granoblastic plagioclase (< 10 μm). In the ultramylonitic gabbros, the HP metamorphism is limited to very rare coronas of garnet and chlorite surrounding hornblende porphyroclasts or fine-grained aggregates of jadeite, quartz and needles of zoisite in the plagioclase domain.

The main mineralogical assemblages of ultramylonitic gabbros correspond to a low-pressure (LP) assemblage acquired during the cooling of magma. The temperature of these LP parageneses can be calculated using the amphibole thermobarometer of Ernst & Liu (1998), based on Ti content of the M2 site that increases with increasing temperature. The use of Ti thermometer requires an excess of Ti in the system. We assume that this condition is realized when Ti is present as an oxide (ilmenite, rutile) or in titanite. The accuracy of this thermometer has been estimated at the Institut für Mineralogie (Hannover, Germany) using published and unpublished experimental data, and temperature estimates are accurate to $\pm 40°$ (J. Koepke, pers. comm.). However, Ti content is always higher when amphibole is in contact with ilmenite; thus, these values were not used for calculations.

Hornblende is divided into four types. (i) Hornblende blebs consist of minute grains of 10 μm enclosed within igneous clinopyroxene and are generally elongated parallel to pyroxene cleavages. Its composition is highly titaniferous (TiO_2 = 4.40–4.79 wt%, Table 2, Fig. 11) and corresponds to temperatures ranging from 1020 to 1030 °C. (ii) Porphyroclastic brown hornblende is centimetric and has an irregular zoning from dark to light brown depending on its TiO_2 content (4.15–5.25 wt%, Fig. 11). The estimated formation temperature varies from 1010 to 1030 °C. (iii) Locally, the porphyroclastic brown hornblende rims can be zoned from brown to green over 500 μm (Fig. 10e). The TiO_2 contents of replacive amphibole vary from 3.61 wt% for the light brown hornblende to 0.32 wt% for green hornblende (Table 2 & Fig. 11). Those temperatures of formation correspond to cooling from 990 to 560 °C. The porphyroclastic and replacive hornblendes are crossed by HP veins of chlorite and clinopyroxene ~20 μm long needles suggesting that their formation is oceanic. (iv) The tails of porphyroclastic hornblende and clinopyroxene are composed of fine aggregates of granoblastic brown hornblende, clinopyroxene and ilmenite. The TiO_2 contents of hornblende granoblasts vary from 3.67 to 4.38 wt% (Fig. 11), which correspond to a formation temperature from 990 to 1020 °C (Table 2).

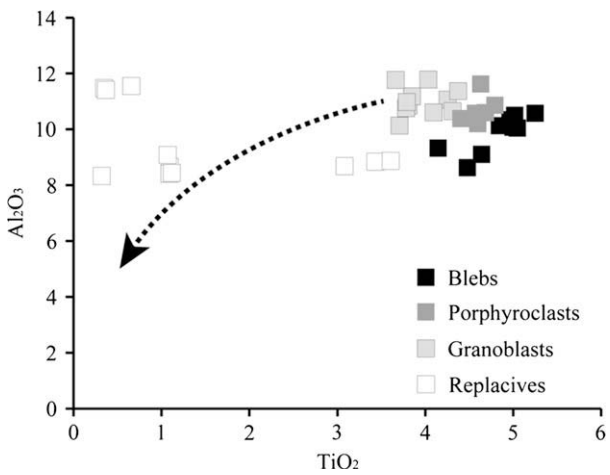


Fig. 11. TiO_2 (wt%) *v.* Al_2O_3 (wt%) contents of hornblende from mylonitic gabbros. The black dotted arrow shows the theoretical evolution of TiO_2 and Al_2O_3 contents of hornblende predicted by Ernst & Liu (1998) model during the isobaric cooling of the oceanic lithosphere.

In the thermobarometer of Ernst & Liu (1998), pressure is obtained by combining the Al_2O_3 content with the TiO_2 content of amphibole. In the ultramylonitic metagabbros of Lanzo massif, the Al_2O_3 content is constant in the different hornblende types (Fig. 11, $Al_2O_{3(blebs)}$ = 10.19–11.62 wt%, $Al_2O_{3(porphyroclasts)}$ = 8.62–10.57 wt%, $Al_2O_{3(granoblasts)}$ = 9.35–11.77 wt%, $Al_2O_{3(replacives)}$ = 8.32–11.47 wt%), while the TiO_2 is variable. The high-Ti hornblende records pressures ranging from negative pressure to 0.4 GPa. Those estimates are poor, but coherent with the emplacement of the gabbros at LP in the oceanic lithosphere. However, the pressure estimates for replacive hornblende range from 0.3 to 1.7 GPa. The model of Ernst & Liu (1998) predicts a diminution of Al_2O_3 content with TiO_2 content during the isobaric cooling of the oceanic crust (Fig. 11). Ernst & Liu (1998) suggest that, during oceanic cooling, the replacive hornblende exsolves TiO_2 as ilmenite (Fig. 10e), while the Al_2O_3 is not redistributed explaining those overly HPs.

Metagabbros and dolerites

Two kinds of metagabbro pods along the Toglie cross-section were observed, foliated and massive metagabbros. Foliated metagabbros are composed of green millimetric to centimetric jadeitic clinopyroxene and white areas corresponding to the plagioclase domain (Fig. 12a). They have a foliation varying from N030 to N050 with a dip of E70. Meta-doleritic dykes with planar structure, parallel to the selvages and interpreted as magmatic fluidity, crosscut the foliation of metagabbro pods (Fig. 12b). This demonstrates that the deformation of these metagabbros, along with ultramylonitic gabbros, is oceanic.

Massive metagabbros record a HP metamorphism that induced a partial or total recrystallization of

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

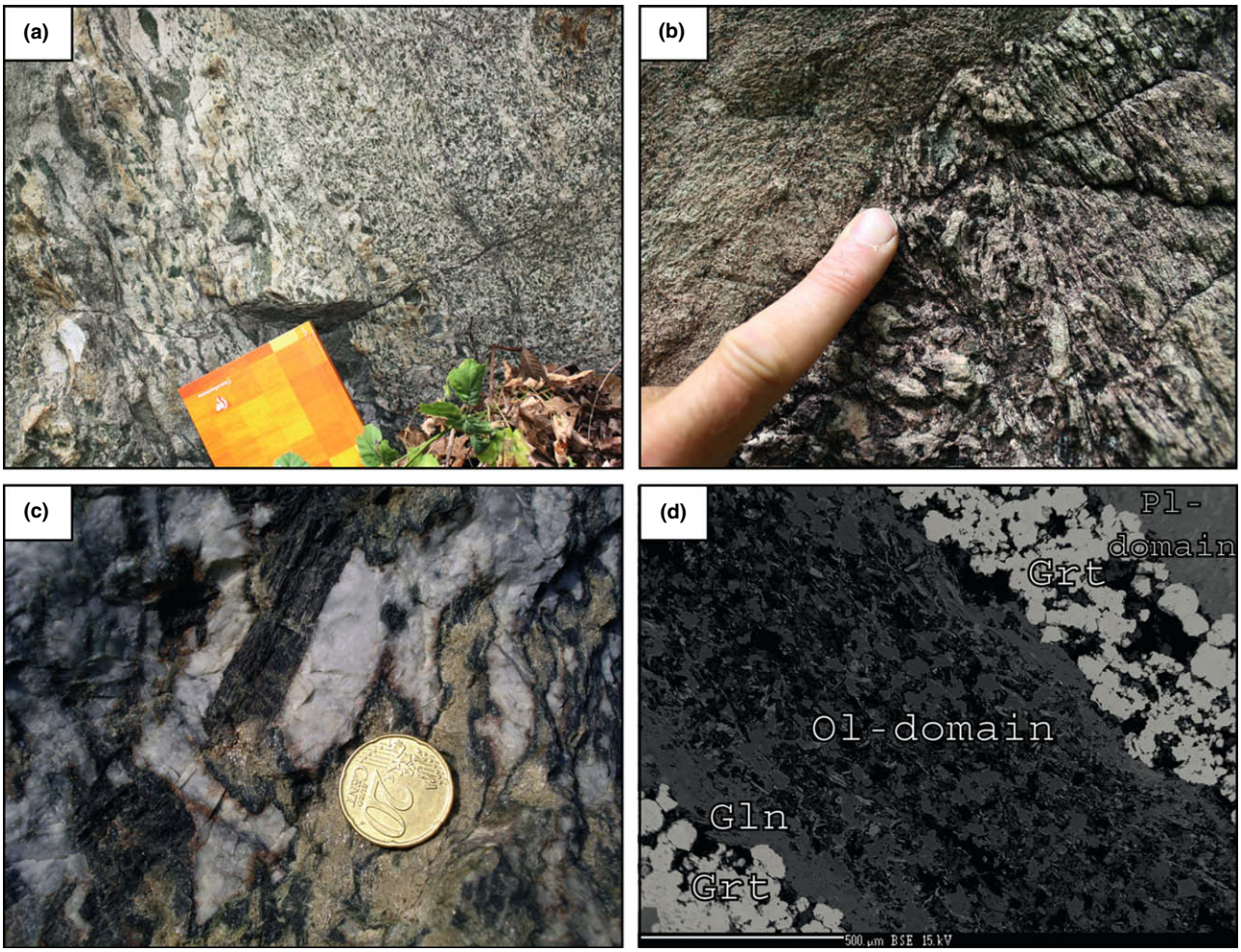


Fig. 12. (a) Foliated metagabbros made of green jadeitic crystals and a white matrix. The crystal size varies rapidly from the millimetre to the centimetre. (b) A dyke of metadolerite with a flow structure crosscutting foliated metagabbro pod. (c) Coarse grain metagabbro. Olivine domains are brown/yellow. In contact with the plagioclase domain, they show a black corona of glaucophane and a red corona of garnet. Black prisms of magmatic pyroxene are preserved. (d) Backscattered electron image of a coarse grain metagabbro. The olivine domain (Ol-domain) is separated from plagioclase domain by a double corona of glaucophane and garnet.

magmatic domains. The plagioclase domain is highly recrystallized into HP microcrystalline assemblages mostly composed of epidote needles of 20–50 μm, jadeite/omphacite, quartz and kyanite grains of 20 μm. Occasionally, in the centre of the microcrystalline aggregate, the jadeite/omphacite and quartz are partially destabilized into fine crystallized areas of oligoclase. Primary magmatic augite (Table 3) can be preserved as black centimetric prisms (Fig. 12c). Mostly, it is replaced by actinolite crystals of $\sim$50 μm diameter surrounded by a glaucophane corona of $\sim$10 μm width. The actinolite crystals are oriented in the clinopyroxene domain suggesting an epitaxial crystallization of the amphibole from the clinopyroxene. Olivine domains are composed of microcrystalline aggregates of tremolite, chlorite, omphacite, glaucophane, talc and quartz of $\sim$50 μm in diameter. The olivine and plagioclase domains are separated by a double corona composed of black micrometric glaucophane crystals towards olivine and of rounded red garnet crystals of $\sim$200 μm in diameter towards plagioclase (Fig. 12d).

The primitive domains of the metagabbros have been replaced by micrometric assemblages containing garnet and omphacite. To constrain the equilibration temperature of the metagabbros, the thermometers of Ellis & Green (1979) and Powell (1985), based on Mg/Fe exchange between omphacite and garnet were used. The garnet displays a slight chemical zoning from core to rim (Table 3) and the composition of omphacite microcrystals is homogenous at millimetric scale (Table 3) suggesting that those minerals are in equilibrium at this scale. The garnet/omphacite couples were selected in a 100 μm^2 area. Ryburn *et al.* (1975) have shown that a significant amount of Fe^{3+} in clinopyroxene composition can cause a large error in temperature calculation. The Fe^{3+} content of omphacite was estimated by stoichiometry to determinate

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

Table 3. Microprobe analysis of metagabbros minerals separated by crystallographic domains. Cations are normalized to four oxygen for olivine, six oxygen for clinopyroxene and 28 oxygen for chlorite.

	Ol-domain								Cpx domain Act			Pl-domain				
	Grt core	Grt rim	Gln	Tlc	Act	Chl	Cpx	Cpx	Cpx	Act	Gln	Pg	Gln	Ep	Cpx	Ky
SiO_2	38.74	38.95	60.02	62.02	56.02	29.86	55.18	56.54	54.81	57.67	58.35	47.76	58.32	40.24	59.56	37.54
TiO_2	0.09	0.01	0.00	0.03	0.07	0.00	1.57	0.11	0.05	0.00	0.05	0.06	0.07	0.07	0.00	0.01
Al_2O_3	21.94	22.07	12.36	0.74	1.69	20.20	8.10	9.94	0.32	1.00	10.44	40.71	11.59	32.90	24.26	62.94
FeO	27.42	27.45	4.44	5.01	7.36	13.47	3.76	3.34	5.34	5.84	6.69	0.22	7.06	0.88	0.72	0.12
MnO	0.89	0.65	0.05	0.02	0.07	0.13	0.10	0.00	0.17	0.08	0.06	0.00	0.04	0.00	0.02	0.03
MgO	4.59	4.75	13.12	27.59	18.51	25.11	10.56	10.12	15.46	20.05	13.13	0.30	12.44	0.01	0.96	0.01
CaO	7.38	7.86	0.75	0.05	11.92	0.01	16.10	14.52	24.40	12.52	2.93	0.12	2.11	24.62	1.88	0.06
Na_2O	0.00	0.01	7.01	0.15	0.75	0.00	5.09	6.00	0.15	0.56	5.85	7.35	6.31	0.09	13.32	0.00
K_2O	0.02	0.00	0.00	0.11	0.03	0.06	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.40	0.01	0.00	0.03	0.00
Cr_2O_3	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.04	0.00	0.02	0.03	0.03	0.11	0.00	0.00	0.02	0.06	0.00
Total	101.07	101.75	97.83	95.80	96.46	88.93	100.49	100.64	100.72	97.75	97.66	96.92	97.95	98.83	100.82	100.70
Si	6.00	5.99	7.98	7.98	7.93	5.79	1.97	1.99	2.00	7.99	7.92	5.98	7.89	3.03	2.00	4.03
Ti	0.01	0.00	1.94	0.11	0.28	4.62	0.34	0.41	0.01	0.16	1.67	6.01	1.85	2.92	0.96	0.00
Al	4.01	4.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	7.95
Fe^{2+}	3.55	3.53	0.49	0.54	0.87	2.18	0.11	0.10	0.16	0.68	0.76	0.02	0.80	0.00	0.02	0.01
Fe^{3+} [a]	< 0.01	0.01					< 0.01	< 0.01	< 0.01						< 0.01	
Mn	0.12	0.08	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	1.06	1.09	2.60	5.29	3.91	7.26	0.56	0.53	0.84	4.14	2.66	0.06	2.51	0.00	0.00	0.00
Ca	1.23	1.30	0.11	0.01	1.81	0.00	0.62	0.55	0.95	1.86	0.43	0.02	0.31	0.00	0.00	0.01
Na	0.00	0.00	1.81	0.04	0.20	0.00	0.35	0.41	0.01	0.15	1.54	1.78	1.65	0.00	0.05	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.87	0.00
Cr	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	16.00			0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.07	
OH			2.00	4.00	2.00	0.01	0.00	0.00		2.00	2.00	4.00	2.00	1.00	0.00	
Total	15.98	16.01	16.95	17.98	17.02	35.90	4.00	4.00	3.99	17.00	17.00	17.94	17.01	7.01	3.96	12.00

[a]Estimated by stoichiometry.

the distribution coefficient between clinopyroxene and garnet.

Temperatures obtained are between 540 (at 0.5 GPa) and 590 °C (at 2.5 GPa) for the Ellis & Green (1979) thermometer and between 520 (at 0.5 GPa) and 560 °C (at 2.5 GPa) for the Powell (1985) thermometer. From these values, the barometer of Holland (1983), based on jadeite content of omphacite, was used. This barometer depends on albite ⇒ jadeite + quartz reaction. However, albite is no longer present in the samples, and so the 1.36–1.78 GPa range given by the Holland (1983) barometer is a minimum estimate. Pelletier & Müntener (2006) indicated a peak of metamorphism at 550–620 °C and 2.0–2.5 GPa for the Lanzo massif. These values were obtained for kyanite + talc + chloritoid and talc + chloritoid + garnet domains in metagabbro dykes by thermodynamic calculation (see Pelletier & Müntener, 2006 for further details). Although our temperature and minimum pressure estimates are in agreement with those of Pelletier & Müntener (2006), their more precisely constrained values will be used as the reference values for the metamorphic peak.

DISCUSSION

The magmatic and metamorphic evolution of the metagabbros

The succession of different serpentine generations permits the reconstruction of a qualitative *P–T* path of oceanic cooling, subduction and then exhumation. The early emplacement of gabbros and dolerites in the peridotites means that they have recorded the same metamorphic evolution as ultramafic rocks and allows the *P–T* path of the massif to be quantified. Two contrasting parageneses have been found in these magmatic rocks. Dykes of mylonitic gabbros are composed of clinopyroxene, olivine, plagioclase, hornblende, ilmenite and titanite. This corresponds to a LP and high-temperature (HT) paragenesis; the high-pressure–low-temperature (HP–LT) metamorphic overprint is very limited in these rocks. On the other hand, the paragenesis of metagabbro pods is mainly eclogitic with a few LP mineral assemblages consisting of actinolite, chlorite, albite and epidote and a few relicts of magmatic augite.

Lanzo (meta)gabbros have MORB compositions (Bodinier, 1988) demonstrating their oceanic origin. In the mylonitic gabbros, the porphyroclastic brown hornblende displays high TiO_2 contents (4.15–5.25 wt%) showing that they are magmatic. The formation of hornblende blebs enclosed into magmatic porphyroclasts of clinopyroxene suggests that they formed by silicate melt trapped during magmatic crystallization (Coogan *et al.*, 2001). This is consistent with their TiO_2 contents (4.40–4.79 wt%) that correspond to suprasolidus formation temperature (1020–1030 °C).

The TiO_2 content of hornblende granoblasts (3.67–4.38 wt%) is lower than that of magmatic porphyroclasts and blebs (Fig. 11). Corresponding temperature estimates are between 990 and 1020 °C. Thus, the dynamic recrystallization, which leads to the formation of the hornblende granoblasts, occurs at HT just after the crystallization of the magma. It suggests that the

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

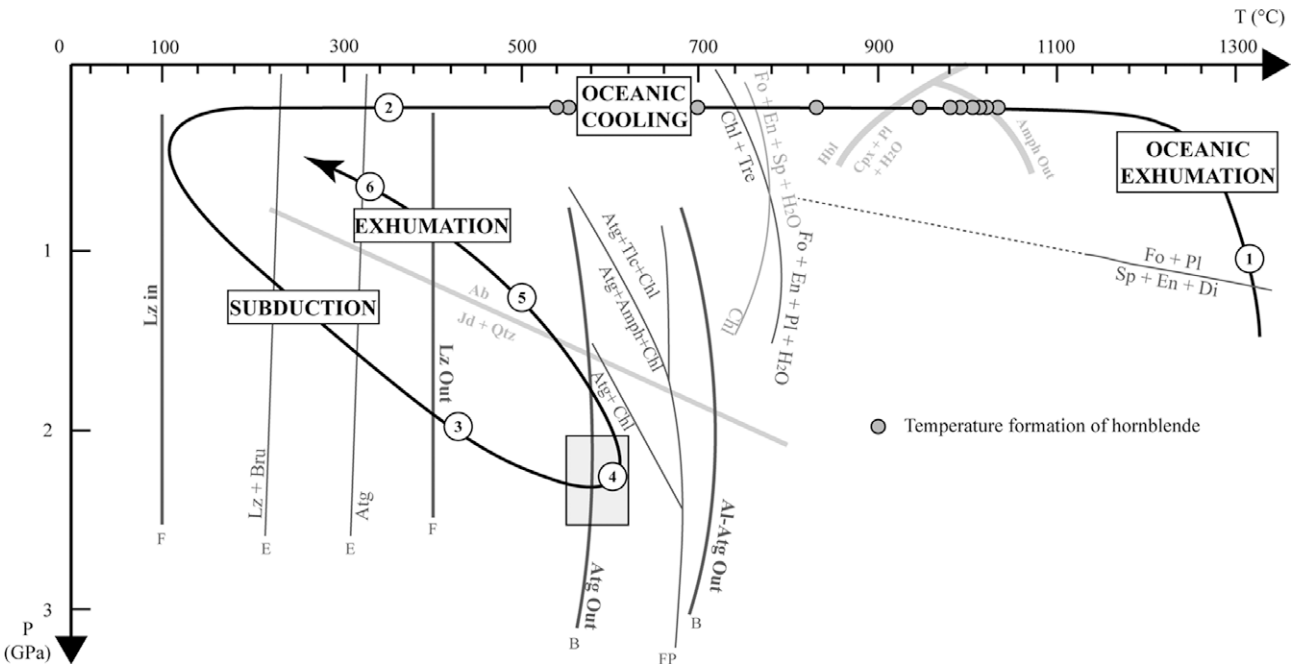


Fig. 13. *P–T* path of mafic and ultramafic rocks of the Lanzo massif. During oceanic exhumation in an OCT context, the mantle passes the transition from spinel lherzolite to plagioclase lherzolite (1). Then, during LP cooling (2), the peridotites and the metagabbros cross, in the presence of H_2O, successive reactions leading to the disappearance of primary phases (olivine, pyroxene and plagioclase). At high temperature (HT), the mylonitic gabbros record the beginning of the cooling of the oceanic lithosphere: grey bold dots correspond to hornblende temperature estimates (Table 2). At lower temperature, plagioclase and spinel react with pyroxene and olivine to form chlorite and chlorite/tremolite assemblages. From 400 °C, peridotites are partially to fully serpentinized to lizardite (2) at the expense of olivine and orthopyroxene (F: Martin & Fyfe, 1970). During alpine subduction (3), the lizardite breaks down to antigorite (E: Evans, 2004). In the metagabbros, the prograde metamorphism is marked by the destabilization of igneous and LP/low-temperature (LT) metamorphic phases to high-pressure/HT phases of eclogite facies. At *P–T* metamorphic peak (4), Al-poor serpentine is replaced by secondary olivine (B: Bromiley & Pawley, 2003) and the paragenesis Cpx + Chl +/− Amph is stable in ultramafic rocks (FP: Fumagalli & Poli, 2005). During the retrograde path, a new antigorite generation is formed at the expense of other phases (5) while in metagabbros quartz and jadeite are transformed into albite. A later serpentinization step could correspond to the crystallization of antigorite and lizardite micro-phases (6) on secondary olivine at LP/LT.

magma has been emplaced in fractures of the lithosphere during tectonic activity.

The rare zoning of hornblende porphyroclasts from light brown to green with low TiO_2 content (0.32–3.61 wt%) indicates that water circulation was limited after the HT stage and the mylonitic gabbros record little evidence of the cooling of the lithosphere.

In the metagabbro pods, the crystallization of LP (actinolite and chlorite) and then HP assemblages (omphacite, garnet, kyanite, talc, glaucophane, zoisite and quartz) at the expense of igneous or previous LP phases reveals an evolution from greenschist facies conditions to eclogite facies conditions. Phase relationships of these different facies allow us to propose the following geodynamic evolution (Fig. 13): (i) actinolite, hornblende, tremolite and chlorite crystallization at the expense of igneous phases are attributed to LP oceanic metamorphism during oceanic exhumation. As is classically described (e.g. Messiga & Tribuzio, 1991), olivine, reacting with plagioclase, is replaced by chlorite/tremolite aggregates, whereas augite is replaced by actinolite and/or green hornblende during oceanic lithosphere cooling. (ii) During subduction, the crystallization of HP assemblages (omphacite, garnet, kyanite, talc, glaucophane, zoisite, quartz) at the expense of igneous and LP metamorphic phases is attributed to the burial of the massif to eclogite facies conditions. (iii) Retrograde evolution during massif exhumation, from subduction to a collision context, is limited to a discrete omphacite destabilization into albite and epidote.

The HP–LT metamorphism of the gabbros is controlled by the presence of hydrous oceanic phases. Ultramylonitic metagabbros do not record the alpine metamorphism because the water circulation might have been limited in these rocks during oceanic spreading. On the other hand, the metagabbro pods largely record the Alpine metamorphism, with the crystallization of HP hydrous phases (glaucophane, talc). This suggests that metagabbro pods were hydrated and largely metamorphosed during oceanic step.

Three steps of serpentinization in ultramafic rocks

According to field work observations and the *P–T* path obtained from the associated metagabbros, the ultramafic rocks of Lanzo massif have recorded four geodynamic steps (Fig. 13): (i) oceanic exhumation of the

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

peridotite in OCT context; (ii) ocean floor cooling and partial hydration; (iii) subduction; and (iv) exhumation during subduction or continent collision. The different geodynamic steps produced three serpentine generations in the ultramafic rocks.

Plagioclase dykelets and coronas surrounding spinel show that spinel peridotites of Lanzo massif are partially equilibrated in the plagioclase lherzolite domain and intruded by basic magmas during massif oceanic exhumation in an OCT context (Bodinier, 1988; Muntener *et al.*, 2004; Piccardo *et al.*, 2007). This event is rarely preserved because plagioclase is destabilized during oceanic expansion or subduction: in most rocks, it is recrystallized into chlorite and actinolite and/or into garnet, zoisite and omphacite assemblages.

Serpentinite resulted from hydrothermal alteration of ultramafic rocks at 100 °C < T < 700 °C (Bromiley & Pawley, 2003; Andreani *et al.*, 2007). During oceanic expansion, peridotites, in contact with oceanic water, at temperatures below 400 °C (Agrinier & Cannat, 1997; Bach *et al.*, 2004), were largely hydrated and transformed into serpentinite mostly composed of lizardite (Mével, 2003; Evans, 2004; Andreani *et al.*, 2007). This step is largely preserved in slightly serpentinized peridotites where lizardite crystallizes in veins crossing the olivine and orthopyroxene and locally, when the hydration is more important, into mesh and bastite texture (Viti & Mellini, 1998). Slightly serpentinized peridotites also contain antigorite veins growing across lizardite veins and primary minerals. Even if lizardite/antigorite transition does not depend much on pressure, it is admitted that antigorite is the higher pressure form of the serpentine (Scambelluri *et al.*, 1995; Ulmer & Trommsdorff, 1995; Wunder & Schreyer, 1997; Auzende *et al.*, 2006; Groppo & Compagnoni, 2007). Thus, this structural relationship suggests that lizardite recrystallization into antigorite occurs during the alpine subduction.

In ultramafic rocks, the two antigorite generations (atg1 and atg2) are separated by the crystallization of secondary olivine.

(1) The first generation of antigorite (atg1) crystallized from all previous minerals. In massive serpentinites, it is sometimes represented as an intermediate Raman spectrum between lizardite and antigorite. This suggests that, in serpentinites, the alpine serpentinization (antigorite) overprints the oceanic serpentinization (lizardite, Fig. 13).
(2) The secondary olivine grew from the early antigorite in the slightly serpentinized peridotites and in massive serpentinites. This antigorite breakdown into olivine has already been observed in previous works (Scambelluri *et al.*, 1995; Trommsdorff *et al.*, 1998; Hermann *et al.*, 2000; Nozaka, 2003; Padron-Navarta *et al.*, 2008), where it was interpreted as antigorite dehydration during prograde metamorphism (Fig. 11). The crystallization of secondary olivine is associated with chlorite, but never with orthopyroxene. This suggests that the classical reaction Atg = Ol + Opx + H_2O (e.g. Garrido *et al.*, 2006) is incomplete in the Lanzo massif.
(3) A late antigorite (atg2) crystallized from previous minerals (primary minerals, early antigorite and secondary olivine) in the massive and foliated serpentinites. Its crystallization could correspond to a retrograde serpentinization episode during massif exhumation (Fig. 13). This serpentinization step is accompanied by a strong deformation obliterating previous structures at outcrop and thin-section scale.

The HP stability of antigorite relative to secondary olivine is controlled by its composition. According to Bromiley & Pawley (2003), a few wt% of Al_2O_3 in antigorite is enough to stabilize its structure at higher temperatures and pressures: low Al antigorite is stable until 550 °C while high Al antigorite break down is completed at higher temperature (700 °C). In the ultramafic rocks of the Lanzo massif, the *P–T* conditions of peak metamorphism (2.0–2.5 GPa and 550–620 °C) is in the divariant field over which antigorite breaks down into enstatite + olivine + chlorite + H_2O (Fig. 13). The absence of orthopyroxene suggest that this dehydration reaction may be stopped after an intermediate step.

Microprobe analysis of mantle and secondary olivine in ultramafic rocks shows significant variation in MnO content and X_{Mg} as a function of rock lithology (peridotite or serpentinite). These compositional variations are summarized in Fig. 4a. The MnO content of olivine increases progressively from peridotite to serpentinite while the X_{Mg} decreases. This suggests that its composition was modified by external fluid during oceanization. However, in each rock type, it is impossible to distinguish the two olivine groups: there is an overlapping range of composition between primary and metamorphic olivine. The similar composition of mantle and secondary olivine in the serpentinites or peridotites suggests that the serpentinization and deserpentinization processes during subduction evolved in a closed system. As suggested in Fig. 8c, the formation of metamorphic olivine requires the involvement of Fe-oxide (magnetite) during antigorite breakdown. In that case, the metamorphic olivine composition can be explained by the reaction: magnetite + antigorite ⇒ olivine2 + H_2O.

In the same way, other secondary minerals can be associated with this dehydration step. Metamorphic clinopyroxene crystallization was observed coexisting with tremolite and/or chlorite. Fumagalli & Poli (2005) observed experimentally this three-phase assemblage at similar *P–T* conditions (2.2 GPa and 700 °C) in olivine-poor lherzolite.

The retrograde evolution is essentially marked by the crystallization of a late antigorite in the massive

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

and foliated serpentinites composing the envelope of the massif. The Raman spectra of secondary olivine are associated with a serpentine structure (lizardite or antigorite). The origin of this serpentine micro-phase remains unclear. It could represent relicts of the prograde serpentine that is destabilized into secondary olivine at the metamorphic peak. On the other hand, it could be interpreted as retrograde serpentine crystallization on secondary olivine, during massif exhumation, reacting with just the water contained in this olivine. Indeed, it has been shown, in mantle peridotite xenoliths (Matsyuk & Langer, 2004) and in experimental studies (e.g. Keppler & Bolfan-Casanova, 2006), that a 'large' amount of water can be dissolved in olivine. Solubility of water in olivine is function of temperature, pressure and olivine composition (Zhao *et al*., 2004; Keppler & Bolfan-Casanova, 2006). At *P–T* conditions similar to the peak of Lanzo metamorphism, Mosenfelder *et al*. (2005) showed that olivine can contain up to 375 ppm of water. Thus, the late crystallization of serpentine on secondary olivine could be the result of olivine re-equilibration to lower *P–T* during massif exhumation.

The prograde evolution is well preserved in massive ultramafic rocks that provide a good reconstitution of the different serpentinization steps. On the other hand, the formation of the retrograde antigorite is abundant in the foliated serpentinite of the envelope. In this zone, the deformation increases the reaction kinetics and leads to the obliteration of all previous textures and the prograde history.

The serpentinization front of the Lanzo massif: a preserved palaeo-Moho of slow spreading ridge

The Lanzo massif preserved its oceanic sedimentary cover and ophicarbonate during subduction (Lagabrielle *et al*., 1989; Pelletier & Müntener, 2006) attesting that it constituted the oceanic floor of the Palaeo-Tethys and that the serpentinization started during an oceanic step. This is confirmed by the presence of early lizardite in the slightly serpentinized peridotite (Fig. 3b). Furthermore, the petrological study shows that the massive serpentinites, defining the front of serpentinization, preserved eclogitized characteristic textures of the oceanic alteration (Fig. 8c) and traces of lizardite within prograde antigorite structure (Fig. 7b). This testifies that the eclogitized serpentinization front of the Lanzo massif is inherited from the oceanic alteration and constitutes a palaeo-Moho. This is in good agreement with the thickness of the external envelope of serpentinite of 3–5 km that is similar to the thickness of a serpentinized oceanic lithosphere (3–6 km). However, the seismic profiles carried out in intra-oceanic context show a progressive increase of the seismic speed with depth which is interpreted as a progressive increase of mantle serpentinization, from the mantle peridotites to the ocean floor (Fig. 14). In the Lanzo massif, the peridotite/serpentinite limit is sharp: the peridotites are completely serpentinized from the supposed paleo-oceanic floor, marked by the presence of ophicalcites, to the slightly serpentinized peridotites at the serpentinization front.

The rheological behaviour of a serpentinized peridotite depends on its serpentinization degree. The presence of 15% serpentine reduces the strength of an altered peridotite to that of a pure serpentine (Escartin *et al*., 2001). Thus, the 15% serpentinization horizon located at a depth of ~3 km in the oceanic lithosphere (Fig. 14; Canales *et al*., 2000) constitutes a mechanical decoupling layer. This layer can correspond to the serpentinite/peridotite limit in the Lanzo massif, beneath which the slightly serpentinized peridotites (< 20%) have been preserved from deformation, thus preserving oceanic textures. Above this layer, the serpentinized peridotites (serpentinization > 20%) of the oceanic lithosphere constitutes a less competent level with a rheological behaviour similar to that of pure serpentine that should preferentially accommodate the deformation from oceanic (Escartin *et al*., 2001) to subduction context (Chernak & Hirth, 2010). During subduction and then exhumation, this deformation zone also favours water circulation and the completion of the serpentinization reactions; the new serpentinization stage of the peridotite minerals obliterating the oceanic serpentinization gradient (Fig. 14). As suggested by the similar composition of primary and metamorphic olivine (Fig. 4a), the massif could have evolved in a relatively closed system during subduction. Indeed, the lizardite to antigorite transition is a dehydration reaction, which released new fluid, permitting the following serpentinization process without any new external provision of fluid.

As suggested by this study, the subduction and the exhumation of the oceanic lithosphere are influenced by its initial structure. Most of the alpine ophiolites came from the Tethyan Ocean, which is an analogue to the modern central Atlantic Ocean (Lagabrielle & Cannat, 1990; Cannat *et al*., 1995). Indeed, remnants of oceanic lithosphere are sometimes rich in magmatic rocks (e.g. MonViso) and sometimes made of serpentinized mantle peridotites, almost exclusively (e.g. Monte Maggiore, Corsica or Lanzo). During subduction, the oceanic structure influences the location of rheological threshold and corresponding decollement permitting the exhumation of the ophiolite. For the magmatic unit, the decollement occurs at the base of gabbroic crust (e.g. MonViso, Angiboust *et al*., 2011). For a partially serpentinized peridotite unit, the decollement should occur close to the serpentinization front. This explains why serpentinites are rarely associated with peridotites in the Alps. The Lanzo massif is thus an exceptional case where the serpentinization front and the oceanic structure of the OCT are preserved during the subduction.

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

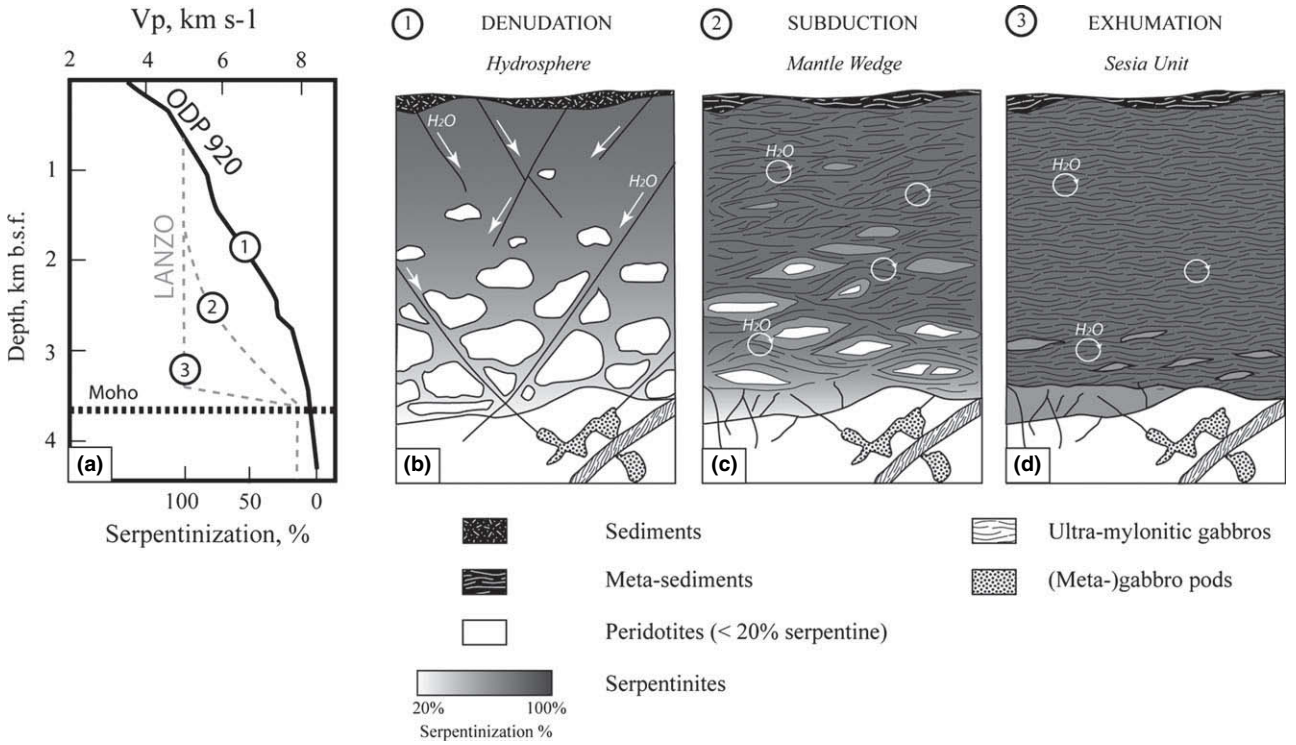


Fig. 14. Conceptual model for the evolution of the oceanic serpentinization front of the ultramafic Lanzo massif during alpine subduction and exhumation. (a) Seismic velocity profile observed across the Mid-Atlantic Ridge at the 920 ODP site (black line, modified after Andreani *et al.*, 2007) compared to the hypothetic evolution of seismic velocity profile of Lanzo massif (dotted grey line). The Moho (dotted black line) is defined by a velocity of 8 km s^{-1}. The progressive increase of P wave velocity with depth, in an oceanic context, is interpreted as a gradient of serpentinization affecting the mantle. (b) Interpretative schema produced from velocity seismic profiles across the Mid-Atlantic Ridge at 920 ODP site. (c) During subduction, the deformation principally affects the serpentinization zone where more competent levels form lenses. In this zone, the deformation would make the transformation from lizardite to antigorite and fluid circulation easier. That would permit a more pervasive serpentinization of the slightly serpentinized zone. (d) During retrograde exhumation, intense deformation and dehydration continue. The more competent zone (peridotite) will be totally transformed in retrograde antigorite forming lenses of massive serpentinites surrounded by foliated serpentinites. The front of serpentinization is not significantly displaced during prograde and retrograde serpentinization.

CONCLUSIONS

According to the metamorphic history of the Lanzo massif, three serpentine generations have been identified in ultramafic rocks. The first one is characterized by the crystallization of the low *P–T* serpentine species (lizardite) with other accessory phases (magnetite), formed in oceanic context, and preserved in slightly serpentinized peridotites. This serpentinization episode is the most extensive. The serpentinization front dates from this event. During subduction, a prograde antigorite replaced the lizardite and to lesser extent primary minerals of peridotites: this episode affected preferentially the serpentinites. The final stage of this step is marked by the incipient deserpentinization of antigorite to secondary olivine (and clinopyroxene, chlorite and tremolite) at the peak *P–T* conditions. During exhumation of the massif, the pervasive deformation completely obliterated the previous textures of minerals which are reoriented according to the strong foliation formed by the crystallization of retrograde antigorite in massive and foliated serpentinites.

On the basis of petrological and field work observations, we propose that the serpentinite to peridotite transition corresponds to a palaeo-Moho preserved during alpine subduction and collision. In this case, if the scheme of a progressive serpentinization with depth during oceanization is accepted, the successive episodes of serpentinization and deformation could affect this zone preferentially (Fig. 14). This zone constitutes a less competent level, where rheological behaviour of the rock is similar to serpentinite and where the deformation is localized during subduction and exhumation. Thus, during the subduction and then exhumation, the alpine deformation will focus the later steps of serpentinization in this zone and obliterate the gradient of serpentinization.

ACKNOWLEDGEMENTS

F. Boudier is thanked for sharing her knowledge on the Lanzo massif. We thank G. Fabbro and K. Koga (Magmas et Volcans, Clermont Ferrand) for their corrections of the English in this paper. We acknowledge C.

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

Constantin (Magmas et Volcans, Clermont Ferrand) for thin-section preparation, G. Montagnac (ENS, Lyon) for Raman analyses, J.-L. Devidal (Magmas et Volcans, Clermont Ferrand) for microprobe analyses and J. E. Martelat (Laboratoire de Géologie de Lyon, Lyon) for field work assistance. We thank C. Groppo for critical comments on earlier version of this article, and careful editorial handling by D. Robinson.

REFERENCES

Agrinier, P. & Cannat, M., 1997. Oxygen isotopic constraints on serpentinization processes in ultramafic rocks from the Mid-Atlantic Ridge (23°N) in the MARK area. In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* (eds Karson, J.A., Cannat, M., Miller, D.J. & Elthon, D.), **153,** 381–388.

Andreani, M., Mével, C., Boullier, A.-M. & Escartin, J., 2007. Dynamic control on serpentine crystallization in veins: constraints on hydration processes in oceanic peridotites. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **8,** Q02012, doi: 10.1029/2006GC001373.

Angiboust, S., Langdon, R., Agard, P., Waters, D. & Chopin, C., 2011. Eclogitization of the Monviso ophiolite (W. Alps) and implications on subduction dynamics. *Journal of Metamorphic Geology*, **30,** 37–61.

Auzende, A.-L., Daniel, I., Reynard, B., Lemaire, C. & Guyot, F., 2004. High-pressure behavior of serpentine minerals: a Raman spectroscopic study. *Physics and Chemistry of Minerals*, **31,** 269–277.

Auzende, A.L., Guillot, S., Devouard, B. & Baronnet, A., 2006. Serpentinites in Alpine convergent setting: effects of metamorphic grade and deformation on microstructures. *European Journal of Mineralogy*, **18,** 21–33.

Bach, W., Garrido, C.J., Paulick, H., Harvey, J. & Rosner, M., 2004. Seawater-peridotite interactions: first insights from ODP Leg 209, MAR 15N. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **5,** Q09F26, doi: 10.1029/2004GC000744.

Beltrando, M., Lister, G., Rosenbaum, G., Richards, S. & Forster, M., 2010. Recognizing episodic lithospheric thinning along a convergent plate margin: the example of the Early Oligocene Alps. *Earth Science Reviews*, **103,** 81–98.

Bodinier, J.-L., 1988. Geochemistry and petrogenesis of the Lanzo peridotite body, Western Alps. *Tectonophysics*, **149,** 67–88.

Bodinier, J.-L., Guiraud, M., Dupuy, C. & Dostal, J., 1986. Geochemistry of basic dikes in the Lanzo massif (western alps): petrogenetic and geodynamic implications. *Tectonophysics*, **128,** 75–95.

Boudier, F., 1971. Minéraux serpentineux extraits de péridotites serpentinisées des Alpes Occidentales. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **33,** 331–345.

Boudier, F., 1978. Structure and petrology of the Lanzo peridotite massif (Piedmont Alps). *Geological Society of America Bulletin*, **89,** 1574–1591.

Bromiley, G.D. & Pawley, A.R., 2003. The stability of antigorite in the systems MgO-SiO_2-H_2O (MSH) and MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O (MASH): the effects of Al^{3+} substitution on high-pressure stability. *American Mineralogist*, **88,** 99–108.

Canales, J.P., Collins, J.A., Escartin, J. & Detrick, R.S., 2000. Seismic structure across the rift valley of the Mid-Atlantic ridge at 23°20′N (MARK area): implications for crustal accretion processes at slow-spreading ridges. *Journal of Geophysical Research*, **105,** 28411–28425.

Cannat, M., Mével, C., Maïa, M. *et al.*, 1995. Thin crust, ultramafic exposure and rugged faulting patterns at the Mid-Atlantic Ridge (22°–24°N). *Geology*, **23,** 49–52.

Chernak, L.J. & Hirth, G., 2010. Deformation of antigorite serpentinite at high temperature and pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, **296,** 23–33.

Coogan, L.A., Wilson, R.N., Gillis, K.M. & MacLeod, C.J., 2001. Near-solidus evolution of oceanic gabbros: insights from amphibole geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65,** 4339–4357.

Deschamps, F., Guillot, S., Godard, M., Andreani, M. & Hattori, K., 2011. Serpentinites act as sponges for fluid-mobile elements in abyssal and subduction zone environments. *Terra Nova*, **23,** 171–178.

Dick, H.J.B., Lin, J. & Schouten., H., 2003. An ultraslow – spreading class of ocean ridge. *Nature*, **426,** 405–412.

Drouin, M., Godard, M., Ildefonse, B., Bruguier, O. & Garrido, C.J., 2009. Geochemical and petrographic evidence for magmatic impregnation in the oceanic lithosphere at Atlantis Massif, Mid-Atlantic Ridge (IODP Hole U1309D, 30°N). *Chemical Geology*, **264,** 71–88.

Dungan, M.A., 1979. A microprobe study of antigorite and some serpentines pseudomorphs. *Canadian Mineralogist*, **17,** 771–784.

Ellis, D.J. & Green, D.H., 1979. An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **71,** 13–22.

Ernst, W.G. & Liu, J., 1998. Experimental phase-equilibrium study of Al- and Ticontents of calcic amphibole in MORB – A semiquantitative thermobarometer. *American Mineralogist*, **83,** 952–969.

Escartin, J., Hirth, G. & Evans, B., 2001. Strength of slighty serpentinized peridotites: implications for the tectonics of oceanic lithosphere. *Geology*, **29,** 1023–1026.

Evans, B.W., 2004. The serpentinite multisystem revisited: chrysotile is metastable. *International Geology Review*, **46,** 479–506.

Fumagalli, P. & Poli, S., 2005. Experimentally determined phase relations in hydrous peridotites to 6.5 GPa and their consequences on the dynamics of subduction zones. *Journal of Petrology*, **46,** 555–578.

Garrido, C.J., Lopez Sanchez-Vizcaino, V., Gomez-Pugnaire, M.T. *et al.*, 2006. Enrichment of HFSE in chlorite-harzburgite produced by high-pressure dehydration of antigorite-serpentinite: implications for subduction magmatism. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **6,** 1. doi: 10.1029/2004GC000791.

Groppo, C. & Compagnoni, C., 2007. Metamorphic veins from the serpentinites of the Piemonte Zone, western Alps, Italy: a review. *Periodico di Mineralogica*, **76,** 127–153.

Groppo, C., Rinaudo, C., Cairo, S., Gastaldi, D. & Compagnoni, R., 2006. Micro-Raman spectroscopy for a quick and reliable identification of serpentine minerals from ultramafics. *European Journal of Mineralogy*, **18,** 319–329.

Guillot, S., Schwartz, S., Hattori, K., Auzende, A. & Lardeaux, J.M., 2004. The Monviso ophiolitic Massif (Western Alps), a section through a serpentinite subduction channel. Evolution of the western Alps: insights from metamorphism, structural geology, tectonics and geochronology. *The Virtual Explorer*, **16,** Paper 6.

Hermann, J., Muntener, O. & Scambelluri, M., 2000. The importance of serpentinite mylonite for subduction and exhumation of oceanic crust. *Tectonophysics*, **327,** 225–238.

Holland, T.J.B., 1983. The experimental determination of activities in disordered and short-range ordered jadeite, clinopyroxenes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **82,** 214–220.

Kaczmarek, M.-A. & Muntener, O., 2008. Juxtaposition of melt impregnation and high temperature shear zone in the upper mantle; Field and petrological constraints from the Lanzo peridotite (Northern Italy). *Journal of Petrology*, **49,** 2187–2220.

Kaczmarek, M.-A. & Muntener, O., 2010. The variability of peridotite composition across a mantle shear zone (Lanzo

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

massif, Italy): interplay of melt focusing and deformation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **160,** 663–679.
Keppler, H. & Bolfan-Casanova, N., 2006. Thermodynamics of Water Solubility and Partitioning. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **62,** 193–230.
Lagabrielle, Y. & Cannat, M., 1990. Alpine Jurassic ophiolites resemble to the modern central Atlantic basement. *Geology*, **18,** 319–322.
Lagabrielle, Y., Fudural, S. & Kienast, J.R., 1989. La couverture océanique des ultrabasites de Lanzo (Alpes occidentales): arguments lithostratigraphiques et pétrologiques. *Geodinamica Acta*, **3,** 43–55.
Martin, B. & Fyfe, W.S., 1970. Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydratation reactions with particular reference to serpentinisation. *Chemical Geology*, **6,** 185–202.
Matsyuk, S.S. & Langer, K., 2004. Hydroxyl in olivines from mantle xenoliths in kimberlites of the Siberian platform. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **147,** 413–437.
Mellini, M., 1982. The crystal structure of lizardite 1T: hydrogen bonds and polytipism. *American Mineralogist*, **67,** 587–598.
Messiga, B. & Tribuzio, R., 1991. The reaction between olivine and plagioclase as a concequence of fluid-rock interactions during sub-seafloor metamorphism (Al-Mg-gabbros, Northern Apennine ophiolites, Italy). *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **71,** 405–414.
Mével, C., 2003. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geosciences*, **335,** 825–852.
Mosenfelder, J.L., Deligne, N.I., Asimow, P.D. & Rossman, G.R., 2005. Hydrogen incorporation in olivine from 2-12 GPa. *American Mineralogist*, **91,** 285–294.
Muntener, O., Pettke, T., Desmurs, L., Meier, M. & Schaltegger, U., 2004. Refertilisation of mantle peridotite in embryonic ocean basins: trace element and Nd isotopic evidence and implications for crust mantle relationships. *Earth and Planetary Science Letters*, **221,** 293–308.
Müntener, O., Piccardo, G.B., Polino, R. & Zanetti, A., 2005. Revisiting the Lanzo peridotite (NW-Italy): ''asthenospherization'' of ancient mantle lithosphere. *Ofioliti*, **30,** 111–124.
Nicolas, A., Bouchez, J.L. & Boudier, F., 1972. Interprétation cinématique des déformations plastiques dans le massif de lherzolite de Lanzo (*Alpes piemontaises*) – comparaison avec d'autres massifs. *Tectonophysics*, **14,** 143–171.
Nozaka, T., 2003. Compositional heterogeneity of olivine in thermally metamorphosed serpentinite from Southwest Japan. *American Mineralogist*, **88,** 1377–1384.
Nozaka, T., 2010. A note on compositional variation of olivine and pyroxene in thermally metamorphosed ultramafic complexes from SW Japan. *Okayama University Earth Science Reports*, **17,** 1–5.
Padron-Navarta, J.A., Lopez Sanchez-Vizcaino, V., Garrido, C.J. *et al*., 2008. Highly ordered antigorite from Cerro del Almirez HP–HT serpentinites, SE Spain. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **156,** 679–688.
Pelletier, L. & Müntener, O., 2006. High-pressure metamorphism of the Lanzo peridotite and its oceanic cover, and some consequences for the Sezia-Lanzo zone (northwestern Italian Alps). *Lithos*, **90,** 111–130.
Piccardo, G.B., Zanetti, A., Pruzzo, A. & Padovano, M., 2007. The North Lanzo peridotite body (NW Italy): lithospheric mantle percolated by MORB and alkaline melts. *Periodico di Mineralogia*, **76,** 199–221.
Powell, R., 1985. Regression diagnostics and robust regression in geothermometer/geobarometer calibration: the garnet-clinopyroxene geothermometer revised. *Journal of Metamorphic Geology*, **3,** 231–243.
Prietto, A.C., Dubessy, J. & Cathelineau, M., 1991. Structure-composition relationships in trioctahedral chlorites: a vibrational spectroscopy study. *Clays and Clay Minerals*, **39,** 531–539.
Rinaudo, C., Gastaldi, D. & Belluso, E., 2003. Characterization of chrysotile, antigorite, and lizardite by FT-Raman spectroscopy. *Canadian Journal of Mineralogy*, **41,** 883–890.
Rubatto, D., Muntener, O., Barnhoorn, A. & Gregory, C., 2008. Dissolution-reprecipitation of zircon at low-temperature, high-pressure conditions (Lanzo Massif, Italy). *American Mineralogist*, **93,** 1519–1529.
Ryburn, R.J., Raheim, A. & Green, D.H., 1975. Determination of the P, T paths of natural eclogites during metamorphism-record of subduction. *Lithos*, **9,** 161–164.
Scambelluri, M., Hoogerduijn Strating, E.H., Piccardo, G. B., Vissers, R.L.M. & Rampone, E., 1991. Alpine olivine- and titanian clinohumite-bearing assemblages in the Erro-Tobbio peridotite (Voltri Massif, NW Italy). *Journal of Meramorphic Geology*, **9,** 79–91.
Scambelluri, M., Muntener, O., Hermann, J., Piccardo, G.B. & Trommsdorff, V., 1995. Subduction of water into the mantle: history of an Alpine peridotite. *Geology*, **23,** 459–462.
Schwartz, S., Allemand, P. & Guillot, S., 2001. Numerical model of the effect of serpentinites on the exhumation of eclogitic rocks: insights from the Monviso ophiolitic massif (Western Alps). *Tectonophysics*, **342,** 193–206.
Trommsdorff, V., Lopez Sanchez-Vizcaıno, V., Gomez-Pugnaire, M.T. & Muntener, O., 1998. High pressure breakdown of antigorite to spinifex-textured olivine and orthopyroxene, SE Spain. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **132,** 139–148.
Ulmer, P. & Trommsdorff, V., 1995. Serpentinite stability to mantle depths and subduction related magmatism. *Science*, **268,** 858–861.
Vitale-Brovarone, A., Beltrando, M., Malavieille, J. *et al*., 2011. Inherited Ocean-Continent Transition zones in deeply subducted terranes: insights from Alpine Corsica. *Lithos*, **124,** 273–290.
Viti, C. & Mellini, M., 1998. Mesh textures and bastites in the Elba retrograde serpentinites. *European Journal Mineralogy*, **10,** 1341–1359.
Whitney, D.L. & Evans, B.W., 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American mineralogist*, **95,** 185–187.
Wicks, F.J. & Whittaker, E.J.W., 1977. Serpentine texture and serpentinisation. *Canadian Mineralogist*, **15,** 459–488.
Wunder, B. & Schreyer, W., 1997. Antigorite: high-pressure stability in the system MgO-SiO,-H,O (MSH). *Lithos*, **41,** 213–227.
Zhao, Y.H., Ginsberg, S.B. & Kohlstedt, D.L., 2004. Solubility of hydrogen in olivine: dependence on temperature and iron content. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **147,** 155–161.

Received 22 November 2011; revision accepted 13 September 2012.

© 2012 Blackwell Publishing Ltd

IV.2.b.) Article – Accepté à Chemical Geology:

Trace element behaviour during serpentinization / de-serpentinization of an eclogitized oceanic lithosphere: a LA-ICPMS study of the Lanzo ultramafic massif (Western Alps)

Baptiste Debret[123], Muriel Andreani[4], Marguerite Godard[5], Christian Nicollet[123], Stéphane Schwartz[6], Romain Lafay[6].

[1]Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand, France
[2]CNRS, UMR6524, LMV, Clermont-Ferrand, France
[3]IRD, R163, LMV, Clermont-Ferrand, France
[4] Laboratoire de Géologie de Lyon, ENS - Université Lyon 1, Villeurbanne, France
[5] Géosciences Montpellier, Université Montpellier 2, Montpellier, France
[6] Institut des Sciences de la Terre, Université Grenoble I, Grenoble, France

ABSTRACT

Serpentinites are one of the major components of the oceanic lithosphere and are stable in the slab and the mantle wedge up to 100-150 km depth in subduction zones. During oceanic mantle hydration and alteration, they trap trace and fluid mobile (FME: B, Li, As, Sb, Rb, Ba, Cs, Sr, U and Pb) elements that participate to elemental transfer occurring between the dehydrating slab and the mantle wedge in subduction context. The Lanzo massif is an eclogitized oceanic lithosphere that preserved its oceanic structure and recorded different steps of serpentinization/de-serpentinization from oceanic lizardite to prograde antigorite in subduction context, up to its dehydration and secondary olivine crystallization, and finally retrograde antigorite during massif exhumation. It constitutes a suitable place to study trace element behaviour during serpentinization/de-serpentinization processes and associated chemical transfers between the different envelopes of the oceanic lithosphere and the mantle wedge.

Geochemical analyses of serpentine and associated minerals show that the serpentinization/de-serpentinization of the Lanzo massif took place in a relatively closed system without significant trace element transfer between the different parts of the oceanic lithosphere. In the deeper part of the lithosphere, from the slightly serpentinized mantle peridotites (SSP, <20% serpentinization) to the paleo-Moho, composed of massive serpentinites (MS, 80% serpentinization), the trace elements mobility is reduced. The chemical composition of lizardite and antigorite is homogenized with the local degree of serpentinization: in SSP, serpentine veins composition is inherited from the host mineral while, in MS, their composition is homogenous between destabilized phases at the scale of the outcrop (~ 5m). In the shallowest part of the oceanic lithosphere, from the paleo-Moho to the oceanic paleo-seafloor, the serpentinites are foliated (FS, >90% serpentinization). In that zone, the alpine deformation enhances the mobility of trace elements and permits their

redistribution and the homogenization of antigorite composition at massif scale. Locally, in the SSP and MS, the crystallization of metamorphic veins of ~1-2m corresponds to channelized fluid flows that allowed fluid transfers – and thereby trace elements – to longer distance.

The successive crystallizations of antigorite and then olivine is accompanied by a diminution of some FME (B, Li, As, Sb, Ba, Rb) and Eu contents attesting that these elements are removed from slab to mantle wedge during subduction.

KEY WORDS: lizardite, antigorite, trace element, oceanic lithosphere, subduction

1. Introduction

Subduction represents one of the major processes of mass transfer on Earth. Serpentinites contain up to 13% H_2O and represent a large and essential reservoir of fluids and trace elements in subduction zone (Hattori and Guillot, 2007). The dehydration of the upper part of the subducted slab (oceanic sediments and altered peridotites and gabbros), down to 130-160 km (Wunder and Schreyer, 1997), is responsible for the fluid and element transfers to the mantle wedge. It conducts to modify the composition of metasomatized mantle wedge peridotites and thus that of arc magmas.

Mantle peridotites are widely exposed on the seafloor of slow and ultra-slow spreading ridges, where they are a major feature of these magma poor settings (Cannat et al., 1995, Dick et al., 2003). In the first 3 to 6 km, they are highly serpentinized into lizardite and chrysotile as a result of seawater circulation (Mével, 2003; Canales et al., 2000, Andreani et al., 2007). Recent results revealed that the oceanic serpentinization causes an enrichment of peridotite in trace elements, in particular fluid mobile elements (FME: B, Li, As, Sb, Rb, Ba, Cs, Sr, U and Pb) and, in the most altered samples, in light rare earth elements (LREE; Paulick et al., 2006; Vils et al., 2008; Andreani et al., 2009; Morishita et al., 2009; Kodolanyi and Pettke, 2011). The serpentinites are a vector of trace element transfer through subduction zones until their dehydration around 150 km (Wunder and Schreyer, 1997). The subduction of the oceanic lithosphere causes first the transformation of lizardite and chrysotile into antigorite and then of antigorite into olivine +/- orthopyroxene +/- chlorite by dehydration (Evans, 2004; Scambelluri et al., 2004; Padron-Navarta et al., 2010). The chemical composition of the fluid released during these reactions is determinant for both estimating elemental transfers between subducted slab and the mantle wedge and better understanding other processes like arc magma production at depth. This composition has been evaluated in several studies using different approaches. Some authors assess the chemical composition of fluid released by the

slab by comparing the composition of oceanic serpentinites with mantle wedge serpentinites. They proposed that the mantle wedge is highly contaminated by B, Li, Cs, Cl, Sr, As and Sb – rich fluids (Savov et al., 2005, 2007; Deschamps et al., 2010, 2011; Kodolanyi and Pettke, 2011). However, those studies do not directly estimate the transfers associated with the different dehydration serpentine reactions along the subduction history of the slab down to its dehydration. Vils et al. (2011) completed those observations by measuring the composition in Be, Li and B of serpentine from several alpine ophiolites recording different metamorphic conditions during the lizardite to antigorite transition. They observed large losses of Li and B during the lizardite to antigorite transition but, a quantitative assessment of light element loss was limited because those different serpentine units had different initial chemical composition and have undergone different reaction pathways. Scambelluri et al. (2001, 2004) also tried to assess the composition of fluid released by the slab at shallower depth during the antigorite dehydration. They presented trace element analyses of fluid inclusion trapped in secondary olivine and orthopyroxene, interpreted as representative of the fluid released during antigorite break down. Those are enriched in Rb, Sr, Cs, Pb, Li, B and alkalis and are depleted in HFSE. Garrido et al. (2005) confirmed, by studying dehydrated assemblages, that serpentine dehydration is a source of fluid leaching large ion lithophile element (LILE), Pb and Sr from the slab to the mantle wedge.

The trace element composition of fluid released by serpentine transition phases, from lizardite breakdown to antigorite and then olivine, is commonly estimated by referring to several massifs that recorded different (de-)serpentinization steps (e.g. see references above). The Lanzo massif is, to our knowledge, the only oceanic lithosphere where the different metamorphic stages have been preserved form oceanic hydration to subduction dehydration (Groppo and Compagnoni, 2007; Debret et al., 2013). Furthermore, its oceanic structure has been preserved during subduction. Hence, it constitutes a unique opportunity to follow, during

subduction, the different metamorphic reactions and their associated element transfer occurring in an oceanic lithosphere. We present a systematic chemical study of serpentinite in bulk rock and of their forming minerals (primary mantle minerals, the oceanic lizardite, the prograde antigorite, the dehydrated assemblages and the retrograde antigorite).

2. Geological setting and petrological background

The Lanzo massif is an ultramafic eclogitized body located 30 km at the North-Western of Torino (Italy). To the west, the massif is bordered by meta-ophiolites and the Schistes Lustrés unit, to the south and east it is bounded by sediments of Po plain and to the north by the high pressure continental unit of Sesia. The entire massif is dominated by plagioclase peridotites surrounded by an envelope of serpentinites (Boudier, 1978; Müntener et al., 2005). Earlier structural, petrographic and geochemical studies have shown that the massif is composed of fertile lherzolitic peridotites impregnated by asthenospheric melts during the massif exhumation in an ocean-continent transition context (OCT, Nicolas et al., 1972; Bodinier, 1988; Piccardo et al., 2007a, 2007b; Kaczmarek and Müntener, 2008). We focus our study in the northern part of the massif where the oceanic structure is preserved (Lagabrielle et al., 1989; Pelletier and Müntener, 2006; Debret et al., 2013). The oceanic paleo-seafloor is marked by the presence of oceanic meta-basaltes, meta-quartzite associated with metasediments, and meta-ophicarbonates bordering locally an ultramafic unit (Fig. 1). This unit is made of 3 compartments: the centre is composed of slightly serpentinized peridotites (SSP, $\leq$ 20% serpentinization), it is surrounded by a thin zone of massive serpentinites (MS, ~80% serpentinization) and then by an envelope of foliated serpentinites (FS, fully serpentinized) of 3–5 km large. The contact between the MS and the SSP corresponds to a paleo-Moho (Fig. 1; Debret et al., 2013). The different lithologies composing the massif record different steps of serpentinization from oceanic hydration to subduction

dehydration at a metamorphism peak estimated in eclogitized metagabbros at 2-2.5 GPa and 550-620°C (Pelletier and Müntener, 2006).

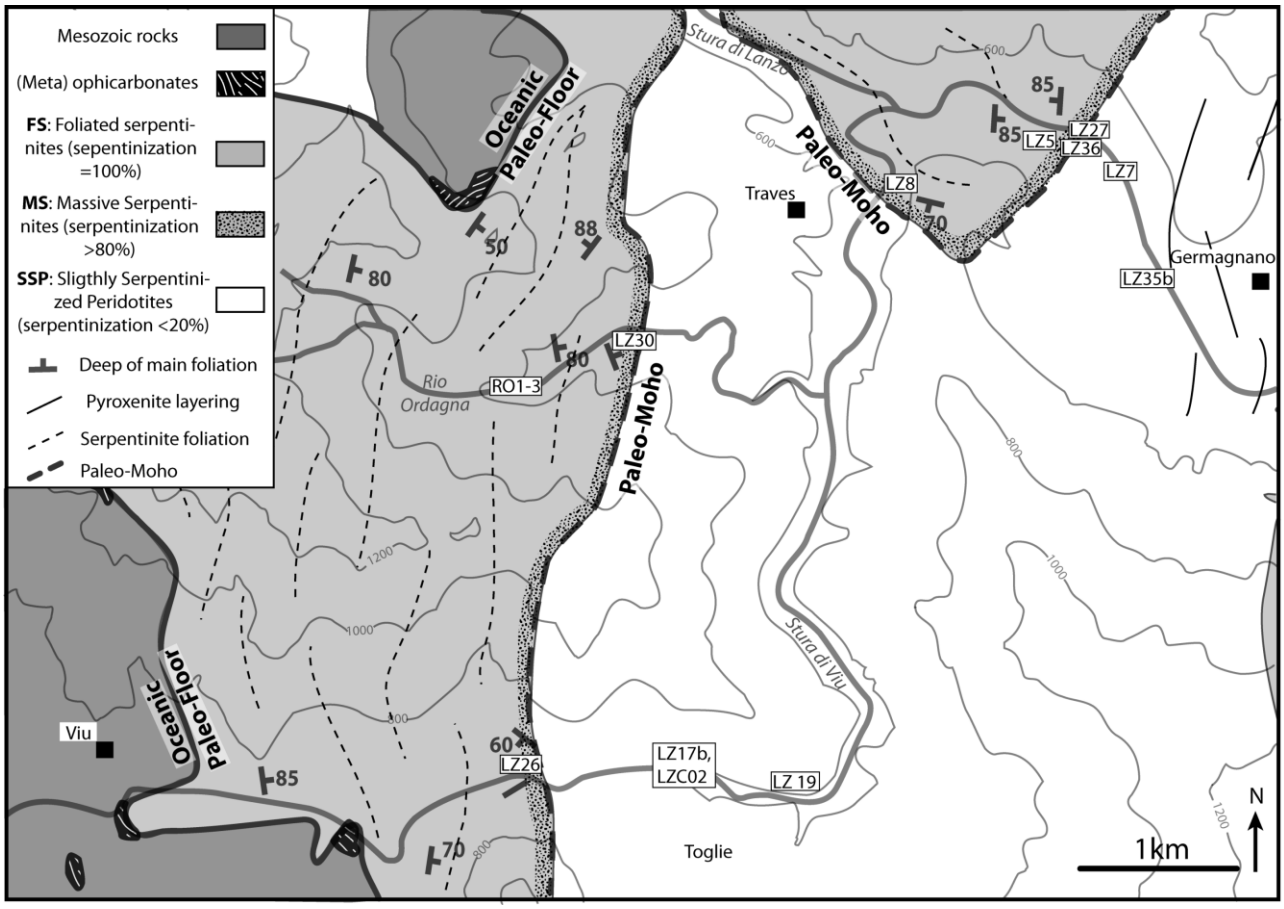


Fig. 1. Geological map of the studied area of Lanzo massif (modified after Pelletier and Müntener, 2006). LZXX: samples localization.

The SSP were refertilized in OCT context by percolation and impregnation by MOR-type melts (Müntener et al., 2005; Piccardo et al., 2007a). They consist mostly of spinel or plagioclase lherzolites with minor pyroxenites, harzburgite and dunite (Boudier, 1978; Bodinier, 1988; Piccardo et al., 2007a, 2007b; Kaczmarek and Müntener, 2010). The petrographic evolution of ultramafic rocks from Lanzo massif has already been investigated in a previous study (Debret et al., 2013). Three stages of serpentinization have been reported. The SSP preserves an oceanic step of serpentinization marked by lizardite vein crystallization, the low pressure polymorph of the serpentine (Agrinier and Cannat, 1997; Bach et al., 2004), crossing the orthopyroxene and the olivine (Fig. 2a). Those veins display a planar wall and a

string of magnetite in their centres. When the hydration is more important, the slightly serpentinized peridotites are divided by a network of serpentinized channels with a width of up to 2mm. In these channels, the lizardite crystallises as mesh or bastite texture replacing the olivine and the orthopyroxene (Fig. 2b). Mesh textures consist of a grey homogenous area of serpentine with undulatory extinction delimited by rims with a fibrous aspect and a fine string of magnetite. Bastite textures consist of white serpentine lamellae oriented parallel to the original cleavages of the pyroxene. The clinopyroxene is poorly affected by the oceanic serpentinization.

During the subduction, the lizardite is destabilized into antigorite, the high-temperature/high-pressure (HT/HP) polymorph of the serpentine (Bromiley and Pawley, 2003). This serpentine phase change can be written as: Liz + Bru → Atg (Evans, 2004) or Liz → Atg + MgO + H_2O (Vils et al., 2011) or Liz + SiO_2 → Atg +H_2O (Schwartz et al., 2013). In SSP, this episode is recorded by the crystallization of antigorite veins crossing the clinopyroxene, the orthopyroxene and the olivine. The formation of antigorite has been observed at the expense of the lizardite veins, meshes and bastites (Fig. 2a), confirming that its crystallization postdates the oceanic stage. In MS, the prograde antigorite crystallizes at the expense of the lizardite and the relics of primary minerals of the peridotite. It crystallizes as homogenous area of >100µm.

At P/T peak, the antigorite breaks down to secondary olivine. In the SSP, this episode is marked by the crystallization of a secondary olivine, as minute grains of ~50µm, in the centre of antigorite veins, replacing the magnetite and the antigorite. In the MS, it is marked by de-serpentinized pseudomorphs of mesh texture: the mesh core is replaced by antigorite and the mesh rims by minute grains of secondary olivine (Fig. 2c).

During the exhumation, in the MS and FS, the previous textures are, respectively, partially to fully obliterated by the crystallization of a retrograde antigorite and chlorite (Fig. 2d). The growth of chlorite is associated to spinel destabilization into chromite, magnetite and chlorite. The crystallization of retrograde antigorite is associated to a high alpine deformation stage. Locally, their crystallization has been observed at the expense of secondary olivine.

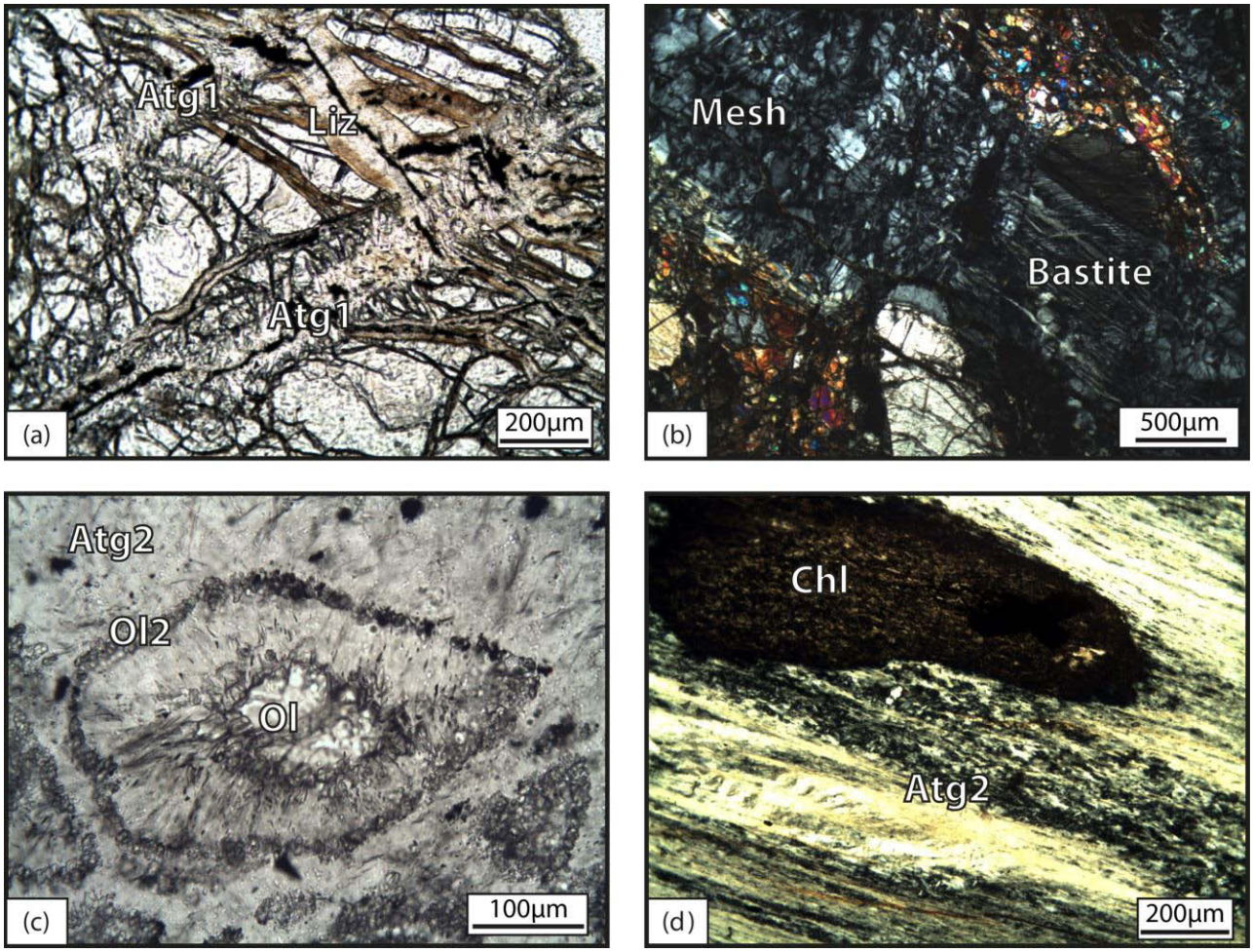


Fig. 2. (a) Microphotograph (plane polarized light) of a SSP. Prograde antigorite veins (Atg1) cross lizardite veins (Liz) and olivine. (b) Microphotograph (cross polarized light) of an oceanic serpentinized channel crossing the SSP. The channel is composed of serpentinite in mesh or bastite texture. (c) Microphotograph (plane polarized light) of an eclogitized mesh like texture in a MS (sample LZ27a): the centre is composed of mantle olivine (Ol) partially destabilized in antigorite and the rims consist of minute secondary olivine (Ol2) associated with antigorite lamellas. (d) Microphotograph (cross polarized light) of a FS. The retrograde antigorite (Atg2) mark the foliation of the rock. Mineral abbreviations are from Whitney and Evans (2010).

Locally, a network of metamorphic veins composed of antigorite, secondary olivine +/- chlorite, with a width of several cm, crosses the SSP (Fig. 3a) and the MS (Fig. 3b). Those

veins are described in detail by Debret et al. (2013), however for clarity some major characteristics will be introduced here briefly. Those veins are zoned (Fig. 3c-d), their centre is composed of secondary olivine associated with prograde antigorite or chlorite and their rims display retrograde antigorite. The secondary olivine crystallized at the expense of prograde serpentine or chlorite and the retrograde antigorite crystallized on the prograde assemblages. The host rock is poorly de-serpentinized and displays similar textures as describe previously (e.g. Fig. 2e).

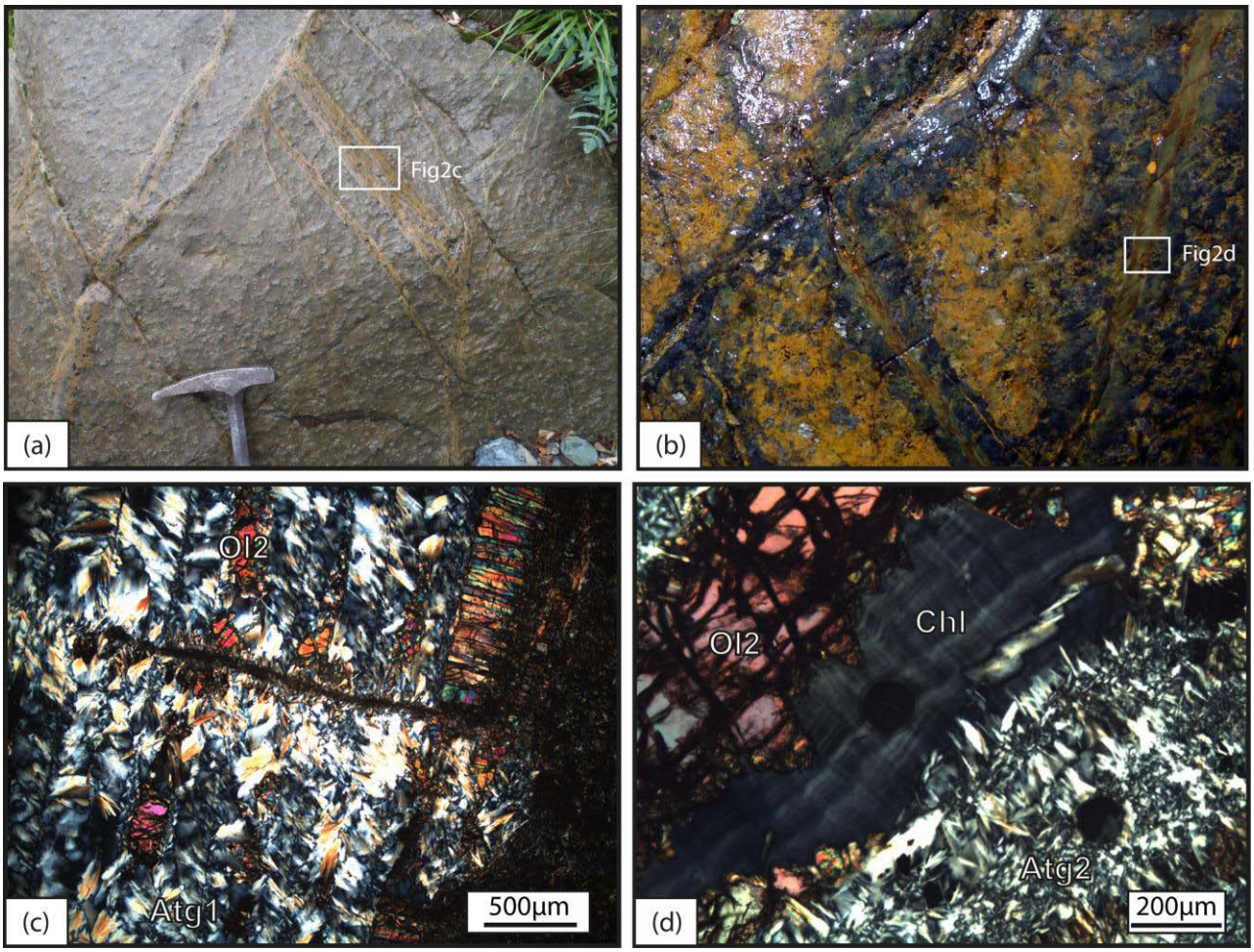


Fig. 3. (a) Network of parallel metamorphic veins crossing the SSP. The vein is orange with a white centre in relief at the outcrop surface. (b) MS crossed by relief metamorphic veins. The veins are zoned: their centre is orange (Ol2) and green (chlorite or Atg1) and the rims are dark blue (Atg2). The contact with the host rock is diffused. (c) Microphotograph (cross polarized light) of the centre part of a metamorphic vein crossing the SSP. Secondary olivine (Ol2) grows into parallel fractures cutting prograde antigorite. (d) Microphotograph (plane polarized light) of a relief vein crossing MS. Vein centre is composed of secondary olivine and chlorite (Chl). Retrograde antigorite replaces these two minerals.

3. Analytical procedures

3.1. Whole rock analyses

To study the compositional variations during serpentinization processes and the element transfers between the slab and the mantle wedge, we analysed 14 samples of the different lithologies composing the massif. Four samples of SSP and nine samples of serpentinite (MS and FS) were selected through the serpentinization front (Fig. 1). Sample modal, major and trace element compositions are report in Table 1 and Table 2.

All samples were cut away from weathered surface, pen marks and sticker residues. They were crushed with an anvil and a hammer and powdered in an agate ring-mill.

Whole rock glasses for major elements were prepared with 100 mg of sample powder and with the addition of 300 mg of Li-Metaborate (dilution coefficient of 2000). Major element concentrations were determined by ICP-AES at the Laboratoire Magmas et Volcans of Clermont-Ferrand (France). Concentrations were calibrated against the DR-N basaltic glass standard using the values given in Govindaraju (1994). Precision on samples were determined on repeated analyses of reference basalt BHVO. This typically resulted in a <1% precision for all the measured elements.

Trace element concentrations (Li, Sc, Ti, V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, Cs, Ba, Rare Earth Elements (REE), Hf, Ta, W, Pb, Th, and U) were determined at Géosciences Montpellier (University Montpellier 2, France) using an Agilent 7700X quadrupole ICP-MS. 100 mg of powdered samples and 50 mg of powdered standards were prepared following the HF/HClO4 procedure described in Ionov et al. (1992) and Godard et al. (2000). The samples were analysed after a dilution in 2%HNO_3 of 1000 for the trace element depleted serpentinites and peridotites and reference peridotite JP1, and of 2000 4000 and 8000 respectively for the increasingly trace element enriched reference rock materials

UBN, BIR and BEN. Element concentrations were measured by external calibration, except for Nb and Ta that are calibrated by using Zr and Hf, respectively, as internal standards. This technique is an adaptation to ICP-MS analysis of the method described by Jochum et al. (1990) and aims at avoiding memory effects due to the introduction of concentrated Nb-Ta solutions in the instrument. The Helium cell gas mode of the Agilent 7700X was used to measure Ti, V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo and W while removing polyatomic interferences. The external precision and accuracy of the analyses were assessed by measuring as unknown four rock standards: BEN and BIR basalts, JP-1 peridotite and UBN serpentinite. Our results show good agreement between measured values and expected values for the international standards, and external reproducibility is within 0-5 % for Sc, Ti, V, Ni, Cu, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Tm, Lu, Pb, Th and U, it is within 5-10% for Li, Co, Pr, Dy, Er, Yb, Hf, Ta and W. The limits of detection, the procedural blank contributions and the values obtained for rock standards BEN, BIR, JP-1 and UBN during this study are reported in Appendix A.

3.2 In situ analyses

Mineral major and trace element analyses were performed on: (1) 2 samples of SSP (LZC02, LZ24 Fig. 2a-b) in which primary mineral as well as lizardite and antigorite veins have been analysed. (2) 2 samples of MS (LZ26c and LZ27a1, Fig. 2c), 2 samples of metamorphic veins crossing the MS (LZ34b-c, Fig. 3b, d). In those samples, the relative chronology between the different phases (prograde antigorite, dehydrated olivine and retrograde antigorite) is well established. (3) 1 sample of FS (RO3, Fig. 2d) that is principally composed of retrograde antigorite.

Electron microprobe analyses of major elements are reported in Debret et al. (2013). *In situ* LA-ICPMS measurement of trace elements were conducted on 100 µm thick polished

section realized on the same rock piece as the one used by Debret et al. (2013) for electron microprobe analyses. *In situ* trace element compositions were determined at Montpellier 2 University on a ThermoFinnigan Element 2 High Resolution-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (HR-ICP-MS) using a single collector double-focusing sector field Element XR (eXtended Range) coupled with laser ablation (LA) system, a Geolas (Microlas) automated platform housing a 193 nm Compex 102 laser from LambdaPhysik.

Oxide level, measured using the ThO/Th ratio, was below 0.7%. ^{29}Si was used as internal standard. For each serpentine texture, ^{29}Si was calibrated from the mean value of several microprobe analyses. Concentrations were calibrated against the NIST 612 rhyolitic glass using the values given in Pearce et al. (1997). Data were subsequently reduced using the GLITTER software (Van Achterberg et al., 2001) using the linear fit to ratio method. This typically resulted in a 5 to 10% precision (1sigma) for most analyses, evaluated by repeated analyses of reference basalt BIR (Appendix B). Detection limits were between <1 and 50 ppb for most trace elements, between 0.06 and 1, 3 and 4 ppm for Li, B, As, Zn, Cr and Ti, and between 1 and 10, 30 and 50ppm for Ni, Ca and Si for respective spot size of 102, 77 and 51μm.

The different varieties of serpentine were primarily identified in thin sections, and then characterized by Raman spectroscopy (Laboratoire de Géologie de Lyon, France: Debret et al., 2013). Due to the large beam size (up to 102 μm) and the small grain size of serpentine, it was impossible to analyse serpentine varieties without dusty inclusions of magnetite or other minor secondary phases. Nevertheless, LA- ICPMS analyses yield a good reproducibility suggesting that the analyses are representative of serpentine textural and chemical evolution during prograde metamorphism.

4. Results

4.1. Whole rock major and trace element compositions

Results of whole rock analyses are reported in Table 1 and Table 2 and illustrated in Figs. 4 and 5. Analyses of SSP are in good agreement with previous studies (Fig. 4; Bodinier, 1988; Piccardo et al., 2007a, b; Kaczmareck and Müntener, 2010): they have comparable SiO_2 (40.20-43.21 wt.%), MgO (36.42-43.38 wt.%) and Al_2O_3 (0.52-4.17 wt.%). Al_2O_3 varies according to rock type (Bodinier, 1988): the highest Al_2O_3 concentrations correspond to the plagioclase lherzolites (Al_2O_3 = 2-4 wt.%) and the lowest Al_2O_3 to the dunite (Al_2O_3 <1 wt.%).

Lherzolite compositions (LZ17-19-35, Fig. 5) are similar to previously analysed impregnated lherzolites (Piccardo et al., 2007a; Kaczmarek and Müntener, 2010). Their patterns are characterized by a depletion in LREE (Ce_N/Yb_N = 0.05-0.43; N: C1-chondrites normalized; Fig. 5a) and a flat medium and heavy rare earth element (M-HREE) segment (Gd_N/Yb_N = 0.80-1.14 and Eu/Eu* = 0.95-1.03). Slightly concentration variations are observable at massif scale (Yb = 1.5-2.5×C1-chondrites). They are attributed to the modal composition of the lherzolite: the Cpx poor lherzolites have a lower concentration and higher LREE depletion than Cpx rich lherzolites. The extended trace element patterns of lherzolites present a U-shaped pattern (Fig. 5b) with a weak enrichment in U and a depletion in Y and Sr (Sr_n/Nd_n=0.38-1.47; n = normalized to primitive mantle values) relative to their neighbouring elements. Dunitic sample (LZ7) has a concave upward pattern (Yb = 0.14×C1-chondrites) characterized by an enrichment in HREE relative to MREE (Gd_N/Yb_N = 0.57) and by a positive Eu anomaly (Eu/Eu* = 1.42). Compared to available dunite data (Gd_N/Yb_N = 0.16-0.18), this sample is enriched in L-MREE (Fig. 5a). No harzburgite was analysed during this study but Bodinier (1988) and Piccardo et al. (2007a, 2007b) report their presence in the studied area. Their REE pattern (Fig. 5a) is characterized by positive slope from LREE to HREE with a low LREE/HREE ratio (Ce_N/Yb_N = 0.03-0.04). Its extended trace element

pattern presents a U-shaped pattern with an alkali enrichment relative to LREE (Ba_n/Ce_n = 9.07). It displays U, Ta, Pb, Sr, Zr, Hf and Y positive anomalies relative to their neighbouring elements (Fig. 5b).

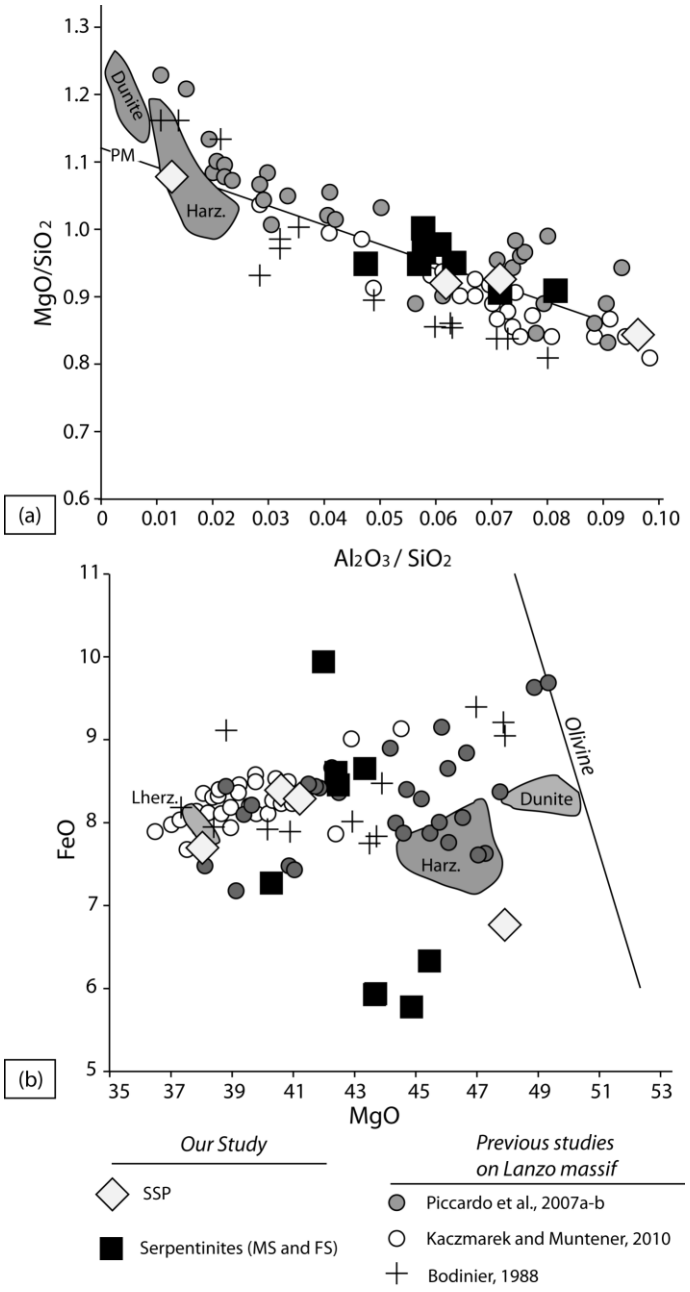


Fig. 4. Bulk rock major element composition of the SSP and serpentinites (MS and FS) illustrated in (a) Al_2O_3 versus MgO/SiO_2 and (b) MgO (wt%) versus FeO (wt%). On Fig. 4a, the dark line represents the silicate Earth differentiation trend and the primitive mantle ratio (PM, Kaczmarek and Müntener, 2010). On Fig. 4b, the dark line represents the stoichiometric variations of olivine Fe–Mg composition. Published data from Lanzo massif are shown for comparison: Bodinier (1988), Piccardo et al. (2007a, 2007b) and Kaczmarek and Müntener (2010). Abyssal peridotites poles (Lherzolite, Harzburgite and Dunites) are shown in shaded area and are from Godard et al. (2008).

FME concentrations of SSP are listed in Table 2. They range from 0.06 to 0.31 ppm for Li, from0.004 to 0.006 ppm for As and 0.004 to 0.007 ppm for Sb.

Compared to peridotites, the serpentinites (MS and FS) display a lower SiO_2 (= 37.87-40.51 wt.%) content and similar MgO (= 35.94-39.77 wt.%) and Al_2O_3 (= 1.79-3.27 wt.%) contents.

Within the MS, two groups are distinguished according to their trace element composition (Fig. 5c). The Group-1 (Samples LZ34 and LZ27) has REE, trace element patterns and concentration identical to Lanzo massif lherzolites. It is characterized by a LREE depletion (Ce_N/Yb_N = 0.42-0.45), a flat M-HREE (Gd_N/Yb_N = 0.99-1.10) and display a depletion in alkali relative to LREE (Rb_n/La_n = 0.66-0.70). The Li contents range from 0.05 to 0.11 ppm, the As contents from 0.005 to 0.004 ppm and the Sb contents from 0.006 to 0.007 ppm. Group-2 samples (LZ26c and LZ30) have patterns and concentration similar to Lanzo massif harzburgite. It displays a similar LREE/HREE ratio (Ce_N/Yb_N = 0.02-0.03) but its trace element pattern differs from harzburgite pattern by a negative anomaly in Sr (Sr_n/Nd_n = 0.25-0.30). Those serpentinites have <0.001 - 0.008 ppm Li, 0.003-0.123 ppm As and 0.014-0.019 ppm Sb.

FS have homogenous patterns, similar to lherzolites (Fig. 5d). They are characterized by a LREE depletion (Ce_N/Yb_N = 0.12-0.35) and a relatively flat M-HREE Gd_N/Yb_N = 0.64-1.09). Nevertheless, compared to lherzolites, they show a variable negative Eu anomaly (Eu/Eu* = 0.09-1.07). Trace element patterns of FS are similar to the U-shaped pattern of lherzolite except that they shows variable negative Sr (Sr_n/Nd_n = 0.08-0.99). The Li content of foliated serpentinites varies from <0.001 to 0.20 ppm, the As from 0.004 to 0.13 and the Sb from 0.005 to 0.10 ppm.

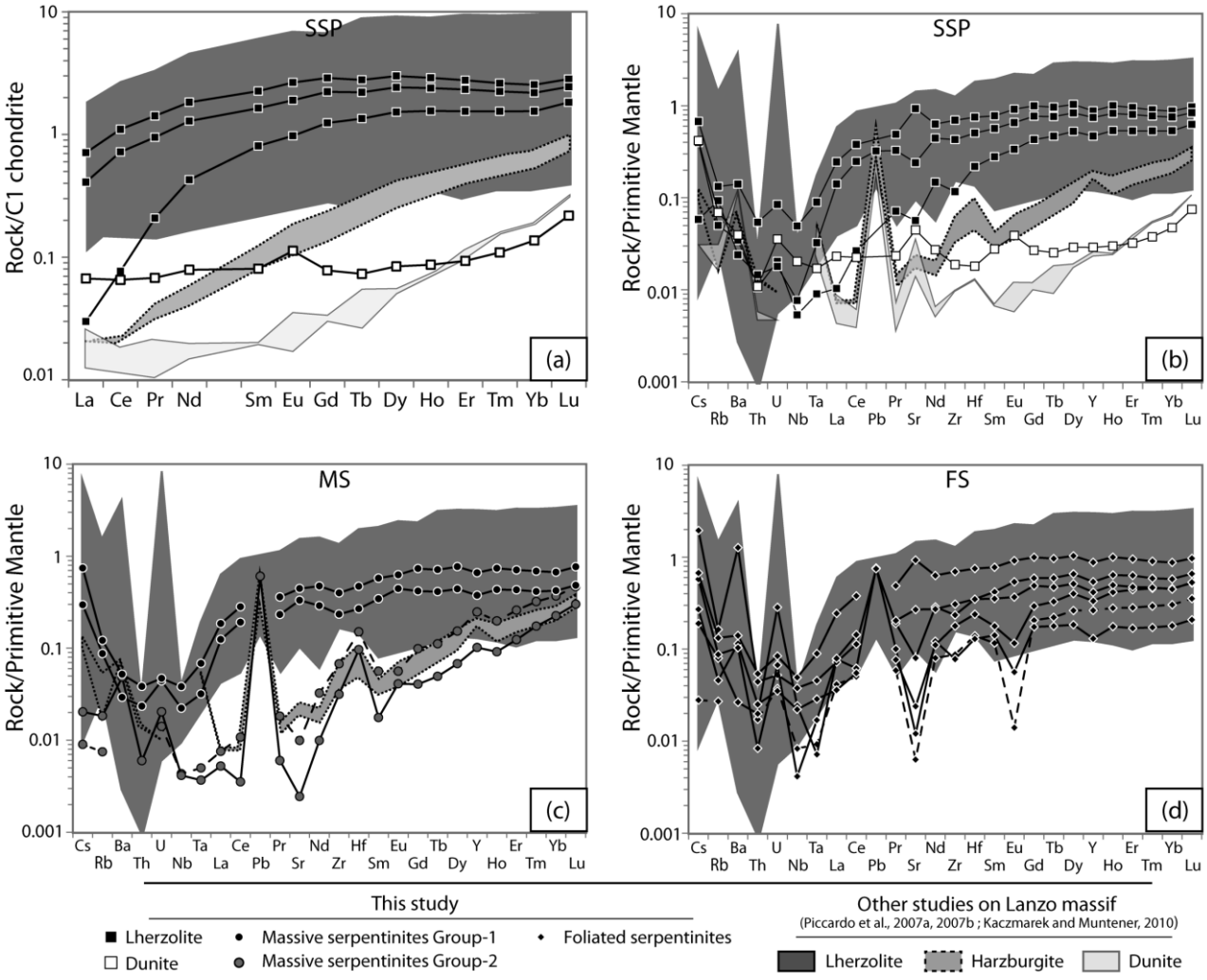


Fig. 5. Whole rock patterns of the different lithologies composing the Lanzo massif. (a) and (b-c-d) patterns are respectively chondrite and primitive mantle normalized; normalising values are from Sun and McDonough (1989). Symbols are indicated in the figure. Previous analyses of Lanzo peridotites are shown in comparison (shaded areas). (a) Whole rock REE patterns of different type of SSP. (b) Spidergram of SSP. (c) Spidergram of MS. MS analyses do not differ from SSP analysis. Dashed line: LZ26c (massive serpentinite lens embedded by foliated serpentinite). (d) Spidergram of FS. Dashed line: LZ26a (foliated serpentinite embedding LZ26c).

4.2. In situ analyses

Analyses were conducted using an in-house modified ablation cell of ca. 30 cm^3, which resulted in a shorter washout time and an improved sensitivity compared with the initial larger ablation cell. Ablation experiments were conducted in a helium atmosphere, which enhances sensitivity and reduces inter-element fractionation (Gunther and Heinrich, 1999). The helium gas and particles from the sample were then mixed with argon before entering the plasma. Signals were acquired in Time Resolved Acquisition, devoting 2 min 30s

for the blank and 1mn for measurement of the analyses. The laser was fired using an energy density of 12 Jcm^{-2} at a frequency of 6 Hz (samples LZ34b.c, 24, LZC02 and RO3), 7 Hz (sp. LZ27a1, LZ34b and RO3) and 8 Hz (sp. LZ26c and LZ34b) and using a spot size of 102 μm (sp. LZ26c, 27a1, 34b.c and RO3), 77 μm (sp. LZ34b, 24 and LZC02) and 51 μm (sp. LZC02) depending on the size of analysed phases. Before measurement, the laser was pre-ablated using a larger spot size to clean the thick section surface. The acquisition spot size was larger than serpentine grains, but it was necessary to get good accuracy on our results. This resulted in an average sensitivity of ~1000, 400, 200 cps/ppm for B, Ti, Cr, Zn and As, 2000, 900, 500 cps/ppm for Li and Ba and 3000, 1000, 800 cps/ppm for other trace elements for the 102, 77 and 51 μm spot sizes respectively.

4.2.1. Mantle minerals

In order to establish the initial composition of the mantle peridotites, in situ trace analyses were performed on olivine, orthopyroxene and clinopyroxene. Measured concentrations are shown in Table 3 and in Fig.6.

The clinopyroxene composition (Yb = 12-17×C1-chondrite) is relatively homogenous at the massif scale. It has a LREE depletion (Ce_N/Yb_N = 0.07-0.48), a flat pattern in the MREE region, a weak HREE depletion (Gd_N/Yb_N = 1.08-1.45) and a negative Eu anomaly (Eu/Eu* = 0.67-0.81). Among clinopyroxene patterns, we distinguish two groups characterized by different LREE-depletions ($Ce_N/Yb_N \approx$ 0.07 and 0.45). This LREE-variation has already been observed in Lanzo peridotites: it results from melt/peridotite interaction during massif exhumation in an OCT context (see Piccardo et al., 2007a, 2007b). Clinopyroxene extended patterns possess weak negative Y and Zr anomaly relative to elements of similar compatibility and significant negative Sr (Sr_n/Nd_n = 0.01-0.08) and Pb (Pb_n/Ce_n = 0.06-0.23) anomalies.

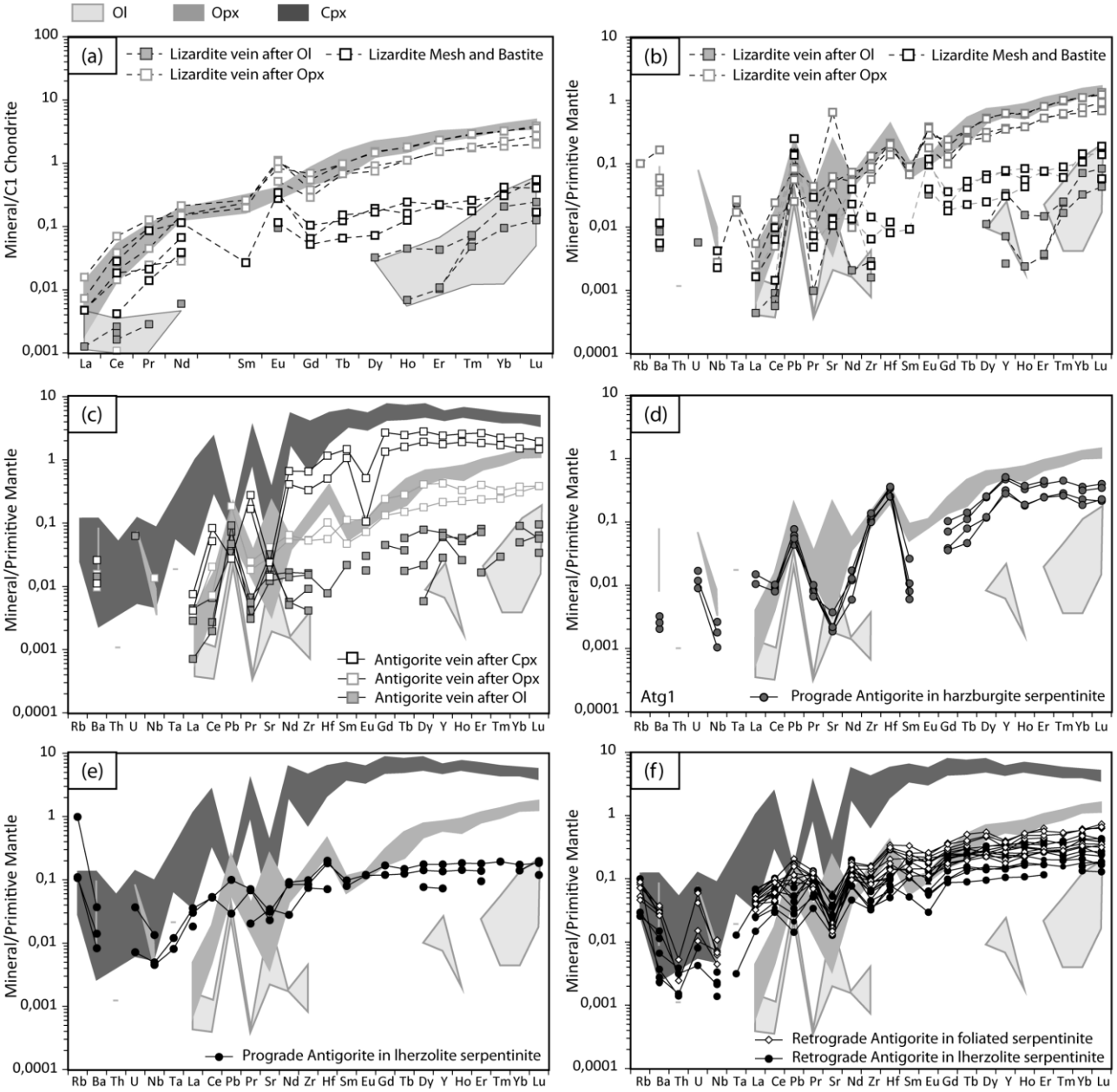


Fig. 6. Chondrite (a) and primitive mantle (b-c-d-e-f) normalized patterns for minerals composing the different lithologies of Lanzo massif. Normalising values are from Sun and McDonough (1989). Symbols are indicated in insert. (a) REE patterns of lizardite veins crossing the Opx and the Ol and mesh and bastite texture from SSP. Host or destabilized mineral analyses are report in shaded area. (b) Spidergram of lizardite veins crossing the Opx and the Ol and mesh and bastite texture from SSP. Host or destabilized mineral analyses are report in shaded area. (c) Spidergram of prograde antigorite veins crossing the Cpx, Opx and the Ol from SSP. Host mineral analyses are report in shaded area. (d) Spidergram of prograde antigorite from massive serpentinite Group-1. Destabilized primary minerals are report in shaded area. (e) Spidergram of prograde antigorite from massive serpentinite Group-2. Destabilized primary minerals are report in shaded area. (f) Spidergram of retrograde antigorite from FS. Destabilized primary minerals are report in shaded area.

Orthopyroxene compositions (Yb = 3-4×C1-chondrite) are intermediate between clinopyroxene and olivine. They display a low LREE/HREE ratio (Ce_N/Yb_N = 0.004-0.013,

Gd_N/Yb_N = 0.12-0.20). Extended trace element patterns is characterized by positive slope from LREE to HREE with a positive Zr, Hf and Pb (Pb_n/Ce_n = 5-28) anomaly and a variable Sr anomaly (Sr_n/Nd_n = 0.05-3.69) relative to elements of similar compatibility. Orthopyroxene patterns are similar to those reported in the literature for peridotites of Lanzo massif (Piccardo et al., 2007a, 2007b; Kaczmarek and Müntener, 2010).

Compared to other primary minerals, olivines are depleted in REE (Yb = 0.01-0.4×C1-chondrite). They display a concave pattern with high HREE content relative to LREE ($Ce_N/Yb_N \approx 0.020$) and MREE (Gd << 1ppb) content. They have positive Sr ($Sr_n/Nd_n \approx 14$) and a Pb (Pb_n/Ce_n = 57-112) anomaly relative to elements of similar compatibility.

The FME content of primary minerals (Table 3) is similar to those reported in oceanic and ophiolites environments (Fig. 7).

4.2.2. Serpentine in slightly serpentinized peridotites

The REE and trace element compositions of lizardite veins crossing the orthopyroxene (Liz-Opx, Yb = 2-3×C1-chondrite) are similar to orthopyroxene composition (Fig. 6a-b, Table 3). REE patterns display a positive slope from LREE to HREE (Ce_N/Yb_N =0.006-0.038) with a positive Eu anomaly (Eu/Eu*= 1.74-3.60). Extended trace element patterns display a U-shaped pattern with positive Sr (Sr_n/Nd_n =0.69-12.35), Pb (Pb_n/Ce_n =1.91-11.23) and Ta (Ta_n/Ce_n =1.11-1.28) anomalies, and an alkali enrichment relative to LREE (Ba_n/Ce_n =3.83-7.22).

Lizardite veins crossing the olivine (Liz-Ol) have REE and trace element contents near the detection limit (Yb = 0.1-0.2×C1-chondrite, Fig. 6a-b, Table 3). Their REE patterns display a LREE and MREE depletion relative to HREE (Ce_n/Yb_n = 0.01-0.02) with a positive Eu anomaly relative to element of similar compatibility. Extended patterns present a concave

pattern with an alkali enrichment (Ba_n/Ce_n = 8.38-16.33) and positive Ta ($Ta_n/Ce_n \approx 34$), Pb (Pb_n/Ce_n =85-269) and Sr ($Sr_n/Nd_n \approx 5.9$) anomalies.

Mesh and bastite texture have similar REE and trace contents (Fig. 6a-b, Table 3). They display a low LREE/HREE ratio (Ce_N/Yb_N <0.01) and have an intermediate composition (Yb = 0.3-0.4×C1-chondrite) between orthopyroxene and olivine (Fig. 6a). They have a positive Eu anomaly (Eu/Eu* ≈ 7.54). Extended patterns display a positive Pb (Pb_n/Ce_n =15-174) anomaly and variable Sr (Sr_n/Nd_n =0.33-1.02) and Ba (Ba_n/Ce_n =0.88-8.04) anomalies (Table 3, Fig. 5b).

Lizardites have a high B (1.8-75.1 ppm) and similar Li (0.24-2.55 ppm), As (0.10-0.15 ppm), Sb (<0.01), Ba (0.03-1.16 ppm) and Rb (0.064 ppm) relative to mantle minerals (Table 3, Fig. 6).

Antigorite veins crossing the clinopyroxene (Atg-Cpx, Yb = 4-7×C1-chondrite) have an intermediate composition between Cpx and Opx (Fig. 6c and Table 3). Their REE patterns display a LREE depletion relative to MREE (Ce_N/Yb_N = 0.03-0.04) and a flat MREE-HREE (Gd_N/Yb_N = 0.90-1.18). They show a negative Eu anomaly (Eu/Eu* = 0.09-0.25). Extended trace element patterns display negative Sr (Sr_n/Nd_n = 0.03-0.04) and Pb ($Pb_n/Ce_n \approx 0.33$) anomalies.

REE patterns of antigorite veins crossing the orthopyroxene (Atg-Opx, Yb = 0.9-1.1×C1-chondrite) show a LREE depletion relative to M-HREE (Ce_N/Yb_N = 0.02-0.05) and a weak positive slope from MREE to HREE (Gd_N/Yb_N = 0.43-0.64). They display a negative Eu anomaly (Eu/Eu*= 0.64-0.81). Extended trace element patterns (Fig. 6c) show a positive Sr (Sr_n/Nd_n = 0.53-0.63), Ba (Ba_n/Ce_n = 0.47-2.20), U and Pb ($Pb_n/Ce_n \approx 26$) relative to element of similar behaviour.

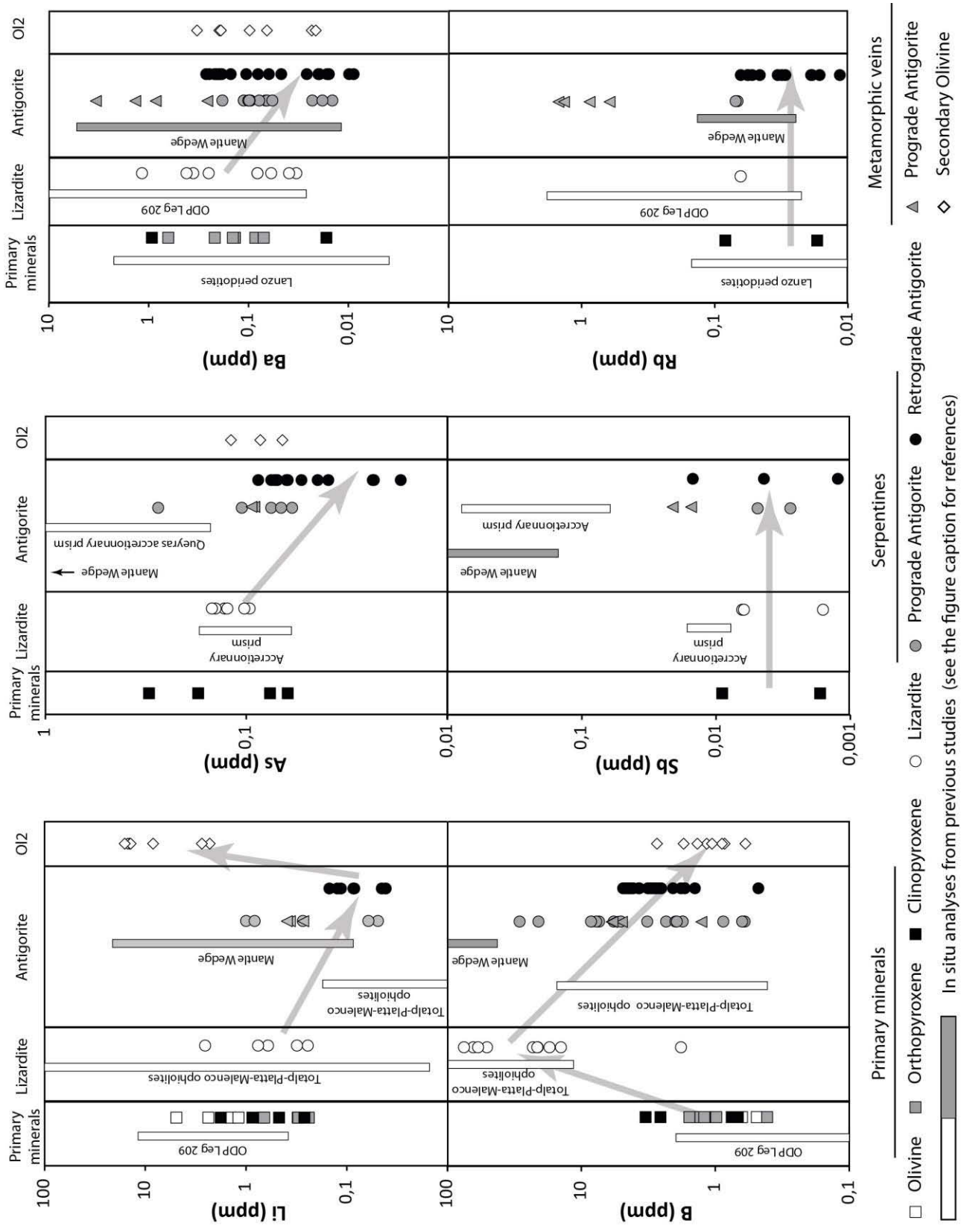


Fig. 7. Lithium (Li), Boron (B), Arsenic (As), Antimony (Sb), Rubidium (Rb) and Barium (Ba) concentration of primary minerals, serpentines and secondary olivines. The grey arrows show the chemical behaviour of those elements during the different serpentinization and de-serpentinization processes. Data from previous studies are shown for comparison: primary minerals and serpentines of abyssal peridotites from ODP Leg 209 are from Vils et al. (2008) and Andreani et al. (2009); Lizardite and antigorite of serpentinites of Totlap – Platta – Malenco

ophiolites are from Vils et al. (2011); antigorite from Himalaya serpentinite are from Deschamps et al. (2010); Queyras accretionnary prism are from Lafay et al. (2013); primary minerals of Lanzo peridotites are from Piccardo et al. (2007a) and Kaczmarek and Müntener (2010).

Antigorite veins crossing the olivine (Atg-Ol, Yb < 0.3×C1-chondrite) show a similar pattern (.6c) as Atg-Opx and Atg-Cpx: a LREE depletion relative to MREE (Ce_N/Yb_N = 0.02-0.05) and a flat H-MREE (Tb_N/Yb_N = 0.41-1.17). They do not display Eu anomalies.

Antigorite veins have similar Li (0.82-1 ppm), As (0.08-0.27) and Sb (<0.01) and low B (0.87-28.89 ppm), Ba (0.07-0.11) and Rb (< 0.044 ppm) contents compared to mantle minerals and lizardites analysed during this study (Fig. 7 and Table 3).

4.2.3. Antigorite of massive and foliated serpentinites

Among prograde antigorites, two groups are distinguished on the basis of their trace element concentrations (Fig. 6d-e).

(1) The first group corresponds to prograde antigorite in the Lherzolite Serpentinites (Fig. 6d). Its composition (Yb = 0.4-5×C1-chondrite) is intermediate between all primary phases of the peridotite (clinopyroxene, orthopyroxene and olivine). REE patterns have a LREE depletion relative to M-HREE (Ce_N/Yb_N = 0.30-0.38), a flat M-HREE (Gd_N/Yb_N = 0.85-0.97) and a variable Eu anomaly (Eu/Eu* = 0.90-1.18). Extended patterns present a U-shaped pattern with an alkali enrichment (Ba_n/Ce_n = 0.15-0.27) and a variable Sr (Sr_n/Nd_n = 0.25-1.23) and positive U (U_n/Nb_n = 1.45-2.75) and Hf anomalies.

(2) The second group of prograde antigorite has been observed in Harzburgite Serpentinites (Fig. 6e). Their patterns is characterized by an intermediate composition (Yb = 0.7-1.1×C1-chondrite) between orthopyroxene and olivine. It displays a low LREE/HREE ratio (Ce_N/Yb_N = 0.02-0.04) with a flat HREE and a negative Eu anomaly (Eu < 1 ppb). Extended to trace element patterns present an alkali depletion (Ba_n/Ce_n = 0.25-0.35) with

positive Pb (Pb_n/Ce_n = 5.35-8.22), U (U_n/Nb_n = 6.58-8.60), Zr and Hf (Zr_n/Sm_n = 4.75-22.85) anomalies and a negative Sr anomaly (Sr_n/Nd_n = 0.13-0.33).

Prograde antigorites have lower Li (0.05-0.27 ppm), B (0.6-8.5 ppm), As (0.06-0.07 ppm) and Ba (0.01-0.10 ppm) concentrations compared to lizardite and similar Sb (0.003) and Rb (≈0.07) contents. (Fig. 7 and Table 3).

In the serpentinites where all the primary phases are destabilized, the compositions and patterns of the retrograde antigorites are homogenous (Yb = 0.39-1.74×C1-chondrite) at massif scale (Fig. 6f). They display a LREE depletion relative to M-HREE (Ce_N/Yb_N = 0.10-0.37), a weak depletion from MREE to HREE (Gd_N/Yb_N = 0.44-0.86) and a variable negative Eu anomaly (Eu/Eu* = 0.43-1.13). Extended patterns show a U-shaped pattern with positive U (U_n/Nb_n = 1.44-9.55), negative Sr (Sr_n/Nd_n = 0.10-0.39) and variable Pb anomalies (Pb_n/Ce_n = 0.48-3.90).

Retrograde antigorite FME compositions (Fig. 7 and Table 3) are similar to that of prograde antigorites (Li = 0.04-0.15 ppm, B = 0.5 -4.9 ppm, As = 0.02-0.09 ppm, Sb = 0.001-0.015 ppm, Ba = 0.01-0.26 ppm, and Rb = 0.01-0.06 ppm).

4.2.4. Metamorphic veins

The chlorite and the prograde antigorite (Fig. 3c-d) show similar composition (Yb = 2.96-4.12×C1-chondrite, Fig. 8 and Table 4) that are intermediate between clinopyroxene and orthopyroxene. They display a positive slop from LREE to HREE (Ce_N/Yb_N = 0.08-0.16) with a negative Eu anomaly (Eu/Eu* = 0.55-0.89). The extended patterns present a U-shaped pattern with a variable enrichment in alkali relative to LREE (Chlorite: Ba_n/Ce_n = 0.10-0.23, Antigorite: Ba_n/Ce_n = 0.66-2.69), negative Pb (Pb_n/Ce_n = 0.40-0.73) and Sr (Sr_n/Nd_n =0.23-0.45) anomalies and a positive U (U_n/Nb_n =1.38-2.51), Zr and Hf anomalies (Zr_n/Sm_n = 1.21-2.91) relative to the neighbouring element.

FME content of prograde antigorite and chlorite in metamorphic veins are reported in Table 4. They have similar Li (0.18-0.39 ppm), B (5.99-6.77 ppm), As (0.08-0.09 ppm) and higher Ba (0.13-3.37 ppm), Sb (~0.02 ppm) and Rb (0.19-1.46 ppm) contents compared to the antigorite of the surrounding serpentinites.

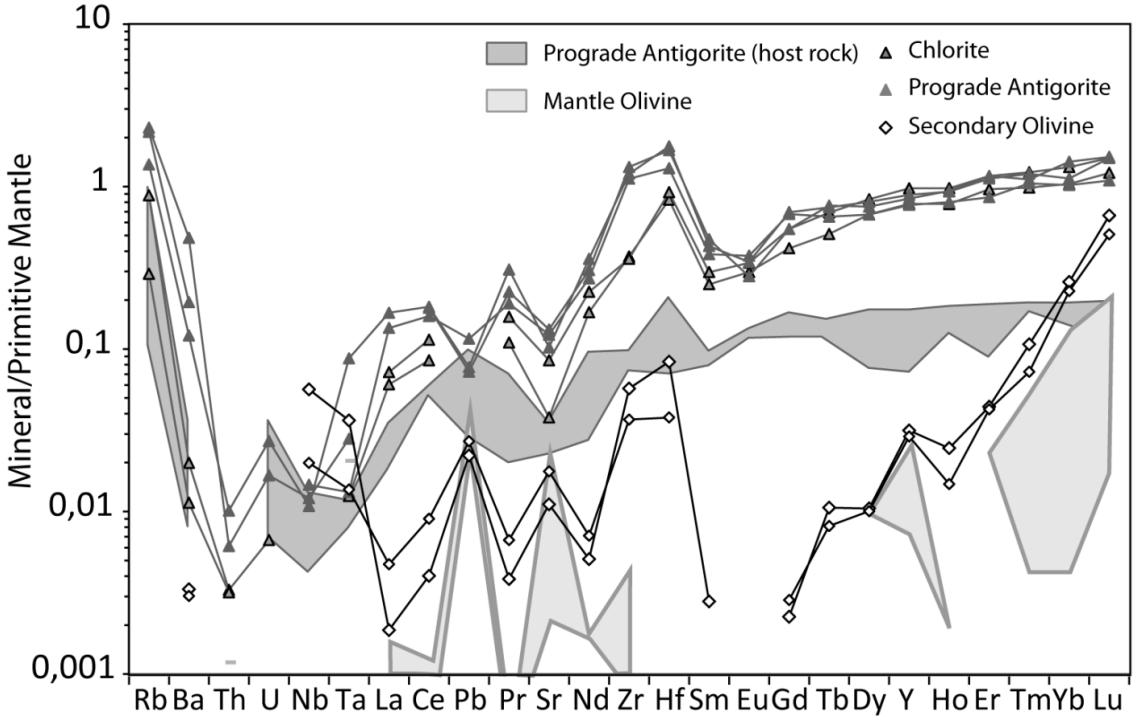


Fig. 8. In situ trace element abundances analysed by HR-LA-ICPMS of minerals of metamorphic veins crossing the serpentinites (samples LZ34b-c) normalized to primitive mantle (Sun and McDonough, 1989).

Secondary olivines (Yb = 0.66-0.75×C1-chondrite) have a higher trace and REE content than primary olivine (Fig. 8). They displays a concave pattern with a high HREE content relative to LREE (Ce_N/Yb_N =0.02-0.04) and MREE (Gd_N/Yb_N = 0.009-0.013). Extended patterns display positive HFSE (Zr_n/Sm_n = 20.46), Pb (Pb_n/Ce_n = 3.00-5.50) and Sr (Sr_n/Nd_n = 2.17-2.49) anomalies.

FME content of secondary olivine are reported in Table 4 and displayed in Fig. 7. They have a high Li (13.97-14.99 ppm), B (1.06-2.72 ppm) and similar As (0.07 ppm) and high Ba (0.02 ppm), Sb (< 5 ppb) and Rb (< 9 ppb) compared to primary olivine.

5. Discussion

Trace elements are discussed as two groups according to their behaviour. The first group comprise REE and most lithophile elements. Their behaviour during serpentinization processes is controlled by the initial mineralogy of the peridotite. They allow documenting the different scales of fluid circulation in the oceanic lithosphere, from the ridge to subduction. The second group (some FME: B, Li, As, Sb, Rb and Ba; and Eu) is influenced by the sequence of serpentine phase transitions during subduction, from lizardite to antigorite and then olivine. It permits to identify fluid transfers between the different envelopes composing the oceanic lithosphere and the mantle wedge and the associated changes in fluid composition during the different serpentine phase transitions.

5.1. Lizardite to antigorite phase transition

5.1.1. Trace element behaviour of serpentines in slightly serpentinized peridotites

The peridotite massif of Lanzo is composed of several peridotites types (lherzolite, harzburgite, dunite, clinopyroxenite; Boudier, 1978). According to several studies (see Bodinier and Godard, 2003), the trace element composition of the peridotites is controlled by their modal composition and by the phase containing the highest trace content (clinopyroxene and orthopyroxene). Thus, before serpentinization processes, the chemical composition of the mantle section of the Lanzo massif reflected local modal heterogeneities.

The lizardite veins represent the first step of rock hydration while mesh and bastite textures result from larger water influx into the peridotite (Viti and Mellini, 1998). The trace element content of lizardite veins is similar to those of the host mineral (olivine or orthopyroxene, Fig. 6a-b). At that stage (<20% serpentinization) the trace element composition of the lizardite is inherited from the host mineral suggesting most of trace elements are immobile in the thin section scale. Mesh and bastite textures have a homogenous

composition in one thin section (Fig. 6a-b). Their composition (Yb = 0.3-0.4×C1-chondrite) is intermediate between the olivine (Yb = 0.01-0.4×C1-chondrite) and the orthopyroxene (Yb = 3-4×C1-chondrite) and their patterns display a positive slope from LREE to HREE ($Ce_N/Yb_N \approx 0.01$) similar to orthopyroxene ($Ce_N/Yb_N \leq 0.01$) and olivine patterns (Ce_N/Yb_N = 0.01-0.02). The progress of the oceanic serpentinization reaction tends to homogenize the trace element content in lizardite at the thin section scale.

Even if the trace element content of oceanic lizardite is globally controlled by the destabilized primary phases, the oceanic serpentinization is marked by the occurrence of Eu (Eu/Eu* = 1.74-7.54), Ba (Ba_n/Ce_n = 0.88-16.33), Ta (Ta_n/Ce_n = 1.11-33.67) and Sr (Sr_n/Nd_n = 0.33-12.35) positive anomalies relative to primary phases (Fig. 6a-b). The variable Sr and Ba enrichments are correlated with Ca content. Those correlations suggest that the positive Sr and Ba anomalies of lizardites result from the analysis of carbonate micro-phases during laser ablation (Deschamps et al., 2010). The development of a positive Eu anomaly during oceanic serpentinization could be attributed to the dissolution of plagioclase and/or to hydrothermal fluid circulation during lizardite formation (e.g., Douville et al., 2002; Paulick et al., 2006). In our samples, it is not possible to test the hypothesis of a local destabilization of plagioclase during lizardite formation since the plagioclase relicts have been replaced by high-pressure/low-temperature mineral assemblages (Debret et al., 2013). Moreover, in our samples, we are unable to correlate Sr and Eu in lizardite, which could have revealed destabilization of plagioclase, because of carbonate contamination.

The development of antigorite veins marks the beginning of lizardite breakdown. The antigorite veins display homogenous patterns and heterogeneous compositions. The compositions of antigorite veins ($Yb_{Atg\text{-}Ol}$ <0.3×C1-chondrite; $Yb_{Atg\text{-}Opx}$ = 0.9-1.1×C1-chondrite; $Yb_{Atg\text{-}Cpx}$ = 4-7×C1-chondrite) are closed to that of the host mineral (Fig. 6c). This suggests that their composition is controlled by primary phases. However, antigorite have a

flat HREE pattern (Gd_N/Yb_N = 0.43-1.18) closer to clinopyroxene (Gd_N/Yb_N = 1.08-1.45) than host minerals (Opx: Gd_N/Yb_N = 0.12-0.19, Ol: Gd << 1 ppb; Fig. 6c). This suggests that clinopyroxene destabilization is contemporaneous with antigorite crystallization. Indeed, as classically described, the clinopyroxene is resistant to low temperature oceanic serpentinization (Mével, 2003) while in alpine ophiolites, it is commonly destabilized in subduction context (e.g. Hattori and Guillot, 2007). This testifies that serpentinization is an active and continuous process from the ridge to the subduction zone. During lizardite breakdown, the water released permits the serpentinization of previously preserved phases like clinopyroxene.

Compared to lizardite, the antigorite veins formation is marked by negative Eu anomalies (Eu/Eu* = 0.09-0.80, Fig. 6b-c). Those anomalies are similar to the ones observed in the host minerals (Fig. 6c). This suggest that the Eu content of antigorite veins is inherited from the host mineral and implies that Eu is immobile at the beginning of lizardite breakdown.

5.1.2. Trace element behaviour in the serpentinite units

5.1.2.1. Prograde serpentinization in massive serpentinites

Among the MS, we identified two groups based on the trace element content of whole rock analyses that can be interpreted as inherited from the SSP protolith: we distinguish serpentinites formed after lherzolites (lherzolite serpentinite) from those formed after harzburgites (harzburgite serpentinites). During the serpentinization of the MS, the trace composition of the protolith is preserved at the scale of the outcrop (~ 5m) suggesting that fluid / rock interactions and trace element mobility were limited at that scale.

The MS are mostly composed of prograde and retrograde antigorite. In each MS the trace element composition of prograde antigorite is homogenous and intermediate between

primary destabilized phases (Fig. 6d-e). In one harzburgite serpentinite sample, we note the occurrence of strong Zr, Hf values (Zr_n/Sm_n = 4.75-22.85) in prograde antigorite (Fig. 6e). In this sample, the microscopic observation of the primary olivine relicts does not reveal the occurrence of accessory phases but they display a low NiO and MgO content suggesting that their composition was highly modified by chemical interaction with MORB type melts (Debret et al., 2013). In this context, primary olivines are characterized by positive Zr and Hf anomalies (Drouin et al., 2009). We propose that, in this sample, the Zr and Hf anomalies of prograde antigorite are inherited.

The composition of prograde antigorite is homogenous at the outcrop scale, and its pattern is intermediate between the ones of destabilized phases. This attests that, during the transition lizardite to antigorite, the released fluids react with minerals of the dehydrating rock at the outcrop scale. This leads to the redistribution of trace element into the newly formed antigorite and to the homogenization of its composition. Furthermore, in the massive lherzolite serpentinite, where all primary phases are destabilized, the composition and pattern of prograde antigorite are similar to those of lherzolite whole rock (Fig. 9a). This attests that, in the massive serpentinite zone of Lanzo massif, the serpentinization processes have evolved in a relative closed system for most trace elements at the scale of the outcrop from the ridge to the subduction.

5.1.2.2. Retrograde serpentinization in the serpentinites

Relative SSP and MS, the composition and pattern of whole rock trace element of FS are homogenous at the scale of the massif (Fig. 5d). They are similar to lherzolite patterns. Only few elements have a different behaviour: FS display a negative anomaly in Sr (Sr_n/Nd_n = 0.08-0.99) and Eu (Eu/Eu* = 0.09-1.07) while lherzolite display variable Sr (Sr_n/Nd_n = 0.38-1.47) and no Eu (Eu/Eu* = 0.95-1.03) anomalies.

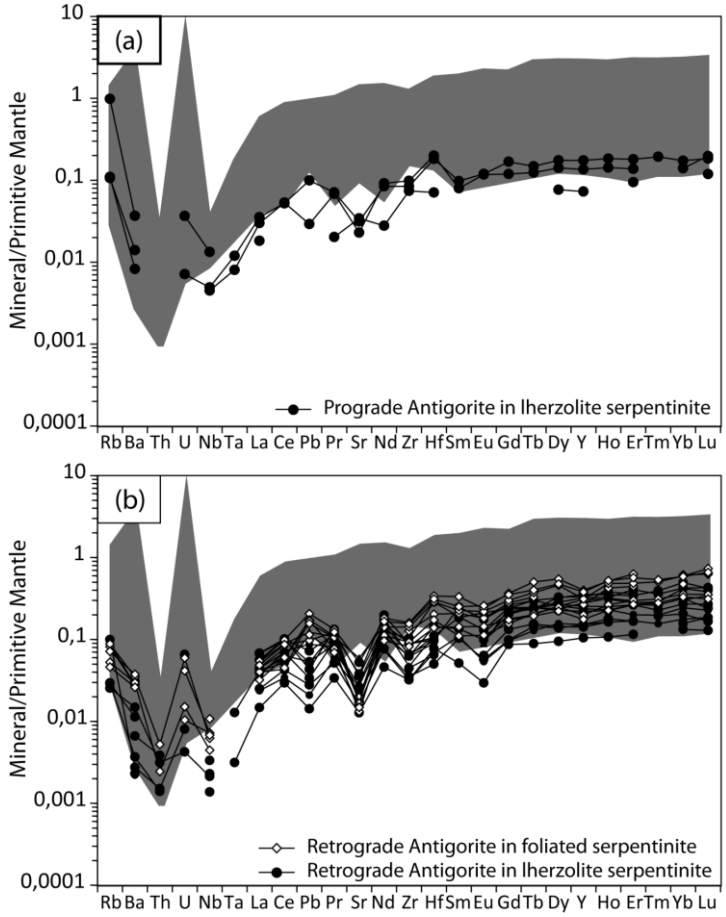


Fig. 9. Primitive mantle normalized spidergrams. Shaded area corresponds to lherzolite whole rock analyses from literature normalized to primitive mantle. (a) Spidergram of prograde antigorite from MS Group-1. (b) Spidergram of retrograde antigorite from MS Group-1 and FS.

Locally, near the paleo-Moho, the foliation of FS surrounds lenses of MS. Next to Toglie (Fig. 1), the patterns of massive serpentinites are similar to harzburgite while the foliated serpentinites display a different pattern similar to lherzolite (Samples LZ26c and LZ26a: dashed line on Fig. 5c-d). If we admit that the peridotite protolith composing the outcrop was initially homogenous, this observation suggests that the composition of the FS do not depend of peridotite protolith.

In MS and FS where all primary phases are fully destabilized, the retrograde antigorite composition is homogenous and intermediate between clinopyroxene, orthopyroxene and olivine at massif scale (Fig. 6f) and its pattern is identical to the ones of the foliated serpentinite whole rock (Fig. 9b). It suggests that during retrograde serpentinization, the

deformation in the FS allows a larger fluid circulation than in the rest of the massif, facilitating the mobility of trace element and permitting their redistribution within this envelop that conducts to the homogenization of antigorite composition at massif scale. The close composition of retrograde antigorite and slightly serpentinized lherzolite indicates that this recrystallization episode took place in a relative closed system.

The homogenization process of serpentine composition according to the metamorphic evolution and rock deformation is similar to the one described in Catalina Schist (Santa Catalina Island, southern California, USA). In this area, stable isotopes composition of calcschists are homogenized over significant volume of rock according to metamorphism increase (Bebout, 1991). Thus, during metamorphic processes in subduction zones, the released fluids and the deformation tend to homogenize the composition of the less competent level of the subducted lithosphere (mostly sediment and serpentinite) at large scale. This attests also for a large, kilometer-scale, fluid mobility in the less competent level of the slab.

5.1.3. FME behaviour from oceanic serpentinization to lizardite breakdown into antigorite

Primary minerals in Lanzo peridotites contain 0.49-2.57 ppm of B, 0.24-4.91 ppm of Li and 0.07-0.92 ppm of Ba while the lizardite contain 1.80-75.11 ppm of B, 0.24-2.55 ppm of Li and 0.03-1.16 ppm of Ba. Those contents are similar to those observed in minerals forming abyssal and ophiolitic serpentinized peridotites (Fig. 7). The boron enrichment of lizardite, relative to primary minerals, is commonly observed in oceanic samples where it is attributed to seawater circulation during lizardite crystallization (Vils et al., 2008). This element is incorporated in serpentine structure where it saturated around 200 ppm (Pabst et al., 2011). The similar Li and Ba contents of lizardite relative to primary minerals suggest that the Li and Ba content of lizardite are controlled by primary phases (Vils et al., 2008).

During lizardite formation, we also observed the occurrence of a Eu anomaly that could be attributed to hydrothermal fluid circulation and/or to plagioclase destabilization (cf. Discussion about: *5.1.1. Trace element behaviour of serpentines in slightly serpentinized peridotites*). The petrological and trace element study do support plagioclase destabilization. However, the B contents of lizardite are correlated to their Eu content (Fig. 10a). Furthermore, relative to primary host minerals, lizardite is enriched in Eu attesting that their Eu concentration is not inherited. Consequently, it seems more likely that interaction with hydrothermal fluids, that contributed to a B enrichment in lizardite in intra oceanic context, resulted in addition of Eu. This suggests that the oceanic serpentinizing fluid leached Eu during fluid-rock interaction instead of reacting with the plagioclase of the sampled peridotite.

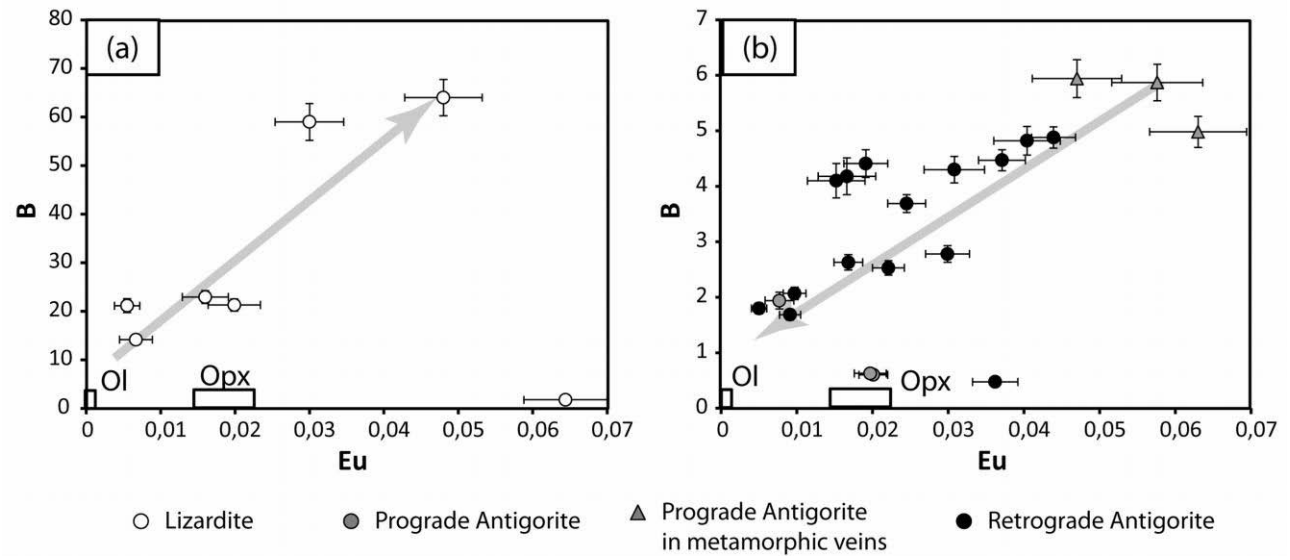


Fig. 10. (a) Plot of Eu versus B of lizardite of SSP. (b) Plot of Eu versus B of antigorite and secondary olivine composing the serpentinites (MS, FS and metamorphic veins) of Lanzo massif.

During prograde metamorphism in the slab, different reactions can accommodate the lizardite to antigorite transition (Oterdoom, 1978; Evans, 2004, Vils et al., 2011). In a water saturated open system, the transition lizardite to antigorite can be written as lizardite + $SiO_{2(aq)}$ → antigorite + H_2O (Coleman, 1971; Evans, 2004). In a subduction context, the required influx of SiO_2 could be generated by sediment dehydration (Deschamps et al., 2011; Lafay et

al., 2013; Schwartz et al., 2013). Bebout et al. (1999) have shown that Sb and As are good markers of sediment dehydration and recent studies (Deschamps et al., 2011; Lafay et al., 2013) showed that this contamination is marked by a strong over-enrichment in Sb and As in antigorite composition (Fig. 7). In the massif of Lanzo, the Sb composition of serpentine remains unchanged from the oceanic denudation to subduction and exhumation and remains similar to that of the primitive mantle (Fig. 7). The As content varies from 0.096-0.148 ppm in the lizardites to 0.017-0.086 ppm in the antigorites. Those values are lower than those of antigorite from sediment/serpentinite systems (e.g. Queyras, Lafay et al., 2013); suggesting that the Lanzo massif was not contaminated by sediment-derived fluids during subduction. Furthermore, in opposition to the accretionnary prism of the Queyras where serpentine As content increases during the transition lizardite to antigorite (Lafay et al., 2013), the content of As in lizardite of the Lanzo massif decreases with antigorite crystallization. Thus, it rather suggests that As would be released from the slab in a fluid phase during prograde metamorphism. This is in good agreement with Izu Bonin arc studies where few sediments are involved in the subduction and where mantle wedge serpentinites display high As content relative to abyssal serpentinites (Savov et al., 2005, 2007). Thus, the fluid released during the lizardite / antigorite phase transition could also generate this type of enrichment in mantle wedge serpentinites.

Prograde and retrograde antigorite display a similar B, Li and Ba content in MS and in the FS. They contain up to 0.48-8.46 ppm of B, 0.04-1.00 ppm of Li and <0.01-0.26 ppm of Ba. Those values are lower than the ones of lizardite. As previously observed by Vils et al. (2011), the lizardite to antigorite transition leads to a loss of Li, B and Ba. This is also in agreement with the fact that B is incorporated in serpentine structure (Pabst et al., 2011), and can be released during the dissolution- recrystallisation of lizardite to antigorite. Due to the

high solubility of Li, B and Ba in fluids, these results suggest that these elements should be enriched in the fluids that were released from the system.

In contrast to the oceanic serpentinization, in SSP, Eu is immobile during the first stage of lizardite breakdown into antigorite (cf. Discussion about: 5.1.1. *Trace element behaviour of serpentines in slightly serpentinized peridotites*). In MS and FS, antigorite display no or negative Eu anomalies relative to neighbouring elements (Fig. 6). In those rocks, the Eu content of antigorite is correlated with the B content diminution (Fig. 9b). This suggests that Eu have a similar behaviour as B and is released by fluid during lizardite breakdown. The Eu complexiation and mobility is controlled by the chlorinity, the pH or the redox potential of the fluid (Savov et al., 2005, 2007; Paulick et al., 2006).

Evans (2004) proposed the H_2O-conserved reaction: Liz → Atg + Brc. Nevertheless, in the studied samples, there is no brucite associated with antigorite (Debret et al., 2013). Furthemore, our results provide evidence of loss of several FME (As, Li, B and Ba) and Eu during lizardite to antigorite transition. Those elements are highly mobile in fluids suggesting that they are expulsed from the subducted lithosphere in a fluid phase. Hence a conserved reaction for these elements cannot be considered in the Lanzo massif. As previously demonstrated there are no inlet fluid during subduction, thus the lizardite to antigorite transition should be written this way: lizardite → antigorite + $MgO_{(aq)}$ + H_2O, rather than with addition of silica lizardite + $SiO_{2(aq)}$ → antigorite + H_2O.

Prograde transition lizardite to antigorite is expected to contribute to the FME enrichment of mantle wedge peridotite and serpentinite (Hattori and Guillot, 2007). The compositions and patterns of mantle wedge antigorite display similar B, Li and Ba contents and higher As and Sb content (Deschamps et al., 2010) than those reported from oceanic context (Vils et al., 2008; Andreani et al., 2009, Fig. 6). Their patterns do not display negative

Eu anomaly (Deschamps et al., 2010). Our results show that the fluid released during lizardite breakdown carry B, Li, Ba, As and Eu. That fluid could contribute to form FME rich antigorite in the mantle wedge peridotite. Arc magmas and their primary melt inclusions are also enriched in some FME (e.g. B, Li, As) relative to MORB or OIB suggesting that those elements are transferred from the slab to the arc magma source in deep mantle (Ryan et al., 1995; Noll et al., 1996). Nevertheless, those elements seem to be mostly released from slab serpentinites in the first 70 km of subduction into the serpentinized mantle wedge and thus before peridotite melting. As it was first proposed by Savov et al. (2007), this observation suggests that mantle wedge serpentinites have to be dragged down to the deep mantle in order to participate to arc magma chemistry.

5.2. Metamorphic veins

The massive ultramafic rocks (SSP and MS) of Lanzo massif display an interconnected network of metamorphic veins containing high pressure assemblages (Fig. 3). The preferential crystallization of secondary olivine in those veins, relative to the host rocks, attests that those veins localized the fluid release and behaved as high permeability reaction zones (Gao and Klemd, 2001; John et al., 2007).

5.2.1. Behaviour of trace element during the lizardite breakdown to antigorite and secondary olivine

The trace element compositions of the prograde antigorite/chlorite (Fig. 8) are identical suggesting that these minerals crystallized after the same mineralogical assemblages. They display positive Zr and Hf (Zr_n/Sm_n = 1.21-2.91) anomalies and a HREE enrichment relative to MREE (Gd_N/Yb_N = 0.39-0.66). The fractionation of HFSE and HREE indicates a fluid release during the formation of prograde antigorite (Garrido et al., 2005).

When the composition of the lherzolite is used as a reference value for normalizing trace element concentrations (Fig. 11), the variation of trace element content between antigorite in metamorphic veins, and antigorite in host rock, suggests that veins had a different behaviour from host rock during fluid rock interactions. On Fig. 11, the prograde and retrograde antigorite trace element concentration is inferior to 1. This suggests a dilution of trace element resulting from the volume increased during serpentinization process (Mével, 2003). These lherzolite-normalized patterns also show a flat pattern from LREE to HREE, confirming that their formation is globally isochemical.

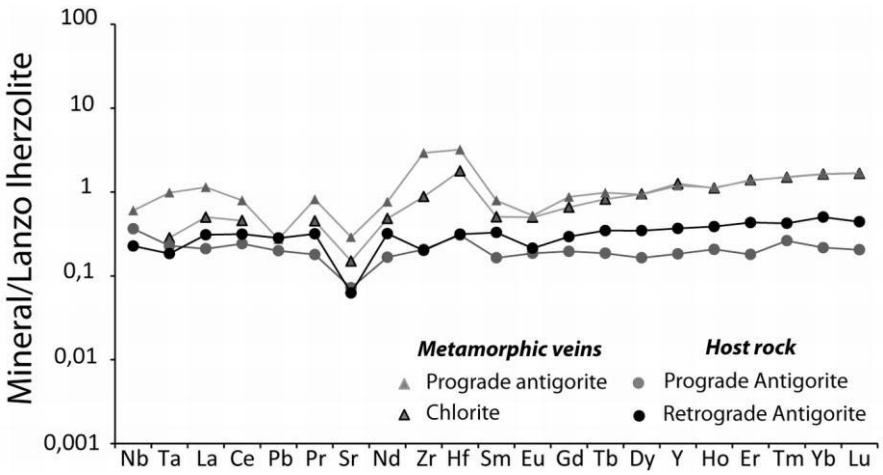


Fig. 11. Mean value of trace elements of the prograde and retrograde antigorites and chlorite of the metamorphic veins and serpentinite host rocks normalized to the composition of the slightly serpentinized lherzolite. The prograde and retrograde antigorites of the host rock do no show fractionations of trace elements relative to the initial protholite composition during the successive serpentinization steps occurring from the ridge to the subduction. The prograde antigorite / chlorite of the metamorphic veins fractionate HREE and HFSE demonstrating a different behaviour during serpentinization processes.

Small amounts of water can transport trace elements from the host rock to high permeability veins without significantly change the host rock element budget (Liebscher, 2004). The fluid flow within the veins will create locally higher fluid rock ratio allowing the transport of trace element to long distance, until they eventually exit the massive compartments (SSP and MS). The prograde antigorites composing the metamorphic veins probably crystallized after the enriched fluid circulating within the high permeability veins, thus explaining their trace element enrichments.

Relative to primary olivine (Yb = 0.01-0.4×C1-chondrite, Nb << 1 ppb, Ta_n = 0.02, $Zr_n \leq 0.004$, Hf << 1 ppb), the secondary olivines are enriched in HREE (Yb = 0.66-0.75×C1-chondrite) and HFSE (Nb_n =0.02-0.06, Ta_n = 0.01-0.04, Zr_n = 0.04-0.06, Hf_n =0.04-0.06, Fig. 8 and Table 4. These HREE and HFSE positive anomalies relative to elements of similar compatibility have already been observed in secondary olivine from Cerro Del Almirez massif (Garrido et al., 2005). It suggests that those anomalies could be typical of secondary olivine crystallization.

In contrast to the lizardite to antigorite transition, the antigorite to olivine transition releases a great quantity of water (Scambelluri et al., 2004). The lower trace element contents of secondary olivine relative to prograde antigorite require high water / rock ratio to transport trace elements away from the dehydrating zones (John et al., 2007), implying that the formation of the metamorphic veins by dehydration occurred in an open system. The high fractionation of HFSE, HREE and Sr, relative to element of similar compatibility, indicates that the out coming fluid in equilibrium with metamorphic veins is depleted in HFSE, HREE and Sr relative to L-MREE. The immobility of HFSE and HREE has already been observed in subduction zones (Garrido et al., 2005; Savov et al., 2005, 2007). These elements are not released in the fluid during slab dehydration and will stay in the slab at greater depth.

5.2.2. Behaviour of FME in the metamorphic veins

Antigorite and olivine from metamorphic veins are respectively enriched in Rb and B, or Li relative to antigorite from SSP, MS and FS (Fig. 7). This relative enrichment of LILE in transport veins has already been observed in eclogitic veins (John et al., 2007) where it is interpreted as carried by the external fluid circulation. Indeed, the fluid circulating into the metamorphic veins mainly mobilizes LREE and LILE relative to HREE and HFSE. The newly formed minerals are able to scavenge the FME during their crystallization.

Relative to prograde antigorite composing the metamorphic veins, the secondary olivines display lower B, Sb and Rb (Fig. 7). This confirms that B is also removed during antigorite breakdown and is good tracer of serpentine dehydration in subduction zones (Scambelluri and Tonarini, 2012). The Sr and Rb are released at deep levels of subduction, only during the antigorite breakdown, by fluids and possibly transported to the mantle wedge.

6. Conclusions

During subduction, the oceanic structure is preserved, at the Moho the peridotites are poorly serpentinized (<20% serpentinization) while the upper part of the lithosphere is mainly made up of serpentinite. The most serpentinized part of the oceanic lithosphere (>20% serpentinization) accommodates preferentially the deformation during subduction and exhumation history. This favours fluid circulation and its complete recrystallization in antigorite while the peridotite is poorly deformed and preserves the oceanic serpentinization.

In the upper part of oceanic lithosphere, the deformation and the high fluid circulation enhances the mobility of trace element and permits their redistribution and the homogenization of antigorite composition at massif scale (Fig. 12). The successive crystallization of lizardite and antigorite do not fractionate the lherzolite trace element composition indicating that the serpentinization is a homogenization process globally isochemical (Fig. 11). At the Moho and in the lower part of the lithosphere, the low fluid / rock ratio do not permit high trace element mobility and the redistribution of trace element is limited at the outcrop scale. However, locally, the observation of metamorphic veins, containing high pressure assemblages (prograde antigorite / chlorite and secondary olivine) that highly fractionate HFSE and HREE relative to serpentine of the host rock (Fig. 11), attests that those fluid flow channels are able to transport trace element to long distance. The transport of fluid - and thereby of trace element – into these fluid flow channels suggests that

the lower part of the oceanic lithosphere can contribute to the water recycling of subduction zone.

Our results show evidences of loss of FME and Eu during lizardite to antigorite and then antigorite to secondary olivine phase transitions. The good complementarity of these results with previous works realized on mantle wedge serpentine (Savov et al., 2005, 2007; Deschamps et al., 2010) strongly suggest that those elements are continuously removed from the slab to the mantle wedge during the devolatilisation of the oceanic lithosphere in subduction context.

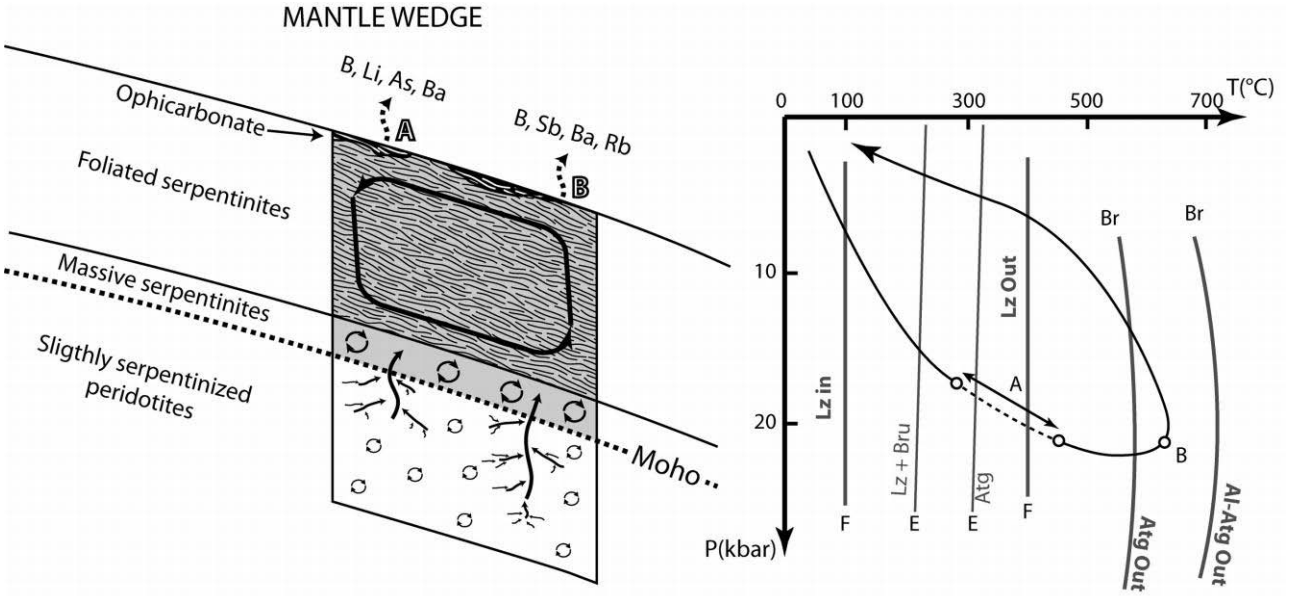


Fig. 12. Conceptual model illustrating the fluid circulation in the oceanic lithosphere during subduction. In the serpentinite part of the lithosphere, the high alpine deformation allows a fluid circulation – and trace element mobility – at massif scale (black arrow, the arrow size indicates the scale of fluid fluxes). In the massive part, the fluid circulation is limited at the outcrop scale; the exchange between the different ultrabasic envelopes is limited to transport veins crossing the massive rocks (arrow). In those veins the fluid released is depleted in HFSE and HREE. During the different phase transitions of the serpentine (A and B), the FME are continuously released by fluid. This suggests that FME are able to be transport by fluid trough the different ultrabasic envelopes of the lithosphere to the mantle wedge (dashed arrows). Reported reactions are from: F: Martin and Fyfe, 1970; E: Evans, 2004; Br: Bromiley and Pawley, 2003.

ACKNOWLEDGEMENTS

This investigation was supported by INSU Systerre and Labex@2020. S. Guillot (ISTerre, Grenoble), O. Laurent (Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand) and F. Deschamps

(Geosciences, Montpellier) are thanked for fruitful discussions. We also acknowledge C. Constantin (Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand) for thin section preparation, M. Benbakkar and O. Bruguier (Geosciences, Montpellier) for their assistance during ICP-AES and LA-ICPMS analyses.

REFERENCES

Agrinier, P., Cannat, M., 1997. Oxygen isotopic constraints on serpentinization processes in ultramafic rocks from the Mid-Atlantic Ridge (23°N) in the MARK area. in: Karson, J.A., Cannat, M., Miller, D.J., Elthon, D. (Eds), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 153, 381–388.

Andreani, M., Godard, M., Mével, C., 2009. LA-(HR-)ICPMS study of serpentinites from ODP Site 920 (23°N MAR): insights on transfers and trace element distribution during serpentinization. Geophysical Research EGU2009, Abstracts no. 13248.

Andreani, M., Mével, C., Boullier, A.-M., Escartin, J., 2007. Dynamic control on serpentine crystallization in veins: constraints on hydration processes in oceanic peridotites. Geochemistry, Geophysics, Geosystems 8, Q02012, doi: 10.1029/ 2006GC001373.

Bach, W., Garrido, C.J., Paulick, H., Harvey, J., Rosner, M., 2004. Seawater-peridotite interactions: first insights from ODP Leg 209, MAR 15N. Geochemistry, Geophysics, Geosystems 5, Q09F26, doi: 10.1029/2004GC000744.

Bebout, G.E., 1991. Field-Based Evidence for Devolatilization in Subduction Zones: Implications for Arc Magmatism. Science, 251, 413-416.

Bebout, G.E., Ryan, J.G., Leeman, W.P., Bebout, A.E., 1999. Fractionation of trace elements by subduction-zone metamorphism - effect of convergent-margin thermal evolution. Earth and Planetary Science Letters 171, 63-81.

Boudier, F., 1978. Structure and petrology of the Lanzo peridotite massif (Piedmont Alps). Geological Society of America Bulletin 89, 1574–1591.

Bodinier, J.L., 1988. Geochemistry and petrogenesis of the Lanzo peridotite body, Western Alps. Tectonophysics 149, 67–88.

Bodinier, J.L., Godard M., 2003. Orogenic, ophiolitic, and abyssal peridotites, in: R.W. Carlson (Eds), Treatise on Geochemistry, vol. 2: Mantle and Core, Elsevier Science Ltd., pp. 103-170.

Bromiley, G.D., Pawley, A.R., 2003. The stability of antigorite in the systems MgO-SiO2-H2O (MSH) and MgO-Al2O3-SiO2- H2O (MASH): the effects of Al3+ substitution on high-pressure stability. American Mineralogist 88, 99–108.

Canales, J.P., Collins, J.A., Escartin, J., Detrick, R.S., 2000. Seismic structure across the rift valley of the Mid-Atlantic ridge at 23°20'N (MARK area): implications for crustal accretion processes at slow-spreading ridges. Journal of Geophysical Research 105, 28411–28425.

Cannat, M., Mével, C., Maïa, M. M., Deplus, C., Gente, P., Agrinier, P., Belarouchi, A., Dubuisson, G., Humler, E., Reynolds, J.R., 1995. Thin crust, ultramafic exposure and rugged faulting patterns at the Mid- Atlantic Ridge (22°-24'N). Geology 23, 49–52.

Coleman, R.G., 1971. Petrologic and geophysical nature of serpentinization. Geological Society of American Bulletin 82, 918–987.

Debret B., Nicollet C., Andreani M., Schwartz S., Godard M., 2013. Three steps of serpentinization in an eclogitized oceanic serpentinization front (Lanzo Massif – Western Alps). Journal of Metamorphic Geology, 31, 165-186.

Deschamps, F., Guillot, S., Godard, M., Andreani, M., Hattori, K., 2011. Serpenttines act as sponges for Fluid-Mobile-Elements in abyssal and subduction zone environments. Terra Nova 23, 171-178.

Deschamps, F., Guillot, S., Godard, M., Chauvel, C., Andreani, M., Hattori, K., 2010. In situ characterization of serpentinites from forearc mantle wedges: Timing of serpentinization and behavior of fluid-mobile elements in subduction zones. Chemical Geology 269, 262-277.

Dick, H.J.B., Lin, J., Schouten., H., 2003. An ultraslow–spreading class of ocean ridge. Nature 426, 405–412.

Douville, E., Charlou, J.L., Oelkers, E.H., Bienvenu, P., Jove Colon, C.F., Donval, J.P., Fouquet, Y., Pricur, D., Appriou, P., 2002. The Rainbow vent fluids (36°14′N, MAR): The influence of ultramafic rocks and phase separation on trace element content in mid-atlantic ridge hydrothermal fluids. Chemical Geology 184, 37–48.

Drouin, M., Godard, M., Ildefonse, B., Bruguier, O., Garrido, C.J., 2009. Geochemical and petrographic evidence for magmatic impregnation in the oceanic lithosphere at Atlantis Massif, Mid-Atlantic Ridge (IODP Hole U1309D, 30_N). Chemical Geology, 264, 71–88.

Evans, B., 2004. The serpentinite multisystem revisited: Chrysotile is metastable. International Geology review 46, 479-506.

Gao, J., Klemd, R., 2001. Primary fluids entrapped at blueschist to eclogite transition; evidence from the Tianshan meta-subduction complex in northwestern China. Contributions to Mineralogy and Petrology 142, 1–14.

Garrido, C.J., Lopez Sanchez-Vizcaino, V., Gomez-Pugnaire, M.T. Trommsdorff, V., Alard, O., Bodinier, J.L., Godard, M., 2005. Enrichment of HFSE in chlorite-harzburgite produced by high-pressure dehydration of antigorite-serpentinite: implications for subduction magmatism. Geochemistry, Geophysics, Geosystems 6, Q01J15, doi:10.1029/2004GC000791.

Godard, M., Jousselin, D., Bodinier, J.-L., 2000. Relationships between geochemistry and structure beneath a palaeo-spreading centre: A study of the mantle section in the Oman Ophiolite. Earth and Planetary Science Letters 180, 133-148.

Godard, M., Lagabrielle, Y., Alard, O., Harvey, J., 2008. Geochemistry of the highly depleted peridotites drilled at ODP Sites 1272 and 1274 (Fifteen-Twenty Fracture Zone, Mid-Atlantic Ridge): Implications for mantle dynamics beneath a slow spreading ridge. Earth and Planetary Science Letters 267, 410-425.

Govindaraju, K., 1994. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. Geostandards Newsletters 18, 1-158.

Groppo, C., Compagnoni, C., 2007. Metamorphic veins from the serpentinites of the Piemonte Zone, western Alps, Italy: a review. Periodico di Mineralogica 76, 127–153.

Gunther, D., Heinrich, C., 1999. Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 14, 1363-1368.

Hattori, K., Guillot, S., 2007. Geochemical character of serpentinites associated with high to ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Alps, Cuba, and the Himalayas: Recycling of elements in subduction zones. Geochemistry, Geophysics, Geosystems 8, Q09010, doi: 10.1029/2007GC001594.

Ionov, D.A., Savoyant, L., Dupuy, C., 1992. Application of the ICP-MS technique to trace element analysis of peridotites and their minerals. Geostandards Newsletter 16, 311-315.

Jochum, K.P., Seufert, H.M., Thirwall, M.F., 1990. High-sensitivity Nb analysis by spark-source mass spectrometry (SSMS) and calibration of XRF Nb and Zr. Chemical Geology 81, 1-16.

John, T., Klemd, R., Gao, J., Garbe-Schonberg, C.D., 2007. Trace-element mobilization in slabs due to non steady-state fluid–rock interaction: Constraints from an eclogite-facies transport vein in blueschist (Tianshan, China). Lithos 103, 1-24.

Kaczmarek, M.A., Müntener, O. (2008). Juxtaposition of Melt Impregnation and High-Temperature Shear Zones in the Upper Mantle; Field and Petrological Constraints from the Lanzo Peridotite (Northern Italy). Journal of Petrology, 49, 2187–2220.

Kaczmarek, M.A., Müntener, O., 2010. The variability of peridotite composition across a mantle shear zone (Lanzo massif, Italy): interplay of melt focusing and deformation. Contributions to Mineralogy and Petrology 160, 663–679.

Kodolanyi, J., Pettke, T., 2011. Loss of trace elements from serpentinites during fluid-assisted transformation of chrysotile to antigorite - An example from Guatemala. Chemical Geology 284, 351-362.

Lafay R., Deschamps F., Schwartz S., Guillot S., Godard M., Debret B., Nicollet C., 2013. High-pressure serpentinites, a trap-and-1 release system controlled by metamorphic conditions: Example from the Piedmont zone of the western Alps. Chemical Geology, 343, 38-54.

Lagabrielle, Y., Fudural, S., Kienast, J.R., 1989. La couverture océanique des ultrabasites de Lanzo (Alpes occidentales): arguments lithostratigraphiques et pétrologiques. Geodinamica Acta, 3, 43–55.

Liebscher, A., 2004. Decoupling of fluid and trace element release in subducting slab?Comment onRedistribution of trace elements during prograde metamorphism from lawsonite blueschist to eclogite facies; implications for deep subduction-zone processes by C. Spandler et al. (2003). Contributions to Mineralogy and Petrology 148, 502–505.

Martin, B., Fyfe, W. S., 1970. Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinisation. Chemical Geology 6, 185-202.

Mével, C., 2003. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. Comptes Rendus Geosciences 335, 825–852.

Morishita, T., Hara, K., Nakamura, K., Sawaguchi, T., Tamura, A., Arai, S., Okino, K., Takai, K., Kumagai, H., 2009. Igneous, Alteration and exhumation processes recorded in abyssal peridotites and related fault rocks from an Oceanic Core Complex along the Central Indian Ridge. Journal of Petrology 50, 1299-1325.

Müntener, O., Piccardo, G.B., Polino, R., Zanetti, A., 2005. Revisiting the Lanzo peridotite (NW-Italy): “asthenospherization” of ancient mantle lithosphere. Ofioliti 30, 111–124.

Nicolas, A., Bouchez, J.L., Boudier, F., 1972. Interprétation cinématique des déformations plastiques dans le massif de lherzolite de Lanzo (Alpes piemontaises) – comparaison avec d’autres massifs. Tectonophysics 14, 143–171.

Noll Jr, P.D., Newsom, H.E., Leeman, W.P., Ryan, J.G., 1996. The role of hydrothermal fluids in the production of subduction zone magmas: evidence from siderophile and chalcophile trace elements and boron. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60, 587–611.

Oterdoom, W.H., 1978. Tremolite- and diopside-bearing serpentine assemblages in the CaO–MgO–SiO2–H2O multisystem. Schweizer Mineralogische und Petrographische Mitteilungen 58, 127–138.

Pabst, S., Zack, T., Savov, I. P., Ludwig, T., Rost, D., Vicenzi, E. P., 2011. Evidence for boron incorporation into the serpentine crystal structure. American Mineralogist, 96, 1112–1119.

Padron-Navarta, J. A., Hermann, J., Garrido, C.J., Sanchez-Vizcaino, V.L., Gomez-Pugnaire, M.T., 2010. An experimental investigation of antigorite dehydration in natural silica-enriched serpentinite. Contributions to Mineralogy and Petrology 159, 25–42.

Paulick, H., Bach, W., Godard, M., De Hoog, J.C.M., Suhr, G., Harvey, J., 2006. Geochemistry of abyssal peridotites (Mid-Atlantic Ridge, 15°20′N, ODP Leg 209): Implications for fluid/rock interaction in slow spreading environments. Chemical Geology 234, 179-210.

Pearce, N. J., Perkins, W. T., 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 Glass Reference. Materials 21, 115-144.

Pelletier, L., Müntener, O., 2006. High-pressure metamorphism of the Lanzo peridotite and its oceanic cover, and some consequences for the Sezia-Lanzo zone (northwestern Italian Alps). Lithos 90, 111-130.

Piccardo, G. B., Zanetti, A., Pruzzo, A., Padovano, M., 2007a. The North Lanzo peridotite body (NW Italy): lithospheric mantle percolated by MORB and alkaline melts. Periodico di Mineralogia 76, 199–221.

Piccardo, G.B., Zanetti, A., Müntener, O., 2007b. Melt/peridotite interaction in the Southern Lanzo peridotite: field, textural and geochemical evidence. Lithos 94, 181–209.

Risold, A.C., Trommsdorff, V., Grobety, B., 2001. Genesis of ilmenite rods and palisades along humite-type defects in olivine from Alpe Arami, Contributions to Mineralogy and Petrology 140, 619–628.

Ryan, J.G., Morris, J., Tera, F., Leeman, W.P., Tsvetkov, A., 1995. Cross-arc geochemical variations in the Kurile arc as a function of slab depth. Science, 270, 625‑627.

Savov, I. P., Ryan, J. G., D'Antonio, M., Fryer, P., 2007. Shallow slab fluid release across and along the Mariana arc-basin system: Insights from geochemistry of serpentinized peridotites from the Mariana fore arc. Journal of Geophysical research 112, doi:10.1029/2006JB004749.

Savov, I. P., Ryan, J. G, D'Antonio, M., Kelley, K. Mattie, P., 2005. Geochemistry of serpentinized peridotites from the Mariana Forearc- Conical Seamount, ODP Leg 125: Implications for the elemental recycling at subduction zones. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 6, Q04J15, doi:10.1029/2004GC000777.

Scambelluri, M., Bottazzi, P., Trommsdorff, V., Vannucci, R., Hermann, J., Gomez-Pugnaire, M. T., Lopez-Sanchez Vizcaino, V., 2001. Incompatible element-rich fluids released by antigorite breakdown in deeply subducted mantle. Earth and Planetary Science Letters 192, 457-470.

Scambelluri, M., Fiebig, J., Malaspina, N., Müntener, O., Pettke, T., 2004. Serpentinite subduction: implications for fluid processes and trace-element recycling. International Geology Review 46, 595–613.

Scambelluri, M., Tonarini, S., 2012. Boron isotope evidence for shallow fluid transfer across subduction zones by serpentinized mantle. Geology, 40, 907–910.

Schwartz S., Guillot S., Reynard B., Lafay R., Debret B., Nicollet C., Lanari P., Auzende A.L., 2013. Pressure-temperature estimates of the lizardite/antigorite transition in high pressure serpentinites. Lithos. doi:10.1016/j.lithos.2012.11.02

Sun, S., McDonough, W. F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes, in: Saunders, A. D., Norry, M. J. (Eds), Magmatism in the ocean basins, Geological Society Special Publication 42, pp. 313-345.

Van Achterberg, E., Ryan, C., Jackson, S., Griffin, W., 2001. Data reduction software for LA-ICP-MS. In: Sylvester, P. (Ed.), Laser ablation ICP-MS in the Earth Science, Mineralogical Association of Canada, 239-243.

Vils, F., Müntener, O., Kalt, A., Ludwig, T., 2011. Implications of the serpentine phase transition on the behaviour of beryllium and lithium-boron of subducted ultramafic rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta 75, 1249-1271.

Vils, F., Pelletier, L., Kalt, A., Müntener, O., Ludwig, T., 2008. The Lithium, Boron and Beryllium content of serpentinized peridotites from ODP Leg 209 (Sites 1272A and 1274A): Implications for lithium and boron budgets of oceanic lithosphere. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 5475-5504.

Viti, C., Mellini, M., 1998. Mesh textures and bastites in the Elba retrograde serpentinites. European Journal Mineralogy 10, 1341–1359.

Whitney, D.L., Evans, B.W., 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. American mineralogist 95, 185–187.

Wunder, B., Schreyer, W., 1997. Antigorite: High-pressure stability in the system MgO-SiO2-H2O (MSH). Lithos 41, 213-227.

Table 1

Sample major and modal composition

Rock	LZ35b	LZ19	LZ17a	LZ7	LZ27a1	LZ34d	LZ30	LZ26c	LZ26a	RO1	LZ8b	LZ14b	LZ5
Nature	Lherz	Lherz	Lherz	Dunite	SM	SM	SM	SM	SF	SF	SF	SF	SF
Protholite					Lherz	Lherz	Harz	Harz					
SiO2	43.21	41.89	42.64	40.20	40.03	40.08	39.70	40.51	40.44	39.70	38.82	39.03	37.86
Al2O3	4.17	2.99	2.64	0.52	2.33	3.27	2.30	2.55	2.35	2.85	2.24	2.37	1.79
Fe2O3	8.19	8.87	8.86	6.82	8.45	7.30	6.16	5.78	5.58	8.14	9.73	8.42	8.09
MgO	36.42	38.58	39.49	43.38	38.55	36.47	39.77	38.52	39.01	36.04	37.06	38.13	35.94
CaO	3.95	3.13	2.62	0.10	1.46	3.31	-	1.09	0.05	2.10	0.09	0.02	1.57
Na2O	0.44	0.15	0.09	-	0.34	0.31	0.10	-	-	0.22	0.11	0.35	0.07
K2O	-	-	-	-	0.25	0.21	0.08	-	-	0.17	0.89	0.32	-
TiO2	0.16	0.12	0.09	0.01	0.07	0.12	0.03	0.02	0.03	0.10	0.09	0.07	0.09
MnO	0.13	0.13	0.13	0.09	0.14	0.08	0.12	0.10	0.12	0.12	0.10	0.04	0.12
H2O+	0.06	-	0.13	0.07	0.10	0.00	0.02	0.08	0.10	0.06	0.08	- 0.01	0.07
H2O-	2.43	3.43	2.96	8.46	7.83	8.88	11.72	10.92	11.75	10.40	11.02	11.35	14.24
Total	99.15	99.29	99.64	99.64	99.53	100.02	100.00	99.57	99.43	99.90	100.22	100.10	99.84
						MODE							
Serp	0.08	0.16	0.14	0.16	0.75	0.74	0.97	0.91	0.96	0.77	0.79	0.94	0.73
Ol	0.64	0.63	0.67	0.71	0.07	0.03	-	0.03	0.03	0.13	<0,01	-	0.09
CPx	0.08	0.08	0.06	-	0.04	0.04	-	0.04	-	0.07	<0,01	-	0.03
Opx	0.09	0.06	0.07	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chl	-	-	-	0.03	0.12	0.09	<0,01	0.02	-	0.02	0.06	0.02	0.11
Tre	-	-	-	-	0.02	0.1	-	-	-	<0,01	0.13	-	0.04
Pl	0.11	0.07	0.06	-	-	-	-	-	-		-	-	-
Other	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0.02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0.04	<0,01

The modal composition was obtained by calculation. H2O+: loss by evaporation; H2O-: loss on ignition.

Table 2

Whole rock trace element analysis of the different lithologies composing the massif.

Sample	LZ35b	LZ19	LZ17a	LZ7	LZ27A	LZ34d	LZ30	LZ26c	LZ26a	RO1	LZ8b	LZ14b	LZ5
Nature	Lherz	Lherz	Lherz	Dunite	SM	SM	SM	SM	SF	SF	SF	SF	SF
Li	3.097	0.803	2.828	0.606	1.144	0.446	0.006	0.081	0.027	0.161	0.049	0.005	2.003
Sc	13.372	11.751	13.041	5.091	7.873	10.646	11.582	12.483	11.233	12.684	9.182	11.431	8.903
Ti*	0.085	0.064	0.049	0.002	0.041	0.069	0.023	0.012	0.015	0.056	0.054	0.040	0.052
V	72.078	61.763	65.530	18.784	37.480	57.292	54.404	61.188	50.867	65.646	58.611	56.825	47.017
Co	8.319	9.100	9.924	8.124	9.728	8.577	7.141	6.923	7.613	9.786	9.393	7.981	9.577
Ni*	0.199	0.224	0.211	0.259	0.213	0.211	0.089	0.120	0.115	0.225	0.128	0.182	0.224
Cu	31.382	18.096	21.414	0.499	4.116	6.342	2.785	6.179	7.492	9.372	11.577	1.574	11.290
Zn	43.493	47.981	42.820	38.711	35.278	36.180	43.304	38.103	37.225	50.157	47.145	28.871	38.504
As	0.057	0.049	0.046	0.037	0.043	0.053	1.231	0.034	0.043	0.127	0.041	0.089	0.057
Rb	0.084	0.059	0.032	0.044	0.055	0.077	0.012	0.005	0.017	0.104	0.029	0.051	0.056
Sr	19.158	5.436	1.282	0.999	7.411	9.986	0.062	0.227	0.152	1.821	0.537	0.286	6.083
Y	3.999	3.398	2.130	0.131	1.711	3.008	0.463	1.126	1.203	2.455	1.522	0.593	1.896
Zr	7.797	4.800	1.304	0.210	2.621	4.470	0.354	0.759	0.980	2.629	2.006	0.875	3.456
Nb	0.035	0.005	0.004	0.014	0.016	0.027	0.003	0.003	0.006	0.027	0.016	0.017	0.003
Mo	0.013	0.020	0.022	0.031	0.005	0.017	0.016	0.043	0.024	0.068	0.025	0.047	0.030
Cd	0.033	0.027	0.025	0.005	0.014	0.028	0.009	0.012	0.006	0.024	0.006	0.015	0.018
Sb	0.004	0.005	0.006	0.004	0.004	0.008	0.110	0.007	0.004	0.012	0.008	0.015	0.010
Cs	0.022	0.002	0.013	0.013	0.009	0.024	0.001	0.000	0.001	0.062	0.009	0.006	0.018
Ba	0.985	0.168	0.242	0.275	0.204	0.364	0.338	b.d.l.	b.d.l.	8.886	0.804	0.185	0.724
La	0.169	0.097	0.007	0.016	0.086	0.127	0.004	0.005	0.028	0.050	0.025	0.053	0.055
Ce	0.674	0.441	0.047	0.040	0.340	0.500	0.006	0.019	0.089	0.201	0.098	0.110	0.255
Pr	0.135	0.090	0.020	0.006	0.064	0.099	0.002	0.005	0.016	0.053	0.021	0.028	0.056
Nd	0.855	0.601	0.200	0.037	0.392	0.641	0.013	0.044	0.109	0.390	0.151	0.165	0.369
Sm	0.345	0.251	0.123	0.012	0.153	0.256	0.008	0.025	0.052	0.186	0.079	0.063	0.157
Eu	0.154	0.110	0.057	0.007	0.075	0.105	0.007	0.009	0.002	0.091	0.020	0.009	0.062
Gd	0.594	0.458	0.255	0.016	0.249	0.437	0.024	0.059	0.123	0.353	0.175	0.104	0.292
Tb	0.104	0.083	0.050	0.003	0.044	0.077	0.005	0.012	0.024	0.064	0.036	0.019	0.051
Dy	0.761	0.616	0.388	0.021	0.325	0.566	0.050	0.113	0.194	0.484	0.296	0.136	0.379
Ho	0.164	0.135	0.088	0.005	0.071	0.121	0.015	0.032	0.046	0.105	0.068	0.029	0.082
Er	0.458	0.385	0.256	0.015	0.207	0.340	0.060	0.124	0.136	0.303	0.212	0.081	0.228
Tm	0.067	0.057	0.039	0.003	0.031	0.051	0.013	0.024	0.022	0.044	0.034	0.013	0.035
Yb	0.432	0.372	0.263	0.023	0.208	0.330	0.111	0.182	0.150	0.286	0.225	0.088	0.221
Lu	0.072	0.062	0.046	0.006	0.036	0.057	0.022	0.035	0.026	0.049	0.039	0.015	0.039
Hf	0.232	0.156	0.067	0.006	0.083	0.145	0.030	0.046	0.043	0.108	0.074	0.040	0.108
Ta	0.0037	0.0013	0.0004	0.0007	0.0013	0.0028	0.0002	0.0002	0.0004	0.0019	0.0012	0.0003	0.0007
W	0.025	0.017	0.004	0.013	0.006	0.051	0.010	0.005	0.004	0.009	0.035	0.006	0.010
Pb	b.d.l.	0.060	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.112	b.d.l.	b.d.l.	0.139	b.d.l.	0.141	b.d.l.
Th	0.005	0.001	0.001	0.001	0.002	0.003	0.001	b.d.l.	0.001	0.004	0.002	0.002	0.001
U	0.0018	0.0004	0.0004	0.0007	0.0009	0.0010	0.0004	0.0003	0.0008	0.0011	0.0007	0.0060	0.0014

in ppm or *in %; b.d.l.: below detection limit

Table 3 : Trace element analyses (LA-ICPMS) for minerals composing the SSP, MS and FS.

Rock	Lherzolite														
Sample	LZ24	LZC02	LZC02	LZC02	LZC02	LZ34b	LZC02	LZC02	LZC02	LZC02	LZC02	LZC02	LZC02	LZC02	LZ24
Spot size	77	77	77	77	77	102	77	77	77	77	77	77	77	77	77
Mineral	Ol	Ol	Opx	Opx	CPx	CPx	Liz-Ol	Liz-Ol	Liz-Ol	Liz-Opx	Liz-Opx	Mesh	Bastite	Atg1-Ol	Atg1-Ol
Li	4.910	1.410	0.660	0.302	0.470	0.263	b.d.l.	b.d.l.	0.243	0.622	0.880	b.d.l.	b.d.l.	n.d.	b.d.l.
B	0.995	0.489	0.697	1.210	0.679	0.754	17.250	50.630	21.170	65.700	68.330	21.330	22.960	3.220	0.872
Si*	19.165	19.165	26.177	26.177	24.774	24.307	17.763	17.763	17.763	18.230	20.567	20.100	20.100	20.100	20.100
Ca*	0.029	0.028	1.310	0.789	15.735	15.403	0.015	0.018	0.014	0.207	0.130	0.024	0.024	b.d.l.	0.069
Sc	7.060	3.280	36.750	34.190	76.060	72.090	2.341	3.140	2.880	27.870	26.400	3.610	3.240	4.950	3.830
Ti	63.070	33.870	1517.940	1369.030	3582.190	5048.420	81.680	33.990	27.620	1163.930	1197.020	39.780	39.880	58.310	20.650
V	1.109	1.431	188.690	168.050	362.160	326.280	0.826	1.741	1.673	127.310	136.130	4.350	2.755	22.860	21.760
Cr*	0.001	0.002	0.537	0.402	0.983	0.866	0.001	0.002	0.002	0.358	0.342	0.008	0.002	0.003	0.003
Co	191.340	148.000	58.030	56.360	25.530	23.830	37.470	63.170	33.880	17.800	19.610	42.980	50.260	52.440	59.800
Ni*	0.390	0.337	0.079	0.070	0.043	0.037	0.129	0.221	0.197	0.051	0.050	0.239	0.239	0.133	0.152
Cu	0.189	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.356	b.d.l.	3.010	1.728	4.280	1.240	1.216	6.310	6.170	0.520	0.817
Zn	47.120	52.230	40.000	41.440	12.330	10.270	11.510	13.350	12.470	37.360	38.910	14.490	9.740	11.110	20.600
As	n.d.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.173	0.304	0.096	0.128	b.d.l.	0.127	0.164	n.d.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Rb	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.017	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Sr	0.478	b.d.l.	0.595	0.322	0.523	7.320	0.258	0.269	0.263	1.092	1.127	0.278	0.289	0.324	0.679
Y	0.113	0.033	3.550	2.558	27.140	29.800	0.156	0.032	0.012	2.871	1.853	0.356	0.343	0.319	0.287
Zr	0.048	0.010	1.850	1.062	14.620	50.360	0.032	n.d.	0.018	1.026	0.733	0.161	0.072	0.181	0.103
Nb	b.d.l.	b.d.l.	0.005	n.d.	b.d.l.	0.068	n.d.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.002	b.d.l.	n.d.	b.d.l.
Sb	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.009	b.d.l.	n.d.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	n.d.	0.006	b.d.l.	b.d.l.
Cs	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Ba	0.077	b.d.l.	0.136	0.217	b.d.l.	b.d.l.	0.081	0.059	0.033	0.365	0.290	n.d.	0.081	b.d.l.	n.d.
La	0.0003	b.d.l.	0.0005	b.d.l.	0.0273	0.7650	b.d.l.	0.0003	b.d.l.	0.0018	0.0013	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.0020
Ce	0.0022	0.0009	0.0100	0.0081	0.6690	4.7600	0.0013	0.0016	0.0010	0.0242	0.0102	0.0173	0.0026	0.0049	n.d.
Pr	b.d.l.	b.d.l.	0.0075	0.0039	0.3250	1.1290	b.d.l.	b.d.l.	0.0003	0.0093	0.0027	0.0082	0.0013	0.0019	0.0015
Nd	0.0022	b.d.l.	0.0873	n.d.	3.4300	7.7400	0.0028	b.d.l.	b.d.l.	0.1021	0.0154	0.0536	0.0181	0.0226	0.0069
Sm	b.d.l.	b.d.l.	0.0430	0.0259	2.1100	3.0900	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.0410	b.d.l.	0.0041	b.d.l.	n.d.	b.d.l.
Eu	b.d.l.	b.d.l.	0.0206	n.d.	0.6340	0.9910	b.d.l.	b.d.l.	0.0055	0.0493	0.0348	0.0199	0.0160	0.0030	0.0051
Gd	b.d.l.	b.d.l.	0.1720	0.1000	3.8700	4.8600	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.1460	0.0680	0.0132	0.0215	n.d.	n.d.
Tb	b.d.l.	b.d.l.	0.0419	0.0311	0.7050	0.8240	b.d.l.	b.d.l.	n.d.	0.0373	0.0294	0.0057	0.0046	0.0063	0.0019
Dy	0.0069	b.d.l.	0.5230	0.3170	5.0200	5.9400	0.0082	b.d.l.	b.d.l.	0.3990	0.2200	0.0428	0.0490	0.0583	0.0160
Ho	n.d.	0.0003	0.1406	0.0847	1.0490	1.1930	0.0025	0.0004	b.d.l.	0.1023	0.0729	0.0138	0.0091	0.0085	0.0043
Er	0.0111	b.d.l.	0.3740	0.3690	2.9400	3.3300	0.0071	0.0017	0.0018	0.3950	0.2920	0.0368	0.0362	0.0390	n.d.
Tm	0.0038	0.0003	0.0799	0.0698	0.4040	0.4540	0.0019	0.0018	0.0012	0.0741	0.0530	0.0066	0.0045	n.d.	n.d.
Yb	0.0626	0.0122	0.7170	0.5710	2.5200	2.7640	0.0351	n.d.	0.0161	0.5560	0.4390	0.0524	0.0710	0.0245	n.d.
Lu	0.0157	0.0038	0.1033	0.0982	0.3520	0.3520	0.0062	0.0041	0.0032	0.1014	0.0799	0.0140	0.0103	0.0047	0.0025
Hf	b.d.l.	b.d.l.	0.135	0.091	0.763	1.909	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.067	0.050	0.003	0.004	b.d.l.	b.d.l.
Ta	b.d.l.	0.001	n.d.	b.d.l.	b.d.l.	0.011	0.001	b.d.l.	b.d.l.	0.001	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.

Pb	b.d.l.	0.005	n.d.	0.010	b.d.l.	0.032	0.011	0.016	0.028	0.005	0.012	0.027	0.046	0.014	0.009
Th	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.0047	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
U	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.0028	b.d.l.	0.0001	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.

in ppm or * in %. n.d. : not determined

Rock	Lherzolite				Massive S.									Foliated S.	
Sample	LZC02	LZC02	LZC02	LZC02	LZ26c	LZ26c	LZ27	LZ27	LZ34b	LZ34b	LZ34b	LZ34c	LZ27	RO1	RO1
Spot size	51	77	51	77	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102
Mineral	Atg1-Opx	Atg1-Opx	Atg1-CPx	Atg1-CPx	Atg1	Atg1	Atg1	Atg1	Atg2	Atg2	Atg2	Atg2	Atg2	Atg2	Atg2
Li	b.d.l.	n.d.	b.d.l.	0.710	b.d.l.	b.d.l.	n.d.	0.061	0.149	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.086	0.041
B	2.330	5.730	20.870	24.950	8.460	7.360	0.603	0.629	1.800	2.530	1.686	1.420	0.476	4.880	3.690
Si*	20.100	20.100	18.698	17.763	18.698	18.698	20.100	20.100	20.567	17.763	20.567	20.100	20.100	20.100	20.100
Ca*	0.369	0.008	0.032	0.057	0.019	0.014	0.003	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.005	0.005	0.006
Sc	15.030	12.110	15.460	32.630	18.740	17.240	6.450	7.480	11.110	11.180	11.910	8.400	7.390	11.080	8.880
Ti	1298.750	537.510	212.230	1843.460	193.230	146.680	29.360	26.830	34.140	32.540	63.270	34.150	29.210	41.000	35.860
V	120.980	126.980	25.450	162.350	113.520	93.010	34.930	25.440	17.780	21.410	19.530	31.160	41.740	48.100	30.990
Cr*	0.179	0.287	0.000	0.391	0.282	0.212	0.010	0.020	0.005	0.026	0.028	0.027	0.054	0.041	0.005
Co	47.260	50.280	5.560	39.410	16.060	19.740	68.640	66.860	70.180	58.650	69.570	70.210	69.170	77.300	78.070
Ni*	0.121	0.111	b.d.l.	0.016	0.003	0.003	0.162	0.154	0.164	0.140	0.163	0.140	0.163	0.077	0.070
Cu	b.d.l.	1.053	0.535	11.920	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	n.d.	b.d.l.	0.049	n.d.	0.476	0.641	0.258	0.979
Zn	12.200	10.730	17.300	23.470	31.870	35.140	28.030	24.580	19.040	15.390	18.690	19.950	25.440	22.340	19.060
As	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.237	n.d.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.087	n.d.	0.062	0.075	0.017	n.d.	0.023
Rb	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.067	0.070	b.d.l.	0.064	b.d.l.	0.019	0.016	0.030	0.046
Sr	0.875	0.612	0.301	0.435	0.080	0.040	0.662	0.484	0.271	0.374	0.491	0.537	1.118	0.356	0.316
Y	1.935	0.980	8.070	9.530	2.350	1.293	0.795	0.617	0.480	1.486	0.698	0.651	1.169	1.742	0.809
Zr	0.594	0.607	3.730	6.360	1.556	1.127	0.942	1.102	0.363	1.175	0.363	0.505	0.713	1.753	0.929
Nb	0.010	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.001	0.001	0.004	0.003	b.d.l.	b.d.l.	0.002	b.d.l.	0.002	0.008	0.005
Sb	b.d.l.	0.005	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	n.d.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	n.d.	b.d.l.	0.001
Cs	b.d.l.	0.018	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.028	0.069	b.d.l.	0.042	b.d.l.	n.d.	0.008	n.d.	n.d.
Ba	0.067	0.111	0.078	0.157	0.018	n.d.	0.098	0.058	0.218	0.019	0.020	0.080	0.105	0.184	0.264
La	0.0024	b.d.l.	0.0029	0.0045	0.0103	n.d.	0.0243	0.0206	0.0102	0.0309	0.0164	0.0285	0.0472	0.0337	n.d.
Ce	0.0362	0.0128	0.0918	0.1281	0.0183	0.0150	0.0926	0.0946	0.0528	0.1244	0.0613	0.0935	0.1816	0.1555	0.0810
Pr	0.0068	0.0051	0.0462	0.0663	0.0019	0.0023	0.0196	0.0188	0.0094	0.0267	0.0163	0.0202	0.0369	0.0343	0.0193
Nd	0.0880	0.0739	0.5590	0.7780	0.0174	0.0081	0.1144	0.1242	0.0627	0.1710	0.1019	n.d.	0.2390	0.2270	0.1313
Sm	0.0500	0.0211	0.4760	0.5650	0.0027	0.0048	0.0434	0.0354	0.0230	0.0850	0.0488	n.d.	0.0826	0.1125	0.0638
Eu	0.0191	0.0122	0.0178	0.0748	b.d.l.	b.d.l.	0.0201	0.0197	0.0050	0.0221	0.0091	0.0108	0.0362	0.0439	0.0245
Gd	0.1440	0.0790	0.8050	1.3910	0.0620	0.0216	0.1001	0.0710	0.0522	0.1480	0.0582	0.0800	0.1410	0.2120	0.1041
Tb	0.0303	0.0163	0.1740	0.2300	0.0154	0.0051	0.0160	0.0134	0.0097	0.0267	0.0140	0.0168	0.0261	0.0437	0.0211
Dy	0.3030	0.1310	1.4170	1.7950	0.1890	0.0892	0.1290	0.1041	0.0705	0.2110	0.1162	0.1070	0.1990	0.3540	0.1650
Ho	0.0547	0.0368	0.3150	0.3660	0.0618	0.0311	0.0301	0.0234	0.0177	0.0540	0.0270	0.0271	0.0417	0.0865	0.0376
Er	0.1940	0.1140	0.8870	1.1020	0.2170	0.1190	0.0865	0.0661	0.0558	0.1969	0.0815	n.d.	0.1279	0.2750	0.1298
Tm	0.0244	0.0181	0.1269	0.1431	n.d.	0.0195	0.0143	n.d.	0.0074	0.0267	0.0116	0.0145	0.0170	0.0400	0.0208
Yb	0.1860	0.1510	0.7420	0.9730	0.1570	0.0928	0.0853	0.0690	0.0662	0.2110	0.0881	0.1020	0.1351	0.2920	0.1640
Lu	0.0287	0.0285	0.1091	0.1255	0.0258	0.0171	0.0136	0.0146	0.0096	0.0320	0.0138	0.0124	0.0201	0.0491	0.0234
Hf	0.017	0.032	0.157	0.311	0.113	0.079	0.056	0.062	0.024	0.089	0.022	0.020	0.035	0.097	0.043
Ta	b.d.l.	n.d.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.0005	0.0003	0.0001	b.d.l.	b.d.l.	0.0005	n.d.	b.d.l.	b.d.l.
Pb	b.d.l.	0.035	b.d.l.	0.004	0.010	0.011	0.018	0.005	0.003	0.006	0.004	b.d.l.	0.008	0.018	0.021

Th	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.0001	b.d.l.	b.d.l.	0.0003	b.d.l.	b.d.l.
U	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.0003	0.0002	0.0002	b.d.l.	b.d.l.	0.0002	b.d.l.	0.0014	0.0001	b.d.l.	b.d.l.

in ppm or * in %. n.d. : not determined

Table 4

Trace element analyses (LA-ICPMS) for minerals composing the metamorphic veins

Rock	Metamorphic veins						
Sample	LZ34c	LZ34c	LZ34c	LZ34b	LZ34b	LZ34b	LZ34b
Spot size	102	102	102	102	102	102	102
Mineral	Atg1	Atg1	Atg1	Chl	Chl	Ol2	Ol2
Li	0.367	0.393	0.270	b.d.l.	0.183	14.990	13.970
B	4.980	5.940	5.870	6.250	6.770	1.056	2.720
Si*	20.100	20.100	20.100	17.763	17.763	19.165	19.165
Ca*	0.025	0.028	0.021	0.014	0.028	b.d.l.	0.004
Sc	8.100	8.230	7.770	10.730	11.780	31.430	25.320
Ti	38.410	43.500	48.740	41.880	51.110	906.080	375.260
V	23.140	23.520	23.290	33.730	35.370	0.349	0.211
Cr*	0.000	0.000	0.000	0.006	0.004	0.000	0.000
Co	78.570	77.610	80.600	66.770	63.390	256.440	257.280
Ni*	0.154	0.158	0.148	0.160	0.155	0.290	0.301
Cu	b.d.l.	b.d.l.	0.229	b.d.l.	0.106	b.d.l.	b.d.l.
Zn	14.800	13.900	14.650	16.180	15.250	52.600	53.130
As	0.091	b.d.l.	b.d.l.	0.078	n.d.	n.d.	0.066
Rb	1.375	1.460	0.865	0.559	0.184	b.d.l.	b.d.l.
Sr	2.579	2.781	2.156	0.800	1.796	0.234	0.372
Y	3.500	3.840	4.040	3.560	4.430	0.144	0.132
Zr	12.500	14.750	13.400	4.150	4.020	0.640	0.412
Nb	0.010	0.009	0.008	b.d.l.	b.d.l.	0.040	0.014
Sb	0.015	0.021	b.d.l.	n.d.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Cs	1.448	1.536	0.930	0.493	0.131	b.d.l.	b.d.l.
Ba	1.355	3.370	0.845	0.139	0.079	0.023	0.021
La	0.0925	n.d.	0.1148	0.0416	0.0495	0.0013	0.0033
Ce	0.2830	0.3180	0.3230	0.1512	0.2025	0.0071	0.0160
Pr	0.0526	0.0620	0.0850	0.0302	0.0435	0.0011	0.0018
Nd	0.3680	0.4140	0.4860	0.2280	0.3040	0.0069	0.0096
Sm	0.1700	0.2100	0.1910	0.1110	0.1320	0.0012	b.d.l.
Eu	0.0630	0.0470	0.0576	0.0500	0.0570	b.d.l.	b.d.l.
Gd	0.4030	0.3260	0.4140	0.2480	0.3260	0.0013	0.0017
Tb	0.0704	0.0824	0.0803	0.0551	0.0746	0.0011	0.0009
Dy	0.4950	0.5540	0.5920	0.4960	0.6150	0.0077	0.0074
Ho	0.1317	0.1538	0.1525	0.1279	0.1600	0.0040	0.0024
Er	0.4120	0.5570	0.5370	0.4620	0.5570	0.0212	0.0204
Tm	0.0774	0.0817	0.0884	0.0728	0.0905	0.0079	0.0054
Yb	0.5030	0.7000	0.5520	0.5110	0.6490	0.1273	0.1118
Lu	0.0805	0.1125	0.1106	0.0897	0.1107	0.0490	0.0375
Hf	0.400	0.517	0.545	0.256	0.285	0.026	0.012
Ta	0.0005	0.0012	0.0036	0.0005	b.d.l.	0.0015	0.0006
Pb	0.021	0.013	0.014	b.d.l.	n.d.	0.004	0.005
Th	b.d.l.	0.0005	0.0009	0.0003	0.0003	b.d.l.	b.d.l.
U	b.d.l.	0.0004	0.0006	0.0001	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.

in ppm or * in %

Appendix A

Limit of detection and trace element composition (ICPMS) of blank and standards

Standards	Detection Limit	Blank	BIR		BEN		JP1		UBN1		
		n=3	n=1	Pref'Values	n=1	Pref'Values	n=1	Pref'Values	n=2	RSD%	Pref'Values
	ppt	ppb	ppm		ppm		ppm		ppm		ppm
Li	0.03	5.21	1.87	3.20	7.79	12.63	1.51	1.72	20.59	9.65	26.79
Sc	1.04	b.d.l.	34.67	43.00	18.32	22.39	7.41	7.26	11.16	3.14	13.20
Ti	2.90	80.28	4875.36	5600.00	12844.17	15130.67	21.40	21.18	536.76	1.91	560.40
V	0.01	3.08	263.18	319.00	190.39	234.16	22.51	27.74	56.67	3.24	71.38
Co	0.01	2.51	41.29	52.00	49.83	56.46	112.10	113.59	89.65	7.94	99.36
Ni	0.33	221.33	180.00	166.00	291.31	262.67	2502.96	2465.75	1937.32	3.55	1965.55
Cu	3.46	132.58	120.02	119.00	69.71	68.74	3.46	5.22	23.54	2.81	27.49
Zn	6.34	1209.35	72.49	72.00	127.17	123.38	39.79	44.83	83.33	4.81	85.33
As	0.07	4.84	0.12	0.44	2.41	1.78	0.34	0.34	9.15	0.45	10.90
Rb	0.30	4.11	0.16	0.20	39.35	46.67	0.28	0.33	2.86	2.54	3.76
Sr	4.42	43.76	99.28	109.00	1419.89	1391.19	0.64	0.61	7.32	1.27	8.17
Y	0.11	0.67	15.83	15.60	29.29	29.40	0.09	0.09	2.48	3.68	2.58
Zr	0.51	10.27	14.70	14.00	271.04	270.98	6.13	5.54	3.60	1.25	3.85
Nb	<0.001	0.04	0.48	0.55	93.98	110.72	0.03	0.05	0.05	1.20	0.07
Mo	0.06	3.76	0.11	0.07	2.32	2.85	0.13	0.13	0.34	1.60	0.47
Cd	0.01	3.50	0.09	0.10	0.23	0.12	0.02	0.01	0.05	2.89	0.05
Sb	0.03	5.90	0.43	0.46	0.29	0.26	0.04	0.04	0.18	1.77	0.24
Cs	0.02	0.15	0.01	0.01	0.77	0.70	0.03	0.04	10.82	4.27	10.83
Ba	2.23	128.79	5.98	7.14	1036.42	1035.33	10.39	10.25	28.72	2.36	26.86
La	0.33	2.79	0.60	0.62	93.59	79.01	0.03	0.03	0.31	2.98	0.34
Ce	0.09	2.50	1.86	1.92	171.03	151.96	0.06	0.06	0.77	3.24	0.83
Pr	0.06	0.17	0.35	0.37	16.61	17.38	0.01	0.01	0.11	5.05	0.12
Nd	0.05	0.56	2.33	2.38	66.57	66.14	0.03	0.03	0.59	2.74	0.62
Sm	0.02	0.11	1.06	1.12	11.70	12.12	0.01	0.01	0.21	4.05	0.22
Eu	0.01	0.05	0.54	0.53	4.06	3.70	0.00	0.00	0.09	1.02	0.08
Gd	0.03	0.36	2.00	1.87	13.03	10.20	0.01	0.01	0.35	3.87	0.31
Tb	0.01	0.02	0.37	0.36	1.40	1.32	0.00	0.00	0.06	4.64	0.06
Dy	0.02	0.08	2.75	2.51	7.00	6.69	0.01	0.02	0.45	5.45	0.42
Ho	0.01	0.03	0.60	0.56	1.15	1.08	0.00	0.00	0.10	3.80	0.09
Er	0.01	0.08	1.74	1.66	2.71	2.65	0.01	0.01	0.28	5.51	0.28
Tm	<0.001	0.02	0.25	0.25	0.32	0.33	0.00	0.00	0.04	3.76	0.04
Yb	0.02	0.12	1.60	1.65	1.81	1.82	0.02	0.02	0.28	6.15	0.29
Lu	<0.001	0.04	0.26	0.25	0.27	0.25	0.00	0.00	0.05	4.34	0.05
Hf	0.01	0.05	0.56	0.58	4.89	5.77	0.11	0.13	0.11	5.59	0.11
Ta	<0.001	0.02	0.04	0.04	4.49	5.61	0.00	0.00	0.02	6.26	0.03
W	0.08	0.05	0.04	0.07	28.44	27.00	0.90	0.88	23.57	5.10	20.14
Pb	11.03	107.08	2.62	3.10	3.68	4.25	0.11	0.10	10.50	0.30	13.13
Th	0.02	0.03	0.03	0.03	10.65	10.64	0.02	0.01	0.06	4.10	0.07
U	0.02	0.07	0.01	0.01	2.30	2.52	0.01	0.01	0.05	3.14	0.06

Pref' values: preferred values after Georem (http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/)

AppendixB

Trace element compositions (HR-LA-ICP-MS) of BIR for each session analyses (all elements are in ppm).

Sample	LZ26c	LZ26c	LZ34b	LZ34b	LZ34c	LZ27a1	RO3	RO3	**Average**	**Std deviation**
Spot size	102	102	102	102	102	102	102	102	**102**	
Li	3.560	3.510	3.420	3.060	3.330	3.310	3.110	3.120	**3.303**	**0.190**
B	2.490	1.820	1.800	0.940	1.238	0.883	1.600	0.996	**1.471**	**0.560**
Sc	41.300	40.570	40.030	40.450	40.680	40.860	43.250	40.570	**40.964**	**0.991**
Ti	5943.730	5971.710	5777.450	5337.160	5973.930	5664.050	6257.870	5187.610	**5764.189**	**356.173**
V	306.020	317.230	303.460	292.230	305.840	287.910	311.900	289.410	**301.750**	**10.790**
Cr	400.210	410.760	405.980	374.550	403.740	386.080	408.210	349.100	**392.329**	**21.362**
Co	52.320	53.780	53.150	51.260	52.650	51.660	54.520	51.300	**52.580**	**1.185**
Ni	171.340	177.000	176.440	169.580	175.320	170.990	167.930	174.800	**172.925**	**3.393**
Cu	117.200	118.820	118.630	104.610	119.110	115.680	120.700	114.700	**116.181**	**5.062**
Zn	78.760	74.590	71.580	69.480	75.180	70.940	77.900	69.820	**73.531**	**3.605**
As	n.d.	0.067	0.155	0.071	0.129	0.055	0.123	0.047	**0.092**	**0.042**
Rb	0.223	0.204	0.231	0.185	0.204	0.180	0.220	0.182	**0.204**	**0.020**
Sr	96.980	99.440	95.130	100.750	96.760	97.240	100.980	100.480	**98.470**	**2.213**
Y	12.600	12.720	12.120	12.730	12.430	12.770	13.310	12.950	**12.704**	**0.351**
Zr	11.810	11.680	11.070	12.280	11.330	11.710	12.150	12.270	**11.788**	**0.439**
Nb	0.460	0.484	0.451	0.491	0.454	0.454	0.470	0.479	**0.468**	**0.015**
Sb	0.602	0.616	0.627	0.557	0.583	0.546	0.598	0.582	**0.589**	**0.028**
Ba	6.020	6.120	6.070	6.440	5.930	5.960	6.330	6.330	**6.150**	**0.192**
La	0.566	0.586	0.544	0.585	0.579	0.565	0.581	0.585	**0.574**	**0.015**
Ce	1.835	1.925	1.822	1.877	1.845	1.807	1.908	1.829	**1.856**	**0.043**
Pr	0.346	0.349	0.340	0.355	0.354	0.350	0.371	0.348	**0.352**	**0.009**
Nd	2.363	2.254	2.244	2.331	2.242	2.286	2.402	2.330	**2.307**	**0.059**
Sm	1.005	0.974	0.926	1.050	0.996	0.992	1.078	1.049	**1.009**	**0.049**
Eu	0.445	0.500	0.479	0.503	0.473	0.475	0.518	0.491	**0.486**	**0.023**
Gd	1.612	1.583	1.547	1.688	1.627	1.661	1.630	1.659	**1.626**	**0.045**
Tb	0.300	0.304	0.297	0.317	0.301	0.307	0.327	0.307	**0.308**	**0.010**
Dy	2.196	2.244	2.218	2.505	2.310	2.465	2.480	2.390	**2.351**	**0.125**
Ho	0.488	0.522	0.490	0.531	0.492	0.531	0.531	0.538	**0.515**	**0.021**
Er	1.513	1.521	1.485	1.624	1.557	1.577	1.582	1.656	**1.564**	**0.058**
Tm	0.229	0.226	0.222	0.243	0.220	0.238	0.238	0.242	**0.232**	**0.009**
Yb	1.487	1.519	1.508	1.583	1.492	1.610	1.698	1.546	**1.555**	**0.072**
Lu	0.237	0.228	0.222	0.233	0.222	0.239	0.248	0.228	**0.232**	**0.009**
Hf	0.509	0.459	0.454	0.531	0.459	0.528	0.476	0.491	**0.488**	**0.031**
Ta	0.034	0.032	0.034	0.032	0.037	0.032	0.029	0.033	**0.033**	**0.002**
Pb	3.770	3.650	3.840	3.880	3.750	3.670	3.910	3.610	**3.760**	**0.111**
Th	0.026	0.026	0.030	0.028	0.026	0.028	0.026	0.027	**0.027**	**0.002**
U	0.017	0.016	0.020	0.021	0.016	0.016	0.018	0.019	**0.018**	**0.002**

Sample	LZC02	LZC02	LZ24	LZ24	Average	Std deviation	LZC02	LZ34b	Average	Std deviation	Pref'Values
Spot size	77	77	77	77	77		51	51	51		
Li	3.240	2.680	3.160	2.780	**2.965**	**0.276**	2.320	2.890	**2.605**	**0.403**	3.20
B	1.780	1.540	1.610	0.880	**1.453**	**0.395**	0.850	2.180	**1.515**	**0.940**	-
Sc	40.460	40.430	41.780	44.850	**41.880**	**2.078**	39.770	38.630	**39.200**	**0.806**	43.00
Ti	6386.800	6187.230	6561.500	6582.880	**6429.603**	**183.909**	7235.710	6610.980	**6923.345**	**441.751**	5600.00
V	311.000	312.780	317.530	321.110	**315.605**	**4.590**	313.870	312.520	**313.195**	**0.955**	319.00
Cr	414.960	419.030	411.410	414.880	**415.070**	**3.116**	409.920	410.270	**410.095**	**0.247**	-
Co	53.430	53.830	53.960	54.040	**53.815**	**0.271**	53.850	53.660	**53.755**	**0.134**	52.00
Ni	201.020	185.210	195.680	179.950	**190.465**	**9.605**	274.850	224.240	**249.545**	**35.787**	166.00
Cu	118.270	120.630	121.780	119.370	**120.013**	**1.523**	122.420	119.230	**120.825**	**2.256**	119.00
Zn	77.150	77.010	71.080	74.530	**74.943**	**2.842**	71.090	72.780	**71.935**	**1.195**	72.00
As	0.170	0.159	0.287	n.d.	**0.205**	**0.071**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
Rb	0.110	0.159	0.115	0.154	**0.135**	**0.026**	0.134	0.185	**0.160**	**0.036**	0.20
Sr	94.580	96.760	96.310	98.240	**96.473**	**1.507**	94.060	91.710	**92.885**	**1.662**	109.00
Y	12.290	11.960	12.550	13.730	**12.633**	**0.770**	12.340	11.660	**12.000**	**0.481**	15.60
Zr	11.060	11.170	11.530	12.140	**11.475**	**0.487**	11.210	10.750	**10.980**	**0.325**	14.00
Nb	0.425	0.445	0.454	0.467	**0.448**	**0.018**	0.450	0.477	**0.464**	**0.019**	0.55
Sb	0.583	0.576	0.516	0.609	**0.571**	**0.039**	0.624	0.572	**0.598**	**0.037**	0.46
Ba	5.470	5.700	5.710	6.390	**5.818**	**0.397**	5.840	5.470	**5.655**	**0.262**	7.14
La	0.552	0.539	0.568	0.577	**0.559**	**0.017**	0.525	0.522	**0.524**	**0.002**	0.62
Ce	1.834	1.822	1.722	1.860	**1.810**	**0.060**	1.701	1.659	**1.680**	**0.030**	1.92
Pr	0.327	0.348	0.325	0.349	**0.337**	**0.013**	0.345	0.316	**0.331**	**0.021**	0.37
Nd	2.235	2.229	2.121	2.210	**2.199**	**0.053**	2.144	2.018	**2.081**	**0.089**	2.38
Sm	1.017	1.008	1.022	0.879	**0.982**	**0.069**	0.883	0.776	**0.830**	**0.076**	1.12
Eu	0.465	0.465	0.457	0.464	**0.463**	**0.004**	0.414	0.454	**0.434**	**0.028**	0.53
Gd	1.610	1.584	1.669	1.673	**1.634**	**0.044**	1.480	1.216	**1.348**	**0.187**	1.87
Tb	0.282	0.285	0.297	0.308	**0.293**	**0.012**	0.286	0.265	**0.276**	**0.015**	0.36
Dy	2.207	2.284	2.123	2.450	**2.266**	**0.139**	2.207	2.179	**2.193**	**0.020**	2.51
Ho	0.476	0.475	0.502	0.520	**0.493**	**0.022**	0.434	0.445	**0.440**	**0.008**	0.56
Er	1.438	1.405	1.567	1.525	**1.484**	**0.075**	1.508	1.336	**1.422**	**0.122**	1.66
Tm	0.202	0.214	0.198	0.226	**0.210**	**0.013**	0.225	0.192	**0.209**	**0.023**	0.25
Yb	1.521	1.395	1.406	1.532	**1.464**	**0.073**	1.403	1.362	**1.383**	**0.029**	1.65
Lu	0.221	0.201	0.207	0.218	**0.212**	**0.009**	0.195	0.226	**0.211**	**0.022**	0.25
Hf	0.398	0.436	0.438	0.454	**0.432**	**0.024**	0.479	0.515	**0.497**	**0.025**	0.58
Ta	0.031	0.038	0.030	0.027	**0.031**	**0.005**	0.018	0.031	**0.024**	**0.009**	0.04
Pb	3.950	3.690	3.650	3.640	**3.733**	**0.147**	3.610	3.500	**3.555**	**0.078**	3.10
Th	0.020	0.025	0.025	0.031	**0.025**	**0.004**	0.020	0.026	**0.023**	**0.004**	0.03
U	0.017	0.013	0.018	0.013	**0.015**	**0.003**	0.007	0.012	**0.010**	**0.004**	0.01

IV.2.c.) Les veines de serpentinisation de Germagnano

Des analyses complémentaires à l'article accepté pour publication à Chemical Geology sur les éléments en traces ont été effectuées dans des veines recoupant les péridotites peu serpentinisées dans la partie Sud de la coupe de Germagnano (Figure IV.8 ; échantillon LZ35a et d). A l'affleurement, ces veines miment un ancien réseau de fractures conjuguées (Figure IV.9a) recoupant des péridotites peu serpentinisées dans lesquelles la lizardite est partiellement transformée en antigorite. Ces veines sont zonées : elles présentent un cœur vert et une bordure bleuté et/ou orangée (Figure IV.9b). Cette zonation est similaire à celles observées dans les veines de serpentinisation océanique du massif du Monte Maggiore (échantillons Mag32 et Mag35) et dans les veines de déserpentinisation à olivine 2^{nd} + antigorite + chlorite au Nord de la coupe de Germagnano (Lanzo, échantillon LZ34b et c ; Figure IV.8). Dans la suite de ce paragraphe, nous présentons la pétrographie et la géochimie des veines du Sud de la coupe de Germagnano, puis nous comparons les trois types de veines observées dans les différents massifs en faisant référence :

- Aux serpentines V1, V2 et V3 composant les veines du Monte Maggiore. Ces serpentines se sont formées en contexte intra-océanique, lors de la serpentinisation de la péridotite (Chapitre III).
- Aux assemblages de haute pression composant le cœur et la bordure des veines du Sud de la coupe de Germagnano. Ces assemblages enregistrent les premières étapes de la subduction lors de la recristallisation de la lizardite en antigorite et chlorite.
- Aux assemblages partiellement déshydratés composant les veines du Nord de la coupe de Germagnano (Articles à Journal of Metamorphic Geology & Chemical

Geology). Ces assemblages enregistrent des conditions de plus HP que les précédentes avec la formation de l'olivine de déserpentinisation.

Ces différentes veines sont représentatives de l'évolution métamorphique des veines de serpentinisation océaniques au cours de la subduction.

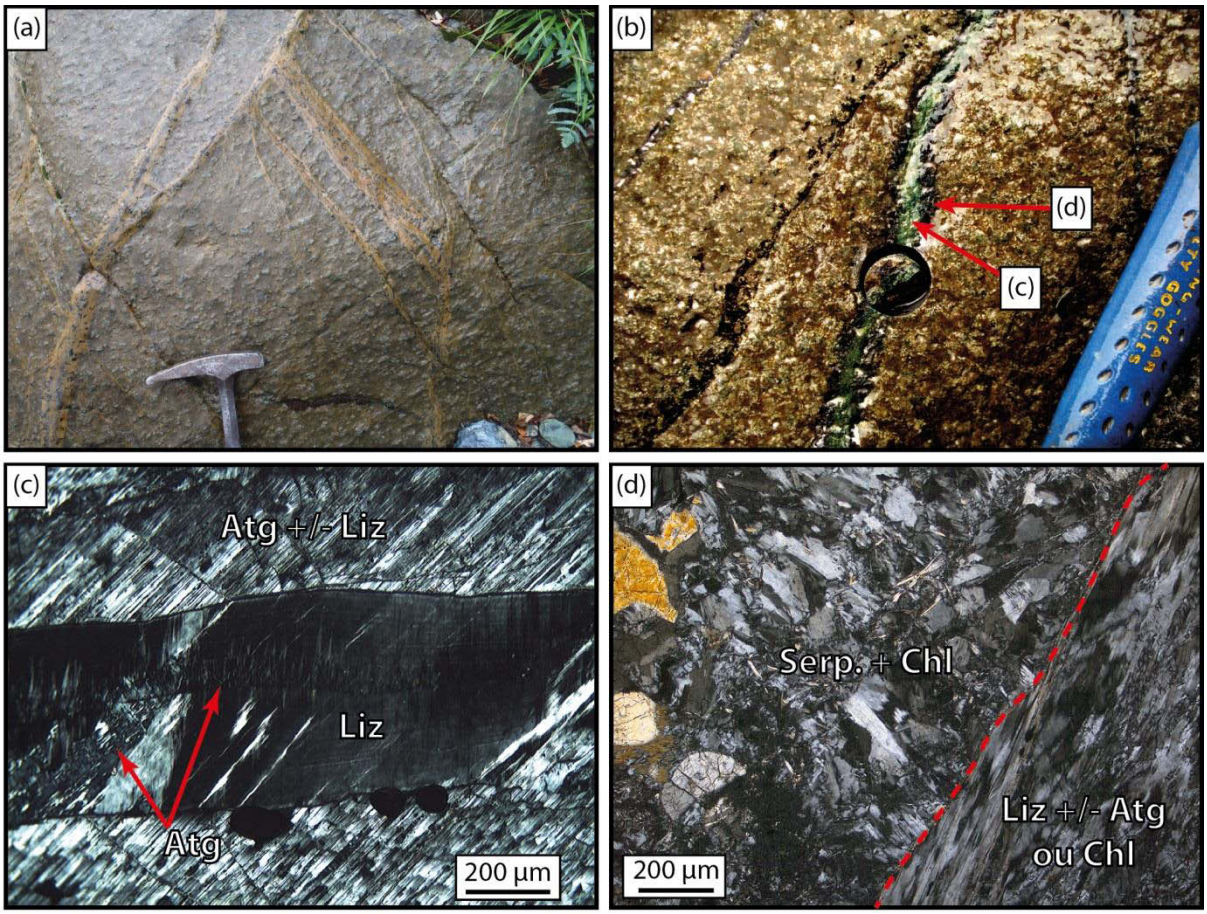


Figure IV.9 : (a) Réseau de veines observé au Sud de la coupe de Germagnano. (b) Détail des veines montrant leur zonation : couleur verte au centre (équivalent aux serpentines V3 du Monte Maggiore, Chapitre III: Figure 14) et bleu foncée à la bordure. (c) Microphotographie en LPA du cœur des veines. Celui-ci est composé d'antigorite en lamelles étirées préservant localement des textures de type crack-seal composées de lizardite. (d) Microphotographie en LPA montrant le contact entre la bordure (à gauche) et le cœur (à droite) des veines. La limite entre le cœur et la bordure des veines est marquée par un trait rouge en pointillé. La bordure est composée d'assemblages polyphasés à chlorite et serpentine ou de chlorite seule. Le cœur des veines est composé d'un assemblage polyphasé à lizardite, antigorite et chlorite.

- *Pétrologie des veines du Sud de la coupe de Germagnano*

En lame mince, la zone verte composant le cœur des veines du Sud de la coupe Germagnano (Figure IV.9c) est constituée de lamelles orientées de serpentine. Au cœur des lamelles, de la serpentine de type « crack-seal » est partiellement préservée (Figure IV.9c). Le

spectre RAMAN de cette serpentine est typique de la lizardite. Les spectres RAMAN des lamelles remplaçant le crack-seal sont de deux types (Figure IV.10). (1) Le premier type est trouvé en contact avec la lizardite. Celui-ci est mixte entre la lizardite et l'antigorite. Il est caractérisé à basse fréquence par un pic à 1044 cm^{-1} typique de l'antigorite et un pic à 1085 cm^{-1} typique de la lizardite (Figure IV.10). A haute fréquence, il est constitué d'un large bombement vers 3675 cm^{-1} pouvant résulter de la convolution de deux pics non caractérisables et un pic à 3695 cm^{-1} typique de l'antigorite. Ces spectres possèdent un bombement marqué vers 950 cm-1. Celui-ci est dû aux fortes teneurs en FeO et Al_2O_3 (Groppo et al., 2006) de ces serpentines qui varient de 5.3 à 8.4 wt% et 0.9 à 6.4 wt% respectivement. (2) Le second type de spectre est présent en bordure de la zonation verte. Il s'agit de textures mixtes entre antigorite et chlorite (Figure IV.9d & Figure IV.10). Il est caractérisé par 3 pics de basse fréquence à 193, 541 et 1060 cm^{-1} et un bombement à 1025 cm^{-1} correspondant à la chlorite et des pics à 231, 386, 468, 520, 686, 1096 cm^{-1} typiques des serpentines. Le spectre à haute fréquence de ces mixtes est proche de celui des serpentines. La chlorite est présente dans ces assemblages sous forme de micro-lamelles associées à la serpentine. Celles-ci ne sont pas distinguables au microscope optique.

La zone bleutée ou orangée de la bordure des veines (Figure IV.9b) est composée de lamelles sans orientation et plus ou moins grossières (Figure IV.9d). Les spectres RAMAN de ces lamelles sont soit ceux de la chlorite, soit ceux de mixtes entre la serpentine et la chlorite (similaires à ceux précédemment décris). A partir de ces observations pétrographiques, nous proposons la chronologie relative suivante Lizardite → Al-Antigorite → Chlorite pour expliquer la zonation des veines.

Au cœur des veines, la cristallisation en crack-seal résulterait de l'épisode de serpentinisation océanique. Les textures et les spectres RAMAN de ces serpentines sont

identiques à la serpentine V3 observée au Monte Maggiore (Chapitre III). Lors de la subduction, ces crack-seals sont partiellement recristallisés en antigorite.

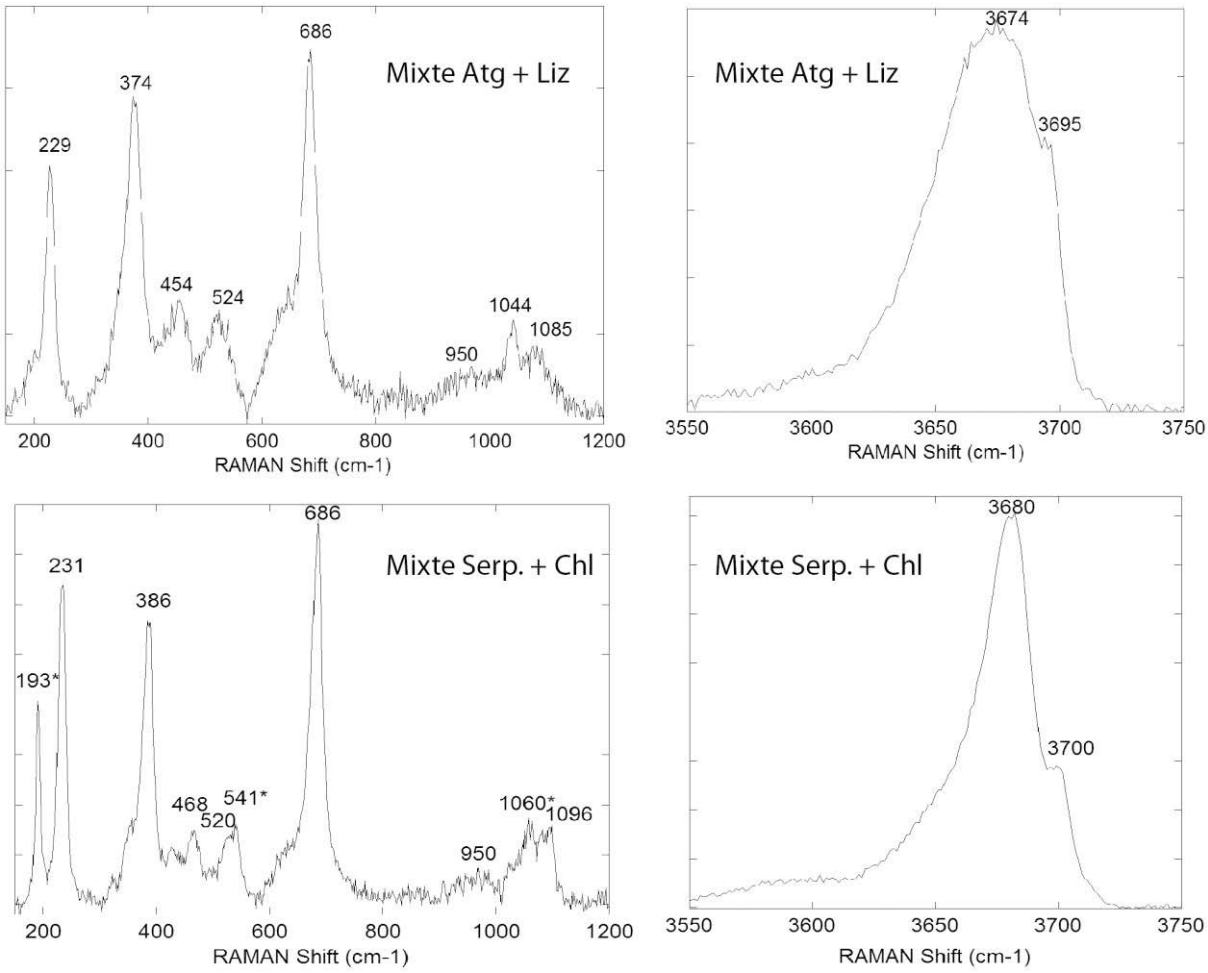


Figure IV.10 : Spectres RAMAN mixtes analysés dans les veines de serpentine et chlorite du Sud de la coupe de Germagnano. * pics correspondant à la chlorite.

La zone bleue observée en bordure des veines est composée de chlorite et de mixte à chlorite + serpentine. Même s'il n'existe aucune évidence pétrographique, par analogie avec le Monte Maggiore, nous proposons que ces assemblages correspondent à d'anciennes serpentines V1 ou V2 recristallisées en antigorite, puis en chlorite lors de la subduction.

En allant vers le Nord de la coupe de Germagnano, au niveau du front de serpentinisation, ces veines à chlorite ou antigorite sont partiellement déshydratées et transformées en olivine secondaire (échantillons LZ34b et c). La formation de chlorite aux

dépens de l'antigorite peut correspondre à une évolution prograde du métamorphisme de la serpentine. En effet, les travaux de Padron-Narvarta et al. (2008, 2011) dans le massif d'Almirez (Espagne) montrent que la déshydratation de l'antigorite se fait en 3 étapes : Atg (Atg-serpentinite) → Atg + Chl +Ol (lithologie transitionnelle 1 : Chl-serpentinite) → Atg + Chl + Ol + Opx (lithologie transitionnelle 2 : Opx/Chl-serpentinite) → Chl + Ol + Opx (métapéridotite).

La cristallisation préférentielle des assemblages de déserpentinisation dans les veines zonées du Lanzo montre que ces dernières représentent des axes de circulation de fluides privilégiés pendant la subduction. En effet, les veines de crack-seal ont une structure peu cristallisée : elles sont composées de serpentine associée à de la serpentine amorphe (Andreani et al., 2004). Elles constituent des zones poreuses où les fluides vont pouvoir circuler et être extrait de la roche lors de la subduction.

- *Géochimie des veines du Sud de la coupe de Germagnano*

Des analyses géochimiques par LA-ICPMS ont été réalisées sur les assemblages à serpentines et/ou chlorite du cœur et de la bordure des veines. Ces analyses sont séparées en deux groupes : (a) la zone verte composant le cœur de la veine et (b) la zone bleue observée en bordure des veines.

(a) Au cœur des veines, la serpentine a un spectre en REE (Yb = 0.2-0.6 × C1) en forme de U caractérisé par un enrichissement variable en LREE (Gd_N/Ce_N = 0.5-1.8) et fort en HREE (Gd_N/Yb_N = 0.2-0.5) par rapport aux MREE (Figure IV.11). Ces spectres possèdent une anomalie variable en Eu (Eu/Eu* = 0.4-2.6). Le spectre étendue aux éléments en trace de ces serpentines présente un enrichissement en alcalins par rapport aux L-MREE (Ba_n/Ce_n = 4.6-12.5) et une anomalie positive en Sr (Sr_n/Nd_n = 3.8-11.3).

Ces spectres sont proches de ceux des serpentines V3 au Monte Maggiore (Figure IV.11). Ceci renforce l'idée que les veines du Sud de la coupe de Germagnano sont des analogues aux veines zonées du Monte Maggiore. Néanmoins, par rapport aux serpentines V3 du Monte Maggiore, la serpentine composant le cœur des veines est enrichie en LREE et en éléments alcalins (Figure IV.11). De plus elle présente des concentrations similaires en B (10-14 ppm), As (0.03-0.04 ppm), Sb (b.d.l.) et est enrichie en Li (1-18 ppm), Ba (1-4 ppm), Rb (0.4-4.6 ppm), Cs (0.1-0.5 ppm) par rapport aux serpentines V3 (B = 6-22 ppm ; Li = 0.6-2.3 ppm ; As = 0.03-0.07 ppm ; Sb ~ 0.007 ppm ; Ba = 0.03-0.05 ppm ; Rb = 0.06-0.17 ppm et Cs ~0.001 ppm).

(b) Les assemblages à serpentine + chlorite et chlorite pure composant la bordure des veines ont des concentrations en REE (Yb = 0.3-3.6 ×C1) plus élevées que le cœur des veines (Figure IV.11). Ceci suggère que ces derniers sont formés à partir d'un matériel plus riche en ces éléments. Au Monte Maggiore, les serpentines V1 et V2 composant la bordure des veines sont elles aussi enrichies par rapport à la serpentine V3 composant le cœur des veines. Par analogie, il est possible de proposer qu'au Lanzo, les assemblages à serpentine + chlorite et chlorite pure aient cristallisé à partir des serpentines V1 et/ou V2.

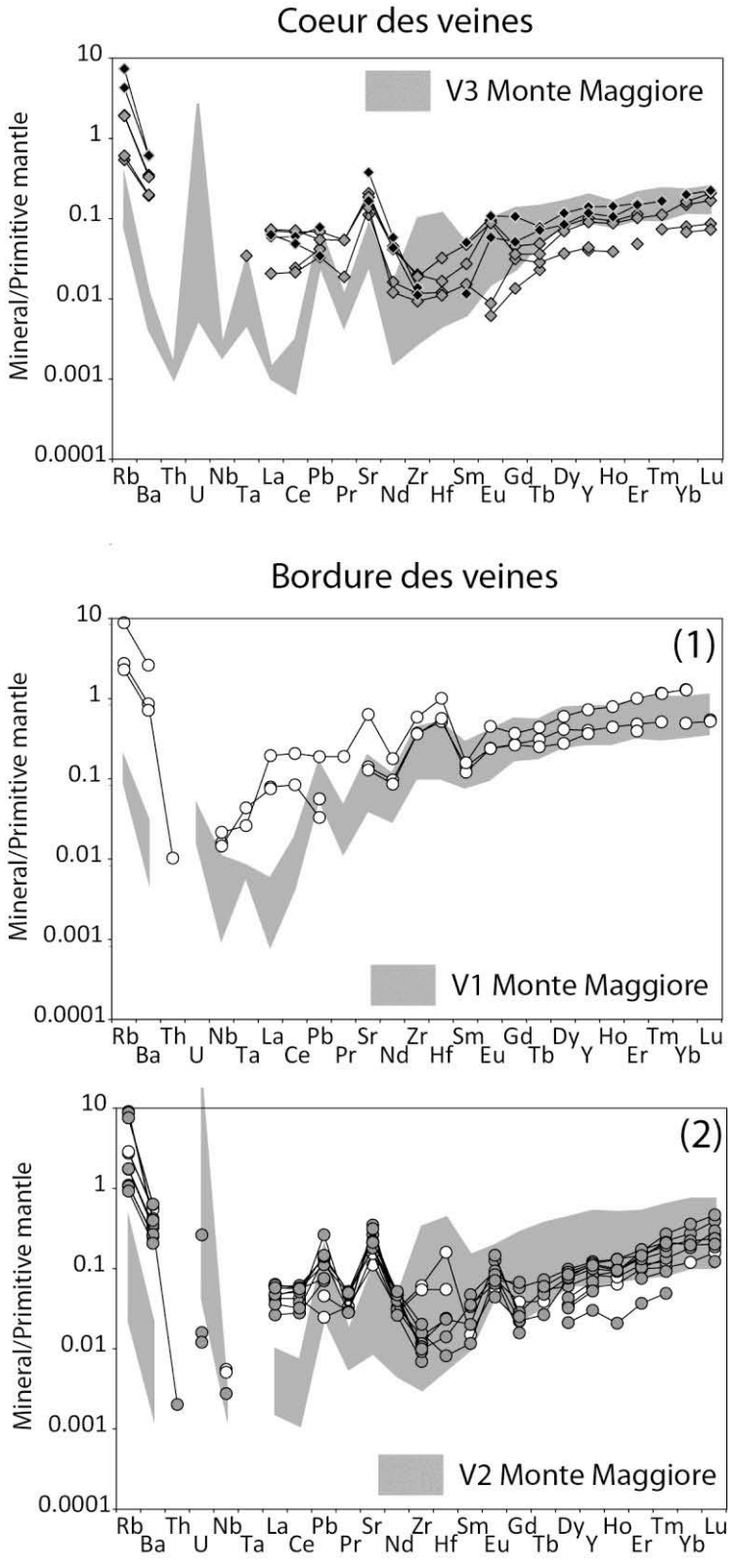


Figure IV.11 : Spectres en éléments en trace des assemblages de HP composant les veines du Sud de la coupe de Germagnano. Ces données sont comparées aux différentes générations de serpentine océanique du Monte Maggiore. Valeurs du Manteau primitif d'après Sun & McDonough (1989). (1) et (2) : voir texte pour plus de détails.

Les assemblages à serpentine + chlorite et chlorite présentent deux types de composition en REE (Figure IV.11) :

(1) Le premier type (Yb = 1.4-3.7 × C1), a une composition proche des serpentines V1 du Monte Maggiore (Figure IV.11). Leur spectre en REE présente un enrichissement progressif des concentrations depuis les LREE jusqu'aux HREE (Ce_N/Yb_N = 0.16 ; Gd_N/Yb_N = 0.3-0.5) avec une anomalie positive en Eu (Eu/Eu* = 1.2-1.7). Le spectre en éléments en trace de ces assemblages est enrichi en alcalins (Ba_n/Ce_n = 10-13). Il possède des rapports élevés en Zr (Zr_n/Sm_n = 2.6-3.7), Hf, Sr (Sr_n/Nd_n = 1.5-3.5).

Par rapport aux serpentines V1, ces assemblages sont enrichis en LREE et en alcalins. Ils ont des concentrations plus faibles en B (5-15 ppm), plus fortes en Li (9-39 ppm), Rb (1-5 ppm), Ba (5-17 ppm), Cs (0.4-1.6 ppm) et similaires en As (0.03-0.06 ppm), Sb (~0.006 ppm) par rapport aux serpentines V1 du Monte Maggiore (B = 12-45 ppm ; Li = 0.8-4.6 ppm ; As = 0.03-0.14 ppm ; Sb < 0.01 ppm ; Ba = 0.05-0.19 ppm ; Rb = 0.06-0.10 ppm et Cs = b.d.l.).

(2) Le second type (Yb = 0.3-1.0 × C1) a une composition proche des serpentines V2 (Figure IV.11). Leurs spectres en REE présentent un aplatissement variable dans la région des L-MREE (Gd_N/Ce_N = 0.4-1.2), un enrichissement en HREE (Gd_N/Yb_N = 0.06-0.26) par rapport aux MREE et une anomalie positive en Eu (Eu/Eu* = 1.8-5.2). Leur spectre en éléments en trace possède un enrichissement en alcalins (Ban/Cen = 6-14) et des anomalies positives en Sr (Sr_n/Nd_n = 3.6-11.2), Pb (Pb_n/Ce_n = 0.6-7.0) et variables en HFSE (Zr_n/Sm_n = 0.2-4.0).

Par rapport aux serpentines V2, ces assemblages sont enrichis en LREE et en alcalins. Ils ont des concentrations similaires en B (7-19 ppm), As (~ 0.03 ppm), Sb (~0.008 ppm) et enrichies en Li (3-54 ppm), , Rb (0.6-5.6 ppm), Ba (1.7-4.3 ppm), Cs (0.17-0.56 ppm) par

rapport aux serpentines V2 (B = 7-24 ppm) ; Li = 0.17-1.2 ppm ; As = 0.03-0.13 ppm ; Sb < 0.02 ppm ; Ba = 0.01-0.13 ppm, Rb = 0.02-0.21 ppm et Cs = b.d.l.).

En résumé, les assemblages composant les veines du Sud de la coupe de Germagnano présentent 3 types de compositions en REE et éléments en trace proches des serpentines V1, V2 et V3 composant les veines du Monte Maggiore. Néanmoins, leurs concentrations en FME et LREE sont différentes : les assemblages de HP composant les veines de Germagnano sont enrichis en FME et LREE par rapport aux serpentines des veines de Monte Maggiore.

Les enrichissements en LREE ou en FME peuvent être acquis durant l'océanisation ou la subduction. En effet, en contexte intra-océanique, les serpentinites et les serpentines peuvent présenter des concentrations variables en LREE (Paulick et al., 2006 ; Andreani et al., 2009a). De même, les travaux d'Evrard (2010) montrent que les sulfures sont susceptibles de piéger certains FME au niveau des sites hydrothermaux. L'association de ces micro-phases dans les serpentines peut conduire à des enrichissements en FME et en métaux. Au Lanzo, le protolithe des veines n'a pas pu être analysé. Ainsi, il ne peut pas être certifié que les enrichissements en LREE et FME des assemblages prograde de HP sont acquis durant la subduction. Néanmoins, dans ce massif, lors de la transition lizardite vers antigorite, nous avons vu que les FME étaient en grande partie relâchés dans une phase fluide. Ainsi, dans ces veines, l'observation d'antigorite riche en FME suggère que celle-ci ait cristallisée en équilibre avec une phase fluide riche en ces mêmes éléments lors de la subduction. Ces veines pourraient alors constituer des chenaux d'extraction des fluides lors de la transition lizardite vers antigorite.

- *Modèle d'extraction des fluides dans les péridotites lors de la subduction*

Au Sud de la coupe de Germagnano, les minéraux primaires des péridotites sont recoupés par des veinules de lizardite océanique et d'antigorite prograde (Figure 3, article publié à Journal of Metamorphic Geology). En normalisant la composition de l'antigorite à celle de la lizardite, nous avons accès au bilan élémentaire lors de la transition lizardite vers antigorite (Figure IV.12a): parmi les FME, le Cs, B, Ba, Li et Sb sont libérés en proportion décroissante. Ainsi, les fluides libérés par l'encaissant lors de cette transition de phase sont riches en ces éléments.

Nous avons proposé que les assemblages de haute pression composant les veines du Sud de la coupe de Germagnano se soient formés à partir de veines océaniques analogues à celles observées au Monte Maggiore. En normalisant la composition des assemblages de haute pression des veines du Lanzo par la composition des serpentines V1, V2 et V3 des veines du Monte Maggiore, nous pouvons avoir accès au bilan élémentaire de ces zones lors de la subduction (Figure IV.12b) : ces veines s'enrichissent en Cs, Ba et Li. Ces éléments sont, parmi les FME, les plus mobiles lors de la transition lizardite / antigorite dans l'encaissant. Il semble donc que les éléments relâchés par l'encaissant lors de cette transition sont transférés vers ces veines et partiellement stockés. Ainsi, ces veines constitueraient des chenaux d'extraction des FME lors du métamorphisme prograde.

Parmi les éléments transférés depuis l'encaissant jusqu'aux veines, le B n'est pas retenu par les assemblages de HP lors de leur cristallisation (Figure IV.12b). En effet, ceux-ci présentent des concentrations en B proches de celles des serpentines V1, V2 ou V3 du Monte Maggiore. Ceci suggère que le B est mobilisé dans des fluides s'échappant du système : le flux entrant est équivalent au flux sortant. Sur la Figure IV.12a, le Rb n'est pas relâché par les fluides lors de la transition lizardite/antigorite. Cependant cet élément est fortement concentré

dans les chenaux d'extraction des fluides. Néanmoins, il est possible que cet élément soit libéré par l'encaissant lors de la déstabilisation d'autres phases que la serpentine (e.g. plagioclase).

Au Nord de la coupe de Germagnano, les antigorites sont associées à de l'olivine secondaire suggérant que ces chenaux ont continué à extraire des fluides jusqu'à la déserpentinisation qui se réalise à des profondeurs de 100-150 km (Ulmer & Trommsdorff, 1995 ; Wunder & Schreyer, 1997). Les antigorites et chlorites prograde de ces veines ont des concentrations en B, Li, Ba et Rb plus faibles que les assemblages de HP composant les veines du Sud de la coupe de Germagnano (Figure IV.12c). Ceci montre que ces éléments sont en grande partie lessivés dans ces chenaux lors de la transition lizardite/antigorite : le flux entrant de ces éléments est inférieur au flux sortant. Les concentrations en Cs des assemblages à serpentines et chlorites des veines du Sud ou du Nord de Germagnano sont proches. Ceci suggère que dans ces veines, le flux entrant en Cs est équivalent au flux sortant tout au long de la transition lizardite vers antigorite. Lors de la cristallisation de l'olivine de déserpentinisation, la plus part des FME sont lessivés par les fluides à l'exception du Li qui reste piégé dans l'olivine lors de sa cristallisation (Figure IV.12d).

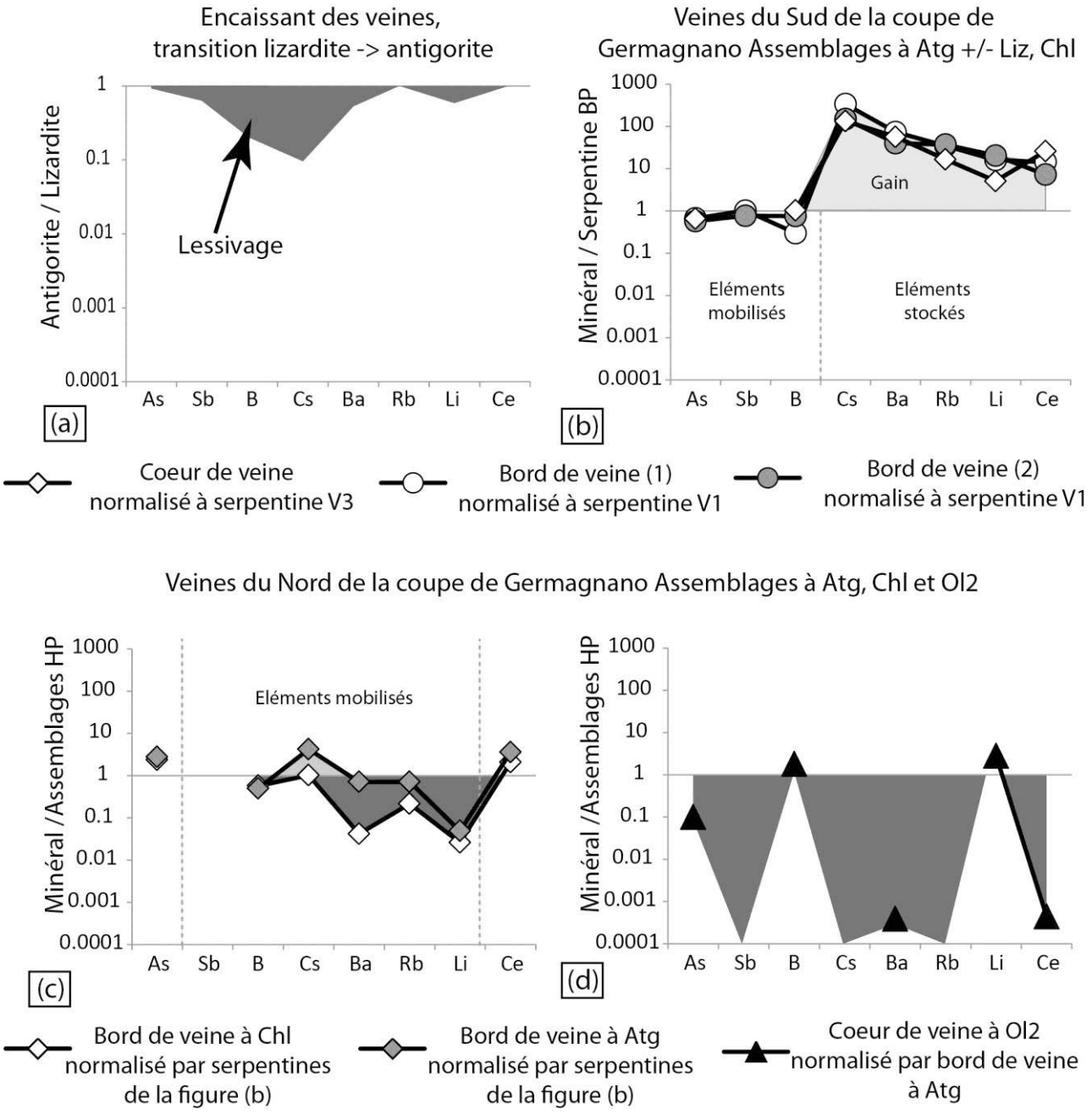


Figure IV.12 : Bilan élémentaire en FME lors des différentes transitions de phase de la serpentine dans (a) la péridotite peu serpentinisée et les veines métamorphiques au (b) Sud et au (c) Nord de la coupe de Germagnano. (a) Composition en FME de l'antigorite normalisée à celle de la lizardite. (b) Compositions des assemblages de HP des veines du Sud de la coupe de Germagnano normalisées aux serpentines de BP océaniques des veines de serpentinisation du Monte Maggiore (V1, V2 et V3). (c) Composition des antigorites et chlorites des veines du Nord de la coupe de Germagnano normalisés à la composition moyenne des assemblages de HP des veines du Sud de la coupe de Germagnano. (d) Composition moyenne des olivines de déserpentinisation normalisée à la composition des antigorites formant la bordure des veines du Nord de la coupe de Germagnano.

IV.2.d.) Evolution de la structure de la lithosphère et circulation des fluides lors de la subduction

Les massifs du Monte Maggiore et du Lanzo présentent des structures très proches. Ils montrent tous les deux un front de serpentinisation caractérisé par un réseau de veines zonées.

En contexte intra-océanique, la serpentinisation est initiée à haute température par un réseau de fractures conjuguées. Lors du refroidissement de la lithosphère, c'est à travers ces fractures que les fluides circulent et qu'une serpentinisation invasive de la péridotite est initié. En profondeur, à proximité des fractures la péridotite est intégralement serpentinisée alors que dans l'encaissant, la péridotite est relativement préservée. Vers la surface, la circulation de fluide est plus intense, ce qui permet la totale serpentinisation de l'encaissant péridotitique (Figure IV.13a).

Les observations réalisées au Monte Maggiore sont en bon accord avec ce modèle intra-océanique. Dans ce massif, le contact entre les serpentinites et les péridotites est progressif : on passe d'une zone totalement serpentinisée au Sud à une zone où la serpentinisation est bimodale et varie très rapidement de 80 à 20% à l'échelle du mètre. Dans le chapitre III, nous avons proposé que cette structuration de l'ophiolite soit analogue à celle proposée en contexte intra-océanique à partir des modèles géophysiques (Canales et al., 2000 ; Cannat et al., 2010). Le massif du Monte Maggiore représenterait une portion de ~ 2 km de la partie profonde de lithosphère océanique, depuis la base des serpentinites jusqu'au front de serpentinisation. Cette structure est peu modifiée lors de la subduction. Seule l'enveloppe de serpentinites est en partie déformée : elle est composée de boudins de serpentinites massives enveloppée par de la serpentinites foliée. Au niveau des serpentinites foliées, la transition lizardite vers antigorite est favorisée par la déformation. Ceux-ci présentent un taux d'antigorite plus important que les boudins de serpentinite massive.

Le contact entre les serpentinites et les péridotites est franc au massif du Lanzo. On passe d'une zone à serpentinites foliées, composées exclusivement d'antigorite, et quelques serpentinites massives à des péridotites peu serpentinisées préservant une serpentinisation intra-océanique et traversées localement par des veines de serpentine + chlorite. Dans l'article à JMG nous avons proposé que la zone de serpentinisation progressive ait été intégralement recristallisée durant la subduction lors de la transition lizardite vers antigorite. En effet, la zone de serpentinites et de serpentinisation progressive est rhéologiquement plus faible et accommode préférentiellement la déformation. Lors de la subduction, la cinétique de réaction lizardite vers antigorite est favorisée dans cette zone, ce qui permet la libération de fluides et la recristallisation totale des péridotites partiellement ou totalement serpentinisées en antigorite. Les fluides libérés lors de cette réaction sont riches en certains FME et leur circulation est localisée dans les veines héritées de la serpentinisation intra-océanique (Figure IV.13b). Ces veines constituent des zones perméables où le fluide peut être extrait de la roche et transporté. Dans la zone de serpentinite, la déformation permet une circulation des fluides à grande échelle (Figure IV.13b). Au cours de l'enfouissement de la lithosphère océanique, la déformation se généralise et affecte la quasi-totalité de la zone de serpentinisation progressive (Figure IV.13c). Ceci engendre la serpentinisation complète de cette zone et la disparition de la structure de la lithosphère océanique. Seule la zone à péridotites faiblement serpentinisée est suffisamment compétente pour ne pas être déformée et préserver partiellement les chenaux d'extraction des fluides d'origine océanique.

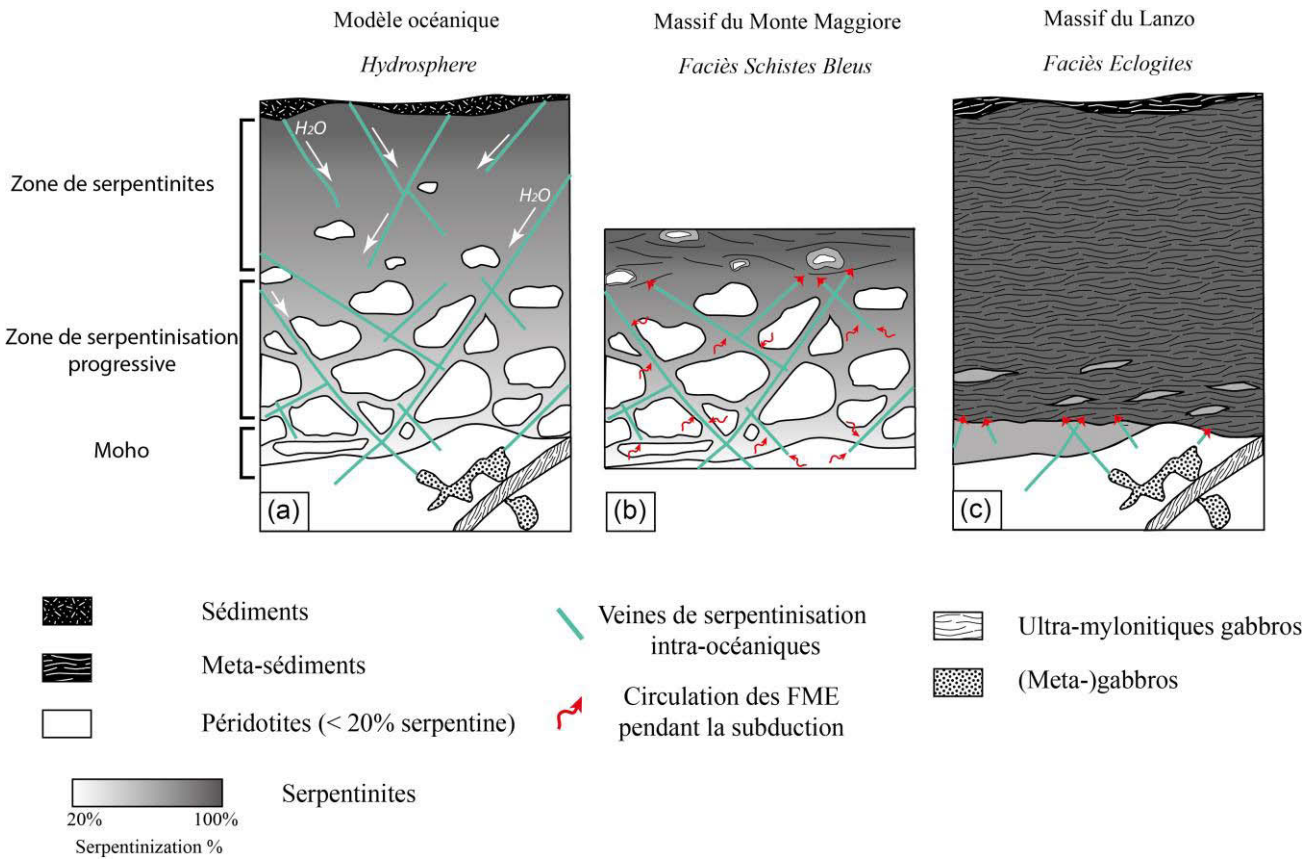


Figure IV.13 : Modèle du front de serpentinisation et du MOHO océanique comparé aux exemples alpins du Monte Maggiore et du Lanzo. Les représentations schématiques de la lithosphère sont basées (a) sur le modèle intra-océanique, sur les observations réalisées sur les ophiolites du (b) Monte Maggiore et du (c) Lanzo.

V. Synthèse

Dans les chapitres précédents, nous avons mis en évidence l'existence de différentes transitions de phase des serpentines dans les ophiolites alpines. Celles-ci sont associées à des changements de la composition chimique, notamment des FME, des serpentinites et des serpentines. L'étude comparative des massifs ophiolitiques nous permet de reconstruire l'évolution pétro-géochimique de la serpentinisation de la lithosphère océanique Ligure lors de la subduction dans les Alpes Occidentales.

Dans ce chapitre, nous résumons les observations pétrographiques effectuées dans les chapitres précédents sur les serpentinites et les péridotites des méta-ophiolites alpines. Puis nous nous intéressons à l'évolution des compositions en certains FME (B, Li, As, Sb, Ba, Rb et Cs) de ces serpentines, ceci afin de déterminer le comportement de ces éléments lors de l'océanisation, puis de la subduction. Enfin, nous tentons de retracer les interactions entre les fluides et les différents réservoirs en contact avec la lithosphère océanique depuis sa genèse à la ride (réservoirs : hydrosphère, MORB et sédiments) jusqu'à sa déshydratation en zone de subduction (réservoirs : prisme d'accrétion et coin mantellique).

En fin de chapitre, nous proposons un schéma synthétique explicatif de la serpentinisation alpine. Dans celui-ci, nous présentons le bilan élémentaire des serpentines dans les différents contextes géodynamiques de la subduction.

V.1.) Evolution pétrographique des serpentinites lors de la subduction

L'étude des métagabbros des ophiolites des Alpes occidentales montre que celles-ci préservent des assemblages métamorphiques cristallisant lors du refroidissement intra-océanique de la lithosphère puis lors de la subduction. Les pics de métamorphisme enregistrés par les ophiolites alpines résultent d'un gradient de subduction (Figure V.1). Lors des chapitres précédents, nous avons observé dans ces ophiolites différentes transformations des serpentines avec l'augmentation des conditions P-T :

1- Les serpentinites du Montgenèvre enregistrent des conditions métamorphiques du faciès Schistes Verts (Figure V.1). Ces roches préservent en grande partie un épisode de serpentinisation intra-océanique marqué par la cristallisation d'assemblages à lizardite et chrysotile présentant des textures maillées ou bastites (Liz-serpentinites). Lors de la subduction, la recristallisation de ces textures en antigorite est hétérogène à l'échelle du massif. Dans les Atg/ Liz-serpentinite, l'antigorite cristallise sous forme de veines traversant les textures de type maille.

2- Dans le prisme d'accrétion du Queyras (Chapitre III), les serpentinites enregistrent des conditions métamorphiques variables et augmentant progressivement d'Est en Ouest dans les conditions du faciès Schistes Bleus (Figure V.1). A l'Est de cette zone, les textures océaniques sont en grande partie préservées et l'apparition de l'antigorite est discrète : elle cristallise uniquement en bordure de la maille (Figure V.1 : 2a). Avec l'augmentation des conditions P-T en allant vers l'Est, l'antigorite remplace partiellement (Atg/Liz-serpentinites RQ16 et RQ23 ; Figure V.1 : 2b), puis totalement les assemblages océaniques (Atg-serpentinites RQ01 ; Figure V.1 : 2b).

3- Les serpentinites du Monte Maggiore enregistrent des conditions métamorphiques du faciès Schistes Bleus (300-400°C et 4-12 kbar ; Chapitre III). Dans ce massif, ces roches peuvent présenter une foliation grossière enveloppant des boudins de serpentinite massive. Les serpentinites foliées sont composées en grande partie d'antigorite (Atg-serpentinites) alors que les serpentinites massives présentent des assemblages mixtes entre la lizardite et l'antigorite associés à de l'antigorite pur (Atg/Liz-serpentinites). Dans les péridotites, la lizardite est la variété de serpentine la plus commune. Elle cristallise sous forme de veine pouvant être recoupées par des veines d'antigorite.

4- Les serpentinites du Monviso présentent des paragenèses différentes dans les unités de Chianale et du Lago Superiore pouvant être interprétées comme le reflet de conditions P-T variées dans l'ophiolite (Chapitre IV). **a-** Les serpentinites de l'unité de Chianale présentent des paragenèses à antigorite + lizardite ou antigorite. **b-** Dans l'unité du Lago Superiore (~620°C et >24 kbar), les serpentinites massives sont composées quasi-exclusivement d'antigorite (Atg-serpentinites). Dans les serpentinites foliées, l'antigorite et la brucite sont partiellement déshydratées en un assemblage à olivine et clinopyroxène métamorphique (Ol2/Atg-serpentinites). Ce stade est peu avancé dans ces serpentinites : ces assemblages anhydres représentent moins de 15% de la roche.

5- Le massif du Lanzo enregistre des conditions P-T proches de celles du Monviso (Chapitre IV). Dans les serpentinites foliées, l'antigorite est la phase majeure (Atg-serpentinites). Localement, ces roches enveloppent des boudins de serpentinites massives où la lizardite est partiellement préservée (Atg/Liz-serpentinites). Au niveau du front de serpentinisation, les serpentinites sont massives et préservent localement des assemblages prograde à olivine secondaire +/- chlorite et antigorite. Au niveau d'anciennes veines de serpentinisation intra-océaniques, nous avons aussi observé la formation de l'olivine de déserpentinisation +/- chlorite et antigorite. Les péridotites peu serpentinisées du massif du

Lanzo préservent elles aussi différentes étapes de serpentinisation / déserpentinisation : depuis la formation de la lizardite en veines à la ride intra-océanique jusqu'à la formation de l'antigorite et sa déshydratation en olivine de déserpentinisation pendant la subduction.

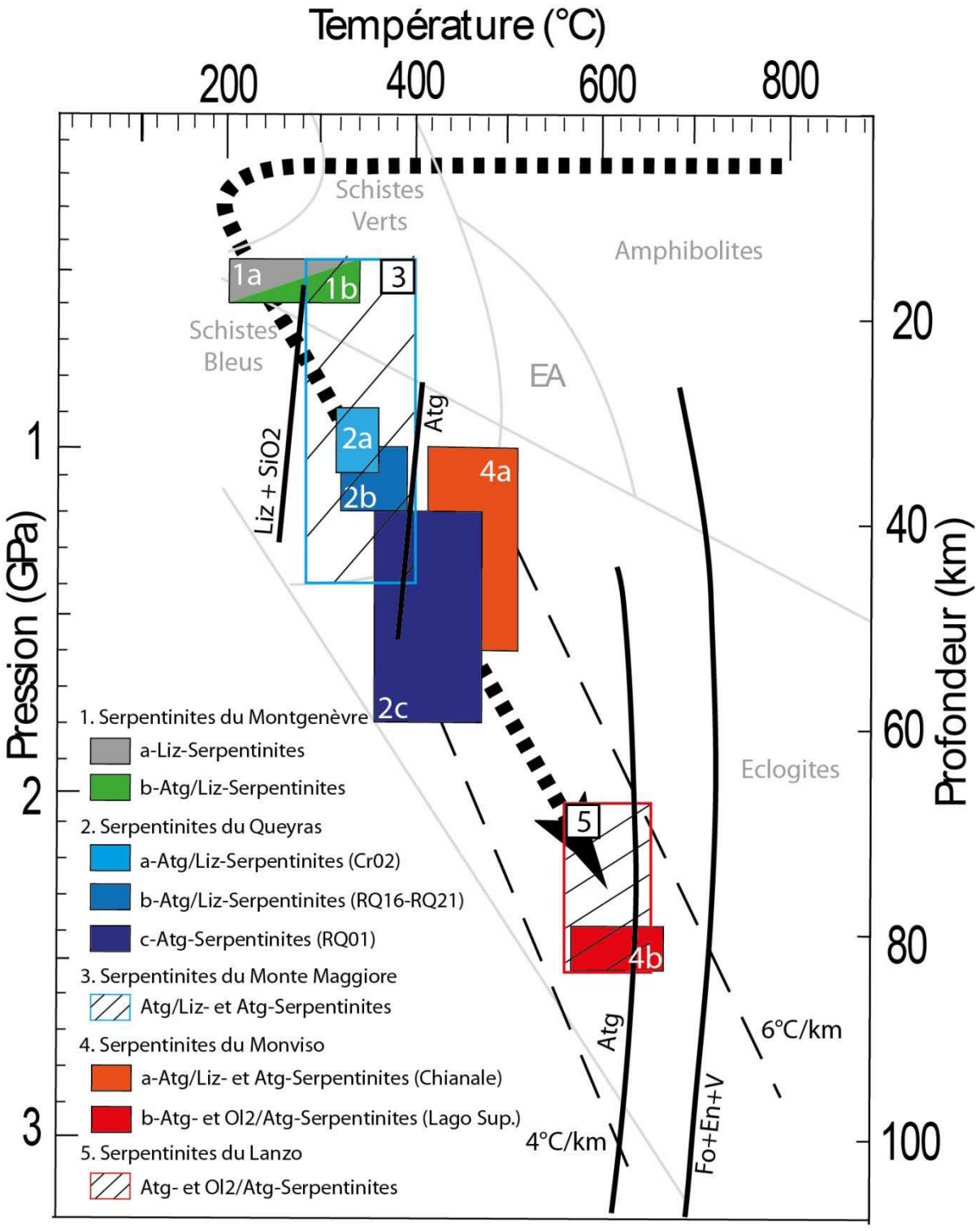


Figure V.1 : Diagramme P-T montrant l'évolution des conditions métamorphiques des ophiolites des Alpes Occidentales. Les estimations thermobarométriques des ophiolites sont d'après Schwartz et al. (2001), Bruand (2007) et Schwartz et al. (2013). Les limites de stabilité de la lizardite et de l'antigorite sont d'après Schwartz et al. (2013) et Bromiley & Pawley (2003).

L'étude de ces différentes ophiolites nous permet d'observer les différents stades de recristallisation de la serpentine océanique depuis les conditions des faciès Schistes Verts jusqu'à celles des faciès Eclogites. Dans ces échantillons, deux réactions majeures sont observées : (1) la transformation de la lizardite en antigorite depuis les faciès Schistes Verts jusqu'à celles des faciès Schistes Bleus ou Eclogites puis (2) le début de la déshydratation de l'antigorite en olivine de déserpentinisation +/- chlorite. L'étude chimique comparative de ces roches peut donc permettre de quantifier et de déterminer le comportement des éléments chimiques dans les serpentines et les serpentinites lors du métamorphisme prograde en zone de subduction.

V.2.) Le comportement des FME au cours de la serpentinisation de l'océan Ligure

Les roches ultramafiques des Alpes occidentales préservent localement des assemblages océaniques à lizardite et chrysotile. Dans les massifs du Lanzo et du Monte Maggiore, ces assemblages cristallisent sous forme de veines d'épaisseur variable dans des péridotites serpentinisées. Ces textures représentent les premières étapes d'hydratation et de serpentinisation de la péridotite à la ride. Lorsque le taux de serpentinisation augmente, les minéraux primaires des péridotites sont totalement remplacés par des serpentines à textures maillées ou bastite. Dans les Alpes occidentales, seules les serpentinites du Montgenèvre et de faible degré métamorphique du Queyras présentent un taux de serpentinisation proche de 100% et des textures océaniques non ou peu affectées par le métamorphisme alpin. Dans la suite du texte l'ensemble de ces textures sera qualifié de « lizardite alpine » afin de les distinguer des serpentines formées en contexte océanique actuel.

S'il apparaît que la composition en REE, en particulier en M-HREE, et en éléments en trace des péridotites est peu modifiée lors de la serpentinisation océanique (Paulick et al., 2006 ; Andreani et al., 2009a), les FME peuvent présenter des enrichissements variables nous renseignant sur les différents types d'interaction fluide/roche que ces roches ont subi. L'étude du comportement des FME peut nous permettre de contraindre la nature et le type de fluide mis en jeu lors de la serpentinisation des péridotites alpines en lizardite. Dans la suite du paragraphe, nous comparons la composition en FME des lizardites alpines entre elles et avec les serpentines océaniques modernes.

La concentration en Bore (B) des lizardites alpines est supérieure à celle des minéraux primaires des péridotites (Figure V.2a). Ceci montre que cet élément est apporté par une phase fluide puis incorporé dans la lizardite alpine lors de sa cristallisation. Les lizardites en veine traversant les minéraux primaires des péridotites peu serpentinisées ont des concentrations en B légèrement inférieures aux textures maillées et bastites des serpentinites. Ceci suggère que cet élément est progressivement collecté et stocké dans la serpentine au cours de son hydratation.

Les lizardites alpines ont des concentrations en B identiques à celles des sites ODP 304-305, Kane et Rainbow. Dans les contextes intra-océaniques actuels, le Bore (B) est systématiquement additionné dans les serpentinites (Figure V.2a). Sa concentration dans les serpentines varie de quelques dizaines à plusieurs centaines de ppm (Vils et al., 2008). De plus, cet élément est intégré dans la structure du minéral où il sature vers 200-300 ppm (Vils et al., 2008 ; Pabst et al., 2011 ; Figure V.2a). A Rainbow, dans les échantillons fortement hydrothermalisés, les teneurs en B des serpentines dépassent la limite de saturation du B dans les serpentines. Ceci suggère que cet élément n'est pas uniquement incorporé dans la structure de la serpentine. En effet, l'observation pétro-géochimique de ces roches révèle la présence d'un grand nombre de micro-sulfures, hydroxydes et oxydes de fer, ou de carbonates associés

aux textures de la serpentine. La présence de ces minéraux lors de l'ablation laser expliquerait les concentrations élevées en B de ces serpentines.

Les concentrations en Lithium (Li) des lizardites alpines sont variables. Leur champ de composition recouvre celui des minéraux primaires, voire présente des concentrations légèrement supérieures à celui-ci (Figure V.2a). Il n'existe pas de différences de compositions nettes entre les lizardites en veines cristallisant dans les péridotites serpentinisées et les textures maillées et bastites composant les serpentinites.

Les serpentines océaniques des sites ODP possèdent des concentrations en Li similaires à celles des lizardites alpines. Seul les sites ODP 304-305 ont des concentrations en Li anormalement élevées. Vils et al. (2008) propose qu'en contexte intra-océanique, la concentration en Li des serpentines soit héritée de celle des minéraux primaires. Cependant, les résultats obtenus sur les lizardites alpines et celles des sites ODP 304-305 semble montrer que cet élément peut aussi être collecté par la serpentine lors de la circulation de fluides (Figure V.2).

Les lizardites alpines ont des concentrations en Arsenic (As) et Antimoine (Sb) proches ou inférieures aux limites de détection. Aussi, les valeurs mesurables en ces éléments dans les serpentines alpines correspondraient à un maximum. Les compositions des lizardites alpines reportées dans la Figure V.2b sont identiques à celles des minéraux primaires de la péridotite (leur composition est elle aussi proche des limites de détection de l'ICPMS-LA). Ceci montre que leur composition est en grande partie héritée de celle des minéraux primaires de la péridotite.

En contexte intra-océanique, l'addition d'arsenic et d'antimoine lors de la cristallisation de la serpentine est variable. L'ensemble des données collectées s'alignent entre un pôle « minéraux primaires » des péridotites et un pôle « sédiments ». Néanmoins, au

niveau des sites hydrothermaux, bien que la composition des fluides éjectés des évents soit pauvre en As ou Sb par rapport à celle des minéraux primaires des péridotites, les sulfures cristallisant à leur contact sont fortement concentrés en As et Sb (Evrard, 2010 ; Fouquet et al., 2010 ; Figure V.2b). Ceci montre qu'au niveau des évents hydrothermaux, ces éléments sont progressivement stockés dans les sulfures à mesure que les fluides circulent. Les serpentinites et les serpentines cristallisant à proximité des évents hydrothermaux du site Rainbow sont elles aussi enrichies en As et Sb par rapport aux serpentines des sites Kane, ODP 304-305 ou alpines (Figure V.2b). Ces enrichissements sont corrélés aux teneurs en B anormales (Figure V.2a et b) de ces serpentines, suggérant que ces éléments sont intégrés en grande partie dans des micro-phases telles que les sulfures. Ainsi, la corrélation observée dans la Figure V.2b n'est pas discriminante : elle peut résulter soit d'une contamination par des sédiments, soit d'une hydrothermalisation tardive de la serpentine par des fluides ayant interagi avec des unités magmatiques.

Les lizardites alpines ont des compositions hétérogènes en Baryum (Ba) : les lizardites en veines du massif du Lanzo ont des teneurs élevées en Ba par rapport aux lizardites des ophiolites du Monte Maggiore, du Queyras et du Montgenèvre. Ces enrichissements sont liés à l'analyse de carbonates lors de l'ablation laser (Chapitre IV, manuscrit à Chemical Geology).

Les lizardites alpines et les serpentines des sites ODP ont des compositions plus variables en Ba que les minéraux primaires. Ces variations sont similaires à celles de sulfures océaniques. En effet, sur le diagramme As vs Ba (Figure V.2c), la majorité des serpentines océaniques sont situées entre le pôle minéraux primaires et le pôle sulfures hydrothermalisés. Ceci suggère que les variations en As, Sb et Ba de ces roches sont majoritairement dues à des interactions fluides hydrothermaux / péridotites lors de l'océanisation. On remarque cependant que les mailles et bastites des serpentinites du site ODP Kane et alpines sont

légèrement plus enrichies en Ba et appauvries en Sb par rapport aux échantillons fortement hydrothermalisés de Rainbow (Figure V.2c). La concentration des serpentines du site ODP Kane et alpines se rapprocherait alors d'un pôle « sédiments ».

Les concentrations en Rubidium (Rb) des serpentines alpines sont hétérogènes (Figure V.2d). Les lizardites en veines traversant les minéraux primaires des péridotites peu serpentinisées du Lanzo ont des compositions inférieures aux limites de détection de l'ICPMS-LA. La plupart des serpentines alpines des autres sites ophiolitiques ont des concentrations en Rb similaires à celles des minéraux primaires de la péridotite (Figure V.2d). Seules quelques bastites du Montgenèvre ou du Queyras ont des concentrations en Rb supérieures à celles des minéraux primaires. Les compositions en Rb des serpentines des océans modernes sont proches de celles des serpentines alpines et des minéraux primaires de la péridotite (Figure V.2d). La variabilité des concentrations en Rb des serpentines au stade intra-océanique peut être interprétée comme hérité du protholite. En effet, dans le protolithe, cet élément est plus fortement concentré dans les pyroxènes que dans les olivines.

Les lizardites alpines ont des compositions en Césium (Cs) très variables (Figure V.2e). Celles-ci recoupent en grande majorité le champ des minéraux primaires suggérant que leur composition est héritée de ces derniers. Néanmoins, on observe une augmentation progressive des teneurs en Cs des serpentines corrélée avec le degré de serpentinisation (Figure V.2e) : les serpentines des péridotites serpentinisées ont des concentrations en Cs proches de la limite de détection alors que les mailles et les bastites ont des compositions très variables dont certaines sont supérieures à la teneur en Cs des minéraux primaires. Ces valeurs tendent vers un pôle sédiment.

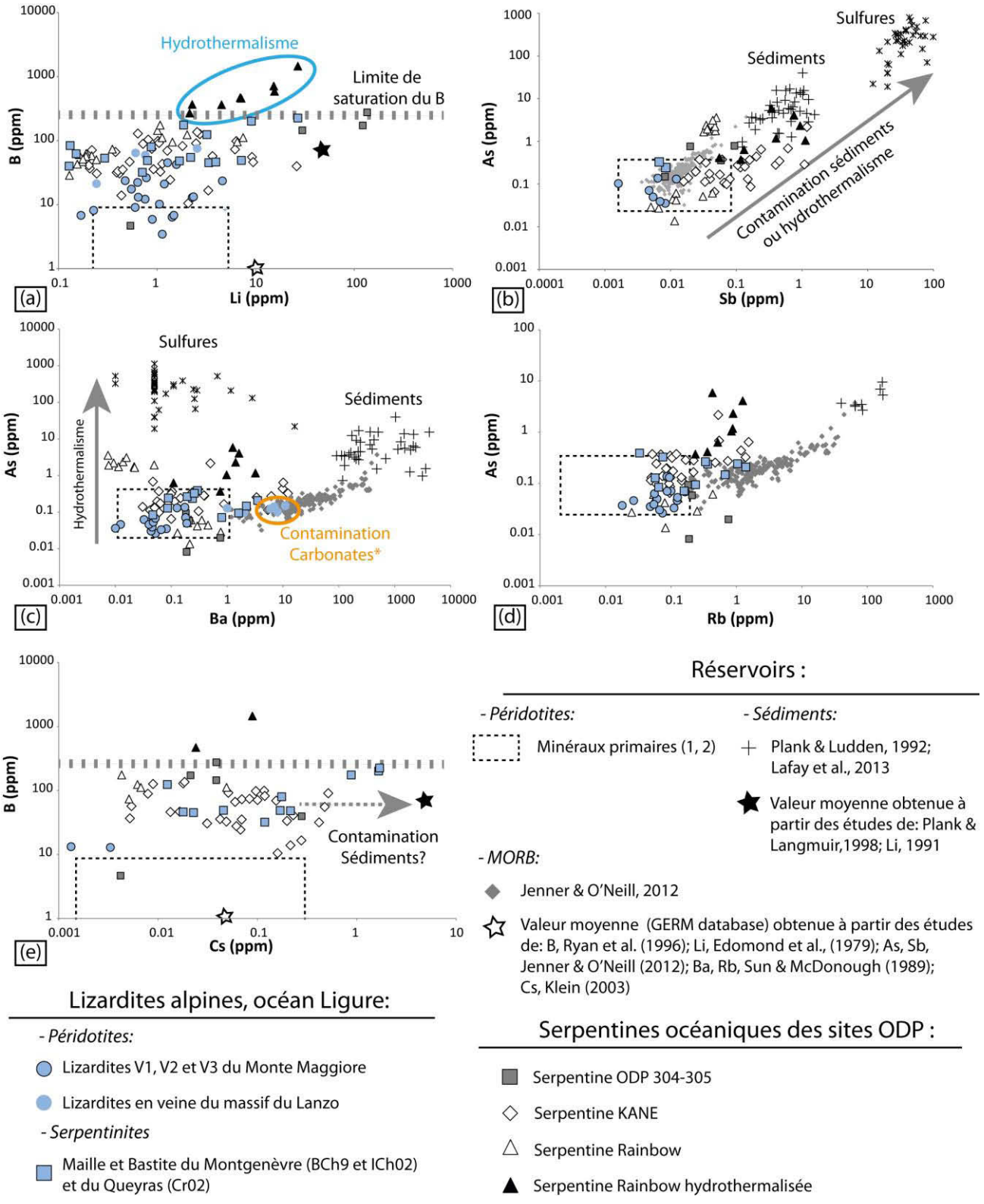


Figure V.2 : Diagrammes binaires comparant les compositions en FME des lizardites alpines et des serpentines intra-océaniques des sites ODP 304-305, Kane et Rainbow par rapport aux différents réservoirs intra-océaniques. * analyses contaminées par des carbonates lors de l'ablation.

Les concentrations des FME des lizardites alpines sont comparables à celles des serpentines des océans actuels. Ceci suggère que la composition des lizardites alpines est peu

modifiée lors des premiers stades de la subduction, elle peut donc être considérée comme un référentiel géochimique de la serpentinisation intra-océanique de la lithosphère Ligure. Parmi les FME, les teneurs en B et Cs des serpentines alpines augmentent en passant des péridotites peu serpentinisées aux serpentinites. Ceci suggère que la concentration en ces éléments des serpentines océaniques est dépendante du taux de serpentinisation de la roche. Par rapport, aux échantillons intra-océaniques, les lizardites alpines ont des compositions en As et Sb relativement faibles suggérant qu'elles été peu ou pas hydothermalisées. L'influence des sédiments semble être difficile à retracer en contexte intra-océanique. Néanmoins, des teneurs en Cs élevées pourraient être une indication d'interactions serpentine/sédiments en contexte intra-océanique.

V.3.) La transition lizardite et/ou chrysotile en antigorite

Les premières étapes de la subduction sont marquées par la formation d'antigorite aux dépens de la lizardite et des minéraux primaires de la péridotite. Dans les ophiolites des Alpes Occidentales, l'antigorite a été observé sous forme de lamelles d'antigorite pure et dans des textures mixtes à lizardite / antigorite. Dans l'article soumis à Chemical Geology nous proposons 2 différentes réactions lizardite/antigorite en fonction du contexte géodynamique :

(1) Liz + SiO_2 → Atg + fluide, dans le prisme d'accrétion du Queyras

(2) Liz → Atg + MgO + fluide, dans la plaque plongeante

Dans ce paragraphe, nous comparons tout d'abord la composition des antigorites de la plaque plongeante et du prisme d'accrétion. Puis nous resituons ces compositions par rapport à celles des lizardites alpines. Enfin, nous essayons de retracer les interactions fluides ayant lieux depuis la ride intra-océanique jusqu'à la subduction entre les différents réservoirs connus (sédiments, hydrothermal…) avant de discuter les compositions particulières des antigorites du coin mantellique himalayen.

V.3.a.) Variations des concentrations en FME des antigorites dans les Alpes

Les antigorites alpines présentent deux types de composition en B et Li (Figure V.3a). Les antigorites des massifs du Montgenèvre, du Monviso et du Lanzo ont des compositions similaires en B et Li. Celles-ci sont plus faibles que les concentrations en B et Li des lizardites alpines. De plus, dans ces échantillons, on observe une diminution de la teneur en B des serpentines en passant des mixtes à lizardite/antigorite à l'antigorite pure. Les antigorites du Queyras et du Monte Maggiore ont des concentrations en B similaires, proches des serpentines océaniques (Figure V.3a).

En se basant sur la teneur en B et Li des antigorites et le contexte géodynamique dans lequel ont évolué les ophiolites, il est possible de définir trois systèmes d'évolution de la chimie des serpentines lors de la transition lizardite / antigorite (Figure V.3a) : (1) Le premier système correspond aux ophiolites de la lithosphère océanique plongeante où les antigorites sont pauvres en B et Li par rapport aux lizardites alpines. Dans ces roches, les compositions faibles en B et Li des antigorites témoignent d'une perte en ces éléments lors de la transition lizardite vers antigorite. Ces observations sont similaires à celles de Vils et al. (2011). Ce système sera appelé système non contaminé dans les graphiques de la Figure V.3. (2) Le second système correspond aux ophiolites du prisme d'accrétion du Queyras où il existe des évidences pétrologiques d'interaction serpentinites/sédiments (Schwartz et al., 2013). Dans ce système, les antigorites présentent des teneurs en B et Li similaires aux serpentines océaniques. En effet, lors de la déshydratation des sédiments, ces éléments sont massivement lessivés par les fluides (Garofalo, 2012). Ainsi, les antigorites cristallisant en équilibre avec de tels fluides sont susceptibles d'être enrichies en B et Li. Ce système sera qualifié de contaminé. (3) L'ophiolite du Monte Maggiore correspond à un système particulier où la

transition lizardite vers antigorite est approximativement isochimique en B et Li. En effet, à l'opposé du Queyras, nous verrons dans la suite de ce chapitre (e.g. Figure V.3c et d) que dans ce massif il n'existe pas d'évidences d'enrichissements en FME liés à des interactions serpentinites/sédiments.

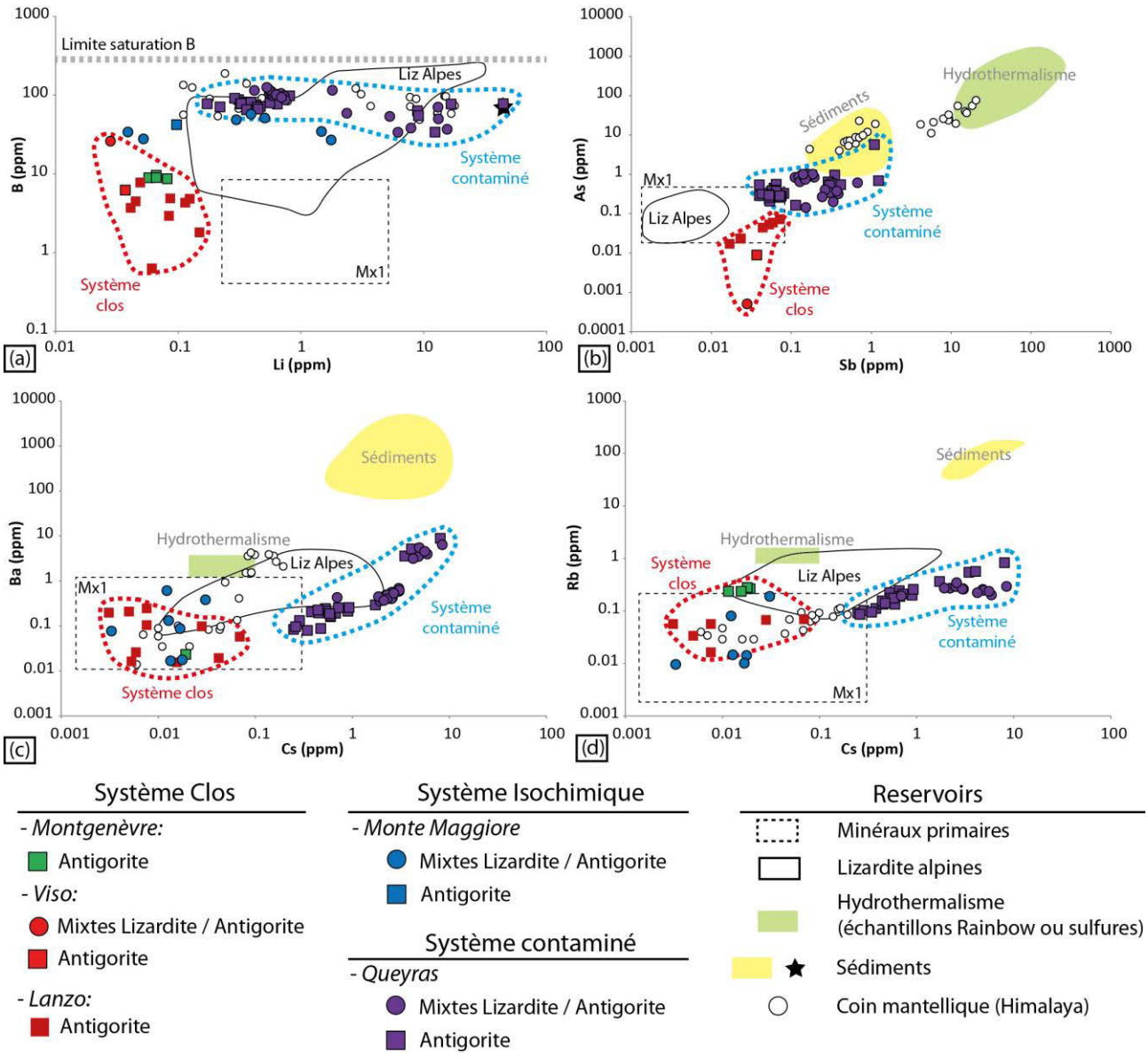


Figure V.3 : Diagrammes présentant les compositions en FME des antigorites alpines. Les données des minéraux primaires des péridotites proviennent du Lanzo et du site ODP Kane (Andreani et al., 2009a), les données du coin mantellique correspondent aux serpentines himalayennes (Deschamps et al., 2010).

Les teneurs en As et Sb des antigorites cristallisant en système non contaminé sont proches des limites de détection de l'ICPMS-LA. La concentration en Sb de ces antigorites est similaire à celle des minéraux primaires de la péridotite (Figure V.3b). Une faible diminution

des concentrations en As est observée avec la cristallisation de l'antigorite par rapport aux minéraux primaires et aux lizardite alpines (Figure V.3b). Ceci laisse suggérer que cet élément peut être libéré par les fluides durant le métamorphisme prograde. Dans les serpentines du Monte Maggiore, les analyses en As et Sb sont proches ou en dessous de la limite de détection (et donc très faibles) et ce dès le stade intra-océanique. Il n'est donc pas possible de discuter l'évolution de ces concentrations lors de la transition lizardite vers antigorite. Dans le prisme d'accrétion du Queyras, les concentrations de ces éléments dans les antigorites sont localisées entre les pôles lizardite alpine et sédiments (Figure V.3b). Cependant, de tels enrichissements ne peuvent pas être rattachés à l'épisode de subduction alpin ou à une contamination par des sédiments car le même type de corrélation a été observé précédemment en contexte intra-océanique lors d'interactions serpentinite/fluide hydrothermal (Figure V.2b).

Les teneurs en Ba, Rb et Cs des antigorites formées en système non contaminé ou isochimique sont similaires (Figure V.3c et d). Elles sont inclues dans le champ des minéraux primaires. Par rapport aux lizardites alpines, ces antigorites sont appauvries en Cs. Les antigorites du Queyras présentent des concentrations en Cs plus élevées que les lizardites et antigorites alpines et les minéraux primaires de la péridotite. Ces dernières sont proches de celles des sédiments (Figure V.3c et d). Ces enrichissements semblent ainsi être acquis lors d'interaction serpentines/sédiments lors de la subduction.

V.3.b.) Mise en évidence du rôle des sédiments lors des processus de serpentinisation

Les sédiments sont un réservoir enrichi en tous les FME (Figure V.3). Ces derniers peuvent contaminer la serpentine en ces éléments lors de l'océanisation ou de la subduction. Néanmoins, les interactions fluides / sédiments sont difficiles à retracer en contexte intra-

océanique car les serpentinites sont susceptibles d'interagir avec de nombreux réservoirs (*cf. V.2.) Le comportement des FME au cours de la serpentinisation de l'océan Ligure*). De plus, ces interactions sont sans doute limitées à l'axe des dorsales et devraient s'intensifier en allant vers les zones de subduction où l'épaisseur des sédiments devient importante et peut atteindre plusieurs kilomètres. Lors de la subduction, le comportement des FME dans les serpentinites et les serpentines est dépendant du contexte géodynamique. Dans la plaque plongeante, la cristallisation de l'antigorite est associée à un relargage important des FME. A l'opposé, dans le prisme d'accrétion du Queyras, la cristallisation d'antigorite riche en FME est le témoin de fortes interactions serpentinites / sédiments (Schwartz et al., 2013 ; Lafay et al., 2013). Les principaux marqueurs de cette contamination sont le B, Li, As, Sb et Cs.

Garofalo (2012) montre que parmi les FME, le B et le Li sont les plus mobiles lors de la déshydratation des sédiments. Ces éléments seraient les meilleurs marqueurs des fluides en provenance des sédiments lors de la subduction. Néanmoins, dans les antigorites du Queyras, ces éléments sont peu enrichis par rapport aux lizardites alpines (Figure V.3a). En effet, le B sature rapidement dès le stade océanique dans la structure des serpentines (Vils et al., 2008 ; Pabst et al., 2011), alors que les concentrations en Li de ces minéraux sont très hétérogènes. Il donc difficile de mettre en évidence des enrichissements en B et Li liés à des interactions serpentinites/sédiments pendant l'océanisation ou la subduction. De même, l'As et le Sb peuvent être fortement concentrés au stade océanique au niveau des zones hydrothermales (Figure V.2b). Ainsi, il est difficile de différencier une contamination hydrothermale anté-subduction, d'une contamination par les sédiments lors de l'océanisation ou de la subduction en se basant uniquement sur ces éléments (Figure V.3b). Les antigorites du Queyras sont appauvries en Ba et Rb par rapport aux sédiments. Ceci suggère un comportement découplé des FME dans les fluides libérés lors de la déshydratation des sédiments. En effet, les travaux de Garofalo (2012) montrent que lors du métamorphisme prograde, les compositions en Ba

des sédiments sont peu variables. Cet auteur conclut que le Ba est peu mobile dans les fluides libérés lors de la déshydratation des sédiments. Cet élément est donc un mauvais marqueur de la contamination par les sédiments. A l'opposé, le Cs est plus concentré dans les antigorites du Queyras que dans les lizardites alpines (Figure V.3 c et d). De plus, cet élément n'est pas stocké dans la serpentine lors d'interactions hydrothermales en contexte intra-océanique (Figure V.2e). Le Cs semble donc être un bon marqueur d'une contamination par les sédiments.

En utilisant un graphique As vs Cs (ou Sb vs Cs), il est possible de différencier deux tendances (Figure V.4): (1) La première est marquée uniquement par un enrichissement en As (ou Sb). Celle-ci correspond à une contamination intra-océanique par des fluides hydrothermaux. (2) La seconde est marquée par un enrichissement corrélé en As (ou Sb) et Cs, elle correspondrait à une contamination par les sédiments.

Les lizardites alpines des péridotites peu serpentinisées ont des concentrations très faibles en Cs (le plus souvent inférieures aux limites de détections de l'ICPMS-LA ; Figure V.4). Les lizardites alpines composant les serpentinites du Montgenèvre et du Queyras présentent des enrichissements variables en As et Cs tendant vers un pôle sédiments. Ceci montre que dès le stade intra-océanique, les serpentinites peuvent présenter des enrichissements en Cs et As (ou Sb) liés à des interactions serpentinites/sédiments. Ainsi, lors de l'hydratation intra-océanique, les interactions serpentinites/sédiments semblent affecter principalement les serpentinites composant la partie superficielle de la lithosphère. Sur la Figure V.4, Les échantillons des sites ODP semblent se diriger vers un pôle hydrothermal. En effet, au niveau de ces sites, la couverture sédimentaire est peu épaisse (environ 10 m), il n'est donc pas surprenant que ces roches aient peu interagi avec des sédiments. Lors de la subduction, dans le diagramme As vs Cs les compositions des antigorites du Queyras sont comprises entre un pôle sédiments et minéraux primaires alors que les serpentinites ayant

évoluées en système non contaminé ou isochimique ont des compositions en ces éléments légèrement appauvries par rapport aux minéraux primaires (Figure V.4).

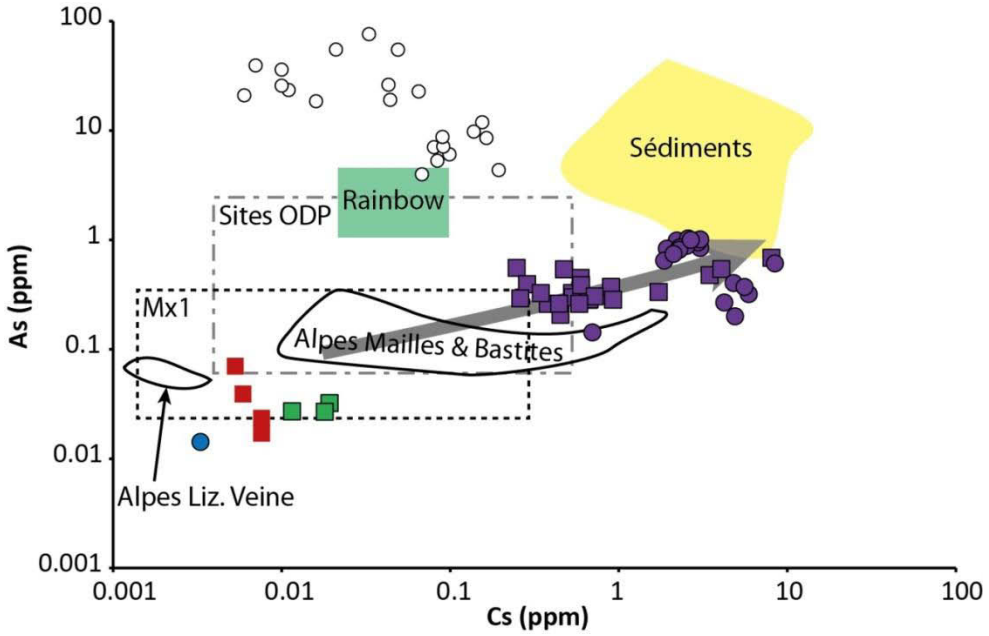


Figure V.4 : Digramme As vs Cs utilisé pour distinguer l'influence des sédiments de celle des fluides hydrothermaux. La légende est la même que celle de la Figure V.3.

V.3.c.) Composition des fluides relâchés par la plaque plongeante lors de la transition lizardite vers antigorite

En l'absence d'interaction avec les sédiments, dans la lithosphère océanique, les antigorites ont des concentrations en FME proches ou plus faibles que celles des lizardites océaniques (Figure V.4). Ceci suggère que ces éléments sont majoritairement relâchés par les fluides lors des premiers stades d'enfouissement de la lithosphère océanique. Parmi les FME, le B, le Li et Cs semblent être les meilleurs marqueurs de ces fluides (Figure V.3 et Figure V.4) : ces éléments sont plus faiblement concentrés dans les antigorites que dans les lizardites alpines ou des sites ODP suggérant qu'ils sont lessivés par les fluides. Les mobilités de l'As, de Sb, du Ba et du Rb sont difficiles à mettre en évidence via des études globales. En effet, au stade intra-océanique les concentrations de ces éléments dans les serpentines sont très

variables et peuvent être proches de celle des antigorites alpines (Figure V.3). Cependant, les études in situ réalisées dans cette thèse montrent que dans une même lame mince, les teneurs en As et Ba diminuent en passant de la lizardite à l'antigorite attestant que ces éléments sont relâchés par les fluides lors de la transition lizardite vers antigorite (Figure V.5 et article à Chemical Geology, Chapitre IV). Aucune évidence de diminution en Sb n'est observée dans ces échantillons lors de la cristallisation de l'antigorite car les analyses sont proches des limites de détection de la machine. Il n'est donc pas possible de discuter son comportement.

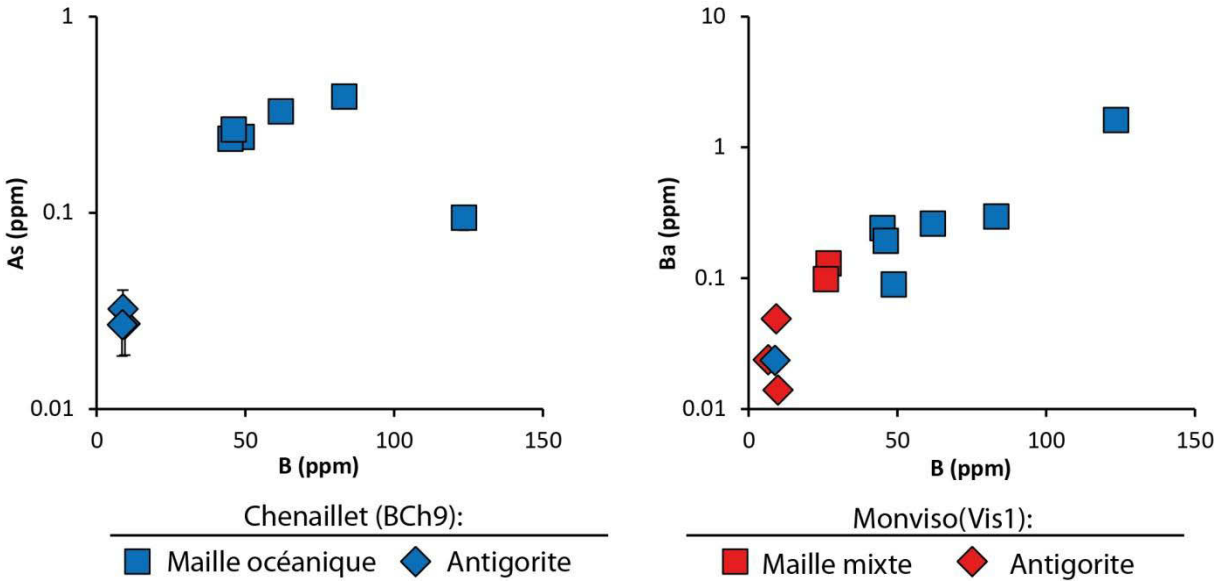


Figure V.5 : Diagrammes binaires montrant les variations des concentrations B, As et Ba dans les serpentines lors de la transition lizardite vers antigorite. Les couples lizardite/antigorite sont issus d'une même lame mince. Les barres d'erreur sont pour la plupart des analyses inférieures au figuré.

V.3.d.) Transferts des fluides depuis la plaque plongeante jusqu'au coin mantellique

Sur les différents diagrammes présentés dans les Figure V.3 et Figure V.4, nous avons reporté la composition des antigorites himalayennes du coin mantellique. Ces antigorites résultent de l'hydratation des péridotites du coin mantellique par des fluides en provenance de la plaque plongeante qui se déshydrate (Deschamps, 2010). Leur profondeur de formation varie en fonction des isothermes de la subduction (Reynard, 2013). Selon les différents

modèles ce coin mantellique serpentinisé est situé entre 30 et 80 km de profondeur (référence in Reynard, 2013). Il est composé principalement d'antigorite (exception faite des Mariannes où la lizardite est stable dans le coin mantellique car la lithosphère s'enfonce dans le manteau avec un faible pendage, cf. Chapitre I).

Les antigorites himalayennes présentent des compositions en FME différentes des antigorites alpines. Elles ont des concentrations élevées en B, Li, As, Sb et Cs par rapport aux antigorites de la plaque plongeante, suggérant que ces éléments sont transférés de la plaque plongeante au coin mantellique lors des premiers kilomètres de la subduction (Figure V.3 et Figure V.4). Ces observations sont en bon accord avec l'évolution de la composition des serpentines de la plaque plongeante que nous venons de discuter au paragraphe précédent : le B, le Li, l'As et le Cs semblent être relâchés par les fluides très précocement durant la subduction, pendant la transition lizardite vers antigorite. Néanmoins, peu (ou pas) d'évidence de perte en Sb n'a été observé pendant cette transition de phase dans la plaque plongeante. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées : (1) les serpentines ne sont pas le seul réservoir à relâcher des FME lors de la subduction. Les fluides contaminant le coin mantellique résultent d'un mélange entre les différents réservoirs lithosphériques se déshydratant lors de la subduction (roches magmatiques, sédiments et serpentines). (2) Les serpentines analysés lors de notre étude présentent des concentrations en Sb très faible et ce, dès le stade océanique, par rapport aux serpentines des sites ODP. Les limites de détection de l'ICPMS-LA ne nous permettent pas de distinguer des éventuelles pertes en Sb lors de la transition lizardite vers antigorite dans les serpentines appauvries en Sb.

Les sédiments sont susceptibles de libérer une grande quantité de FME lors de la subduction. Dans le prisme d'accrétion du Queyras, les serpentines contaminées par les fluides libérés lors de la déshydratation des sédiments sont enrichies en B, Li, As, Sb et Cs par rapport aux antigorites constituant la lithosphère plongeante. Dans le coin mantellique, les

antigorites possèdent de forts enrichissements en B, Li, As et Sb. Cependant, leur concentration en Cs est similaire à celle des serpentines abyssales et bien inférieure à celle des antigorites du Queyras. Cette observation interroge sur le rôle des sédiments dans les transferts de fluides ayant lieux entre le coin mantellique et la lithosphère plongeante lors des premières étapes de la subduction.

V.4.) La composition des fluides lors de la déshydratation de l'antigorite

La transition antigorite/olivine de déserpentinisation est peu avancée dans les Alpes Occidentales. Celle-ci a été observée dans les massifs du Lanzo et du Monviso. Dans le massif du Lanzo, cette olivine est présente dans des chenaux de serpentinisation où les fluides sont extraits de la roche et transportés (Chapitre IV). Dans le massif du Monviso, sa formation est observée dans des zones de cisaillement recoupant la foliation de la roche. Ces deux systèmes ne sont pas comparables entre eux (Chapitre IV) : les veines de serpentinisation constituent des lieux temporaires de stockage, puis de transport des FME, les assemblages cristallisant dans ces veines ont des compositions anormalement enrichies en FME.

La cristallisation d'olivine de déserpentinisation dans les veines de serpentines du Lanzo est accompagnée d'une diminution des L-MREE et de certains FME (B, Sb, Cs, Ba et Rb principalement) par rapport aux antigorites ou chlorites résiduelles (cf. article à Chemical Geology, Chapitre IV). Ceci témoigne que dans ces zones d'extraction de fluides, ces éléments sont lessivés lors de la déshydratation de l'antigorite. A l'opposé, ces olivines présentent des concentrations plus élevées en Li et similaires en As par rapport aux antigorites ou chlorites résiduelles. Ils semblent donc que ces éléments soient peu mobilisés lors de la déshydratation de la serpentine dans ces veines. De plus, les diminutions des teneurs en B sont plus importantes lors de la transition lizardite/antigorite que lors de la transition

antigorite/olivine. Ainsi, le B serait majoritairement recyclé lors des premiers stades de la subduction durant la transition lizardite vers antigorite.

Dans le massif du Monviso, les antigorites présentent des teneurs en FME très faibles, proches des limites de détection de l'ICPMS-LA. Leurs concentrations en B, Li, As et Cs sont inférieures aux teneurs en FME des lizardites alpines suggérant que ces éléments sont relâchés très précocement lors de la subduction. Les olivines de déserpentinisation ont des concentrations en L-MREE, As, Sb, Ba et Rb plus faibles que les antigorites prograde suggérant que ces éléments sont relâchés lors de la transition antigorite/olivine de déserpentinisation. A l'opposé, elle présente des concentrations en B et Li similaires à l'antigorite prograde suggérant que ces éléments sont retenus lors la cristallisation de l'olivine de déserpentinisation. Les concentrations de l'ensemble de ces assemblages sont proches des limites de détection et ne peuvent pas être discuté à partir de nos données.

Ces différences de composition en FME des olivines de déserpentinisation dans les massifs du Lanzo et du Monviso montrent que le comportement des éléments n'est pas uniquement dépendant de leur nature. Il est aussi contraint par les contextes de cristallisation de l'olivine de déserpentinisation : pour que ces éléments soient transférés dans vers le coin mantellique, il faut que les fluides soient drainées rapidement.

V.5.) Bilan chimique de la serpentinisation dans les Alpes Occidentales

Les ophiolites alpines ont évolué dans deux contextes géodynamiques différents lors de la subduction (Figure V.6). Les serpentinites du Queyras ont été incorporées au prisme sédimentaire très précocement lors de la subduction. A l'opposé, les serpentinites du Montgenèvre, du Monte Maggiore, Monviso et du Lanzo correspondent à des lambeaux de la

lithosphère océanique plongeante entrainés à des profondeurs de 10 à 100 km et n'ayant pas interagi avec le prisme d'accrétion lors de la subduction.

Les serpentinites du Queyras ont été enfouies à des profondeurs maximum de 60 km (Figure V.1). Lors de leur enfouissement ces roches ont fortement interagi avec les sédiments. Sur le terrain, une zone de contact à carbonate et talc est souvent observable entre les serpentinites et les sédiments. Les antigorites formées au contact de ces zones sont anormalement enrichies en B, Li, As, Sb et Cs par rapport aux antigorites de la plaque plongeante. En effet, ces éléments sont susceptibles d'être lessivés par les fluides lors de la déshydratation des sédiments (Garofalo, 2012). Ainsi, les serpentinites du prisme d'accrétion représentent un réservoir temporaire des FME libérés lors de la déshydratation des sédiments (Lafay et al., 2013). Ces éléments pourraient être transférés jusqu'au coin mantellique à plus grande profondeur lors de la déshydratation des serpentinites. Cependant, dans la majorité des zones de subduction, la profondeur du prisme est très inférieure à 70 km (e.g. Westbrook et al., 1988 ; Hyndman, 1995 ; Huerta et al., 1998). Ainsi, les serpentinites présentes dans cette zone n'atteignent pas les conditions de déshydratation. Ceci suggère que ces dernières ne participent pas au cycle géochimique des FME en zones de subduction.

Les serpentinites du Montgenèvre enregistrent un métamorphisme du faciès Schistes Verts (Figure V.6), que nous relions à la subduction alpine. Ces roches sont localement recristallisées en antigorite. Les massifs du Monte Maggiore, du Monviso et du Lanzo ont été subduits à des profondeurs croissantes. Ils sont métamorphisés dans les conditions des faciès Schistes Bleus à Eclogites (Figure V.6). Dans ces massifs, les serpentinites sont composées majoritairement d'antigorite.

Dans les massifs du Montgenèvre, Monte Maggiore, du Monviso et du Lanzo, la formation de l'antigorite est associée à une forte diminution des concentrations en B, Li, As,

Ba et Cs par rapport aux compositions des serpentines océaniques. Ces éléments ont une forte affinité pour les fluides. Ainsi, la diminution des concentrations en FME lors de la transition lizardite/antigorite reflète l'existence d'une phase fluide riche en ces mêmes éléments s'échappant du système (Figure V.6). Cette interprétation est en bon accord avec les résultats obtenus sur les lizardites et les antigorites du coin mantellique qui sont riches en FME par rapport aux antigorites de la plaque plongeante (Savov et al., 2005, 2007 ; Deschamps et al., 2010). Ceci suggère que les fluides formés lors de la transition lizardite vers antigorite peuvent être transférés de la plaque plongeante au coin mantellique où ils permettent la cristallisation d'une serpentine riche en FME.

Ces résultats questionnent sur la nature des fluides relâchés lors de la transition lizardite / antigorite. En effet, Evans (2004) suggère la réaction suivante : 16 Liz → 16 Atg + ½ H_2O. Ainsi, la quantité d'eau libérée lors de la formation d'antigorite est très faible. De plus, les travaux que nous avons menés dans le massif du Lanzo suggèrent qu'une partie de cette eau est réutilisé immédiatement pour initier une nouvelle serpentinisation de la plaque plongeante. Il semble donc que l'eau ne soit pas la phase majeure du fluide relâché et transféré jusqu'au coin mantellique.

A plus grande profondeur, l'antigorite se déshydrate en olivine de déserpentinisation: c'est le stade important de déshydratation de la plaque plongeante. La présence de cette olivine secondaire en lame mince a été observée dans les massifs du Monviso et du Lanzo. Sa cristallisation est associée à une diminution des teneurs en B, Sb, Cs, Ba, Rb et en L-MREE par rapport à la composition de l'antigorite prograde. Ceci montre que ces éléments peuvent être transférés lors de la déshydratation de la plaque plongeante vers le coin mantellique (Figure V.6). Néanmoins, par rapport à la transition lizardite vers antigorite, les quantités de FME libérés sont moindres. Ceci suggère que la majorité des FME est relâchée durant les premiers 60 km de la subduction dans un fluide dans lequel l'eau n'est pas dominant.

Les travaux réalisés sur les magmas d'arc montrent que ceux-ci sont enrichis en FME par rapport aux compositions des MORB ou OIB (Figure V.6). Ces enrichissements sont interprétés comme une contamination de la source de ces magmas, la péridotite du coin mantellique, par des fluides riches en FME issus de la déshydratation de la plaque plongeante. Or, nos observations semblent indiquer que ces éléments sont en grande partie relâchés à faible profondeur, lors de la transition lizardite/antigorite, avant la déshydratation de la plaque plongeante et la fusion de la péridotite. La question est donc de savoir comment ces éléments peuvent participer au magmatisme d'arc ? Les travaux effectués sur les serpentinites du coin mantellique montrent que, une fois relâchés par la plaque plongeante à faible profondeur, les FME sont stockés dans le coin mantellique (Savov et al., 2005, 2007 ; Deschamps et al., 2010). Ces roches doivent ensuite être entrainées en profondeur pour participer au magmatisme d'arc (Savov et al., 2007 ; Figure V.6).

Dans les chapitres suivant nous proposons de caractériser la nature du fluide libéré lors de la transition lizardite vers antigorite. Pour cela, nous nous intéressons à deux composants majeurs impliqués dans les réactions redox : le soufre (Chapitre VI) et le fer (Chapitre VII).

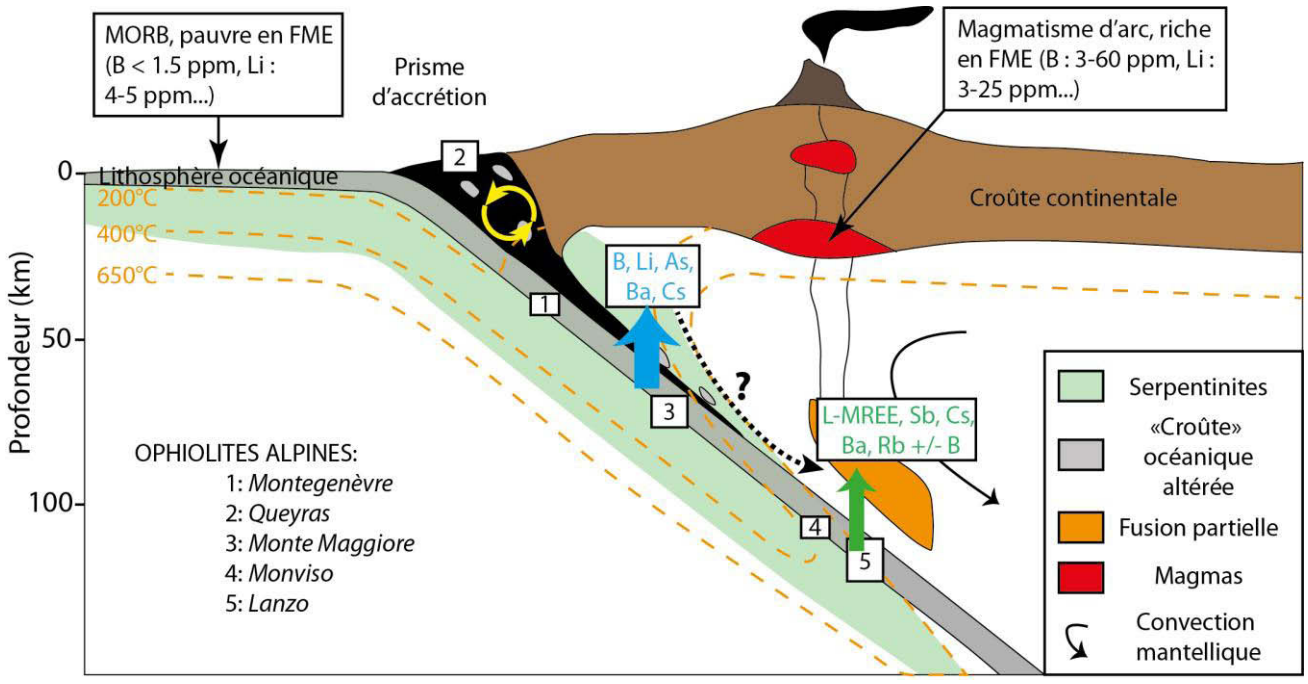


Figure V.6 : Bilan des transferts de fluides en zone de subduction. Les transferts d'éléments chimiques sont représentés par une flèche bleue pour la transition lizardite/antigorite et verte pour la transition antigorite/olivine de déserpentinisation. Les valeurs en FME des MORB et des magmas d'arc sont d'après Rosner et al. (2003) et Marschall et al. (2007).

VI. Comportement des éléments volatils et halogènes dans les serpentines lors du métamorphisme prograde

Le magmatisme d'arc résulte de la fusion d'une péridotite du coin mantellique métasomatisée par des fluides supposés en provenance de la plaque plongeante qui se déshydrate. L'étude des basaltes d'arc et de leurs inclusions primaires montre que les magmas produits en zone de subduction sont enrichis en éléments en trace, halogènes et volatils par rapport aux MORB ou aux OIB (Figure VI.1; Ryan et al., 1995 ; Leeman, 1996 ; Noll et al., 1996 ; Métrich et al., 1999 ; Straub & Layne, 2003 ; Bouvier et al., 2010 ; Le Voyer et al., 2010).

Ces dix dernières années, de nombreuses études portant sur le comportement des éléments en trace dans les serpentinites lors de la subduction ont montré que ces roches pouvaient jouer un rôle majeur lors des transferts de fluides entre la plaque plongeante et le coin mantellique (Scambelluri et al., 2001, 2004 ; Savov et al., 2005, 2007 ; Garrido et al., 2005 ; Hattori & Guillot, 2003, 2007 ; Deschamps et al., 2010, 2011 ; Kodolanyi & Pettke, 2011 ; Vils et al., 2011 ; Scambelluri & Tonarini, 2012 ; Marchesi et al., 2013). Néanmoins, peu d'études se sont encore intéressées au comportement des éléments halogènes et volatils dans les serpentinites en zone de subducttion (John et al., 2011 ; Kendrick et al., 2011 ; Alt et al., 2012a, b, 2013). De plus, ces quelques études, effectuées sur roche totale exclusivement, se sont intéressées en grande partie à la déshydratation de la serpentine à grande profondeur. Or, nous avons vu que les éléments mobiles dans les fluides étaient majoritairement libérés durant les premiers stades de la subduction, lors de la transition lizardite / antigorite.

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que les serpentinites de la plaque plongeante pouvaient jouer un rôle important dans le cycle des éléments en zone de subduction. A l'opposé, dans le prisme d'accrétion du Queyras, les serpentinites constituent des réservoirs à FME et ne semblent pas participer au cycle élémentaire global en zone de subduction. Dans ce chapitre, nous proposons d'établir un lien entre la composition des magmas d'arc et l'évolution des concentrations en volatils (S) et halogènes (F et Cl) des serpentines de la plaques plongeante. Pour cela, nous avons réalisé des mesures in situ sur les serpentines à la sonde ionique de Nancy. Ces travaux font l'objet d'une publication dans le journal Terra Nova.

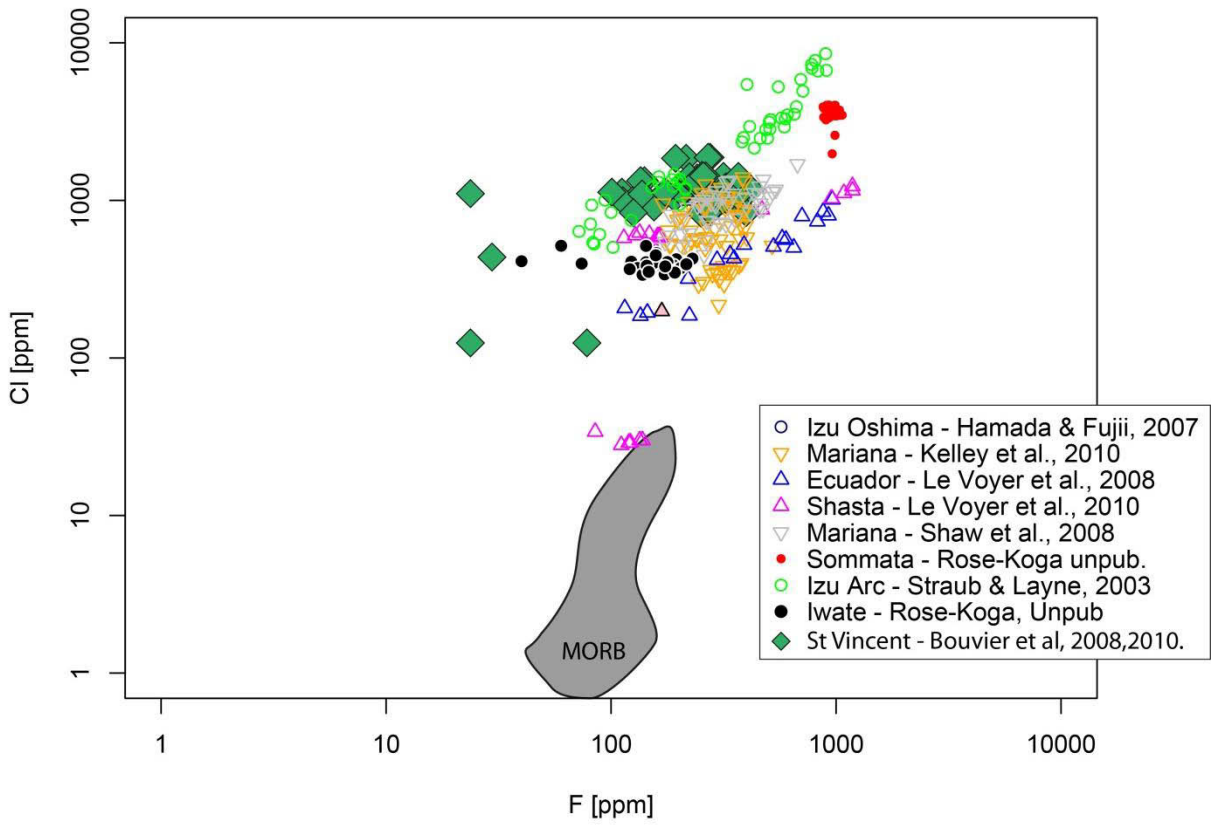


Figure VI.1 : Diagramme F vs Cl montrant les compositions des inclusions magmatique primaires analysées dans des olivines. Les inclusions primaires analysées dans les basaltes d'arc ont des compositions en F et Cl plus élevées que les inclusions primaires des MORB (Champ gris).

VI.1.) Préparation des échantillons

La sonde ionique ou spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) permet une analyse in situ, peu destructive, d'une plus large gamme d'élément que l'ICPMS-LA. Cette méthode nécessite un temps de comptage important et présente des effets d'interférence de masse lors des analyses ; à ceci s'ajoute la difficulté de trouver des standards ou de les fabriquer. Malgré son utilisation plus lourde que l'ICPMS-LA, la sonde ionique a une meilleure précision et résolution spatiale (taille du faisceau de ~ 10 µm) que ce dernier (Dalou, 2011).

Lors de la préparation des échantillons, nous avons choisi de monter nos lames minces dans des plots en aluminium remplis d'indium (Figure VI.2). Pour cela, des zones de 1 mm^2 ont été judicieusement sélectionnées parmi les échantillons présentés dans les chapitres précédents. Ces zones montrent les différentes transitions de phases de la serpentine lors de la subduction. 18 zones ont été sélectionnées, puis découpées grâce à une scie à fil et enfin montées dans deux plots différents. Sur chacun des plots, un standard a été ajouté, ceci afin de contrôlé régulièrement la qualité des analyses (Figure VI.2). L'incorporation des lames minces dans l'indium permet d'éviter l'évaporation de l'epoxy lors de l'analyse et ainsi de maintenir le vide dans la machine. De plus, cette préparation évite des changements répétés d'échantillon lors des analyses, ce qui nous a permis de gagner du temps.

Les analyses F, Cl et S ont été effectuées sur la SIMS 1280 au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy. Les conditions analytiques, les standards utilisés et les résultats obtenus lors de notre étude sont présentés dans les annexes B, C et D de l'article publié à Terra Nova.

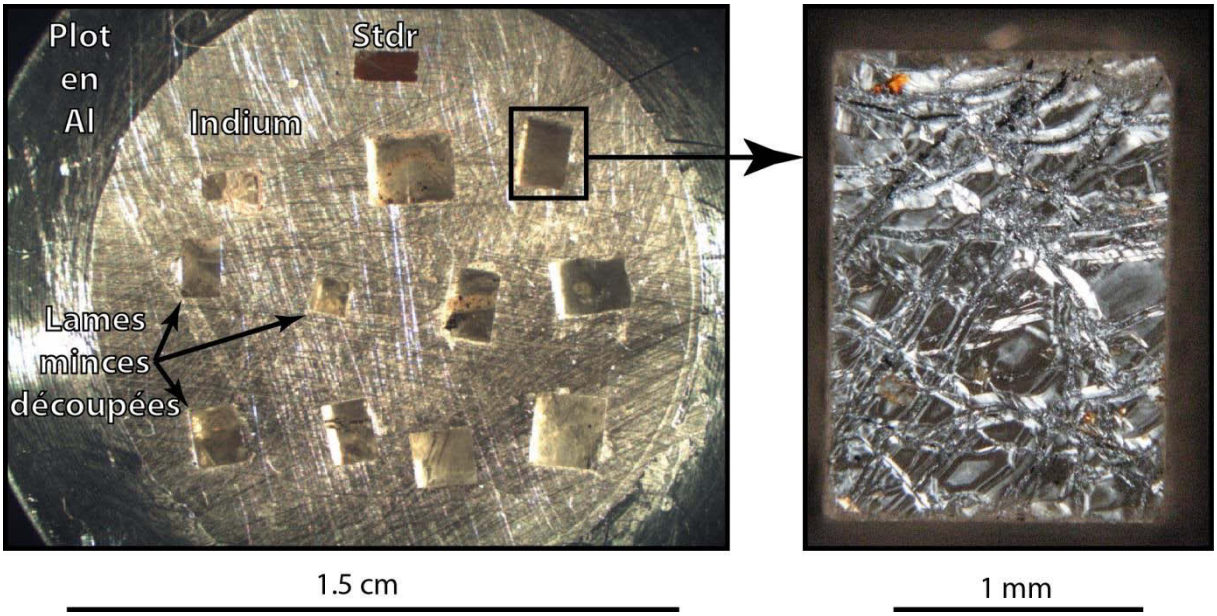


Figure VI.2 : Plot en aluminium rempli d'indium dans lequel les morceaux de lame minces ont été montés (Stdr : Standard).

VI.2.) Article – Sous presse à Terra Nova

F, Cl and S input via serpentinites in subduction zones: implications on the nature of the fluid released at depth

Baptiste Debret[123], Ken Koga[123], Christian Nicollet[123], Muriel Andreani[4], Stéphane Schwartz[5]

[1]*Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand, France*

[2]*CNRS, UMR6524, LMV, Clermont-Ferrand, France*

[3]*IRD, R163, LMV, Clermont-Ferrand, France*

[4]*Laboratoire de Géologie de Lyon, ENS - Université Lyon 1, Villeurbanne, France*

[5]*Institut des Sciences de la Terre, Université Grenoble I, Grenoble, France*

ABSTRACT

In arc magmas, the abundances of F, Cl and S are systematically higher than in other mantle derived magmas, suggesting that those elements are added from slab along with H_2O, a major slab component. We present ion probe microanalyses of F, Cl and S in serpentine minerals that represent the *P-T* evolution of the oceanic lithosphere, from its serpentinization at the ridge, to its dehydration around 100 km depth during subduction. At mid-ocean ridges, F, Cl and S are incorporated early in serpentine during its formation process, and serpentinized lithosphere carries these elements to subduction zones. During prograde metamorphism, more than 50% of the F, Cl and S is removed from serpentine during the lizardite/antigorite transition. Due to the low solubility of F in water, and to the low amount of water released during this phase transition, the fluids mobilising these elements should be dominated by SO_X rather than H_2O.

Introduction

Serpentinites are a common constituent of the oceanic lithosphere, in which their abundance can reach 60% (Cannat *et al.*, 2010). Because they contain up to 13 wt% water, and are thought to be stable up to 150 km depth in a typical subduction zone (e.g. Wunder and Schreyer, 1997), serpentinite dehydration may modify the composition of the overlying mantle wedge. Consequently, it may modify the composition of the arc magmas derived from the wedge.

Primitive melt inclusions of arc magmas are enriched in F, Cl and S relative to MORB magmas (Métrich *et al.*, 1999; Straub and Layne, 2003). This suggests that these elements are released during slab dehydration or melting, and can potentially act as tracers of fluid phases in arc magmas sources. Accurate estimates of the F, Cl, and S budget in subducting slab may allow the determination of the amount of transferred elements from the slab to the sub-arc mantle and to the deep mantle.

At slow and ultra-slow spreading ridges, the mantle peridotites in the first 3-6 km of the lithosphere are highly serpentinized to lizardite and chrysotile as a result of seawater circulation (Cannat *et al.*, 2010). This process causes an enrichment in trace elements (Kodolanyi *et al.*, 2012), Cl, S (Alt and Shanks, 2003) and F (Oberger *et al.*, 1999) in the serpentinites relative to unaltered peridotite. During subduction, the serpentinized oceanic lithosphere releases fluids via the transformations of chrysotile and lizardite to antigorite (at ~300°C), and then, at higher temperature (>500°C) via antigorite breakdown to secondary olivine (Evans, 2004). The nature and the chemical composition of fluid released during these two reactions are essential for a better understanding of arc magma composition and production at depth.

Previous studies have shown that Cl is transferred by fluids from the slab to arc magmas during serpentine phase changes (Kendrick *et al.*, 2011). From bulk-rock analyses,

Alt *et al.* (2012) suggested that the last stage of antigorite breakdown is also accompanied by S release. On the contrary, the behaviour of F is poorly constrained in subduction zones. For example, while arc magmas studies suggest that F, Cl and S are all lost from the subducting slab (e.g. Le Voyer *et al.*, 2010), bulk rock serpentinite data do not show evidences of F losses during serpentine phase transitions (John *et al.*, 2011).

The aim of this study is to highlight the role of serpentinites in recycling F, Cl and S in subduction zones and to expand our knowledge of the nature and the composition of the released fluids. We report in-situ measurements of halogen (F, Cl) and volatile element (S) concentrations in serpentines collected at a present-day oceanic setting and in the Western Alps ophiolites. These ophiolites represent highly hydrated and serpentinized pieces of the Jurassic Ligurian Ocean recording metamorphic grades from greenschist to eclogite facies (Lagabrielle and Cannat, 1990).

Geological settings and petrographic study

Alpine ophiolites result from the exhumation of fragments of Tethyan oceanic lithosphere during subduction and collision. They are an analogue of the Atlantic Ocean lithosphere (Lagabrielle and Cannat, 1990) in which serpentinites are a major component (Cannat *et al.*, 2010). We sampled a serpentinite suite from alpine ophiolites that record different metamorphic conditions reflecting a subduction geothermal gradient from 10 to ~100 km depth (Fig. 1A, B). We compare them to a "reference" oceanic serpentinite from the Mid-Atlantic Ridge (an ODP sample). The different varieties of serpentine were identified in thin sections, and characterised by Raman spectroscopy (Appendix A).

The ODP sample is a fully serpentinized peridotite from the MARK area (leg 153-hole 920B). In this sample, lizardite is the dominant serpentine variety and is locally associated with chrysotile; it displays typical oceanic mesh or bastite textures replacing olivine or orthopyroxene (Fig. 1C).

The Punta Rascia ophiolite is located in the North of the Montgenèvre ophiolite. It is composed of metagabbro pods and serpentinites recording greenschist facies conditions (Fig. 1B; Mével et al., 1978). At these *P-T* conditions, the transition of lizardite to antigorite is locally initiated by the partial recrystallization of oceanic mesh and bastite textures and by the growth of antigorite veins. The incomplete transition is inferred from mixed Raman spectra of lizardite and antigorite, defining "mesh-like" and "bastite-like" textures.

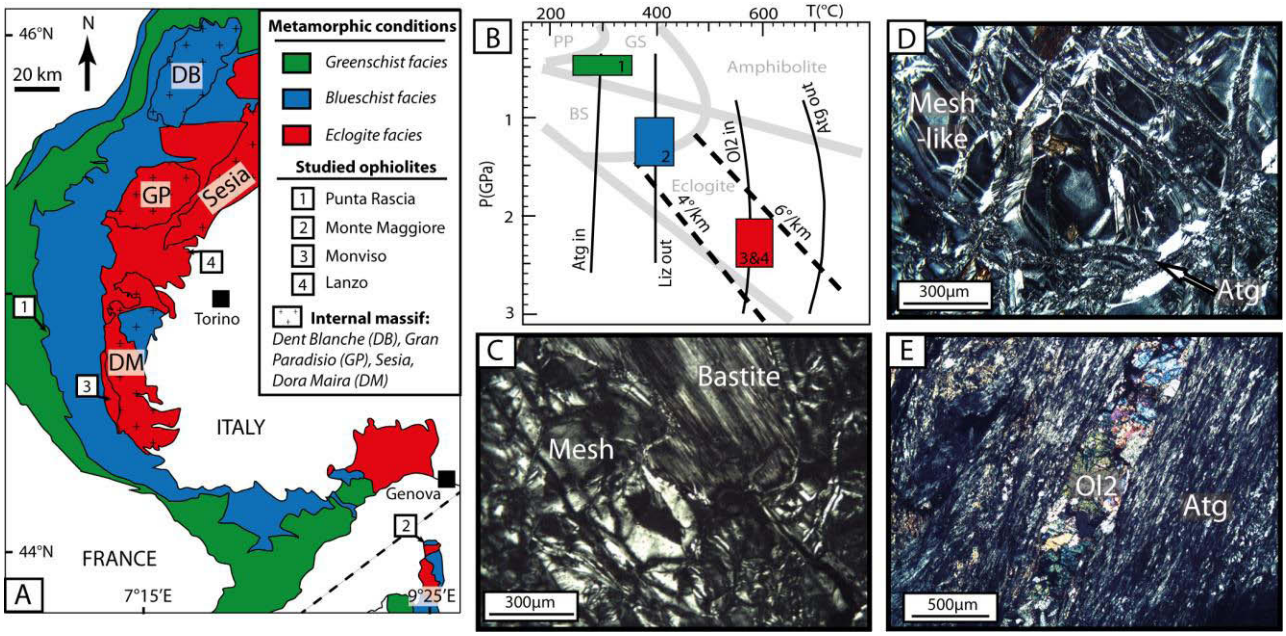


Fig. 1 A: Simplified metamorphic map of the Western Alps showing the spatial distribution of ultramafic ophiolites. Square boxes: studied ophiolites. B: *P-T* estimates of metagabbros from the studied ophiolites. The phase transitions are drawn from thermodynamical data (Evans, 2004, and reference therein) and field observation (Schwartz *et al.,* 2013). Black dashed line: subduction geotherms of 4 and 6 °C/km. Grey lines: metamorphic facies limits; PP: Prehnite-Pumpellyite, GS: Greenschist, BS: Blueschist. C-E: Microphotographs of serpentinites from different metamorphic grades in cross polarised light, illustrating the prograde evolution of serpentines. C: Oceanic serpentinite (an ODP sample) showing typical oceanic mesh and bastite texture. The mesh core consists of a grey homogenous area delimited by fibrous rims. Bastite texture is composed of serpentine grains elongated parallel to the original mineral cleavages. D: Monte Maggiore serpentinite showing a partially recrystallized mesh texture. The mesh-like rim is replaced by thin lamellae of antigorite (Atg). E: A Monte Viso serpentinite showing secondary olivine (Ol2) growth.

The Monte Maggiore ophiolite of Corsica is composed of serpentinized peridotites and metagabbros recording blueschist facies conditions (Fig. 1B; Vitale-Brovarone *et al.*, 2013). To the south of the massif, the peridotites are fully serpentinized into mesh- and bastite-like

textures. The core of mesh- and bastite-like textures are each surrounded by a corona of thin antigorite lamellae (Fig. 1D) and crosscut by antigorite veins.

The Monviso ophiolite is composed of foliated serpentinites and metagabbroic pods metamorphozed under eclogite facies conditions (Fig. 1B; Schwartz *et al.*, 2001). At these PT conditions, in the serpentinites, the oceanic textures are fully recrystallized into antigorite lamellae. Locally, the serpentinites are crosscut by C-S structures displaying secondary olivine in C plane formed at peak metamorphic conditions by prograde antigorite breakdown (Schwartz *et al*., 2013).

The Lanzo ophiolite is an eclogitised oceanic serpentinization paleo-front (Debret *et al.*, 2013). It is composed of slightly serpentinized peridotites (SSP), preserving the first stage of oceanic serpentinization with the crystallization of lizardite veins, and of foliated serpentinites fully recrystallized into antigorite during subduction. Locally, the serpentinites contain secondary olivine formed by antigorite breakdown at peak metamorphic conditions (Pelletier and Müntener, 2006, Fig. 1B).

Results

Fluorine, chlorine and sulfur were measured using the CAMECA IMS 1270 ion probe at the CRPG (Nancy, France). The methodical details are given in Appendix B, standard material and results are available in Appendices C and D.

To constrain the behaviour of halogens and volatile elements during oceanic serpentinization, two samples representing various degrees of serpentinization have been analysed: a SSP (serpentinization < 20%) from the Lanzo massif and a serpentinite (serpentinization ~100%) from the ODP borehole. In the SSP, primary minerals display low concentrations of F (1-21 ppm), Cl (2-33 ppm) and S (1-25 ppm). The oceanic serpentinization of the peridotite is marked by a progressive increase of those elements concentrations in serpentine. In the SSP, the lizardite veins display higher concentrations in F

(6-64 ppm), Cl (490-10578 ppm) and S (32-216 ppm) relative to primary minerals while, in fully serpentinized peridotites (i.e. ODP samples), mesh and bastite textures (Fig. 1C) are enriched in F (50-319 ppm) and S (270-989 ppm) and display similar Cl (205-1056 ppm) concentrations to that measured in lizardite veins of the SSP (Fig. 2).

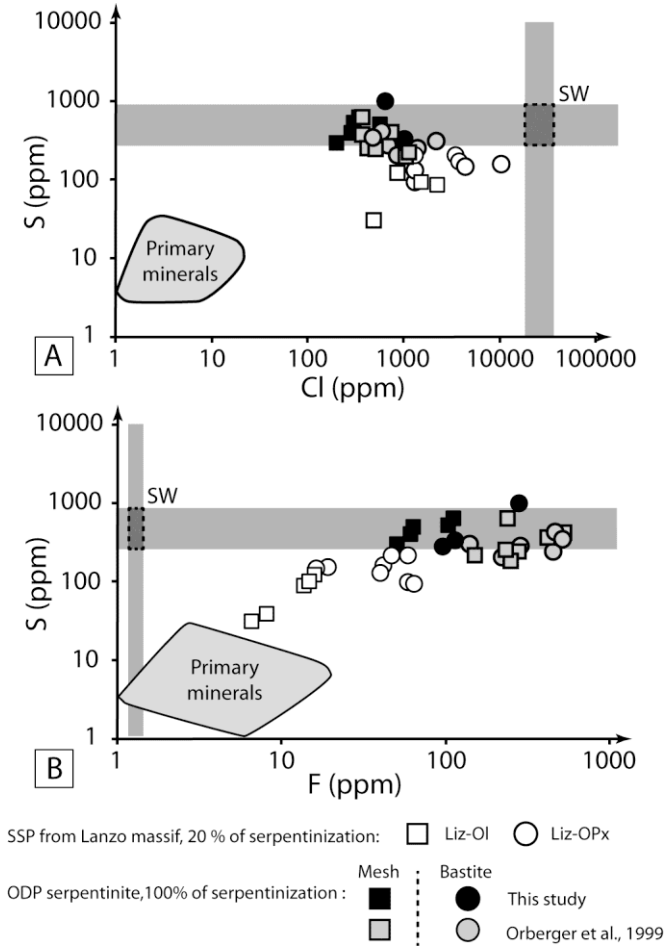


Fig. 2 Plots of element concentrations in serpentines (this study and Orberger et al., 1999) of different textures and increasing degree of hydration in relation to concentrations of primary minerals and hypothetical seawater concentration (A: S versus Cl, B: S versus F). Ranges of primary mineral (olivine, orthopyroxene and clinopyroxene) from 1-21 ppm, 2-33 ppm and 2-25 ppm for F, Cl and S respectively, ranges of seawater (SW, grey bands) concentration after Li (1991) and Douville et al., (1999); preferred values: F = 1.3 ppm; Cl = 1.9-3.5 wt%, S = 300-900 ppm. The crossing point of the concentration bands for seawater is assumed to represent the composition of the serpentinization fluid.

The evolution of F, Cl and S contents in serpentine during subduction is represented by the samples by alpine ophiolite samples of various metamorphic conditions. In the serpentinites of greenschist to blueschist conditions, mixed lizardite and antigorite assemblages have lower F (26-64 ppm), Cl (54-1266 ppm) and S (15-444 ppm)

concentrations than pure lizardite assemblages. In the same rocks, the late formation of pure antigorite veins is accompanied by a further decrease in F (23-40 ppm), Cl (90-561 ppm) and S (43-190 ppm) concentrations relative to previous lizardite and lizardite-antigorite assemblages (Fig. 3). At eclogite conditions, the pure antigorites have lower F (4-22 ppm), Cl (20-428 ppm) and S (9-103 ppm) concentrations than the serpentines of lower metamorphic degrees. Secondary olivines (F = 1-2 ppm, Cl = 7-16 ppm, S = 1-8 ppm) have similarly low content as primary olivines (Fig. 3).

Discussion

The serpentinization process results from seawater circulation through the mantle exhumed at the ridge. It is accompanied by an increase of F, Cl and S concentrations in lizardite relative to the primary minerals of the peridotite (Fig. 2). The dissolution of pre-existing accessory phase in the peridotite (e.g. sulfides) cannot result in a positive correlation between F and S during the serpentinization process (Fig. 2B) because those phases are not F-bearing. Thus, the F, Cl and S addition in serpentine is rather caused by seawater circulation during the serpentinisation process.

The fluorine, chlorine and sulfur elements do not display the same behaviour during oceanic serpentinization. The F content of serpentine is higher than that of seawater (Li, 1991) and progressively increases with the local serpentinization degree (Fig. 2B). It shows that F is progressively scavenged by lizardite during fluid circulation and $D_F^{SW/serpentine}<1$. The F and S concentrations show a positive correlation in the first stage of serpentinization, then at a high degree of serpentinization, there is not further increase in S concentration in serpentine beyond that of seawater (Fig. 2B). It suggests that S concentration of serpentine results from a mixture between primary minerals and seawater. Therefore, S addition during serpentinization is controlled by seawater composition and the water/rock (W/R) ratio. The Cl concentration of lizardite is highly variable and yet always lower than that of seawater (Fig. 2A). This suggests

that, during the serpentinization process, Cl is rapidly incorporated in serpentine and becomes saturated in the mineral before serpentinization reaches 20%.

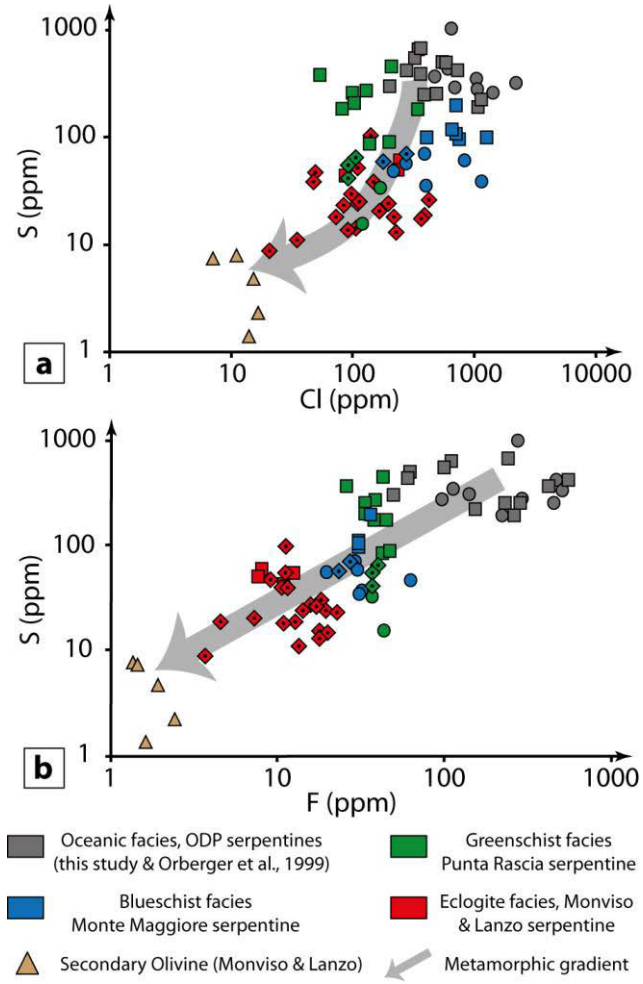


Fig. 3 Plots of element concentrations in serpentine polymorphs and secondary olivine, showing the evolution during prograde metamorphism during subduction from their formation near the spreading ridge to their dehydration in eclogite facies. A: S versus Cl. B: S versus F. The grey arrow indicates the compositional evolution associated with prograde metamorphism. Squares: mesh- and mesh-like textures, Circles: bastite- and bastite-like textures, Diamonds with a point: antigorite. In the legend box, samples are grouped by metamorphic facies corresponding to the colours used in Fig. 1 and ordered according to increasing degree of metamorphism.

The S and Cl addition during serpentinization is controlled by seawater composition, serpentine structure and by other thermodynamic parameters such as fO_2 and T (Alt and Shanks, 2003; Bonifacie *et al.*, 2008, Delacour *et al.*, 2008). On the other hand, F addition is controlled by the local degree of serpentinization and, thus, mostly by the W/R ratio. Mass balance calculations based on F concentrations of serpentine, considering $D_F^{SW/serpentine} << 1$ and for a lherzolitic composition (20% of pyroxene and 80% of olivine) show an increase of

the W/R ratio from ~3 in the SSP to ~70 in the fully hydrated serpentinites. Since the real F abundance in the serpentinizing fluids is unknown, seawater F concentration is used instead. Therefore these W/R values should be considered as ~~a~~ maximal estimates, because the serpentinizing fluid may contain more F than seawater due to possible interactions with MORB or sediments. However, it should be noted that this W/R ratio is in good agreement with a previous study (Andreani *et al.*, 2013) where the W/R ratio has been shown to increase from ~ 0.6 to ~ 100 depending on local serpentinization degree.

During subduction, from greenschist to eclogite facies, serpentinites change from lizardite-rich, to antigorite-rich, and to antigorite-secondary olivine assemblages. This textural evolution is accompanied by a progressive decrease in F, Cl and S contents of the remaining assemblages (Fig. 3). In situ analyses of fluid mobile elements in serpentines from the investigated ophiolites show that the serpentinites evolved from ridge to subduction without ~~any~~ interaction with external fluids (Debret *et al.*, accepted), as opposed to observations made in the accretionnary prism (Lafay *et al.*, 2013; Fig. 1A). Furthermore, the selected samples correspond to the peridotites that have been largely serpentinized during the oceanic stage (e.g. Debret *et al.*, 2013). Therefore, the observed variations in Fig. 3 do not reflect a contamination or a dilution process during subduction. They rather suggest that, during prograde metamorphism, F, Cl and S are released into a fluid phase that can metasomatise the overlying mantle wedge.

The results are in good agreement with arc magma studies (e.g. Le Voyer *et al.*, 2010) suggesting that F, Cl and S are transferred from the slab to the mantle wedge by fluids during prograde metamorphism. Different conclusions were obtained with bulk rock analysis in John *et al.* (2011) where the analysed oceanic serpentinites have lower halogen concentrations than previous studies (~ 1000 ppm; Barnes and Sharp, 2006; Bonifacie *et al.*, 2008). Our data, representing in situ halogen concentrations in serpentine during subduction, illustrate the

chemical evolution during serpentine phase changes more accurately than data of the whole rock evolution which integrates several processes.

Comparing the two major phase transitions, the antigorite breakdown around 150 km depth (Wunder and Schreyer, 1997) is the most significant source of H_2O. Nevertheless, the decrease of halogen and volatile concentrations is more important during the lizardite to antigorite transition than during antigorite breakdown (Fig. 3). It shows that most of the fluid mobile (Vils *et al.*, 2011), volatile and halogen elements are removed in the first 70 km of subduction. This questions the nature of the fluid liberated during the first stage of subduction, because only a small amount of water is released during the lizardite to antigorite transition. Furthermore, this water release causes a new antigorite-bearing serpentinization of the slab (Debret *et al.*, 2013) which reduces the amount of water transferred to the mantle wedge.

During oceanic serpentinization, from 300 to 400°C, we expected that $D_F^{SW/serpentine}<1$. This is in good agreement with experimental results where the F partitioning between water and hydrous minerals range from 0.02 to 0.42 (Wu and Koga, 2013). In subduction zones, during the lizardite to antigorite transition, from 300 to 400°C (Schwartz *et al.*, 2013) the progressive drop in F concentration proves that $D_F^{fluid/serpentine}>1$. This implies a change in the nature of the fluid released during subduction. At the oceanic stage, S is mainly incorporated in micro-sulfides in serpentinites (Alt and Shanks, 2003). The observed drop of S during the transition lizardite to antigorite suggests that the released fluid is dominated by the oxidised SO_X rather than by H_2O. This implies that the nature of the released fluid during the first stage of subduction can be controlled by redox reactions rather than dehydration reactions.

Among the studied elements, F addition is the only one controlled by the W/R ratio during oceanic serpentinization. Hence it can be used for mass balance calculation in subduction zones. At slow spreading ridge, the serpentinite can reach 60% of the first 3.4 km

of the oceanic lithosphere (Cannat *et al.*, 2010). Considering a subduction rate of 3 to 10 cm.year^{-1}, the influx of F in subduction zones carried by serpentinites varies from 2.8×10^{9} to 9.3×10^{10} kg.(Ma km)$^{-1}$. On the other hand, considering an arc magma production rate of 35 to 95 km^{3}.(Ma km)$^{-1}$ (Dimalanta *et al.*, 2002) and a primary magma with a F content of ~600 ppm (~~for~~ Lesser Antilles; Bouvier *et al.*, 2010), the outflux of F produced by magmatism in subduction zones ranges from 3.6×10^{10} to 1.1×10^{11} kg.(Ma km)$^{-1}$. Thus, the serpentine reactions and breakdown during prograde metamorphism cannot alone explain the observed geochemical anomalies of arc magmatism. Other components of the oceanic lithosphere such as sediments or meta-gabbros must act as significant F reservoirs in subduction zones.

Acknowledgments

We thank E.R. Koga, E. Deloule, G. Van Den Bleeken and D. Magnin for their assistance during sample preparation and Cameca IMS 1270 measurments. We acknowledge G. Fabbro for his correction of the English, G. Montagnac for RAMAN. Raman spectroscopy facility at the ENS de Lyon is supported by CNRS INSU. This work was supported by ANR SlabFlux, ANR09BLAN033, CNRS-INSU funding attributed to LMV UMR 6524. This is Laboratory of excellence *ClerVolc* contribution n°XXXXX.

REFERENCE CITED

Alt, J.C., Garrido, C.J., Shanks III, W.C., Turchyn, A., Padrón-Navarta, J.A., Sánchez-Vizcaíno, V.L., Gómez Pugnaire, M.T., Marchesi, C., 2012, Recycling of water, carbon, and sulfur during subduction of serpentinites: A stable isotope study of Cerro del Almirez, Spain. *Earth and Planetary Science Letters*, **327-328**, 50-60.

Alt, J.C., and Shanks III, W.C., 2003, Serpentinization of abyssal peridotites from the MARK area, Mid-Atlantic Ridge: Sulfur geochemistry and reaction modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 641–653.

Andreani, M., Muñoz, M., Marcaillou, C., and Delacour, A., 2013, µXANES study of iron redox state in serpentine during oceanic serpentinization. *Lithos,* doi: 1016/j.lithos.2013.04.008.

Barnes, J.D., Sharp, Z.D., 2006, A chlorine isotope study of DSDP/ODP serpentinized ultramafic rocks: insights into the serpentinization process. *Chemical Geology,* **228**, 246–265.

Bouvier, A.S., Deloule, E., and Métrich, N., 2010, Fluid inputs to magma sources of St. Vincent and Grenada (Lesser Antilles): New insights from trace elements in olivine-hosted melt inclusions. *Journal of petrology*, **51**, 1597-1615.

Bonifacie, M., Busigny, V., Mével, C., Philippot, P., Agrinier, P., Jendrzejewski, N., Scambelluri, M., and Javoy, M., 2008, Chlorine isotopic composition in seafloor serpentinites and high-pressure metaperidotites. Insights into oceanic serpentinization and subduction processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, 126–139.

Cannat, M., Fontaine, F., and Escartin, J., 2010. Serpentinization and associated hydrogen and methane fluxes at slow spreading ridges. *Geophysical monograph series*, **188**, 241-264.

Debret B., Andreani M., Godard M., Nicollet C. and Schwartz S., accepted. Trace element behaviour during serpentinization/deserpentinization of an eclogitized oceanic lithosphere: a LA-ICPMS study of the Lanzo ultramafic massif (Western Alps). *Chemical Geology*.

Debret, B., Nicollet, C., Andreani, M., Schwartz, S., and Godard, M., 2013, Three steps of serpentinization in an eclogitized oceanic serpentinization front (Lanzo Massif – Western Alps). *Journal of Metamorphic Geology*, **31**, 165-186.

Delacour, A., Früh-Green, G.L., and Bernasconi, S.M., 2008, Sulfur mineralogy and geochemistry of serpentinites and gabbros of the Atlantis Massif (IODP Site U1309). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, 5111–5127.

Dimalanta, C., Taira, A., Yumul, G., Tokuyama, H., and Mochizuki, K., 2002, New rates of western Pacific island arc magmatism from seismic and gravity data. *Earth and Planetary Science Letters*, **202**, 105–115.

Douville, E., Bienvenu, P., Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Appriou, P., and Toshitaka, G., 1999, Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 627-643.

Evans, B.W., 2004, The Serpentinite Multisystem Revisited: Chrysotile is Metastable. *International Geology Review*, **46**, 479-506.

John, T., Scambelluri, M., Frische, M., Barnes, J. D. and Bach, W., 2011, Dehydration of subducting serpentinite: implications for halogen mobility in subduction zones and the deep halogen cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, **308**, 65-76.

Kendrick, M.A., Scambelluri, M., Honda, M. and Phillips, D., 2011, High abundances of noble gas and chlorine delivered to the mantle by serpentinite subduction. *Nature Geoscience*, **4**, 807–812.

Kodolanyi, J., Pettke, T., Spandler, C., Kamber, B.S., and Gmeling, K., 2012, Geochemistry of Ocean Floor and Fore-arc Serpentinites: Constraints on the Ultramafic Input to Subduction Zones. *Journal of Petrology*, **53**, 235-270

Lafay, R., Deschamps, F., Schwartz, S., Guillot, S., Godard, M., Debret, B., and Nicollet, C., 2013, High-pressure serpentinites, a trap-and-release system controlled by metamorphic conditions: Example from the Piedmont zone of the western Alps. *Chemical Geology*. doi: 10.1016/j.chemgeo.2013.02.008.

Lagabrielle, Y., and Cannat, M., 1990, Alpine Jurassic ophiolites resemble to the modern central Atlantic basement. *Geology*, **18**, 319-322.

Le Voyer M., Rose-Koga E. F., Shimizu N., Grove T. L. and Schiano P., 2010, Two Contrasting H2O-rich Components in Primary Melt Inclusions from Mount Shasta. *Journal of Petrology*, **51**, 1571-1595.

Li, Y.-H., 1991, Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 3223-3240.

Métrich N., Schiano, P., Clocchiatti, R., and Maury, R., 1999. Transfert of sulfur in subduction settings: An example from Batan island (Luzon volcanic arc, Philippines). *Earth and Planetary Science Letters*, **167**, 1-14.

Mével, C., Caby, R., and Kienast, J.R., 1978, Amphibolite facies conditions in oceanic crust: example of amphibolitized flaser gabbros and amphibolites from the Chenaillet ophiolite massif (Hautes Alpes, France). *Earth and Planetary Science Letters*, **39**, 98-108.

Oberger, B., Métrich, N., Mosbah, M., Mével, C. and Fouquet, Y., 1999, Nuclear microprobe analysis of serpentine from the mid-Atlantic ridge. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **158**, 575-581.

Pelletier, L., and Müntener, O., 2006, High-pressure metamorphism of the Lanzo peridotite and its oceanic cover, and some consequences for the Sezia-Lanzo zone (northwestern Italian Alps). *Lithos*, **90**, 111-130.

Schwartz, S., Allemand, P., and Guillot, S., 2001, Numerical model of the effect of serpentinites on the exhumation of eclogitic rocks: insights from the Monviso ophiolitic massif (Western Alps). *Tectonophysics*, **342**, 193–206.

Schwartz, S., Guillot, S., Reynard, B., Lafay, R., Debret, B., Nicollet, C., Lanari, P., and Auzende, A.L., 2013, Pressure–temperature estimates of the lizardite/antigorite transition in high pressure serpentinites. *Lithos*, doi: 10.1016/j.lithos.2012.11.023.

Straub, S.M., and Layne, G.D., 2003, The systematics of chlorine, fluorine, and water in Izu arc front volcanic rocks: Implications for volatile recycling in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 4179–4203.

Vils, F., Müntener, O., Kalt, A. and Ludwig, T., 2011, Implications of the serpentine phase transition on the behaviour of beryllium and lithium-boron of subducted ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**, 1249-1271.

Vitale-Brovarone, A., Beyssac, O., Malavieille, J., Molli, G., Beltrando, M., and Compagnoni, R., 2013, Stacking and metamorphism of continuous segments of subducted lithosphere in a high-pressure wedge: The example of Alpine Corsica (France). *Earth-Science Reviews*, **116**, 35–56.

Wu, J., and Koga, K.T., 2013, Fluorine partitioning between hydrous minerals and aqueous fluid at 1 GPa and 770 – 947 ˚C, a New Constraint on Slab Flux. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, doi: 10.1016/j.gca.2013.05.025.

Wunder, B., and Schreyer, W., 1997, Antigorite: High-pressure stability in the system MgO-SiO_2-H_2O (MSH). *Lithos*, **41**, 213-227.

VI.3.) Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que lors du métamorphisme prograde le Fluor, le Chlore et le Soufre sont en grande partie libérés de la serpentine dans les tous premiers stades de la subduction, lors de la transition lizardite vers antigorite. En effet, entre 75 et 90 % du F, Cl ou S des serpentines est libéré lors de la cristallisation de l'antigorite. Ces résultats peuvent être confrontés à ceux obtenus dans des études précédentes via des analyses roches totales :

- Dans leurs travaux, Alt et al. (2013) suggèrent que le soufre n'est pas affecté par la recristallisation de la lizardite ou chrysotile en antigorite. Nos résultats, au contraire, montrent, dans une même portion de lame mince, une diminution des concentrations en S lors de la recristallisation de la lizardite en antigorite. Ces observations attestent de la mobilité du soufre lors de la transition lizardite/antigorite. De plus, ce travail montre que la décroissance des teneurs en S est mineure lors de la déshydratation de l'antigorite par rapport à celle observée lors de la transition lizardite / antigorite.
- Les travaux de John et al. (2011) montrent des concentrations en F sur roche totale similaires dans leurs échantillons océaniques et éclogitiques. Dans cette étude, les référentiels océaniques proviennent des ophiolites de Monte Nero (Nord Apennin, Italie) et d'Erro Tobbio (Alpes Occidentales, Italie, Genova). Ces roches présentent des concentrations en Cl faible par rapport à des travaux déjà publiés en contexte intra-océanique (e.g. Bonifacie et al., 2008). Ceci suggère que leur référentiel océanique n'est pas représentatif d'une serpentinite lambda formée en contexte intra-océanique. Par ailleurs, ces auteurs montrent que ces échantillons ne sont que partiellement serpentinisés en contexte intra-océanique (maximum de 80% et Figure 2a de l'article John et al., 2011). Or, nos résultats présentés dans ce

chapitre montrent que les concentrations en F des serpentines sont dépendantes du taux de serpentinisation de la roche. Ceci suggère que le référentiel océanique utilisé dans l'étude de John et al. (2011) n'est pas comparable en termes de taux de serpentinisation avec nos échantillons d'Atg-serpentinites où les taux de serpentinisation sont proches des 100%.

Il semble qu'il y ait une discordance entre les conclusions tirées des travaux utilisant des données roche totale et nos travaux basés sur des données in situ. Il est donc impératif de compléter notre étude avec des analyses roches totales afin d'établir le bilan chimique des halogènes et volatils à l'échelle de la roche.

VII. Le cycle du Fer.

Les changements d'état redox des différentes unités lithologiques de la lithosphère impliqués dans les zones de subduction influent sur les propriétés physiques et chimiques des interactions entre la plaque plongeante, le coin mantellique et la surface. Ces changements ont un rôle important dans les processus de métasomatisme, de genèse des magmas et de dégazage. Ils influencent la stabilité de certaines phases (ex : carbonates, sulfures ou oxydes métalliques), la nature et la composition des fluides et des magmas formés en zone de subduction (Frost & McCammon, 2008).

Les laves d'arc et leurs inclusions primaires se différencient des MORB et des OIB par un rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} plus élevé. Ces valeurs sont directement corrélées aux teneurs en H_2O et en éléments traceurs des fluides en zone de subduction (Kelley & Cottrell, 2009). Ces observations sont interprétées comme une évidence d'une contamination mantellique par des fluides oxydés dominés par des espèces de type H_2O, CO_2 ou SO_X. Ces conclusions sont en bon accord avec les études géochimiques des xénolithes du coin mantellique (Parkinson and Arculus, 1999; Andersen & Neumann, 2001). Cependant, des études récentes basées sur le rapport Sc/V (Lee et al., 2010), sur des mesures d'inclusions fluides (Song et al., 2009) ou des études thermodynamiques (Malvoisin et al., 2011) montrent la présence de fluides réduits métasomatisant le coin mantellique. Ceux-ci seraient issus de la dévolatilisation de la plaque plongeante. Dans ce cas, la formation de fluides oxydés dominés par des espèces de type H_2O, CO_2 ou SO_X pourrait se faire tardivement dans le coin mantellique via la précipitation d'espèces réduites. Ces visions divergentes illustrent les difficultés pour déterminer la composition et la nature des fluides circulant dans le coin mantellique.

Une solution alternative pour déterminer la nature des fluides circulant en zone de subduction est l'étude des ophiolites alpines et de l'état redox du Fer dans les serpentinites.

En effet, cet élément est, avec le soufre, un des composants majeurs impliqués dans les réactions redox. En contexte intra-océaniques, l'état redox du Fer dans les serpentinites est sensible à la nature du fluide initiant la serpentinisation de la roche (e.g. Andreani et al., 2013). A l'opposé, il n'existe pas encore de consensus sur l'état redox du Fer dans les serpentinites en zone de subduction. Les massifs ophiolitiques alpins ont été fortement hydratés en contexte intra-océanique et ont ensuite enregistré des conditions métamorphiques variées. Leur étude offre ainsi une observation directe de l'évolution de l'état redox du Fer dans les serpentinites composant la plaque plongeante et de la nature des fluides libérés lors de la subduction.

Dans ce chapitre, nous nous focalisons sur l'évolution de l'état redox du Fer des serpentinites et des serpentines pendant la subduction via l'étude des ophiolites alpines. Pour cela, nous utilisons les échantillons déjà décrits dans les chapitres précédents. Les serpentinites sélectionnées pour cette étude enregistrent différents stades de recristallisation de la serpentine lors de la subduction : les Liz-serpentinites sont peu ou pas recristallisées durant la subduction ; les Atg/Liz-serpentinites et les Atg-serpentinites sont respectivement partiellement à totalement transformées en antigorite ; les Ol2/Atg-serpentinites enregistrent le début de la déshydratation de l'antigorite en olivine secondaire. Nous présentons d'abord les différentes méthodes utilisées dans cette étude (mesures magnétiques et spectroscopie XAS) et les résultats obtenus. Puis, nous présentons les résultats obtenus sur les serpentinites composant la plaque plongeante et sur celles incorporées au prisme d'accrétion du Queyras. Nous discutons ensuite les implications de ces résultats sur la nature des fluides relâchés pendant la subduction de la plaque plongeante dans un article soumis à G-cube.

VII.1.) Le comportement magnétique des oxydes de fer dans les serpentinites

Les oxydes de fer associés aux serpentines ont d'abord été identifiés en lame mince et à la microsonde électronique, puis par spectroscopie Raman et MEB, et enfin sur poudre de roche totale par expérience de chauffe. Ensuite, grâce à l'acquisition de cycle d'hystérésis, nous avons pu quantifier la proportion modale de la magnétite dans les serpentinites.

VII.1.a.) Généralités

L'aimantation des minéraux magnétiques est due à l'existence de moments magnétiques traversant le minéral. Ces derniers sont assimilables à des courants électriques circulaires générant un champ magnétique. Un minéral ferromagnétique peut héberger différents domaines magnétiques ayant un moment magnétique propre. L'aimantation ( ) est la résultante du nombre de moments magnétiques (**n**) et du moment magnétique moyen ( ). Lorsque l'on soumet les minéraux à un champ magnétique ($\vec{H}$), les moments magnétiques s'alignent selon différentes configurations et restituent une aimantation. La valeur de l'aimantation restituée dépend de la susceptibilité magnétique du minéral (χ ; χ = /$\vec{H}$).

Les minéraux diamagnétiques (ex : quartz, calcite, feldspaths) ont une susceptibilité magnétique très faible et négative. C'est-à-dire que lorsqu'un champ magnétique est appliqué, l'aimantation induite est dans le champ opposé. Lorsqu'aucun champ magnétique n'est appliqué, ces minéraux ne présentent aucune aimantation (aimantation rémanente, **Mrs ou Jrs**).

Les minéraux paramagnétiques (ex : olivine, pyroxènes, serpentine, amphibole, chlorite, sulfures) ont une susceptibilité positive, plus forte que les minéraux diamagnétiques.

VII.1.) Le comportement magnétique des oxydes de fer dans les serpentinites

Les oxydes de fer associés aux serpentines ont d'abord été identifiés en lame mince et à la microsonde électronique, puis par spectroscopie Raman et MEB, et enfin sur poudre de roche totale par expérience de chauffe. Ensuite, grâce à l'acquisition de cycle d'hystérésis, nous avons pu quantifier la proportion modale de la magnétite dans les serpentinites.

VII.1.a.) Généralités

L'aimantation des minéraux magnétiques est due à l'existence de moments magnétiques traversant le minéral. Ces derniers sont assimilables à des courants électriques circulaires générant un champ magnétique. Un minéral ferromagnétique peut héberger différents domaines magnétiques ayant un moment magnétique propre. L'aimantation ( ) est la résultante du nombre de moments magnétiques (**n**) et du moment magnétique moyen ( ). Lorsque l'on soumet les minéraux à un champ magnétique ($\vec{H}$), les moments magnétiques s'alignent selon différentes configurations et restituent une aimantation. La valeur de l'aimantation restituée dépend de la susceptibilité magnétique du minéral (χ ; $\chi =$ /$\vec{H}$).

Les minéraux diamagnétiques (ex : quartz, calcite, feldspaths) ont une susceptibilité magnétique très faible et négative. C'est-à-dire que lorsqu'un champ magnétique est appliqué, l'aimantation induite est dans le champ opposé. Lorsqu'aucun champ magnétique n'est appliqué, ces minéraux ne présentent aucune aimantation (aimantation rémanente, **Mrs ou Jrs**).

Les minéraux paramagnétiques (ex : olivine, pyroxènes, serpentine, amphibole, chlorite, sulfures) ont une susceptibilité positive, plus forte que les minéraux diamagnétiques.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, l'aimantation induite est dans le même sens. Leur aimantation rémanente est nulle.

Les minéraux ferromagnétiques (ex : magnétite, maghémite, hématite, ilménite) ont une susceptibilité magnétique bien plus forte que les groupes précédents. Si bien que les propriétés des minéraux diamagnétiques et paramagnétiques sont masquées dès que les minéraux ferromagnétiques sont présents dans la roche à hauteur du pourcent. La valeur de la susceptibilité magnétique des minéraux ferromagnétiques varie avec le champ appliqué. Les minéraux ferromagnétiques conservent une aimantation rémanente à l'exception de l'hématite qui a un comportement particulier : sous un champ magnétique, son aimantation résultante est nulle (Oufi, 2001).

VII.1.b.) Identification des minéraux ferromagnétiques dans les serpentinites

L'identification des minéraux magnétiques a d'abord été réalisée par analyse élémentaire à la microsonde électronique. Néanmoins, certains oxydes de fer ont des compositions proches (e.g. magnétite, hématie, maghémite) et sont difficilement caractérisables à la microsonde. C'est pourquoi nous avons complété les analyses microsondes par des analyses par spectroscopie RAMAN. Comme pour les serpentines (Chapitre II), nous avons effectué une étude bibliographique des travaux s'intéressant à l'identification des oxydes de fer de type magnétite, hématie et maghémite par microsonde RAMAN (Tableau VII.1), puis nous avons établi des spectres de référence de ces minéraux dans les serpentinites (Figure VII.1). Les principaux oxydes de fer présents dans les serpentinites appartiennent à la famille des spinelles. Ils forment des solutions solides entre les pôles Chromite ($Fe^{2+}Cr^{3+}{}_2O_4$) -Ilménite ($Fe^{2+}Ti^{4+}O_3$) – Magnétite ($Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$) - Hématite/Maghémite ($Fe^{3+}{}_2O_3$) :

Références bibliographiques	Ohtsuka et al. (1986)	De Faria et al., 1997	Sousa et al., 2000	Ruff database
Magnétite, Fe3O4				
RAMAN shift (cm^{-1})				195
		302	302	308
		513	513	
	540	534	534	555
	665	663	663	671
				926
				1084
			1322	1316
Maghémite, Fe2O3				
RAMAN shift (cm^{-1})			137	
			157	
			182	
			225	
	265		255	
	300		282	
	345	350	350	
	395			
			480	
	515	500	500	
			625	
	645		653	
	670			
	715	700	714	
			1160	
			1378	
	1440			
			1576	
Hématite, Fe2O3				
RAMAN shift (cm^{-1})	225	225		229
	245	247		248
	295	293		296
		299		
	415	412		413
	500	498		503
				525
				566
	615	613		611
				660
				818
				1053
	1320			1320

Tableau VII.1 : Bandes Raman de la magnétite, maghémite et hématite reportés dans la littérature. Les valeurs soulignées en gris sont les plus fréquemment observées dans la littérature.

La magnétite ($Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$) est un minéral ubiquiste des serpentinites. En contexte intra-océanique, sa formation résulte de l'oxydation du fer de l'olivine et de la formation d'hydrogène lors de la serpentinisation (Evans, 2008). Elle se caractérise par une forte aimantation à saturation (**Ms** ou **Js**) de ~ 92.3 Am^2/kg et une température de Curie, température à laquelle un minéral ferromagnétique perd son comportement ferromagnétique, vers 580°C (Dunlop et Özdemir, 1997). Le spectre RAMAN de la magnétite se caractérise par un pic principal à 669 cm^{-1} et deux pics secondaires, moins intenses à 308 et 542 cm^{-1} (Figure VII.1). Lors de l'analyse RAMAN, à cause de l'échauffement de la surface du matériau sous le laser, la magnétite se transforme en maghémite à 200°C, puis en hématite à 400°C (De Faria et al., 1997). Afin, d'éviter cette transformation, la puissance du faisceau a été diminué à 800 µW et après chacune des analyses, la surface de l'échantillon a été vérifiée au microscope.

La maghémite (γ–$Fe^{3+}{}_2O_3$) est un minéral se formant par oxydation de la magnétite à basse température. Elle se forme par diffusion des ions Fe^{2+} depuis l'intérieur vers le bord du cristal où ils sont convertis et transformés en Fe^{3+}. La maghémite a pour formule $Fe^{2+}[Fe^{3+}{}_{5/3}[]_{1/3}]O^{2-}{}_4$ (avec [] site vacant). Elle a une **Js** de 74.9 Am^2/kg (Dunlop & Özdemir, 1997) et une température de Curie vers 645°C (Özdemir & Banerjee, 1984). La maghémite n'a pas été identifiée lors des analyses RAMAN des serpentinites.

L'hématite (α–$Fe^{3+}{}_2O_3$) peut se former au cours de l'oxydation à haute température des titanomagnétites ou par un changement de structure de la maghémite. Elle a une faible **Js** 0.47 Am^2/kg et une température de Curie de ~675°C (Dunlop et Özdemir, 1997). L'hématite a un spectre RAMAN caractérisé par une multitude de pic à 223, 241, 289, 404, 494 et 604 cm^{-1} et une large bande à 1310 cm^{-1} (Figure VII.1).

La chromite est souvent associée à la chlorite dans les roches ultrabasiques. Cet assemblage résulte de la déstabilisation du spinelle alumineux en contexte intra-océanique sous l'action de fluides. La chromite a pour formule idéale $Fe^{2+}Cr^{3+}{}_2O_4$, néanmoins, dans les roches ultra-mafiques, elle contient généralement un grand nombre d'impuretés (Mg^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}…). Son comportement magnétique dépend de sa composition : la température de Curie de ce minéral est de 185°C et augmente de manière non linéaire avec la diminution de la teneur en Cr (ex : $T°_C$ = 350°C pour $Mg_{0.6}Fe_{0.4}Crl_{0.4}Al$; $T°_C$ = 200-260°C pour $Fe_{l.9}Cr_{l.10}$) jusqu'à 580°C (pôle magnétite ; Kumar & Bhalla, 1984). Son aimantation à saturation est de l'ordre de 5 à 9 Am^2/kg pour des compositions respectives $Mg_{0.6}Fe_{0.4}Cr_{0.4}Al$ et $Fe_{l.9}Cr_{l.10}$ (Kumar & Bhalla, 1984). Le spectre RAMAN de la chromite se caractérise par 2 pics à 565 et 680 cm^{-1} et une large bande de faible intensité vers 1200 cm^{-1} (Figure VII.1).

La présence d'ilménite est très peu décrite dans les serpentinites. Il s'agit le plus souvent d'une solution solide appelée titanomagnétite qui a une composition variable entre l'ulvospinelle ($Fe^{2+}{}_2Ti^{4+}O_4$) et la magnétite ($Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$). L'aimantation à saturation et la température de Curie de ces solutions solides diminue avec la teneur en Ti. Elles sont de l'ordre de 20-30 Am^2/kg et 170°C pour une titanomagnétite de composition $Fe_{2.4}Ti_{0.6}O_4$. Les spectres RAMAN obtenus pour la titanomagnétite dans notre étude ne sont pas pur : ils se caractérisent par des pics de forte intensité à 228*, 332, 683* cm^{-1}, de plus faible intensité à 373* et 460 cm^{-1} et un bombement d'intensité variable à 1370 cm^{-1} (Figure VII.1) ; les pics marqués par une * peuvent être interprétés comme appartenant à la serpentine.

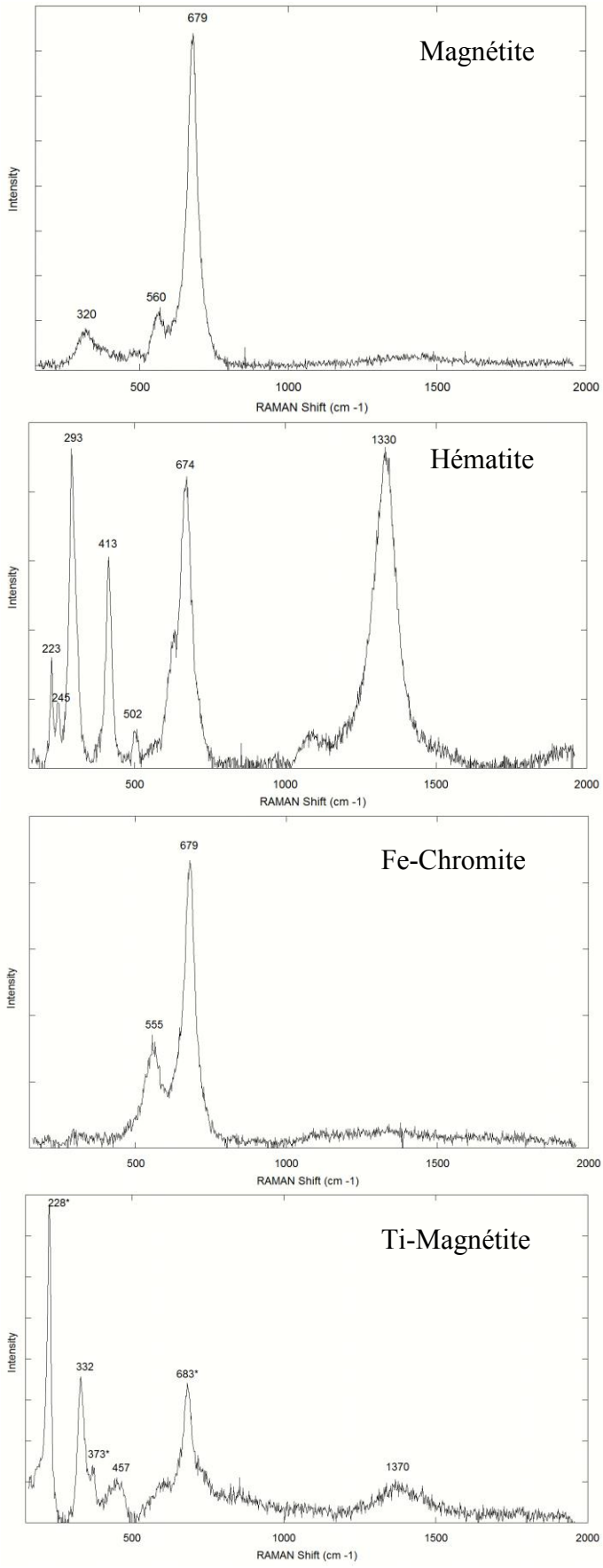


Figure VII.1 : Spectres RAMAN de la magnétite, l'hématite, la Ferro-chromite et de la Titano-magnétite. * : pics de la serpentine.

VII.1.c.) Cycle d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis consiste à soumettre une roche ou un minéral ferromagnétique, préalablement désaimantée, à un champ magnétique croissant dans un sens puis dans un autre. L'acquisition de ce cycle permet d'extraire différents paramètres d'hystérésis et d'estimer la proportion modale de magnétite dans les serpentinites.

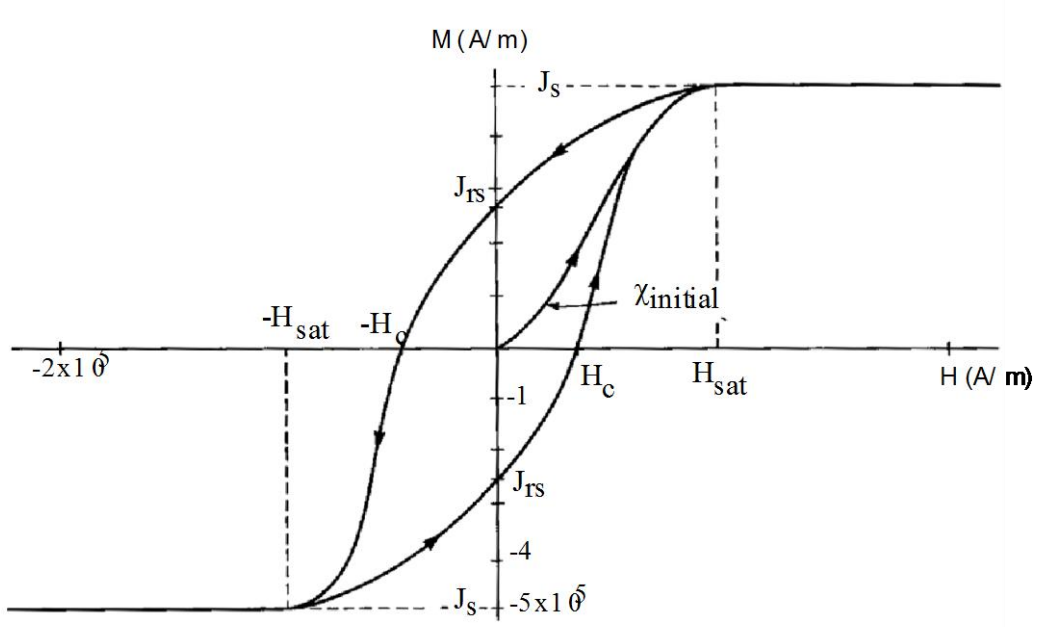


Figure VII.2 : Exemple d'un cycle d'hystérésis (Oufi, 2001). Js : aimantation à saturation, Jrs : aimantation rémanente à saturation, Hsat = champ à saturation.

La première étape consiste à soumettre une roche contenant des minéraux ferromagnétiques à un champ magnétique (**H**) augmentant progressivement (Figure VII.2). Lors de cette étape, l'aimantation induite (**J** ou **M**) augmente progressivement jusqu'à une valeur de saturation (**Js** ou **Ms**, aimantation à saturation ; Figure VII.2). A cette valeur d'aimantation de saturation correspond une valeur de champ magnétique donnée (**Hsat**). Lors d'une deuxième étape, on diminue progressivement le champ appliqué jusqu'à une valeur nulle. L'aimantation induite n'est pas nulle. En effet, ces roches conservent une aimantation rémanente (**Jrs** ou **Mrs**, aimantation rémanente à saturation) liée à la présence de minéraux ferromagnétiques. La dernière étape consiste à appliquer un champ inverse. L'aimantation

résultante va progressivement diminuer jusqu'à une valeur nulle pour un champ donné (**-Hc**, coercivité). Le champ coercitif rémanent (**Hcr**) est mesuré en fin de cycle et nécessite de détruire l'aimantation rémanente.

Les paramètres du cycle d'hystérésis sont dépendants de la quantité de minéraux ferromagnétiques dans la roche mais aussi de la taille de ces grains. Les travaux de Dunlop (1995) montrent que lorsque la taille des grains de magnétite diminue, le rapport **Jrs/Js** (ou **Mrs/Ms**) diminue aussi. Il en est de même pour **Hc** alors que la dépendance de **Hcr** vis-à-vis de la taille de grain est faible sinon nulle (Argyle et Dunlop, 1990 ; Heider et al., 1996 ; Malvoisin et al., 2011). En utilisant un diagramme **Jrs/Js** (ou **Mrs/Ms**) en fonction de **Hcr/Hc**, il est possible d'avoir une idée sur la taille des grains de magnétite composant une roche. En effet, ces deux paramètres montrent une corrélation inverse, lorsque la taille de grain augmente, le rapport **Jrs/Js** (ou **Mrs/Ms**) diminue alors que le rapport **Hcr/Hc** augmente (Day et al., 1977).

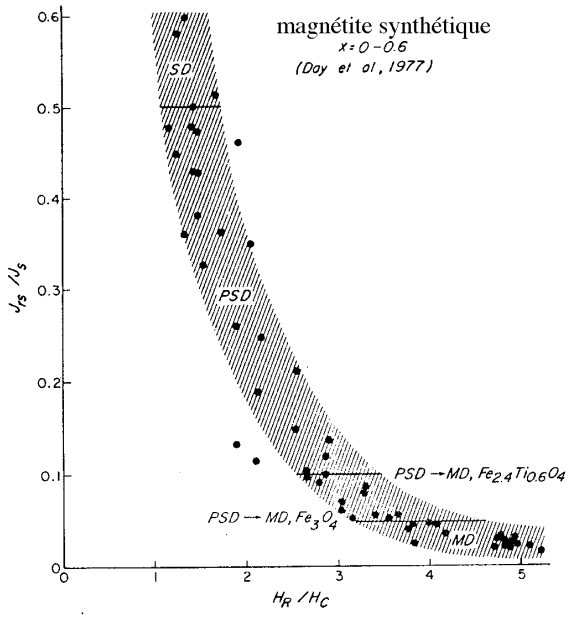


Figure VII.3 : Diagramme montrant la variation des rapports Jrs/Js en fonction de Hcr/Hc (Day et al., 1977). Les grains de magnétite SD (single domaine) hébergent un seul domaine magnétique de petite taille égale à la taille du grain. Cette dernière est estimée entre 0.06 et 0.08 µm (Evans, 1972). Les grains PSD (Pseudo-Single Domain) ont des tailles variant de 0.08 à 15 µm (Dunlop & Özdemir, 1997). Les grains MD (Multi-Domains) sont divisés en différents domaines magnétiques séparés par une paroi appelée paroi de Bloch. Il s'agit de gros grain de taille allant de 15 µm à plusieurs millimètres.

VII.1.d.) Application aux serpentinites

Afin de quantifier l'évolution du mode de la magnétite durant la subduction, nous avons acquis les propriétés magnétiques de serpentinites provenant des différents sites ophiolitiques alpins étudiés dans les chapitres précédents. Ceci enregistrant des conditions métamorphiques variables modélisant un gradient de subduction. Les caractéristiques magnétiques des différents échantillons sélectionnés sont résumées dans le Tableau VII.2.

- *Identification des minéraux ferromagnétiques dans les serpentinites alpines*

Dans les serpentinites, l'aimantation mesurable est principalement influencée par la présence de magnétite et éventuellement de maghémite dans la roche. Ces deux minéraux ont une aimantation à saturation proche (92.3 Am^2/kg pour la magnétite et 74.9 Am^2/kg) et très supérieure aux autres oxydes de fer. Afin de mettre en évidence l'une ou l'autre de ces deux phases, des expériences de chauffe ont été effectuées sur 4 serpentinites enregistrant des conditions métamorphiques différentes : une Liz-serpentinite du Montgenèvre (ICh02), deux Atg/Liz-serpentinites du Monte Maggiore (MM8 et MM15) et une Atg-serpentinite du Lanzo (LZ14b). Les expériences de chauffe consistent à soumettre une poudre à une température croissante ceci afin de dépasser la température de Curie des différents minéraux ferromagnétiques de la roche. Ce dépassement de la température de Curie entraine une diminution de l'aimantation de l'échantillon. Dans un deuxième temps, l'échantillon est refroidit afin de tester la réversibilité du signal.

Lors de ces expériences, deux diminutions de l'aimantation ont été observées (Figure VII.4). La première diminution est irréversible. Elle s'effectue sur un intervalle s'étalant entre ~320 et ~510°C et est davantage marquée dans les échantillons majoritairement composés d'antigorite (Figure VII.4). Ces caractéristiques magnétiques peuvent être attribuées à la présence de chromite ou Ferro-chromite (Cr_2O_3 = 30-40%) dans les échantillons. En effet, la température de Curie de la ferro-chromite décroit avec l'augmentation de sa teneur en Cr

(Kumar & Bhalla, 1984), ceci peut expliquer le large intervalle en température de la diminution de la susceptibilité magnétique. De plus, lors des expériences de chauffe, la ferro-chromite est progressivement transformée de manière irréversible en magnétite (Yu et al., 2001). La seconde diminution s'effectue dans un intervalle de 510 à 600°C et est réversible : il s'agit de la magnétite (Yu et al., 2001).

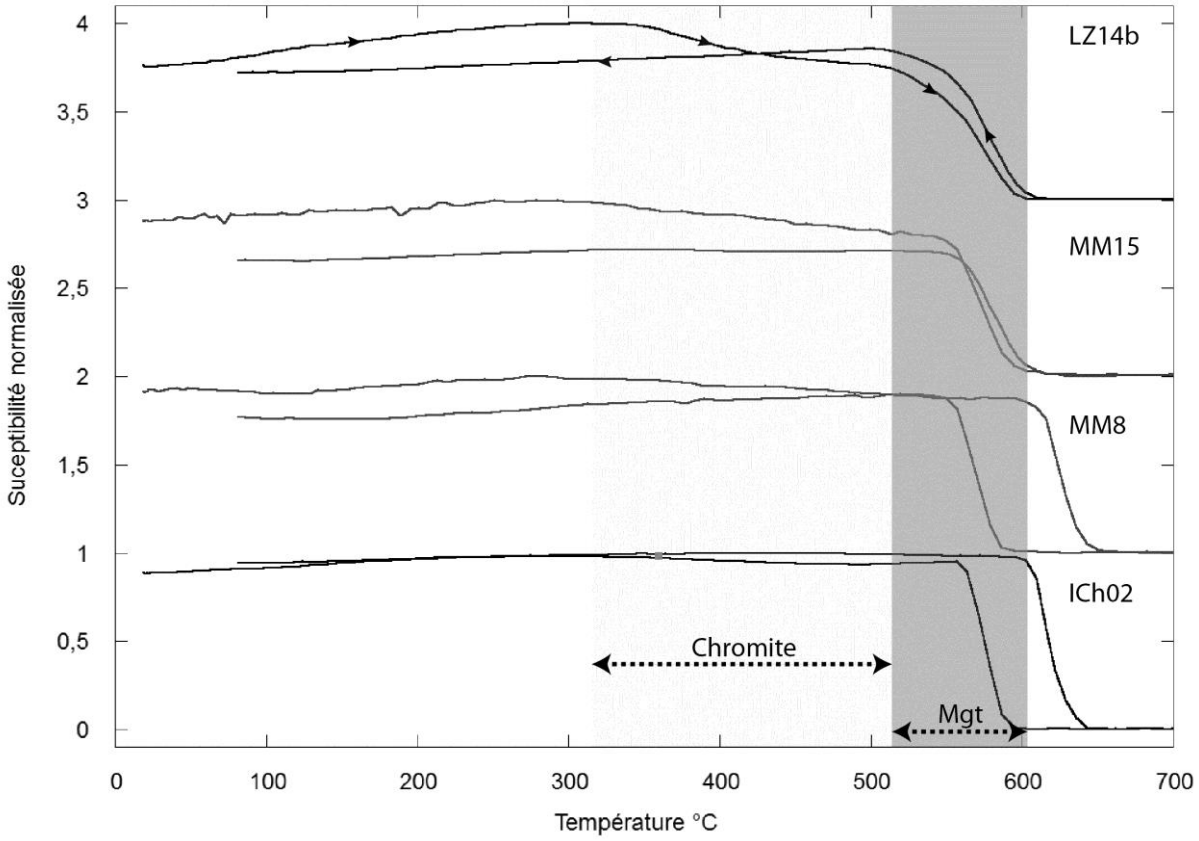


Figure VII.4 : Courbes thermomagnétiques obtenue lors du chauffage (►) et du refroidissement (◄) successifs des serpentinites du Montgenèvre (ICh02), du Monte Maggiore (MM8 et MM15) et du Lanzo (LZ14b). Les champs gris indiquent les intervalles de baisse de la susceptibilité magnétique liés au franchissement de la température de Curie de la chromite et de la magnétite.

L'observation pétrographique des lames minces est en bon accord avec la présence croissante de chromite lors de la subduction. En contexte intra-océanique, le spinelle mantellique (Fe-Al-Cr) peut être déstabilisé en un assemblage à ferro-chromite et chlorite. Dans les Liz-serpentinites du Montgenèvre, cet épisode est peu avancé. Lors de la subduction, la cristallisation d'antigorite en contact avec le spinelle est accompagnée d'une nouvelle

zonation : ce dernier présente une double couronne à chromite puis magnétite en allant vers le bord du cristal (Figure VII.5a-c). Cette recristallisation du spinelle s'accentue avec le degré métamorphique (Figure VII.5a-c). Dans les antigorite-schistes du Monviso ou du Lanzo le spinelle mantellique à quasi-disparu, il est remplacé par des amas à chromite et magnétite (Figure VII.5c). Cette recristallisation du spinelle en chromite puis magnétite est interprétée comme une oxydation progressive du spinelle puis de la chromite lors de la subduction (Bliss & MacLean, 1975 ; Yu et al., 2001).

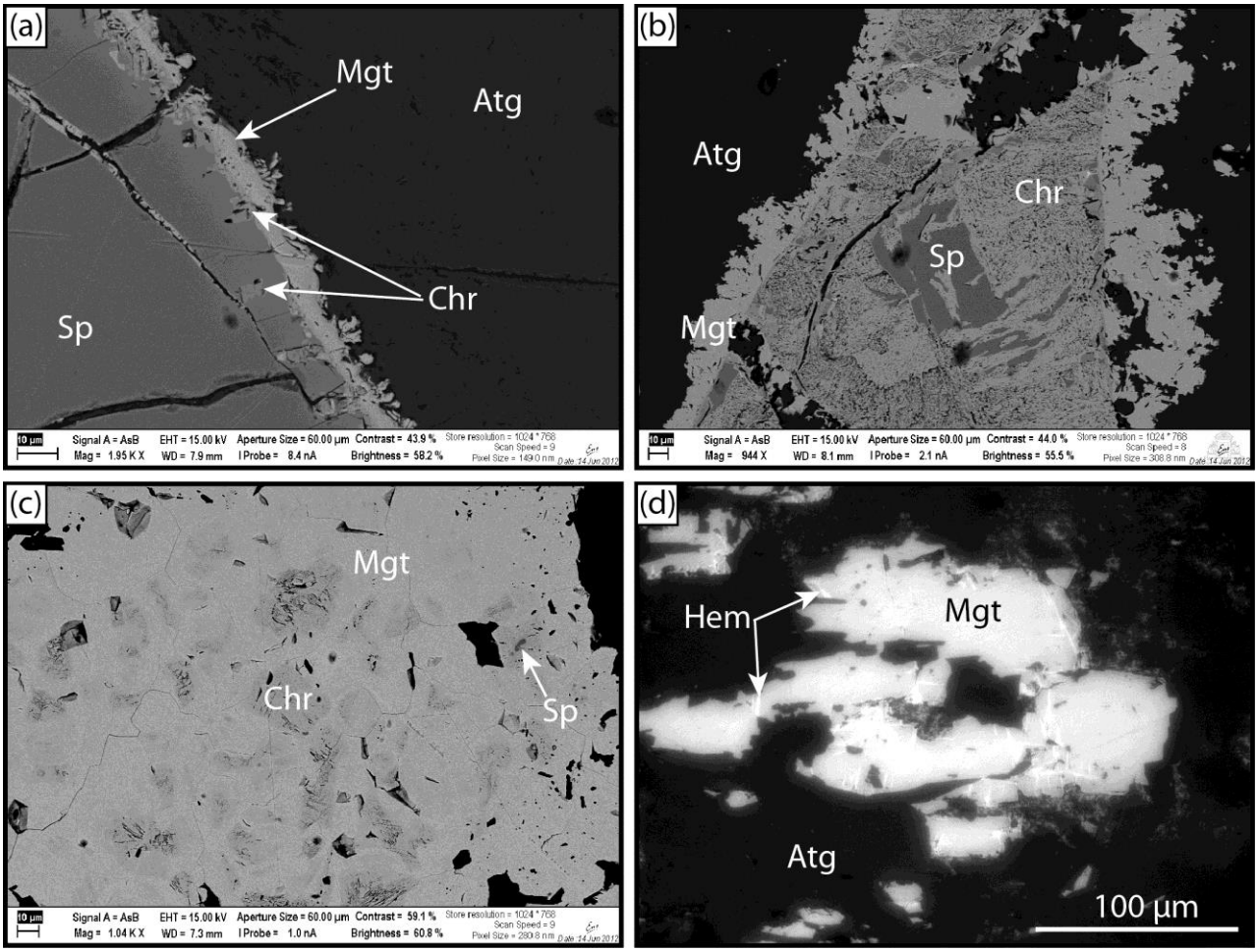


Figure VII.5 : Photographies BSE obtenues au MEB (a-c) et en lumière rétrodiffusée au microscope optique (d) des minéraux ferromagnésien associés à l'antigorite. Les photographies (a) à (c) permettent d'observer la recristallisation progressive du spinelle mantellique en chromite et magnétite lors de la subduction. (a) Atg/Liz-serpentinite du Montgenèvre où le spinelle mantellique possède une fine couronne à chromite puis magnétite. (b) Atg/Liz-serpentinite du Monte Maggiore où le spinelle mantellique possède une épaisse couronne à chromite et magnétite. (c) Atg-serpentinite du Lanzo où le spinelle à quasi-disparu et où la magnétite est présente en plus grande quantité que la chromite. (d) Grains de magnétites associés à de l'antigorite dans une Atg-serpentinite du Lanzo. La magnétite est traversée par des baguettes d'hématite.

Bien que les expériences de chauffe ne révèlent pas la présence d'hématite dans les échantillons, l'observation pétrographique montre que celle-ci est présente en faible quantité dans certaines Atg-serpentinites du Lanzo. Celle-ci cristallise sous forme de baguettes micrométriques recoupant les grains de magnétites (Figure VII.5d). Cette transformation est observable uniquement dans les anciens sites du pyroxène. De plus, l'absence d'hématite dans les serpentinites du Montgenèvre et du Monte Maggiore suggère que l'oxydation de magnétite en hématite à lieu dans les conditions du faciès Eclogites. Cette réaction est peu avancée, car la quantité d'hématite n'est pas significative dans les échantillons.

- *Cycles d'hystérésis dans les serpentinites alpines et quantification du mode de la magnétite*

Des cycles d'hystérésis ont été acquis sur 24 échantillons de serpentinite et péridotites peu serpentinisées. Ces mesures ont été effectuées sur des morceaux de roche ultrabasique d'environ 1 cm^3. Afin d'obtenir un résultat représentatif de la roche, nous avons analysé entre 2 et 5 morceaux par roche. Les cycles d'hystérésis ont été obtenus grâce à un VSM (Vibrating Sample Magnetometer) à l'IPG de Paris.

Les péridotites peu serpentinisées présentent des aimantations à saturation très faibles (Tableau VII.2). En effet, au stade intra-océanique, la proportion de minéraux ferromagnétiques dans la roche est corrélée au taux de serpentinisation de la roche (Oufi et al., 2001 ; Andreani et al., 2013). Ainsi, pour quantifier l'évolution de la proportion modale de magnétite lors des différentes transitions de phases de la serpentine pendant la subduction, nous avons comparé des échantillons présentant des taux de serpentinisation proches de 100% et ayant enregistré des conditions métamorphiques variables, modélisant un gradient de subduction.

Localisation	Ech	masse mg	Hc	Mrs	Ms	Hcr	pourcentmag	Erreur
Liz-Serpentinite								
Montgenèvre	ICh02-1	134.7	14.42	207.4	705.4	50.66	5.7	0.1
	ICh02-2	57.9	14.93	103.7	343.1	50.68	6.4	0.6
	ICh02-3	35.2	14.24	60.63	192.1	50.67	5.9	
	Bch10-2	32.8	7.991	22.83	131	49.63	4.3	
	Bch10-3	66.2	6.288	75.21	454.3	49.52	7.5	
	Bch10-5	157.2	8.76	138.2	768.2	49.9	5.3	0.6
	Bch10-6	133.7	6.515	158.6	899.8	49.47	7.3	
	Bch11-1	95.4	8.885	22.41	128.9	49.98	1.5	0.1
	Bch11-2	156.6	10.74	47.58	230.1	46.31	1.6	
	Bch11-3	88.9	6.471	115.2	817.6	49.56	10.0	
	Bch11-4	140.4	7.614	89.2	523.6	49.74	4.1	
Atg/Liz-Serpentinite								
Montgenèvre	Bch6-1	100.4	12.28	114.5	441.4	50.76	4.8	
	Bch6-2	139.6	12.67	73.63	338.6	71.67	2.6	
	Bch6-3	76.5	12.31	61.08	246.8	50.89	3.5	
	Bch6-4	106.4	13.21	63	258.5	50.82	2.6	
	Bch9-1	74.1	13.1	33.04	170.7	50.8	2.5	0.1
	Bch9-2	106.6	15.23	74.33	376	51.61	3.8	0.3
	Bch7-1	66.0	9.794	11.33	85.4	54.23	1.4	0.1
	Bch7-2	58.2	8.199	28.23	290.1	53.09	5.4	
	Bch7-3	44.6	8.92	15.92	130.7	52.6	3.2	
	Bch7-4	91.0	10.39	26.86	171.2	51.89	2.0	
Monte Maggiore	MM15-1	50.5	5.138	4.175	70.25	51.07	1.5	0.1
	MM15-2	45.6	3.617	4.685	122.3	49.93	2.9	0.4
	MM8-1	78.7	3.837	13.68	293.9	49.24	4.1	0.1
	MM8-2	55.3	4.308	14.74	296.3	49.67	5.8	0.2
	Mag30A-1	114.0	5.646	68.17	423.4	49.48	4.0	0.2
	Mag30A-2	90.1	5.692	46.73	288	49.62	3.5	
	Mag30A-3	56.1	6.354	23.37	176.1	49.86	3.4	
	Mag30A-4	79.7	6.187	56.41	362.1	49.63	4.9	
Lanzo	LZ26C-1	30.1	4.429	1.612	23.6	49.37	0.9	0.1
	LZ26C-2	27.8	3.632	3.93	100.4	49.16	3.9	0.2
	LZ26C-3	84.5	2.46	13.04	424.3	48.38	5.5	0.2
	LZ26C-4	99.8	4.074	9.549	148.5	49.22	1.6	
Monviso	Vis1-1	133.4	4.261	35.53	487.7	49.32	4.0	0.3
	Vis1-2	91.1	4.327	17.31	242.3	49.58	2.9	
	Vis12-1	60.9	5.04	10.37	115	49.25	2.1	
	Vis12-2	52.7	5.2	9.945	153.2	49.71	3.2	
Queyras	Cr02-1	93.7	9.028	99.48	468.2	50.31	5.4	
	Cr02-2	72.0	13.92	45.95	141.3	50.93	2.1	
	Cr02-3	75.5	13.95	40.22	170.9	51.92	2.5	0.2
	Cr02-4	39.7	11.19	33.92	141.7	50.5	3.9	0.1
	RQ23-1	138.1	6.134	4.88	70.76	51.35	0.6	<0.1
	RQ23-2	101.8	4.42	33.81	454.8	49.24	4.9	
	RQ23-3	62.6	6.703	1.921	28.91	52.27	0.5	
	RQ23-4	42.4	5.191	8.428	141.5	49.97	3.6	

Localisation	Ech	masse mg	Hc	Mrs	Ms	Hcr	pourcentmag	Erreur
Atg-Serpentinite								
Monte Maggiore	MM19-1	74.7	8.6	14.95	93.13	49.85	1.4	0.1
	MM19-2	73.9	10.45	8.032	73.9	50.83	1.1	
	MM2-1	58.2	15.76	11.31	57.49	64.66	1.1	<0.1
	MM2-2	127.9	8.313	36.41	212.18	53.87	1.8	
Lanzo	LZ14b-1	58.6	3.393	2.08	42.88	48.79	0.8	
	LZ14b-2	45.6	2.308	3.888	97.6	47.96	2.3	
	LZ14b-3	101.5	2.147	6.615	208.9	47.96	2.2	
	LZ14b-4	90.0	2.383	5.255	150.8	48.23	1.8	
	R01-1	51.4	5.418	4.127	41.43	50.64	0.9	0.1
	R01-2	30.3	4.296	3.907	30.31	49.25	1.1	0.1
	LZ26A-1	63.3	2.381	1.844	81.72	49.42	1.4	0.1
	LZ26A-2	150.3	8.406	4.135	44.13	51.55	0.3	
	R03-1	51.9	8.344	6.513	86.25	50.75	1.8	
	R03-2	80.3	5.096	8.628	64.38	49.15	0.9	
Queyras	RQ01-1	104.6	3.954	13	197.2	49.16	2.0	
	RQ01-2	37.8	2.831	9.431	148.8	48.36	4.3	0.1
	RQ01-3	123.2	3.649	22.07	403.7	48.99	3.6	<0.1
	RQ01-4	80.1	3.872	9.169	127	48.96	1.7	
	RQ02-1	115.2	5.245	6.032	96.04	49.58	0.9	0.1
	RQ02-2	97.3	4.744	7.944	103.1	49.25	1.2	
	RQ02-3	141.7	4.44	17.59	233.42	49.07	1.8	
	RQ02-4	151.7	4.554	17.01	222.1	49.2	1.6	
Ol2/Atg-Serpentinite								
Monviso	Vis5b-1	83.8	4.957	4.488	43.02	49.34	0.6	
	Vis5b-3	97.5	3.363	14.15	166.3	49.01	1.9	
Péridotite peu serpentinisée								
Monte Maggiore	MM16-1	54.9	13.4	796.4	3.359	50.91	0.1	
	MM16-2	58.7	13.22	429.1	1.793	51	0.0	
	Mag33-1	72.7	13.49	2.898	11.55	50.87	0.2	
	Mag33-2	99.7	15.09	8.787	30.38	51.39	0.3	
	Mag26-1	71.9	12.93	3.162	18.99	51.52	0.3	
	Mag26-2	116.3	15.45	2.59	15.39	52.17	0.1	

Tableau VII.2 : Propriétés magnétiques des morceaux de serpentinite analysés. L'erreur sur machine sur l'estimation de la proportion modale de magnétite dans les serpentinites a été testée sur 27 échantillons.

Dans les serpentinites, les analyses montrent une diminution de l'aimantation à saturation (Mrs) avec la cristallisation progressive de l'antigorite dans la roche. A partir de l'observation pétrographique, nous savons que cette aimantation est principalement héritée de la magnétite. Connaissant le poids et l'aimantation à saturation de la magnétite pure (92 Am^2/kg), il est donc possible de connaitre le mode de la magnétite dans la roche. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau VII.2 et dans la Figure VII.6 & Figure VII.7. L'"erreur machine" sur l'estimation du mode de la magnétite a été testé grâce à des analyses répétées sur 27 morceaux de serpentinites différents (Tableau VII.2). Cette erreur est plus importante

dans les échantillons peu magnétiques. L'erreur moyenne de l'estimation du mode de la magnétite est de 0.16% et l'erreur maximale est de 0.60%.

(1) Les serpentinites de la plaque plongeante (ophiolites du Montgenèvre, du Monte Maggiore, du Monviso et du Lanzo).

Les Liz-serpentinites du Montgenèvre sont majoritairement constituées de serpentine à texture maillée ou bastite en équilibre avec des grains de magnétite automorphes. Ces roches ont des teneurs en magnétite proche des serpentinites océaniques (Figure VII.6a). Quelques valeurs sortent du champ défini par les serpentinites abyssales et ont été écartées (Figure VII.6a). En effet, dans ces échantillons, il a été observé la présence de chrysotile tardif post subduction (cf. Chapitre II). Ces veines, parfois épaisses de quelques millimètres et longues de plusieurs centimètres, sont dépourvues de magnétite. Leur présence dans les morceaux de serpentinite fait diminuer l'aimantation à saturation et donc le mode de la magnétite.

Les Atg/Liz-serpentinites des massifs du Montgenèvre, du Monte Maggiore, du Monviso et du Lanzo sont composées de textures de type maille ou bastite, pouvant présenter des spectres RAMAN intermédiaires entre la lizardite et l'antigorite, partiellement recristallisées en antigorite pure. La formation de l'antigorite au niveau des textures maillées est accompagnée d'une dissolution de la magnétite (cf. Chapitre II). Les mesures magnétiques indiquent une chute de l'aimantation à saturation dans ces échantillons par rapport aux Liz-serpentinites (Figure VII.6a). De plus, les analyses microsondes des grains de magnétites montrent que leur composition ne change pas de manière significative lors de la subduction. Ainsi, cette diminution de l'aimantation à saturation reflète une diminution de la proportion modale de la magnétite lors de la cristallisation de l'antigorite. La proportion modale de la magnétite diminue progressivement depuis les Liz-serpentinites jusqu'aux Atg-serpentinites où elle est inférieure à 2% (Figure VII.6a).

La recristallisation progressive de la lizardite en antigorite s'accompagne d'une diminution du rapport **Mrs/Ms** et d'une augmentation du rapport **Hc/Hcr** (Figure VII.6b). Cette évolution des propriétés magnétiques de la roche peut être interprétée comme une augmentation de la taille des grains de magnétite avec l'évolution des conditions métamorphiques (Day et al., 1977 ; Dunlop, 2002). En effet, en lame mince, dans les Liz-serpentinites, les serpentines à textures maillée sont associées à des micro-grains de magnétite en agrégats disséminés au centre de la texture ou sur ses bords. Lors de la subduction, la formation d'antigorite et la déstructuration de la maille s'accompagne de la dissolution de la magnétite associée à ces structures. A l'opposé, la déstabilisation du clinopyroxène engendre une nouvelle précipitation de magnétite sous forme d'agrégats faisant plusieurs centaines de microns. Ainsi, dans les Atg-serpentinites, la magnétite est en plus faible proportion que dans les Liz-serpentinites et est présente uniquement sous forme de grains grossiers de plusieurs dizaines de microns accumulés au niveau des sites de l'ancien pyroxène et du spinelle.

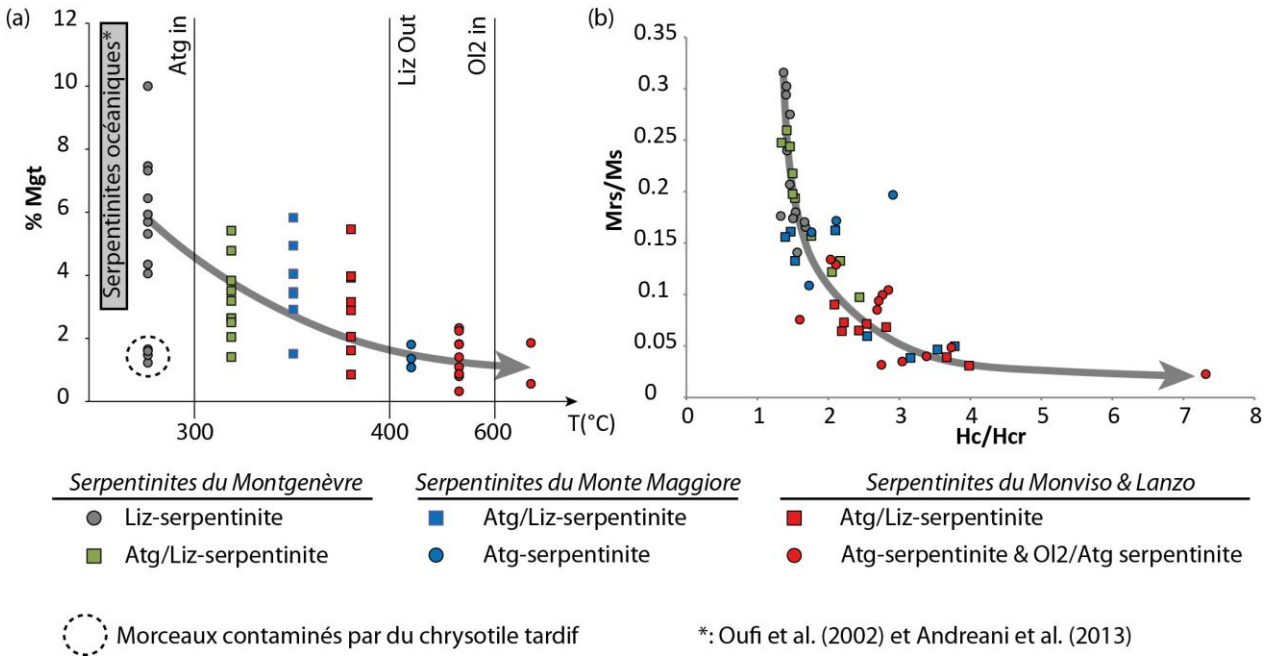


Figure VII.6 : (a) Evolution du mode de la magnétite dans les serpentinites composant la plaque plongeante en fonction de la température. L'échelle de température est arbitraire ; elle est fixée à partir des phases observées dans les roches. Les températures sont d'après Schwartz et al. (2013) et Bromiley & Pawley (2003). Chaque point représente un morceau de serpentinite. (b) Diagramme Mrs/Ms vs Hc/Hcr.

(2) Les serpentinites du prisme d'accrétion du Queyras

Dans le prisme d'accrétion du Queyras, nous avons effectué des mesures d'hystérésis dans 4 serpentinites enregistrant des conditions P-T différentes : Cr02 (T = 340°C), RQ23 (T = 356°C), RQ01 et RQ02 (T = 463°C). Dans ces roches, la proportion modale de la magnétite est plus faible par rapport à celle des serpentinites océaniques. Elle semble ensuite diminuer légèrement avec l'augmentation des conditions P-T et la cristallisation progressive de l'antigorite (Figure VII.7a).

Bien que l'évolution magnétique des serpentinites du Queyras soit similaire à celle des serpentinites de la plaque plongeante, nous avons vu dans les chapitres précédents que, dans cette zone, la transition lizardite vers antigorite était contrôlé par des apports en SiO_2 provenant de la déshydratation des sédiments (Schwartz et al., 2013 ; Lafay et al., 2013). Dans ce contexte géodynamique particulier, l'apport de fluides riches en SiO_2 permet la dissolution de la magnétite dans la roche et favorise la formation d'une serpentine riche en Fer (Frost & Beard, 2007 ; Evans, 2008) : $2Mag + 4SiO_{2(aq)} + 4H_2O = 2Fe\text{-}Serp + O_{2(aq)}$.

Comme précédemment, l'augmentation des conditions P-T et la cristallisation de l'antigorite fait diminuer le rapport Mrs/Ms et augmenter le rapport Hc/Hcr de la roche (Figure VII.7b). Ceci suggère la formation de grains de magnétite de plus de 15µm à partir de 350°C.

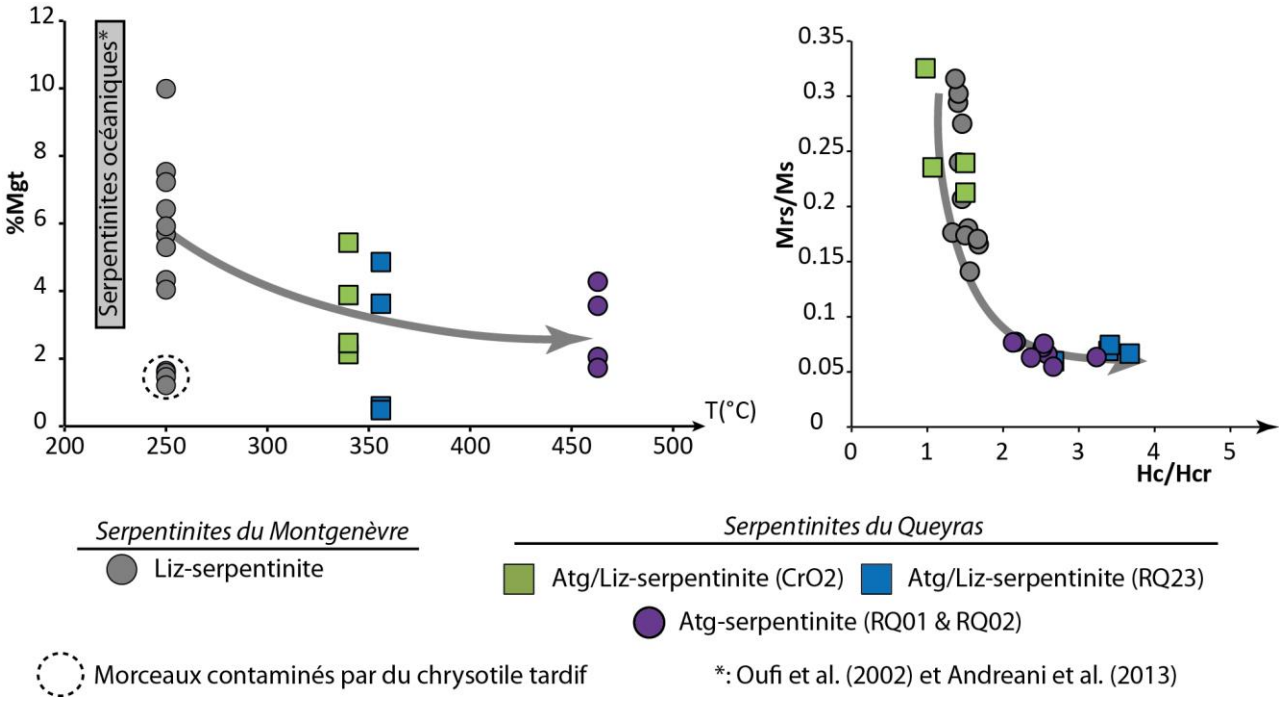


Figure VII.7 : (a) Evolution du mode de la magnétite dans les serpentinites du prisme d'accrétion du Queyras en fonction de la température. L'échelle de température est fixée à partir des travaux de Schwartz et al. (2013). Chaque point représente un morceau de serpentinite. (b) Diagramme Mrs/Ms vs Hc/Hcr.

VII.2.) Spectroscopie par absorption des rayons-X

La spectroscopie par absorption des rayons-X est une méthode permettant l'étude de la structure et de l'environnement d'un atome. L'acquisition d'un spectre XAS (X-ray absorption spectrospcopy) se fait via un faisceau de rayons X monochromatique projeté sur l'échantillon, entrainant l'absorption de photons par les atomes. Dans une première étape, cette absorption est matérialisé par l'éjection d'un électron de l'orbitale du cœur de l'atome (couche K) vers le continuum interatomique (Figure VII.8). L'atome est alors dans un état dit photo-ionisé. Dans une deuxième étape, l'atome se relaxe et regagne un état stable. Pour cela, un électron d'une orbitale plus éloignée retombe pour combler la lacune crée, libérant ainsi un photon de fluorescence X (Figure VII.8).

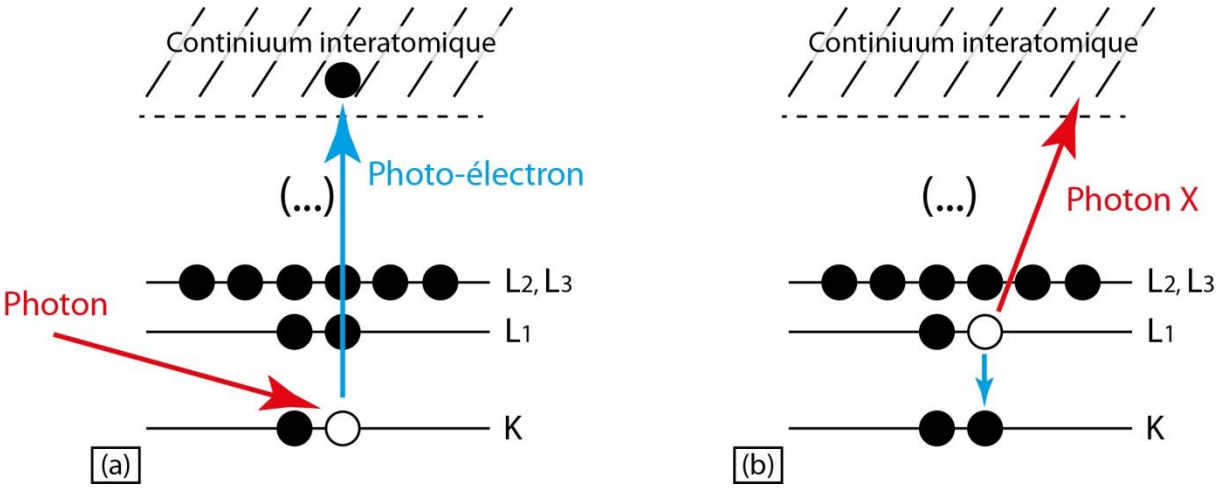


Figure VII.8: Schéma (a) de l'éjection d'un photoélectron depuis la couche K d'un atome de Fer et (b) la relaxation d'un atome photo-ionisé et émission d'un photon de fluorescence X.

L'énergie requise pour éjecter un électron de la couche K est dépendante de l'énergie orbitale initialement occupée par l'électron. Cette énergie augmente avec le nombre atomique (Z) de l'atome (Fe, Mn, Co…) et est constante, quelle que soit la composition ou la nature (fluide, gazeux, verre ou solide) de l'environnement. Dans notre cas, la gamme d'énergie correspondant au spectre d'absorption de la raie K du fer s'étend de 7050 à 7300 eV, avec un seuil à 7112 eV qui correspond à l'énergie minimum requise pour ioniser l'atome de fer.

Le spectre d'absorption est obtenu par détection des photons de fluorescence. Lors de l'acquisition d'un spectre XAS, on augmente progressivement l'énergie du faisceau monochromatique d'entrée afin de balayer toute la gamme énergétique d'intérêt. La vitesse à laquelle l'énergie du faisceau est augmentée dépend de la qualité requise pour le spectre : plus le temps de comptage est long pour une énergie donnée, moins le spectre sera bruité. En effet, l'intensité de l'absorption mesurée est proportionnelle à la quantité de photons mesurés et donc du temps de comptage. Néanmoins, d'autres paramètres peuvent influer sur l'intensité du signal, comme la photo-ionisation, la géométrie du système de détection, ou l'orientation du cristal. Les réglages nécessaires à l'acquisition du spectre XAS dans les serpentines sont détaillés dans la partie *Acquisition et Traitement du signal*.

Le spectre XAS est décomposé en deux régions (Figure VII.9): la région XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) comprenant trois sub-régions discontinues qui sont le pré-pic ou région de basse énergie, s'étendant de 7108 à 7118 eV ; la région de multiple réflexion comprenant le seuil d'absorption, de 7118 à 7138 eV ; la région intermédiaire de multiple réflexion, de 7138 à 7160 eV ; et la région EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) composée d'une suite d'oscillations s'estompant progressivement. On notera que la limite entre les régions XANES et EXAFS n'est pas stricte et reste sujette à débat (Mottana, 2004).

D'un point de vue physique, l'EXAFS est dû à la réflexion de photo-électrons sur les atomes voisins et à leur retour direct vers l'atome d'origine (Single Scattering). Il donne des informations sur l'environnement à moyenne distance de l'atome (distances internucléaires, associations atomiques… au-delà des premiers voisins). Le XANES correspond à une réflexion en cascade à courte distance (Multiple Scattering), où les photo-électrons sont réfléchis par au moins deux atomes (proches voisins) avant leur ré-émission vers l'atome initial. Le seuil d'absorption correspond à la photo-ionisation des atomes analysés (Figure VII.9). A énergie incidente constante, sa hauteur dépend de la teneur en Fer du minéral. Sa position et sa forme dépendent de l'atome analysé, de la valence de l'atome (pour un atome donné, plus le rayon ionique de l'atome est faible, plus le seuil d'absorption sera décalé à haute énergie) et de la coordinance de l'atome. Dans la zone avant seuil, l'énergie du faisceau n'est pas suffisante pour ioniser l'atome (Figure VII.9). Pour les atomes dont les couches externes ne sont pas remplies, dans la région du pré-pic, les photons vont migrer vers les couches externes. Ceci se traduit au niveau du spectre par la formation d'un pré-pic (Figure VII.9) dont les caractéristiques apportent deux types d'informations principales: 1/ l'état d'oxydation de l'atome et 2/ sa distribution géométrique dans la structure (site cristallographique).

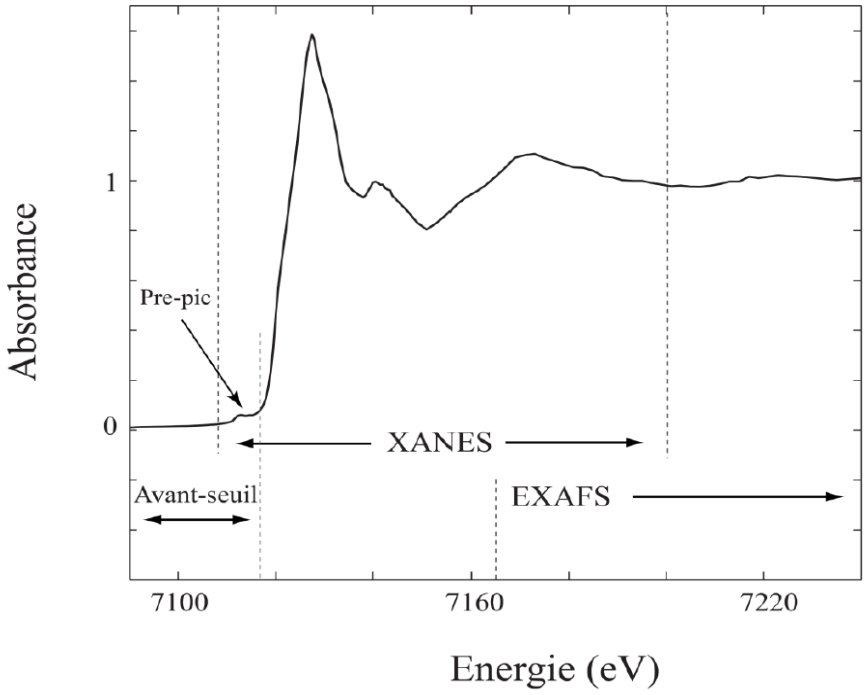


Figure VII.9 : Graphique présentant les différentes zones d'intérêt d'un spectre d'absorption normalisé et mesuré autour du seuil K du fer (Marcaillou, 2006).

VII.2.a.) Acquisition du signal XAS

L'acquisition des spectres XAS a été effectuée sur la beamline LUCIA du synchrotron SOLEIL. Le rayonnement électromagnétique X initialement polychromatique est séparé en énergie par un monochromateur. L'échantillon (lame mince) est placé sur une platine de translation x-z où il est bombardé par un faisceau monochromatique focalisé par le jeu de miroirs sur un spot de 5 µm de diamètre. Les zones à analyser sont au préalable marquées grâce à du papier aluminium (Figure VII.10a), ceci afin de gagner du temps lors du repérage sur la machine. Une fois la zone repérée, une cartographie à large gamme d'énergie (cartographie Ni, Ti, Fe…) est effectuée pour obtenir des informations sur la localisation des phases principales (serpentine, chlorite, olivine, clinopyroxène, amphibole…) et accessoires (oxydes de fer, métaux…) afin d'éviter d'analyser des zones composites (Figure VII.10a).

Le but de l'étude étant de déterminer la valence du Fer dans la serpentine, nous avons accru la résolution du spectre au niveau du pré-pic (Figure VII.10b) pour pouvoir déterminer ses deux caractéristiques principales : la position en énergie du centre du pré-pic (centroïde),

qui est directement relié à l'état d'oxydation de l'atome, et l'aire (ou l'intensité) du pré-pic qui est relié à la symétrie du site cristallographique de l'atome.

Lors des premières analyses, nous avons observé une modification de la forme du spectre avec le temps. Sous l'effet du faisceau, la serpentine s'oxyde (photo-oxydation) : la position en énergie du pré-pic et du seuil se déplace peu à peu vers les plus hautes énergies. La photo-oxydation affecte une zone de ~40µm de diamètre. Ainsi, pour réduire au maximum cet effet, le temps de l'analyse a dû être limité à 12 min (cf. annexe de l'article soumis à G-cube). Afin d'avoir une résolution suffisante des spectres XANES, nous avons dû répéter l'analyse entre 4 et 8 fois pour diminuer le bruit en prenant garde de déplacer le faisceau entre 2 analyses de plus de 40µm. Les spectres ont ensuite été comparés et moyennés (Figure VII.10b). Les spectres ayant une forme différente de la serpentine ont été supprimés. Un des désavantages de cette méthode est l'obligation d'analyser des plages à texture homogène et suffisamment grande pour effectuer des mesures à répétitions. Néanmoins, elle permet aussi de s'affranchir des effets d'orientation cristallographique potentiels du minéral lors de l'analyse (Bolfan et al., 2012 ; Munoz et al., 2013). Cependant, ces derniers sont réduits dans nos échantillons puisque la taille des grains de serpentine (<1 µm) est le plus souvent bien inférieure à la taille du spot et ils ne présentent pas (ou très peu) d'orientation préférentielles. De plus, Munoz et al. (2013) ont également démontré que les serpentines étaient des phyllosilicates relativement peu affectés par les problèmes d'orientation avec une erreur sur la position en énergie du centroïde inférieure à 0.07 eV.

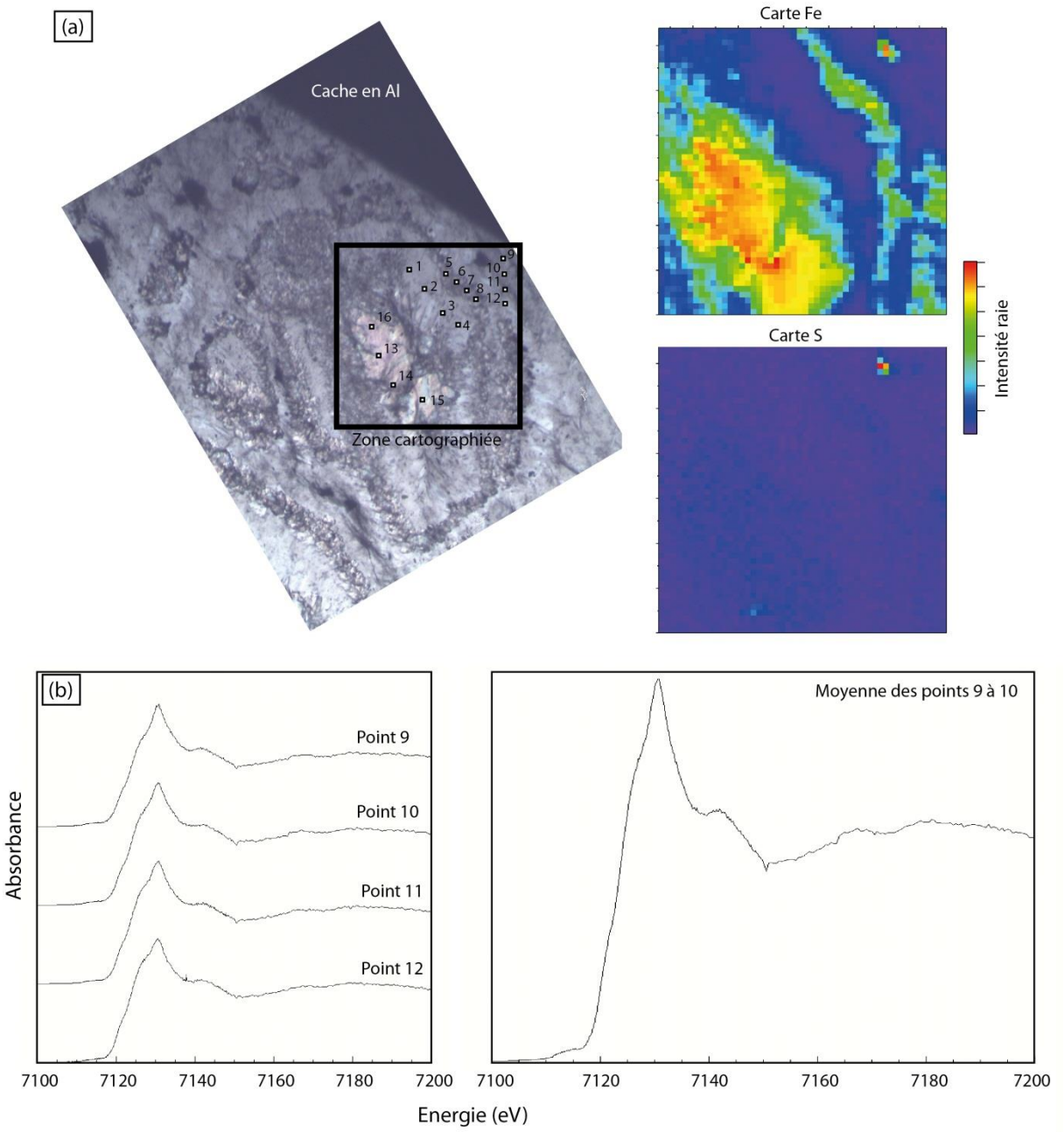


Figure VII.10 : (a) Microphotographie au microscope optique polarisant de la zone analysée (photo en lumière analysée). Dans le coin droit apparait le cache en aluminium utilisé pour le repérage. La zone cartographiée est encadrée par un carré noir et deux exemples de cartographie (du Fer et du Souffre) sont présentées. Sur la cartographie du soufre on note la présence de sulfure ou sulfate de Fer (apparaissant en rouge sur les cartes). (b) Spectres bruts obtenus pour les points 9 à 12 de la zone analysée et le spectre final brut obtenu en moyennant les 4 spectres. Le temps d'acquisition des spectres est de 12 min (de 7050-7106 eV: pas de 2eV pour un temps d'acquisition de 0.5s ; de 7106.1-7120 eV : 0.1 eV x 0.5s ; de 7120.2-7150 eV : 0.2 eV x 0.5s ; de 7150.5-7220 eV : 0.5 eV x 0.5s ; 7221-7300 eV : 0.1 eV x 0.5s).

VII.2.b.) Traitement du signal

La première étape consiste à normaliser la valeur d'intensité de l'absorption de l'échantillon par la valeur de l'intensité du faisceau. En effet, cette dernière varie légèrement

au cours du temps. Il parait donc impératif de s'affranchir de cette variation en normalisant le spectre. Il faut ensuite soustraire le bruit de fond au spectre XANES: dans notre cas, une fonction linéaire calibrée sur la région du pré-pic est extrapolée à l'ensemble du spectre. Après cela, le spectre est normalisé au niveau des hautes énergies afin de moyenner l'oscillation de l'EXAFS autour de la valeur 1.

L'analyse du pré-pic a été faite via le logiciel PeakFit©. Pour extraire le pré-pic du XANES, une ligne de base mixte entre des fonctions voight et gaussienne est soustraite à la région du pré-pic. Le pré-pic extrait est ensuite modélisé à partir de deux fonctions pseudo-voight (Figure VII.11).

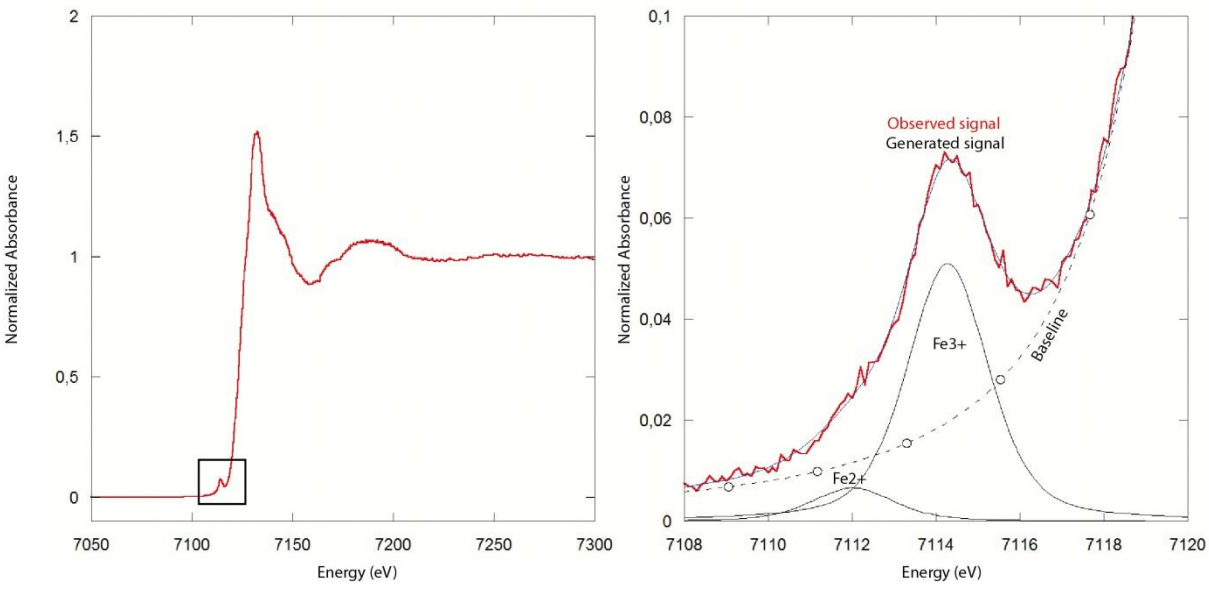


Figure VII.11 : Exemple d'un spectre XAS, la région encadrée correspond au pré-pic. Sur la figure de droite, cette région est agrandie. La ligne de base est marquée par des pointillée. La modélisation du pré-pic est représentée par deux fonctions pseudo-voights nommées Fe^{2+} et Fe^{3+} (ces termes n'ont aucune réalité physique). Dans le cas d'une serpentine ayant un rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} élevé, la fonction Fe^{3+} a une intensité bien plus élevé que la fonction Fe^{2+}.

La position en énergie du centroïde est directement reliée à l'état d'oxydation de l'atome. Celle-ci est calculée en moyennant la position en énergie des deux fonctions pseudo-voight pondérées à leur intensité. La valeur obtenue est comprise dans un intervalle de ~ 1.4 eV entre un pôle Fe^{2+} pur (e.g. Olivine) et un pôle Fe^{3+} pur (e.g. Andradite ou Sanidine ;

Figure VII.12 ; Galoisy et al., 2001 ; Wilke et al., 2001). Néanmoins, la quantification du Fe^{3+}/Fe^{Tot} ne peut pas être lue directement à partir de ce résultat car la relation entre la position en énergie du centroïde et le rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} n'est pas linéaire (Wilke et al., 2001). En effet, l'aire du pré-pic dépend des sites cristallographiques occupés par le Fe dans la structure du minéral (Wilke et al., 2001). L'étude de solution mixte de Fe^{2+} et Fe^{3+} en site tétraédrique et octaédrique a permis à Wilke et al. (2001) de reconstruire un abaque présentant l'aire et la position en énergie du pré-pic en fonction du rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} de la mixture (Figure VII.12). En reportant les valeurs de l'aire et la position en énergie du pré-pic sur cet abaque, il est possible de quantifier le rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} des minéraux.

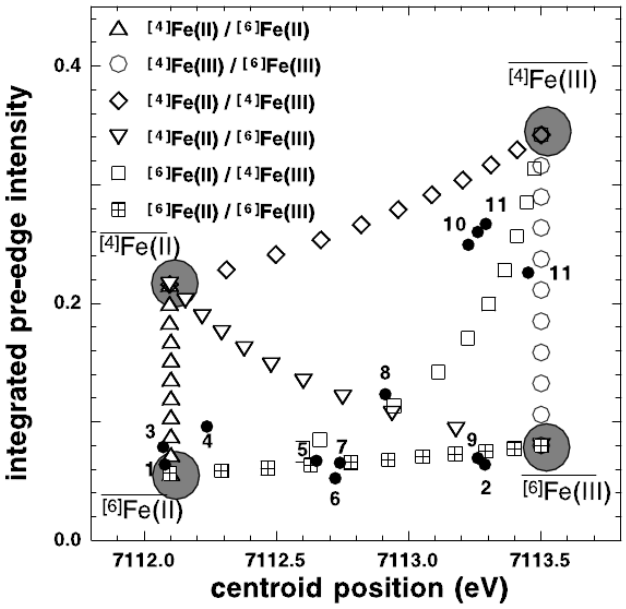


Figure VII.12 : Abaque de Wilke et al. (2001) permettant à partir de la position en énergie du centroïde et de l'aire intégrée du pré-pic, de connaitre le rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} dans les minéraux.

VII.3.) Article – Soumis à Geochemistry Geophysics Geosystems:

Fe redox state in serpentine during subduction: characterization of the nature of the released fluids.

Baptiste Debret[123], Muriel Andreani[4], Manuel Munoz[5], Nathalie Bolfan-Casanova[123], Julie Carlut[6], Christian Nicollet[123], Stéphane Schwartz[5].

[1]Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand, France

[2]CNRS, UMR6524, LMV, Clermont-Ferrand, France

[3]IRD, R163, LMV, Clermont-Ferrand, France

[4] Laboratoire de Géologie de Lyon, ENS - Université Lyon 1, Villeurbanne, France

[5] Institut des Sciences de la Terre, Université Grenoble I, Grenoble, France

[6] Institut de Physique du Globe de Paris, France

ABSTRACT

Serpentinites may be present in more than 40% of the oceanic lithosphere that formed at slow to ultra-slow spreading centers. Serpentine could thus be one of the most abundant hydrous minerals recycled into the mantle in subduction zones. Prograde metamorphism in subducted serpentinites is characterized by the destabilization of lizardite into antigorite, and then into secondary olivine. The nature of the released fluid during those phase transitions is controlled by redox reactions and can be inferred from Fe oxidation state in serpentine minerals. We used bulk rock analyses, magnetic measurements, SEM observations and μXANES spectroscopy to establish the evolution of $Fe_2O_3^{Tot}_{(BR)}$ and magnetite content in serpentinite as well as Fe oxidation state in serpentine minerals from the ridge to the subduction setting.

At mid-ocean ridges, during the alteration of peridotite into serpentinite, the iron is mostly redistributed between magnetite and oceanic serpentine (usually the lizardite variety). The Fe^{3+}/Fe_{Total} ratio in lizardite and the modal magnetite progressively increase with the local serpentinization degree to reach 0.8 and 7 wt%, respectively, in fully serpentinized peridotites. During subduction, the $Fe_2O_3^{Tot}_{(BR)}$ of serpentinite remains constant (=7-10 wt.%, depending on the primary mode of the peridotite) while the magnetite mode decreases from greenschist to eclogite facies to reach less than 2% under the eclogite facies. Also, the Fe^{3+}/Fe_{Total} ratio in serpentine progressively decreases down to 0.2 in antigorite at eclogite facies.

Our results show that, in the first 70 km of subduction, the transition from lizardite to antigorite is accompanied by a global reduction of Fe in serpentinite and in serpentine. This redox reaction should allow the oxidation of reduced oceanic phases such as sulfurs, and the formation of oxidized fluid (e.g. SO_X, H_2O, CO_X). At the opposite, at greater depths, the

beginning of antigorite dehydration leads to an increase of Fe^{3+}/Fe_{Total} in the remaining antigorite implying the formation of reduced fluids (e.g. H_2, CH_4).

1. Introduction

Fluids released during subduction of the oceanic lithosphere are the primary cause of melting in the mantle wedge leading to arc magmatism. Those magmas commonly display higher Fe^{3+}/Fe_{Total} ratio than those of MORB or OIB suggesting that the fluids released from the slab upon subduction are oxidized, i.e. dominated by H_2O, CO_2 and SO_X species [*Arculus*, 1994; *Stolper and Newman*, 1994; *Kelley and Cottrell*, 2009]. Those conclusions are consistent with geochemical studies of mantle wedge xenoliths [*Parkinson and Arculus*, 1999; *Andersen and Neumann*, 2001]. However, recent results based on V/Sc ratios [*Lee et al.*, 2010], fluid inclusions [*Song et al.*, 2009] or thermochemical modeling [*Malvoisin et al.*, 2011] have pointed out the existence of reduced fluids in subduction zone. Those inconsistencies attest from the difficulty in assessing the nature of slab-derived fluids.

The oxidation state of the rocks forming the lithosphere controls the speciation of C-S-O-H-bearing fluids [*Frost and McCammon*, 2008] that play a fundamental role in metasomatic processes in subduction zones. As hydrous minerals are intimately linked to these subduction processes, the nature of the released fluid is controlled by redox reactions during hydrous mineral phase change or dehydration. Serpentines ($(Mg, Fe, Al)_3(Si, Al, Fe)_2O_5(OH)_4$) form through the hydration of oceanic crust at slow spreading centers [*Mével*, 2003] and are an important component of subduction zones [*Hattori and Guillot*, 2007; *Reynard*, 2013]. Furthermore, since they contain ~12 wt% of water in their formula, they constitute a large reservoir of water compared to other hydrous minerals forming the oceanic lithosphere. That is why it has been proposed that they play a major role in the transfer of fluids in subduction zones.

At slow or ultra-slow spreading ridges, the first 3-6 km of oceanic lithosphere are highly serpentinized [*Cannat et al.*, 1995; *Canales et al.*, 2000; *Cannat et al.*, 2010]. The serpentinization of ultra-mafic rocks is associated with magnetite formation [*Oufi et al.*, 2002;

Bach et al.; 2006], while the fluids discharged from serpentinites are H_2 and CH_4 rich [*Charlou et al., 2002*; *Marcaillou et al.*, 2011]. These observations indicate that the iron of olivine is oxidized while water is being reduced during serpentine crystallization [*Berndt et al.*, 1996; *Seyfried et al.*, 2007; *Klein and Bach*, 2009; *Klein et al.*, 2009; *McCollom and Bach*, 2009]. Recent studies have shown that the increase of the serpentinization degree of the peridotite is correlated with an increase of the magnetic mode and of the Fe^{3+}/Fe_{Total} ratio of the serpentine [*Marcaillou et al.*, 2011; *Andreani et al.*, 2013]. These observations imply that serpentinites entering in subduction are highly oxidized relative to mantle peridotites.

During subduction, serpentinites are mostly localized in the first 3-6 km of the slab [*Reynard*, 2010; *Debret et al.*, 2013a]. With prograde metamorphism, the progressive serpentine phase changes (lizardite→antigorite→olivine) drive the fluid released to the mantle wedge [*Hattori and Guillot*, 2007] until 150-180 km depth, where dehydration of serpentine should be complete [*Wunder and Schreyer*, 1997]. Geochemical observations based on fluid mobile element (B, Li, As, Sb, Ba, Rb and Cs), halogens (F, Cl) and volatiles (S) behavior during prograde metamorphism in subduction zones reveal a direct link between the composition of the fluid released during serpentine phase transitions and the one of arc magma [*Savov et al.*, 2005, 2007; *Vils et al.*, 2011; *Scambelluri and Tonarini*, 2012; *Debret et al.*, 2013b, c]. Still, there is no consensus on the evolution of the redox state of serpentinites during subduction.

An alternative solution for understanding the redox state of slab-derived fluids is to study exhumed high-pressure serpentinites in ophiolites from Western Alps. Indeed, these ophiolites are considered to have been highly hydrated and serpentinized during an oceanic stage and then transformed and partly dehydrated during prograde metamorphism [*Liu et al.*, 2004; *Hattori and Guillot*, 2007; *Vils et al.*, 2011; *Debret et al.*, 2013a,b; *Lafay et al.*, 2013; *Schwartz et al.*, 2013]. We propose here to use the redox state of iron in serpentinites, an

abundant element in this type of rock, in order **to assess the nature of the released fluids during serpentine phase changes in subduction zones**. We provide the first in-situ (μXANES spectroscopy) and bulk rock chemistry data of Fe redox state in alpine serpentinites recording different P-T conditions representative of a cross section trough a subducting slab. They offer a more direct observation of the redox state of subducted lithosphere than can be inferred from the study of arc volcanics, as the chemistry of lavas may have suffered from processes such as crystal fractionation or assimilation. In addition, the study of high-pressure metamorphic rocks allows to observe the change in redox state as a function of serpentine metamorphism during subduction.

2. Geological setting and petrographic observations

The Western Alps result from the subduction of the Tethyan oceanic lithosphere beneath Apulia, between late Jurassic and early Tertiary [*Lombardo et al.*, 2002]. The Tethyan oceanic lithosphere is an equivalent to the modern Atlantic Ocean [*Lagabrielle and Cannat*, 1990] and is composed of intrusive gabbroic pods surrounded by serpentinites and sometimes topped by basalts and/or sediments [*Cannat et al.*, 1995; *Dick et al.*, 2003]. To study the redox state of Fe along prograde metamorphism, we sampled various alpine meta-ophiolites recording different metamorphic conditions representative of a subduction gradient (Figure 1). Two main phase transitions are observed in the serpentinites of this metamorphic suite: the transition from lizardite to antigorite that occurs from greenschist to blueschist facies at ~300-400°C [*Evans*, 2004; *Schwartz et al.*, 2013], and the dehydration of antigorite into secondary olivine at T > 600°C in the eclogitic facies [*Bromiley and Pawley*, 2003].

Oceanic serpentinites have been widely described and are known to be mostly composed of lizardite, the low-pressure/low-temperature (LP/LT) variety of serpentine [*Evans*, 2004], and of chrysotile [*Mével*, 2003; *Andreani et al.*, 2007]. They form

pseudomorphic mesh and bastite textures, replacing olivine and orthopyroxene respectively [*Mével*, 2003]. These areas correspond to ancient olivine or orthopyroxene crystals where the serpentine petrographic textures are different (olivine or orthopyroxene domain). The mesh texture is usually composed of grey homogenous areas of lizardite with an undulatory extinction delimited by fibrous rims associated to a fine magnetite line (Figure 2a). The magnetite line consists of automorph magnetite grains in equilibrium with the surrounding lizardite (Figure 2b). Bastite textures consist of white serpentine grains elongated parallel to the original cleavages of the pyroxene (Figure 2a). The clinopyroxene is typically resistant to oceanic serpentinization [*Mével*, 2003; *Andreani et al.*, 2007].

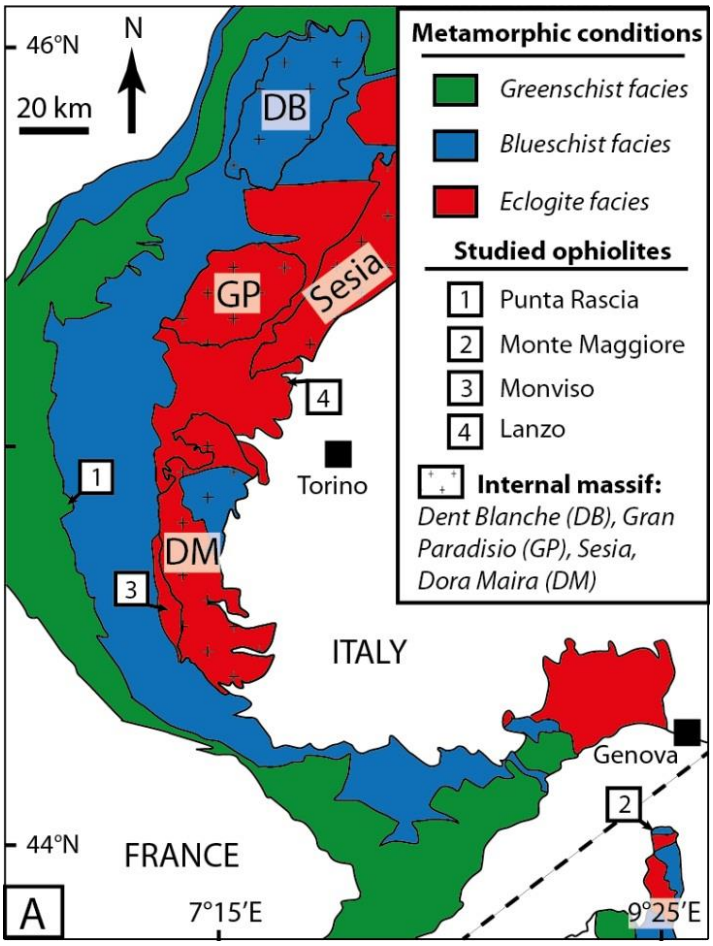


Figure 1: Metamorphic map of the the Western Alps showing the spatial distribution of studied ophiolites. The numbers indicate the studied ophiolites: 1/ The Mont Genèvre ophiolites (Chenaillet and Punta Rascia massifs); 2/ Monte Maggiore ophiolite; 3/ Mon Viso ophiolite and 4/ Lanzo ophiolite.

The Montgenèvre ophiolite is located in the external Piemont zone, 6km west of Briançon (Figure 1). It is a thin klippe resting onto the Lago Nero Unit [*Caby et al.*, 1995]. The massif is composed of metagabbro pods sometimes topped by basalts, displaying green-schist parageneses [*Mével et al.*, 1978], and surrounded by massive serpentinites (serpentinization >80%). The massif is commonly interpreted as an oceanic portion of the upper part of the Tethyan oceanic lithosphere [*Chalot-Prat*, 2005; *Manatschal et al.*, 2011]. It records two stages of metamorphism before the obduction of the massif dating at 60 Ma [*Schwartz et al.*, 2007]. In the serpentinites, the first stage of metamorphism is marked by the crystallization of lizardite and chrysotile assemblages displaying oceanic mesh and bastite textures (Liz-serpentinites). This episode is related to the oceanic exhumation of the massif at ~160 Ma [*Li et al.*, 2013]. The second stage can be interpreted as the crystallization of antigorite, variety of the serpentine observed at high-pressure and high-temperature (HP/HT) [*Wunder at al.*, 2001] formed at the expense of lizardite (Atg/Liz-serpentinites). It is marked in thin section by the partial recrystallization of oceanic textures into antigorite, which display intermediate Raman spectra between lizardite and antigorite (Mesh-like and Bastite-like textures), and by the occurrence of pure antigorite veins crossing oceanic textures (Figure 2c). The magnetite grains observed in antigorite veins and within mesh-like rims display indented boundaries interpreted as dissolution textures (Figure 2c). In contact with pure antigorite, the primary spinel is zoned: it has an Al-Cr-Fe core surrounded by a thin double corona (< 30 μm) of chromite and magnetite. The recrystallization of oceanic texture into HP antigorite can be interpreted as the initiation of Montgenèvre subduction.

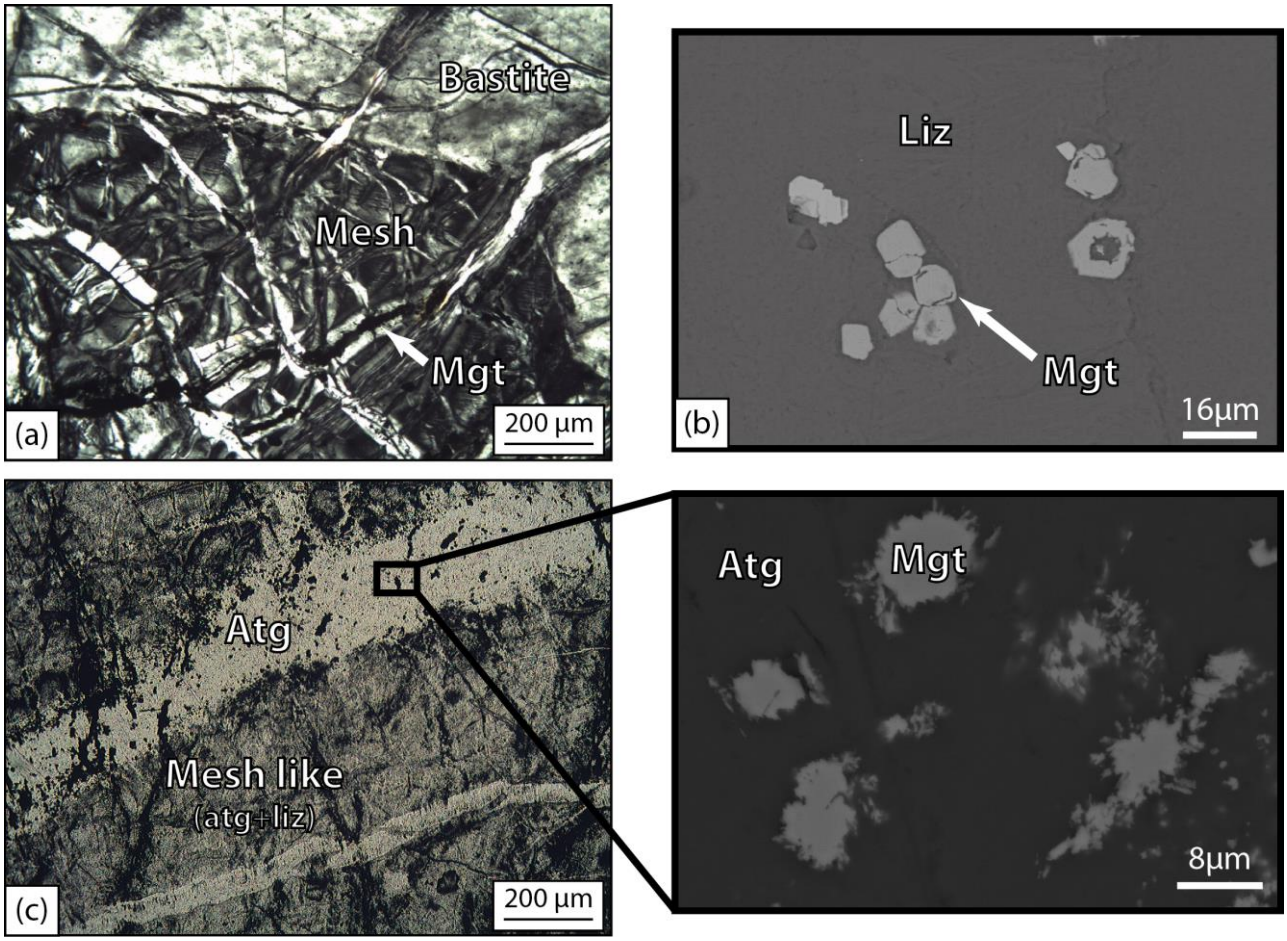


Figure 2: (a) Microphotography in crossed polarized light showing typical mesh and bastite textures. The mesh rims are associated with a fine string of magnetite. (b) SEM microphotography in back scattered electron (BSE) of magnetite grains associated with mesh texture. (c) Microphotography in plane polarized light (left photo) and BSE (right photo) of a serpentinite from the Montgenèvre ophiolite. The mesh like texture is composed of a nano-assemblage of lizardite (Liz) and antigorite (Atg). A late antigorite vein crosses the mesh texture. The magnetite grains associated with both textures display indented boundaries (right photo).

The Monte Maggiore ophiolite is located in the northern end of the Cap Corse, Northern Corsica (Figure 1). It is an ultramafic body of ~4 km^2 surrounded by eclogitized continental units. The massif is a fragment of oceanic lithosphere generated in an ocean continent transition (OCT) context [*Jackson and Ohnenstetter*, 1981; *Piccardo and Guarnieri*, 2009]. It is composed of slightly serpentinized peridotites (SSP; < 20% serpentinization) intruded by mafic pods and dykes displaying blueschist facies paragenesis [*Nicollet et al.*, 2001; *Vitale-Brovarone et al.*, 2013]. The SSP are plagioclase- and/or spinel- harzburgite and lherzolite. They are crossed by several generations of serpentine veins of various sizes (from ~10 cm to

~10 µm). Among those veins, we distinguish two main serpentinization episodes: the first one corresponds to crystallization of lizardite veins from primary minerals and the second event corresponds to antigorite veins formed from lizardite and primary minerals. The lizardite vein crystallization can be attributed to oceanic alteration of the peridotite while antigorite vein formation corresponds to a prograde HP metamorphism during subduction. In the southern part, the massif is bordered by a serpentinite envelope of < 1 km-wide. This envelope is affected by an East-West foliation that surrounds boudins of massive serpentinite. The foliated serpentinites are mostly composed of antigorite (Atg-serpentinites) while the massive almonds are composed of mesh- and bastite-like textures and pure antigorite (Atg/Liz-serpentinites). At mesh-like rims, the lizardite and magnetite are replaced by thin lamellae of antigorite with only rare relicts of magnetite displaying indented boundaries (Figure 3a). In these rocks, the primary spinel is coronitic: at the contact of antigorite, it is recrystallized into a chromite - magnetite (Mgt2) assemblage (Figure 3b). The clinopyroxene has a coronitic texture composed of antigorite lamellae associated with magnetite grains (Figure 3c). The magnetite grains are sub-automorph attesting that they are equilibrated with the surrounding antigorite (Figure 3c): they constitute a new generation of magnetite (Mgt2).

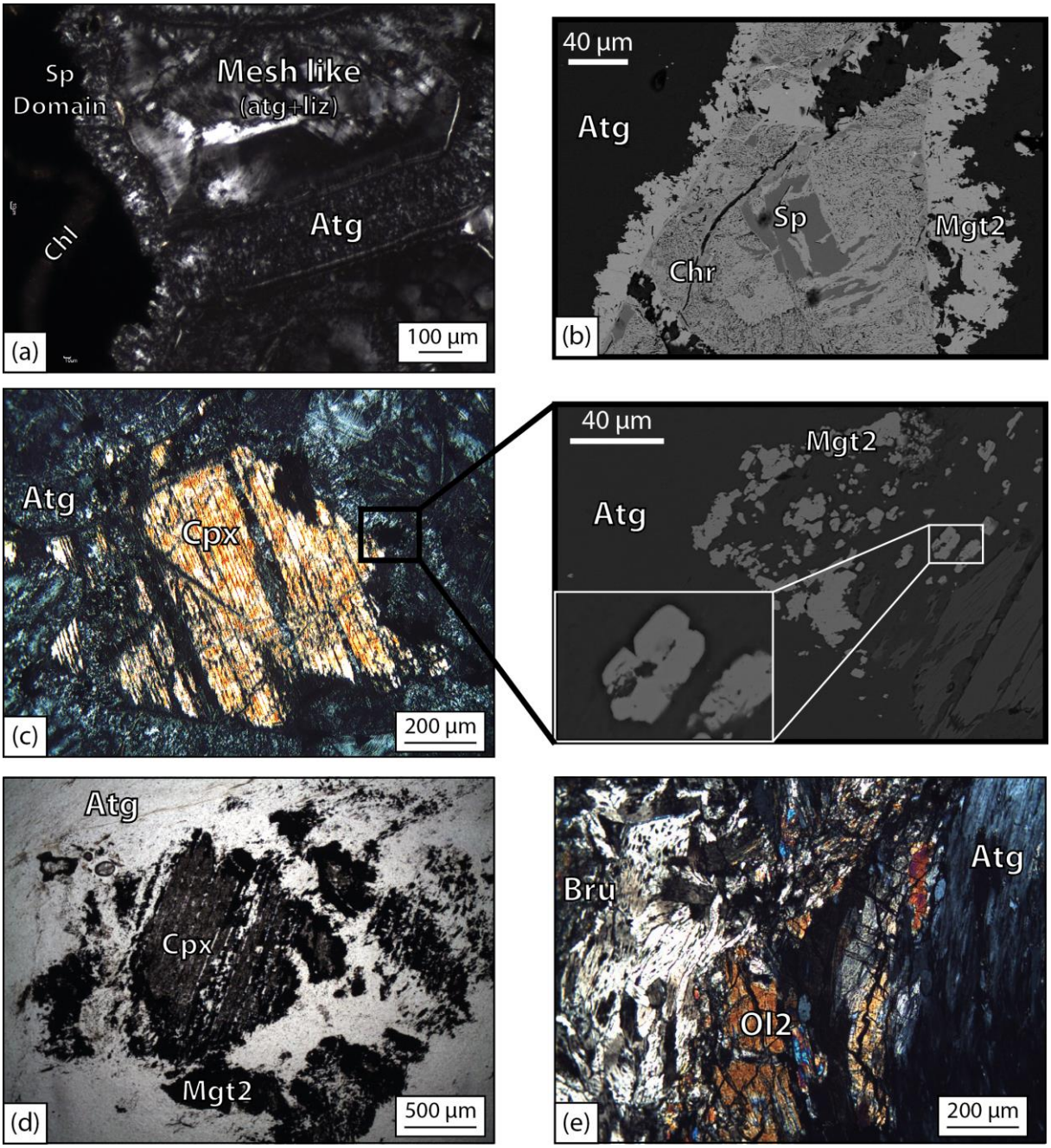


Figure 3: (a) Microphotography in crossed polarized light of serpentinite from Monte Maggiore. Mesh rims are recrystallized into thin lamellae of antigorite. The mesh core is composed of lizardite and antigorite associated at nano-scale (Mesh-like texture). (b) SEM microphotography in BSE of a spinel domain from Monte Maggiore serpentinite. In contact with antigorite, the primary spinel (Sp) displays a double corona composed of chromite (Chr) and magnetite (Mgt2). (c) Microphotography in crossed polarized light (left photo) and in BSE (right photo) of a serpentinite from Monte Maggiore. The clinopyroxene relict is surrounded by an antigorite and magnetite corona. The magnetite associated with the antigorite corona is sub-automorph (Mgt2, right photos). (d) Microphotography in plane polarized light of a clinopyroxene relict partly recrystallized into antigorite and secondary magnetite. In the left corners of the photo, the olivine domain is composed of antigorite without magnetite. (e) Microphotography in crossed polarized light of secondary olivine (Ol2) formed at the expense of brucite (Bru) and antigorite from a Monviso serpentinite.

The Viso massif is buried between the Dora Maira massif and the Queyras accretionnary prism (Figure 1). It represents oceanic lithosphere fragments blended during massif exhumation [*Schwartz et al.*, 2001]. It is composed of metagabbroic pods metamorphized under the eclogite facies and massive serpentinites almonds surrounded by foliated serpentinites [*Schwartz et al.*, 2001]. Massive serpentinites are mostly composed of antigorite (Atg-serpentinites). Few relicts of mesh-like textures are observed in these rocks, attesting that the serpentinization of the rock has been initiated during an oceanic stage. The foliated serpentinites are greatly recrystallized into antigorite lamellae (Figure 3d). Oceanic lizardite is not preserved: the olivine domain is replaced by thin antigorite lamellae of < 5 μm and the orthopyroxene domain by antigorite lamellae of ~20-50 μm long. The spinel domain is composed of chromite and magnetite assemblages of ~100 μm width. The clinopyroxene recrystallizes into oriented antigorite lamellae of ~20-50 μm long associated with secondary magnetite aggregates. Clinopyroxene is sometimes preserved in the center of these aggregates (Figure 3d). Locally, the serpentinites are affected by C-S fabrics: antigorite and brucite lamellae mark the S fabric while C plane is associated with secondary olivine and clinopyroxene crystallization (Figure 3e, Atg/Ol2-serpentinites). According to previous studies [*Scambelluri et al.*, 1995; *Schwartz et al.*, 2013] the secondary olivine crystallization corresponds to the antigorite dehydration at eclogite facies conditions.

The Lanzo massif is an eclogitized ultramafic body of 150 km^2 bounded by the sediments of the Po plain to the East and South, by meta-ophiolites and the Schistes Lustrés unit in the West, and by the HP metamorphic continental unit of Sesia in the North [*Pelletier and Müntener*, 2006]. The massif is a portion of oceanic lithosphere preserving its oceanic structure [*Lagabrielle et al.*, 1989; *Debret et al.*, 2013a]. It is composed of a central part of SSP surrounded by a serpentinite envelope of 3-5 km width. The SSP record different steps of serpentinization [*Debret et al.*, 2013a]: lizardite veins, corresponding to an oceanic

serpentinization step, cross primary olivine and orthopyroxene; prograde antigorite veins are formed at the expense of primary minerals and lizardite; antigorite veins are partly dehydrated into secondary olivine at metamorphism peak (Figure 4). The serpentinite envelope is mostly recrystallized into antigorite lamellae that underline the foliation (Atg-serpentinites). Primary minerals are not preserved in those rocks. As observed in the Monviso serpentinites, olivine domain is replaced by thin antigorite lamellae thinner than 5 µm, the spinel domain by chromite and magnetite assemblages of ~ 100 µm widths, and the pyroxene domain by antigorite lamellae of ~20-50 µm sometimes associated with magnetite masses of ~ 20 µm widths. Locally, those rocks present secondary olivine granoblasts of ~20 µm formed at the expense of prograde antigorite and magnetite during metamorphism peak condition of the massif [*Debret et al.*, 2013a, Atg/Ol2-serpentinites).

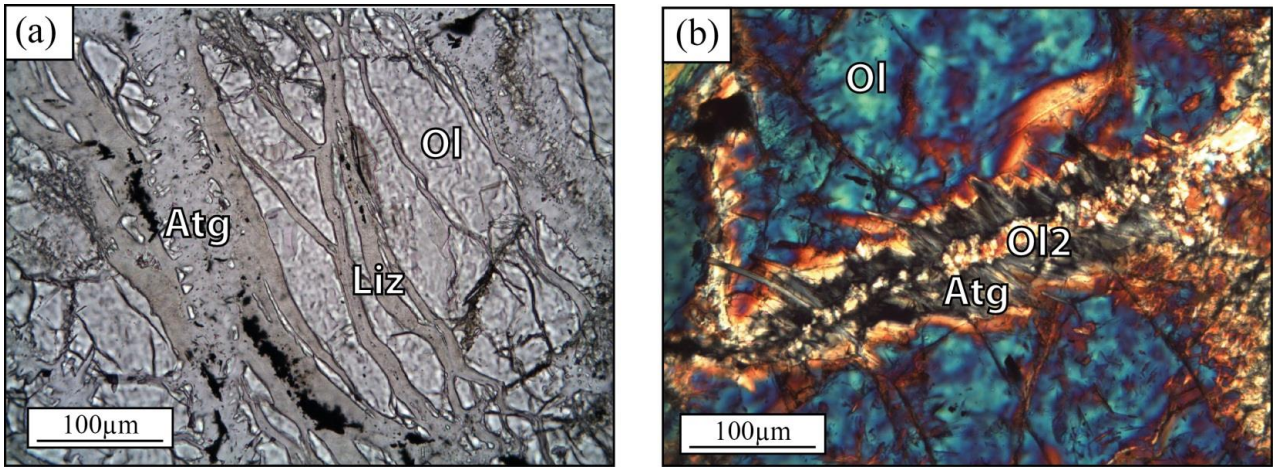


Figure 4: (a) Microphotograph in plane polarized light displaying two serpentine vein generations: oceanic lizardite veins formed from olivine and a prograde antigorite vein crossing lizardite and olivine. (b) Microphotograph in cross polarized light of an antigorite vein crossing a mantle olivine and with granoblastic secondary olivine at its center.

3. Methods

Bulk rock analyses

Bulk rock powders for major elements measurements were prepared with the addition of Li-Metaborate. Melts were obtained by fusion of this mixture in a magnetic induction oven

and subsequently quenched and dissolved 2000 times before analysis. Major element concentrations were determined by ICP-AES at the Laboratoire Magmas et Volcans of Clermont-Ferrand (France). Concentrations were calibrated against the DRN basaltic glass. Precision on samples were determined on repeated analyses of reference basalt BHVO. This typically resulted in a better than 1% precision for all the measured elements. Additional Fe^{2+} analyses of the bulk rock (BR) were also performed by ICP-OES at the SARM-CRPG (Nancy, France). These analyses were done by titration with potassium dichromate after dissolution of the sample in a HF/H_2SO_4 mixture in order to calculate the $Fe^{3+}/Fe_{Total\ (BR)}$ ratios.

Hysteresis cycles at room temperature up to maximum field of 500 mT to 700 mT were measured using a Princeton Vibrating Sample Magnetometer (VSM) at IPGP Paris. At least two fragments of ~1cm^3 for each serpentinite samples were used and the saturation magnetization was then determined by taking the average value.

In-situ analyses

Iron speciation was measured by X-ray absorption spectroscopy at the iron K-edge at the LUCIA beamline of SOLEIL synchrotron (Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire du LURE, France). Measurements were operating with a current and energy of 400 mA and 2.75 GeV, respectively. The X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra were collected using a Si(311) double crystal monochromator. The energy calibration was performed using an iron foil. XANES spectra were measured in fluorescence mode using a four-element silicon drift diode (SDD) detector with a total active area of 40 mm^2. The beam spot size was set to 4x4 μm^2 by using two dynamically bendable mirrors in Kirkpatrick-Baez configuration.

XANES spectra were acquired from 7050 eV to 7300 eV. We used a sampling step of 2 eV between 7050 and 7106 eV, 0.1 eV from 7106 to 7120 eV, 0.2 eV between 7120 and 7150 eV, 0.5 eV from 7150 to 7220 eV and 1 eV between 7220 and 7300 eV. In order to minimize potential photo-oxidation effects (Appendix A), the dwell time was adjusted to 0.5 s per point, resulting in a total acquisition time of 12 min. Moreover, to improve signal-to-noise ratio, each XANES spectrum is the average of 4 spectra acquired on 4 distinct locations, separated by 30 μm, in a same serpentine texture. This method also avoids the influence of single crystal orientation relative to the polarized X-ray beam [*Bolfan et al.*, 2012; *Muñoz et al.*, 2013]. Before each XANES measurement, the positioning of the incident beam on the thin section was checked thanks to a chemical mapping of the region using X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy. This method allows identifying and avoiding the accessory micro-phases (e.g. Magnetites, Sulfides…) associated with serpentine minerals.

XANES spectra (e.g. Figure 5) were normalized using the Athena© software [*Ravel and Newville*, 2005]. Following *Wilke et al.* [2001], the Fe^{3+}/Fe_{Total} ratio of serpentines have been derived after fitting the pre-edge region (shown in Figure 5) with the PeakFit© software. The background of the pre-edge region was modeled using the tail of a Gaussian function while the pre-edge region was then deconvoluted into two pseudo-Voigt functions. This treatment results in absolute uncertainties for the determination of the pre-edge centroid of +/- 0.05 eV in energy, and +/- 0.025 in integrated area [e.g. *Wilke et al.*, 2001; *Muñoz et al.*, 2013].

4. Results

Sample selection

A set of 13 serpentinites and 6 SSP representatives of serpentine phase changes during prograde metamorphism have been selected (Tables 1 and 2). Most of these samples have already been characterized in previous petrological [*Debret et al.*, 2013a; *Schwartz et al.*,

2013] and geochemical [*Lafay et al.*, 2013; *Debret et al.*, 2013b] studies. The metamorphic conditions and petrographic characteristics of the studied samples are summarized in Table 1.

The ICh02 and BCh10 serpentinites (Montgenèvre) are mostly composed of lizardite mesh and bastite textures (Liz-serpentinite, Figure 2a,b) and constitute an oceanic sample reference. The samples BCh9 / BCh6 (Montgenèvre), MM15 / MM8 samples (Monte Maggiore), and Vis1 (Monviso) display antigorite veins or lamellae formed from mesh- and bastite-like textures (Atg/Liz-serpentinite, Figs 2c,d and 3a-c). They are representative of the reaction lizardite to antigorite occurring during prograde metamorphism from greenschist to blueschist facies [*Schwartz et al.*, 2013]. The MM2 / MM19 (Monte Maggiore) and LZ14b / RO1 (Lanzo) samples are mostly composed of antigorite without lizardite relicts (Atg-serpentinite, Figure 3d) attesting that they are equilibrated at eclogite facies ($T > 400°C$) [*Evans*, 2004; *Schwartz et al.*, 2013]. The LZ27a1 (Lanzo massif) and Vis5b (Mon Viso) samples display secondary olivine growth on prograde antigorite (Atg/Ol2-serpentinite, Figure 3e). They represent the first step of antigorite dehydration at high pressure and temperature (HP/HT) conditions under eclogite facies. This metamorphic suite is assumed to be representative of prograde metamorphism occurring in the shallower part of the oceanic lithosphere where peridotites are fully serpentinized.

The SSP Mag26, Mag32 (Monte Maggiore), LZ17, and LZ35c (Lanzo) are composed of primary minerals crossed by lizardite and antigorite veins (Figure 4a), while LZ19 and LZ34b (Lanzo) display antigorite veins partly dehydrated into secondary olivine (Figure4b). Those 6 samples are assumed to be representative of prograde metamorphism occurring in the deeper part of the slab during subduction. Furthermore, according to *Debret et al.* [2013b], they are considered to constitute small closed systems, chemically independent from the surrounding environment.

Bulk rock analysis

Among the selected samples, there is no obvious change in $Fe_2O_3^{Tot}_{(BR)}$ (BR: Bulk Rock) with prograde metamorphism. This attests that Fe is globally immobile in serpentinites during subduction (Table 1). The $Fe_2O_3^{Tot}_{(BR)}$ range from 7.79 to 9.53 wt% (Table 1) and these slight variations among selected serpentinites reflect variations of protolith primary modes. According to previous geochemical studies realized on those samples [*Lafay et al.*, 2013; *Debret et al.*, 2013b], the selected serpentinites have primary modes similar to the plagioclase/spinel lherzolite. The different $Fe_2O_3^{Tot}_{(BR)}$ contents among the selected samples is thus attributed to slight variations in clinopyroxene, spinel and plagioclase contents. The $Fe_2O_3^{Tot}_{(BR)}$-poor serpentinites are formed from spinel- and clinopyroxene-poor lherzolites while the $Fe_2O_3^{Tot}_{(BR)}$-rich serpentinites are formed from spinel- and clinopyroxene-rich lherzolites.

$Fe^{3+/}Fe_{Total\ (BR)}$ was calculated by measuring the $Fe_2O_3^{Tot}_{(BR)}$ and $Fe^{2+Tot}_{(BR)}$. In the serpentinites, the $Fe^{3+}/Fe_{Total\ (BR)}$ decreases with the metamorphic grade (Figure 6a). At the Montgenèvre ophiolite, the Liz-serpentinites have a $Fe^{3+}/Fe_{Total\ (BR)}$ ratio ranging from 0.65 to 0.7 while, in the same massif, the Atg/Liz-serpentinites display lower $Fe^{3+}/Fe_{Total\ (BR)}$ ratio ranging from 0.56 to 0.62. At the Monte Maggiore, the Atg/Liz-serpentinites have a $Fe^{3+}/Fe_{Total\ (BR)}$ ratio varying from 0.51 to 0.68 and the one of Atg-serpentinites varies from 0.43 to 0.6. Under eclogite facies (Monviso and Lanzo massif), the $Fe^{3+}/Fe_{Total\ (BR)}$ ratio in the Atg/Liz-serpentinites and Atg- serpentinites ranges from 0.53 to 0.54. The occurrence of secondary olivine in Atg/Ol2-serpentinites is marked by a decrease of this ratio to 0.24 – 0.52.

The amount of magnetite in the serpentinite is estimated by using the saturation magnetization derived from the hysteresis measurements. The saturation magnetization of the serpentinite depends linearly on concentration of magnetite; calculation is made using a

proportionality factor of 92 A.m2/kg between Js and the nominal weight of magnetite [*O'Reilly, 1984; Malvoisin et al.*, 2012]. The measured magnetite amount of selected serpentinites and SSP is reported in Table 1. The magnetite mode progressively decreases with metamorphic grade (Figure6b). At the Montgenèvre ophiolite, the Liz-serpentinites have a mean magnetite mode of ~ 6 % and for the Atg/Liz-serpentinite the mean magnetite mode is about 3.3 % (Table 1). At the Monte Maggiore, Atg/Liz-serpentinites display a mean magnetite mode varying from 2.2 to 4.9%, while Atg-serpentinites mean magnetite mode is about 1.3 % (Table 1). At eclogite facies (Monviso and Lanzo massif), the mean magnetite mode is 3.4% for Atg/Liz-serpentinite and between 1 and 1.8% for Atg-serpentinite and Atg/Ol2-serpentinites (Table 1).

The selected SSP are plagioclase/spinel lherzolite type. They display $Fe_2O_3{}^{Tot}{}_{(BR)}$ contents varying from 8.31 to 8.87 wt% and a $Fe^{3+}/Fe_{Total\ (BR)}$ ratio varying from 0.13 to 0.33 (Table 1). Their magnetite mode is less than 1%. According to *Andreani et al.* [2013], the $Fe^{3+}/Fe_{Total\ (BR)}$ ratio and magnetite mode of those rocks highly depend on the local serpentinization degree of the rocks. Thus the observed variation in $Fe^{3+}/Fe_{Total\ (BR)}$ ratio and magnetite mode in those samples are most likely linked to variable serpentinization degrees of the rock than due to a phase change of serpentine along prograde metamorphism.

In situ electron microprobe analysis

In situ measurements have been performed on 10 of the 13 serpentinites and on 5 of the 6 SSP samples. The microprobe analyses of serpentine minerals and secondary olivines are reported in Table 2.

At the Montgenèvre ophiolite, the oceanic mesh and bastite textures of Liz-serpentinite display FeO contents of 2.4 to 3.5 wt%. In the Atg/Liz-serpentinites, the FeO contents of mesh- and bastite-like textures (Figure 2c) range from 2.7 to 4.4 wt%, and the FeO contents of

antigorite veins (Figure 2c) vary from 3.6 to 4.4 wt% (Table 2). In the Monte Maggiore ophiolite, serpentines of Atg/Liz-serpentinites have a heterogeneous FeO composition. The serpentine FeO contents of MM8 and MM15 samples vary respectively from 1.7 to 2.5 wt% and 2.8 to 4.4 wt% (Table 2). In the Atg/Liz-serpentinites of Monviso ophiolite, the FeO content of mesh-like relicts ranges from 1.2 to 3 wt% and antigorite FeO contents vary from 0.8 to 3.5 wt% (Table 2). In the Atg-serpentinites of Monviso and Lanzo ophiolites, the FeO content of antigorite (Figure 3d) ranges from 3-5 wt% (Table 2). In the same ophiolites, the FeO content of antigorite from Atg/Ol2-serpentinites (Figure 3e) ranges from 1.8-4.8 wt%, while the composition of the secondary olivine is highly variable: in the Lanzo ophiolite, it varies from 12.4 to 15.4 wt% and in the Monviso ophiolite, the secondary olivine rims (FeO = 5.9-7.1 wt%) are depleted in FeO relative to the core (FeO = 10.6-11.4 wt%).

In the SSP, the FeO composition of serpentine veins is highly variable and depends on vein width or mineralogical site (olivine or pyroxene). We do not observe clear variations of the FeO contents of serpentine with prograde metamorphism. The lizardite FeO content veins vary from 1.8 to 8.25 wt% (Table 2). The FeO contents of antigorite veins ranges from 3.1 to 5.1 wt%. The secondary olivine FeO contents vary from 9.7 wt% to 11.5 wt% (Table 2).

In situ XANES micro-analysis

XANES spectra are display in Figure 5 and XANES pre-edge characteristics (centroid energy and integrated area) are displayed in Figure 7a and 7b and reported in Table 3. The quantification of Fe^{3+}/Fe_{Total} ratio was obtained by using the calibration variogram of *Wilke et al.* [2001]. This variogram has been reproduced by measuring four standard compounds already characterized in previous studies [*Marcaillou et al.*, 2011; *Andreani et al.*, 2013; *Muñoz et al.*, 2013]. The entire dataset plots in the $^{VI}Fe^{2+}$ - $^{VI}Fe^{3+}$ - $^{IV}Fe^{3+}$ region (Figure 7). This suggests the absence of Fe^{2+} in serpentine tetrahedrons and the occurrence of Fe^{3+} in

serpentine octahedrons and tetrahedrons as proposed in previous crystallographic and chemical studies [*O'Hanley and Dyar*, 1993; *Fuchs et al.*, 1998; *Marcaillou et al.*, 2011; *Andreani et al.*, 2013].

During prograde metamorphism, from oceanic to eclogite facies, the phase transition from lizardite to antigorite is accompanied by a shift of the centroid energy to lower values and a decrease of the integrated area (Figure 5 and Figure 7a). This corresponds to a decrease of the Fe^{3+}/Fe_{Total} ratio of serpentine from 0.93 $^{+}/_{-}$ 0.06 at oceanic facies to 0.44 $^{+}/_{-}$ 0.06 at eclogite facies.

At the Montgenèvre ophiolite, in Atg/Liz-serpentinites (BCh6 and BCh9 samples), mesh-like textures display similar Fe^{3+}/Fe_{Total} ratios (0.97 $^{+}/_{-}$ 0.06 and 0.74 $^{+}/_{-}$ 0.06) relative to oceanic texture of Liz-serpentinite from the same massif (ICh02, Fe^{3+}/Fe_{Total} = 0.93 $^{+}/_{-}$ 0.06) or from modern setting (Fe^{3+}/Fe_{Total} = 1-0.6). The antigorite veins have lower Fe^{3+}/Fe_{Total} ratios ranging from 0.69 $^{+}/_{-}$ 0.05 to 0.50 $^{+}/_{-}$ 0.06 relative to mesh textures. At the Monte Maggiore (MM8 sample), the mesh-like textures and antigorites display similar Fe^{3+}/Fe_{Total} ratios ranging respectively from 0.93 $^{+}/_{-}$ 0.06 to 0.80 $^{+}/_{-}$ 0.06 and from 0.95 $^{+}/_{-}$ 0.06 to 0.80 $^{+}/_{-}$ 0.06. Those values are close to oceanic mesh textures. At eclogite facies (Monviso and Lanzo ophiolites), the antigorite Fe^{3+}/Fe_{Total} ratios vary from 0.63 $^{+}/_{-}$ 0.05 to 0.44 $^{+}/_{-}$ 0.06.

In the SSP, the lizardite veins display lower Fe^{3+}/Fe_{Total} ratios (0.72 $^{+}/_{-}$ 0.06 to 0.62 $^{+}/_{-}$ 0.05) relative to oceanic mesh textures from serpentinites (Figure 7). As observed previously, antigorite crystallization at the expense of lizardite is marked by a decrease of Fe^{3+}/Fe_{Total} ratios (0.40 $^{+}/_{-}$ 0.05 to 0.13 $^{+}/_{-}$ 0.10). The crystallization of secondary olivine on prograde antigorite is marked by a new increase of Fe^{3+}/Fe_{Total} ratio (0.62 $^{+}/_{-}$ 0.05 to 0.49 $^{+}/_{-}$ 0.05).

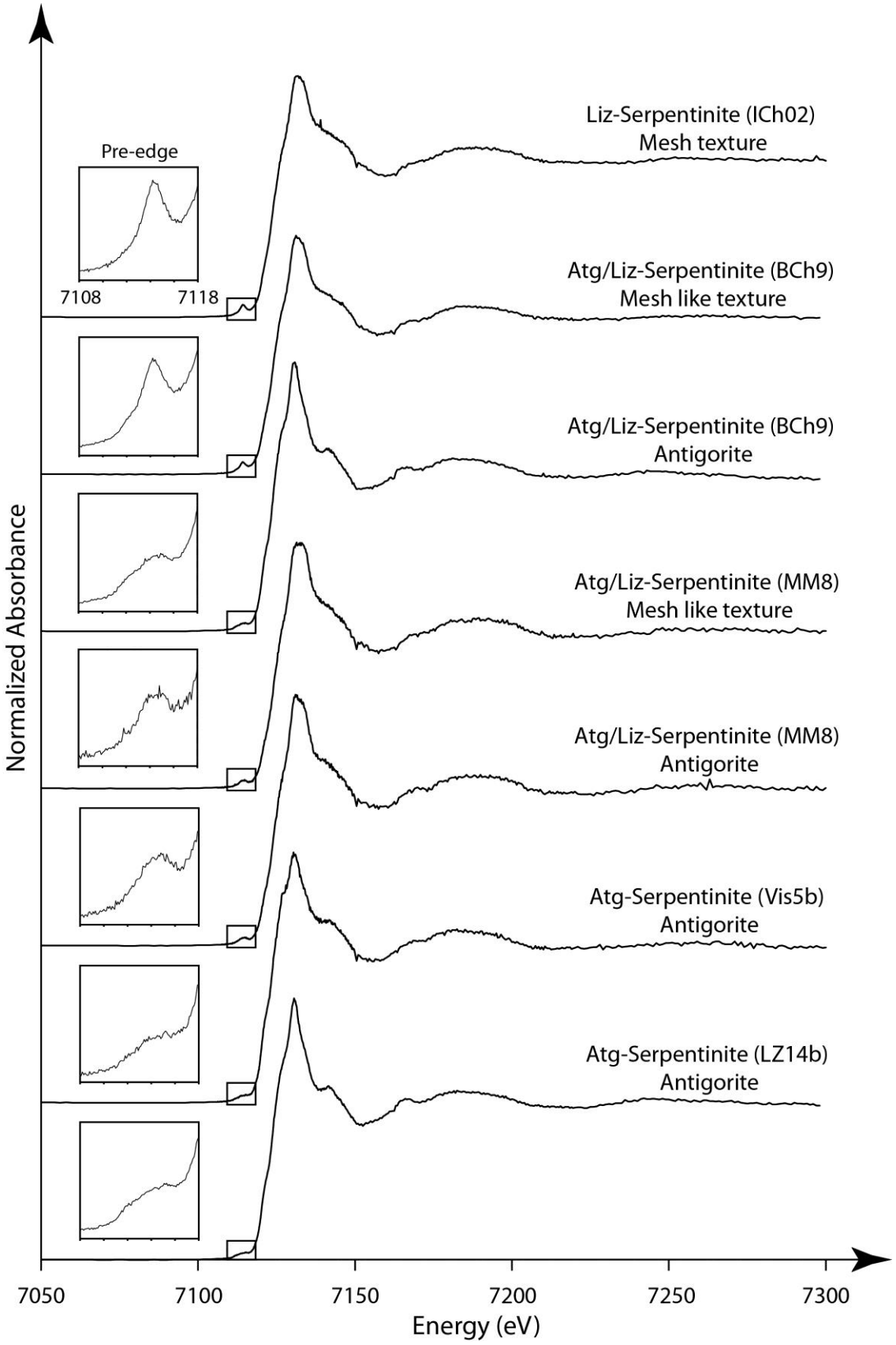


Figure 5: Spectral signature at the K-edge for the different serpentine textures in the Montgenevre (ICh02, BCh9), Monte Maggiore (MM8), Monviso (Vis5b) and Lanzo (LZ14b) massifs. The box shows the pre-edge region of each XANES spectra.

5. Discussion

The transition lizardite to antigorite in serpentinites: implications on the factor controlling fluid formation.

Numerous studies have shown that most of the major elements, in particular iron, are globally immobile during the serpentinization processes at the oceanic ridge [*Mével*, 2003; *Paulick et al.*, 2006; *Godard et al.*, 2008; *Andreani et al.*, 2013] and during prograde metamorphism in subduction zones [*Lopez Sanchez-Vizcaino et al.*, 2005; *Garrido et al.*, 2005; *Debret et al.*, 2013a,b]. In agreement with those previous results, there is no obvious change of Fe content in our serpentinites samples during prograde metamorphism (Table 1). This suggests that the fluid released from serpentinites during prograde metamorphism does not carry significant amount of Fe^{3+} or Fe^{2+}. Thus, a direct transfer of Fe from the slab to the mantle wedge cannot be considered as the cause that would modify the Fe^{3+}/Fe_{Total} ratio of the mantle wedge peridotites and the one of arc magmas. Nevertheless, a modification of the Fe^{3+}/Fe_{Total} ratio of the mantle wedge peridotites can result from the circulation of oxidized (H_2O, CO_2, SO_2…) or reduced (H_2, CH_4, H_2S…) fluids. The production of oxidized or reduced fluids is controlled by redox reactions occurring in the slab during prograde metamorphism and a good knowledge of the Fe oxidation state in minerals can bring constraints about the fluid properties.

At the Montgenèvre ophiolite, the mesh and mesh-like textures display similar $Fe^{3+}/Fe_{Total(BR)}$ ratio to oceanic serpentinites from modern settings [Andreani et al., 2013]. It attests that the serpentinites entering subduction zones are Fe^{3+} rich and identical to the one produced at the ridge.

During the first stage of subduction, from greenschist to eclogite facies, the transition lizardite to antigorite is first marked by the formation of Atg/Liz-serpentinites and then of

Atg-serpentinites. During these phase transitions, the $Fe^{3+}/Fe_{Total\ (BR)}$ ratio decreases from 0.65 - 0.7 in Liz-serpentinites to 0.53 - 0.54 in Atg-serpentinites (Figure 6a). In the selected samples, the serpentinites evolved without any interaction with external fluids during subduction [*Debret et al.*, 2013b] as opposed to the Queyras accretionary prism where serpentinites evolved close to metasediments [*Schwartz et al.*, 2013] and experienced substantial fluid contamination as evidenced from As, Sb or Cs enrichment in antigorite for example [*Lafay et al.*, 2013]. Furthermore, the selected samples correspond to peridotites that have been largely serpentinized during the oceanic stage [*Hattori and Guillot*, 2007; *Debret et al.*, 2013a,b ; *Lafay et al.*, 2013; *Schwartz et al.*, 2013]. Thus the observed variations of $Fe^{3+}/Fe_{Total\ (BR)}$ ratio cannot reflect a contamination process during subduction or different serpentinization degree of the initial oceanic peridotite. This result attests that the reaction lizardite to antigorite is a redox reaction accompanied by a reduction of about 25% of the $Fe_2O_3{}^{Tot}{}_{(BR)}$ (Figure 6a). Among the minerals involved during this phase transitions, magnetite and serpentine minerals are the main iron carrier and they are both affected by the reduction. Indeed, during subduction, the growth of antigorite at the expense of lizardite is associated with a decrease of modal magnetite (Figure 6b) due to a progressive dissolution of the magnetite grains at mesh rim (Figure 2c). This decrease is more rapid in Cpx- and Sp-poor samples (i.e. Fe-poor samples), than in Cpx- and Sp-rich samples (i.e. Fe-rich samples, Table 1) because Cpx and Sp are respectively transformed into Mgt2 + Atg and Mgt2 + Cr-Sp + Atg assemblages (Figure 3a-d). Nevertheless, in Atg-serpentinites, there is no more oceanic lizardite, magnetite, mantle Cpx or Sp, and the magnetite mode is close to 1%. Magnetite has been progressively consumed and may act as a reactant during the prograde redox reaction lizardite to antigorite. This observation may also suggest that magnetite is metastable in Atg-serpentinite at eclogite facies.

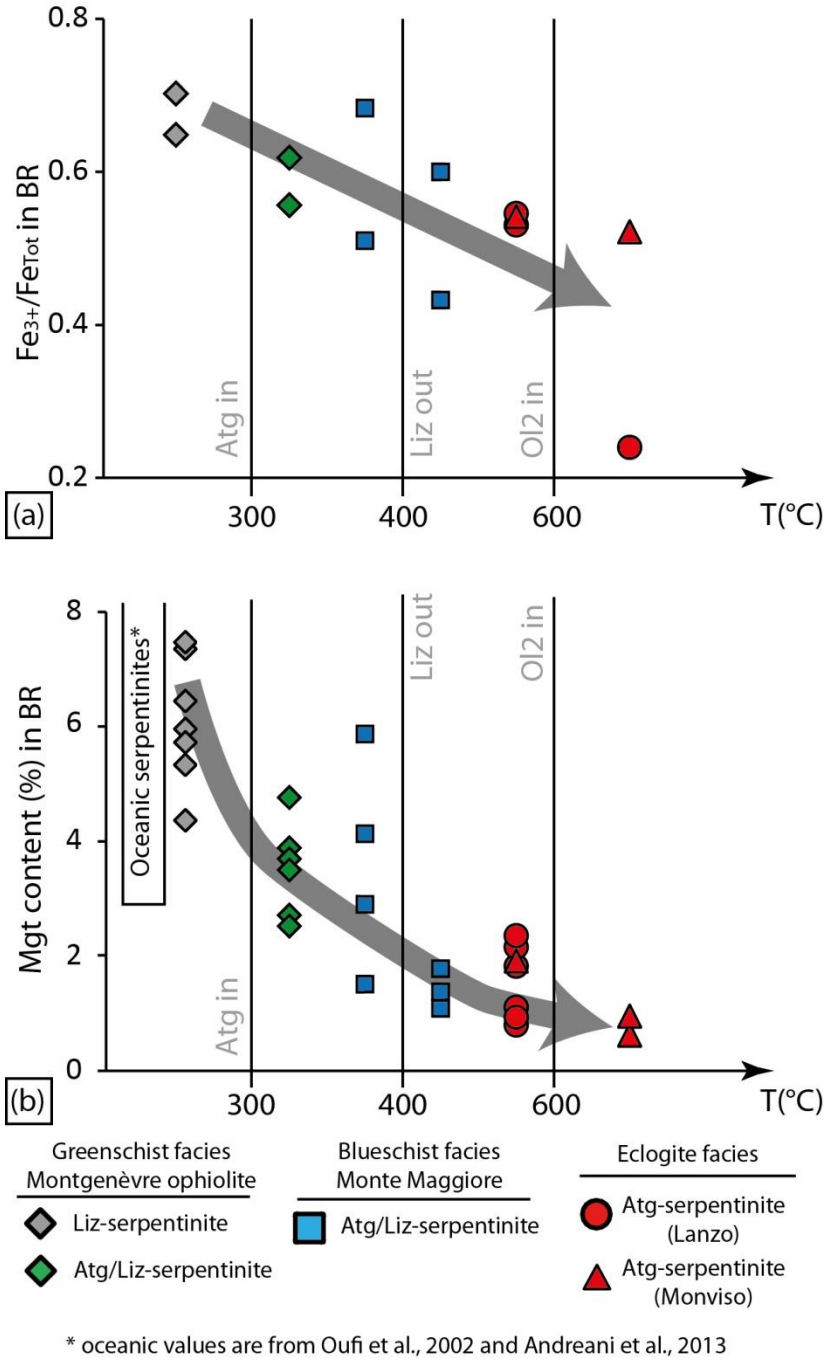


Figure 6: Diagram presenting the evolution of (a) $Fe^{3+}/Fe_{Total\ (BR)}$ and (b) modal magnetite versus temperature. The progressive increase of temperature is first marked by the growth of antigorite at 300°C and then by the disappearance of lizardite at 400°C [Evans, 2004; Schwartz et al., 2013] and finally by the occurrence of secondary olivine at 600°C [Bromiley and Pawley, 2003].

The modal magnetite decrease is inversely correlated to the Fe content of serpentine (Figure 8) expressing the fact that the Fe lost during magnetite dissolution is transferred to serpentine. Thus, there is no room for Fe addition by fluids to the rock during the phase transition lizardite to antigorite in our samples [*Frost*, 1991; *O'Hanley and Dyar*, 1993]. This

is in good agreement with our previous geochemical study attesting that the alpine ophiolites have evolved in relative closed system during subduction [*Debret et al.*, 2013b]. It also confirms the immobile character of Fe during serpentinization at the metric scale.

The Figure 7a shows that Fe^{3+}/Fe_{Total} ratio in serpentine minerals decreases non-linearly with prograde metamorphism and this tendency varies with $Fe_2O_3{}^{Tot}_{(BR)}$ content of the rock during first reaction stages. At the Montgenèvre ophiolite, in Fe-low Atg/Liz-serpentinites, the Fe^{3+}/Fe_{Total} ratio decreases from 0.74 - 0.97 in the mesh-like texture to 0.50-0.69 in the antigorite (Table 3). While at the Monte Maggiore, in Fe-rich Atg/Liz-serpentinites, this ratio is constant during the recrystallization of mesh-like texture (0.80-0.93) into antigorite (0.80-0.95), and remains close to oceanic serpentines. At eclogite facies, in Atg- and Atg/Ol2-serpentinites, the antigorite (Fe^{3+}/Fe_{Total} = 0.44-0.63) is more reduced whatever the $Fe_2O_3{}^{Tot}_{(BR)}$ content of the bulk rock (Tables 1 and 3). Thus, the redox reaction associated with the whole lizardite → antigorite transition finally represents a reduction of ~50% of the serpentine Fe.

The global reduction of Fe in the bulk rock is the result of a diminution of the modal magnetite and a reduction of the Fe in serpentine. Nevertheless, the sole study of Fe oxidation state in serpentinite does not explain the full redox reaction that must be written as:

$$\text{RED} + (Fe^{3+})\text{-Liz} + \text{Magnetite} \rightarrow (Fe^{2+})\text{-Atg} + \text{OX}$$

with RED a reduced phase, and OX an oxidized phase. This reaction thus implies the oxidation of reduced oceanic species during the lizardite → antigorite transition. At the ridge, the ODP/IODP studies have reported several examples of crystallization of reduced phases during serpentinization processes. For example, the formation of mesh and bastite textures can be associated with the crystallization of sulfide [*Alt and Shanks*, 2003; *Delacour et al.*,

2008a] or organic carbon [*Delacour et al.*, 2008b] that can potentially participate to this reaction.

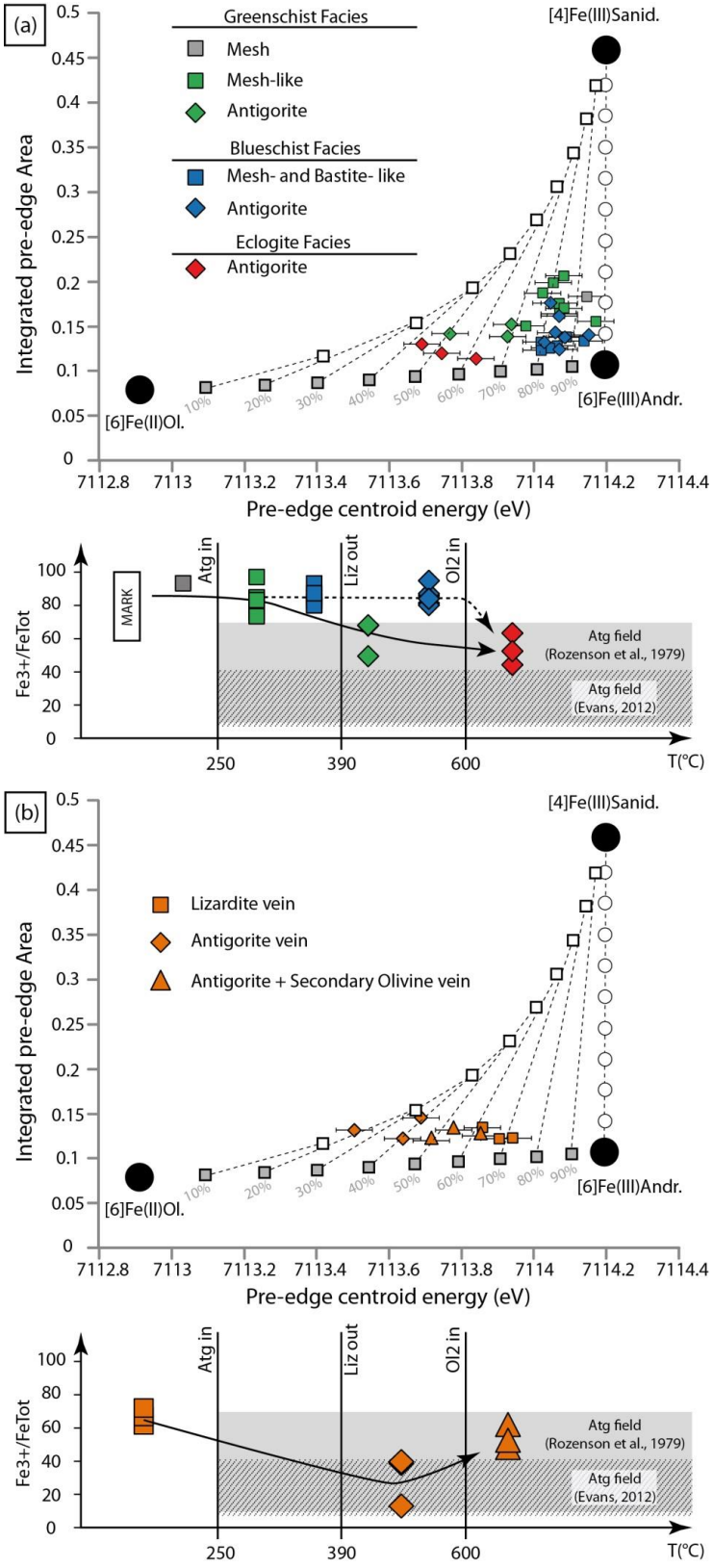


Figure 7: Calibration grids modified after Wilke et al. [2001] and quantification of the Fe^{3+}/Fe_{Total} ratio in serpentine. The pre-edge centroid energy error is 0.05 eV [Wilke et al., 2001]. (a) Evolution of serpentine pre-edge parameters (Integrated pre-edge Area Vs Pre-edge centroid energy) and corresponding evolution of the Fe^{3+}/Fe_{Total} ratio in serpentinites with prograde metamorphism. Two evolutions are displayed: the black arrow correspond to low Fe samples and the dashed arrow, to high Fe samples. MARK values are from Andreani et al., [2013]. (b) Evolution of serpentine pre-edge parameters and corresponding evolution of the Fe^{3+}/Fe_{Total} ratio in serpentine veins from SSP.

In intra-oceanic serpentinites, the sulfides occur as disseminated micrometric grains in mesh or bastite textures [*Alt and Shanks*, 2003]. During subduction, the S is removed from serpentine during the prograde transition lizardite to antigorite suggesting that sulfides are dissolved and then released in a fluid phase [*Debret et al.*, 2013c]. Studies of primary melt inclusions of arc magmas have suggested that S is transferred from the slab to the mantle wedge [*Métrich et al.*, 1999; *Bouvier et al.*, 2010]. According to the global reduction of Fe during the lizardite to antigorite transition, we can propose that S is removed under an oxidized form within a fluid phase that escapes the system (e.g. SO_X). Because only a small amount of water is expected to be released during the lizardite to antigorite transition (e.g. *Evans*, 2004], the released fluid should be dominated by the oxidized SO_X rather than by H_2O. This implies that the fluid generation and the mobility of volatile (or trace elements?) during the first stage of subduction is mostly controlled by redox reactions rather than dehydration reactions.

The antigorite dehydration into secondary olivine: a way to produce H_2 in subduction zones?

In alpine serpentinites, few variations of serpentine Fe redox state have been observed with antigorite breakdown (Tables 1 and 3). The secondary olivine assemblages represent less than ~10% of the rock. Their formation is not sufficient to modify the redox state of the remaining antigorite. On the other hand, in the SSP, the serpentine veins correspond to relatively closed systems where the local dehydration degree can reach ~40% (Figure 4b).

In the SSP, the oceanic lizardite veins display lower Fe^{3+}/Fe_{Total} ratio than the ones observed in serpentinite. This is inherited from the lower serpentinization degree of the SSP on the seafloor since experimental and natural results have shown that the magnetite mode and Fe^{3+}/Fe_{Total} ratio of the serpentine progressively increase with the serpentinization degree [*Marcaillou et al.*, 2011; *Andreani et al.*, 2013].

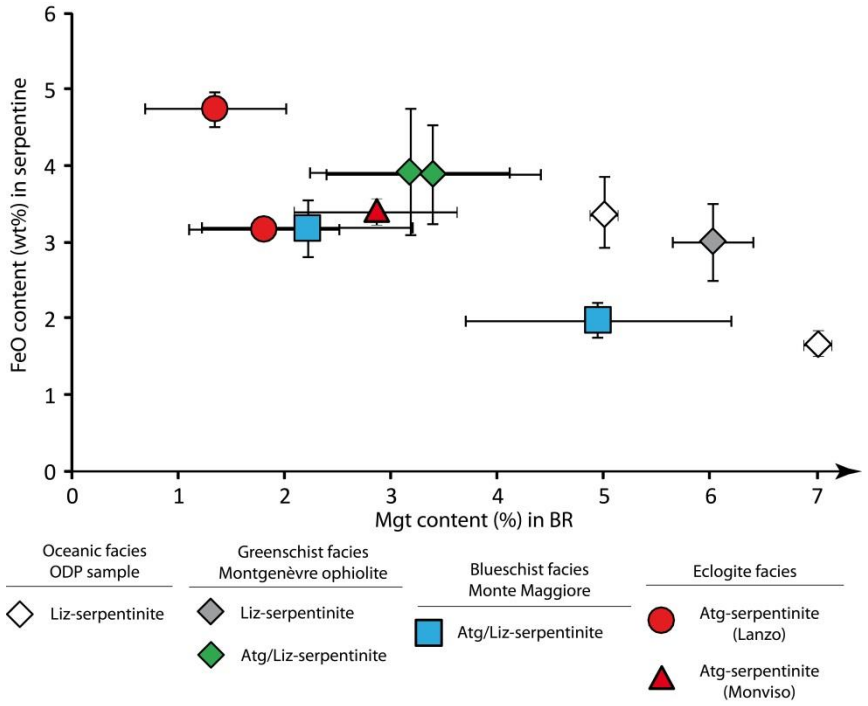


Figure 8: Diagram of the mean values of FeO content in serpentine versus modal magnetite in bulk rock (BR). The error bars correspond to the standard deviation of the mean values. The data indicate these parameters are inversely correlated.

As previously observed in the serpentinite, the SSP antigorite veins have a lower Fe^{3+}/Fe_{Total} ratio than lizardite veins. It corresponds to a reduction of about 50% of the Fe contained in serpentine. The occurrence of secondary olivine is accompanied with a new increase of the Fe^{3+}/Fe_{Total} ratio that increases from 0.1-0.4 in prograde antigorite (Figure 4a) to 0.5-0.6 (Figure 7b) in the remaining antigorite associated with secondary olivine (Figure 4b).

This observation questions on the nature of the fluid released during the first stage of antigorite dehydration. Previous studies realized on the meta-peridotites of Almirez massif have proposed that antigorite dehydration results in the growth of enstatite, olivine and chlorite and release of H_2O [*Trommsdorff et al.*, 1998; *Padron-Narvarta et al.*, 2011]. Even if it is assumed that enstatite and olivine mainly incorporate Fe^{2+}, the redox of this reaction is poorly constrained because the Fe oxidation state of the chlorite and the modal magnetite evolution remain unknown. Indeed, during antigorite dehydration, the crystallization of highly oxidized phases could result in a H_2O reduction and the release of H_2 [e.g. *Scambelluri et al.*, 2001].

In alpine ophiolites, only the first stage of serpentinite dehydration has been observed in the Monviso and Lanzo ophiolites. This episode is accompanied by the quasi-total disappearance of magnetite (Figure 6b) and by the formation of a Fe^{3+}-antigorite and secondary olivine assemblage [*Debret et al.*, 2013a; *Schwartz et al.*, 2013]. Thus, we proposed that the water released during antigorite breakdown (Fe^{2+}-Atg + Mgt → Ol2 +H_2O) allow the oxidation of the remaining antigorite and thus the production of H_2 (H_2O + Fe^{2+}-Atg → Fe^{3+}-Atg + H_2). This H_2 production occurs only if the water stays long enough in the rock to re-equilibrate with the remaining antigorite. This result suggests that antigorite breakdown can potentially release reduced fluids (e.g. XH_2) to the mantle wedge.

CONCLUSIONS

During subduction, with the increase of P-T conditions from greenschist to blueschist facies the oceanic lizardite and chrysotile assemblages are progressively recrystallized into antigorite. This episode is accompanied by a decrease of $Fe^{3+}/Fe_{Total\ (BR)}$ without changes of $Fe_2O_3{}^{Tot}{}_{(BR)}$ attesting for a reduction of Fe in the serpentinite. Among the minerals involved during this phase change, magnetite and serpentine are the main iron carrier and they are both

affected by the reduction process. Magnetite is progressively dissolved during lizardite destabilization while, in Atg-serpentinites, the antigorite has a lower Fe^{3+}/Fe_{Total} than oceanic assemblages. This reduction has to be accompanied by the oxidation of a reduced phase such as sulfide or carbon and by the release of highly oxidized fluids (e.g. H_2O, SO_X or CO_2). These fluids have a great oxidizing potential, e.g., during mantle wedge metasomatism by SO_2 fluids, 1 mole of S (S^{2+}) can oxidize 4 moles of Fe^{2+} during the SO_2 reduction to sulfide (S^{2-}). It also suggests that the redox change during the transition lizardite to antigorite controls the formation of a fluid phase and thus the mobility of volatile and/or trace elements.

At greater depth, the nature of the released fluid remains unclear. In one hand, previous studies [e.g. *Padron-Narvarta et al.*, 2011] have shown that during the full dehydration of the serpentinite, the antigorite is replaced by enstatite, olivine and chlorite assemblages. Even if the redox state of Fe in chlorite and the magnetite mode evolution remain unknown, it seems that this episode is accompanied by a reduction of Fe and a massive released of H_2O [*Padron-Narvarta et al.*, 2011]. On the other hand, our study shows that the first stage of antigorite breakdown occurs in a reduced environment. Thus, the water released will oxidize the remaining antigorite and associated phases allowing the production of reduced fluids (e.g. H_2, CH_4).

ACKNOWLEDGMENTS

We thank D. Andrault (LMV, Clermont-Ferrand) for his assistance during XANES spectra acquisition and J.-L. Devidal (LMV, Clermont-Ferrand) for microprobe analyses. This study was supported by XXXX and XXXX. This is Laboratory of Excellence *ClerVolc* contribution n°XX.

Rock	Serpentinite													SSP			
Metamorphic facies	Greenschist				Blueschist				Eclogite					Blueschist		Eclogite	
Sample name	ICH02	Bch10	Bch6	Bch9	MM8	MM 15	MM19	MM2	Vis1	LZ14b	RO1	LZ27a1	Vis5b	MAG33	MAG26	LZ17a	LZ19
Rock Type	Liz-Serpentinite		Atg/Liz-Serpentinite		Atg/Liz-Serpentinite			g-Serpentin	Liz-Serpenti	Atg-Serpentinite		Ol2/AtgSerpentinite					
Serpentine minerals	Liz	Liz	Liz +/- Atg	Liz, Atg	Liz, Atg	Liz, Atg	Atg +/- Liz	Atg	Liz, Atg	Atg	Atg +/-Ol2	Atg, Ol2	Atg, Ol2	Liz +/- Atg	Atg +/- Liz	Liz, Atg	Atg, Ol2
SiO2	39.55	38.84	39.19	40.21	38.55	39.53	39.13	40.13	39.97	39.03	39.70	40.03	38.34	41.13	42.08	42.64	41.89
Al2O3	0.99	2.00	2.64	3.03	1.92	2.14	1.95	1.82	1.96	2.37	2.85	2.33	1.31	2.26	2.24	2.64	2.99
Fe2O3	7.79	8.10	7.94	7.95	9.53	7.88	8.88	7.96	8.07	8.42	8.14	8.45	9.17	8.41	8.31	8.86	8.87
MgO	37.93	37.80	36.53	36.04	37.38	36.34	38.26	37.80	36.19	38.13	36.04	38.55	40.08	39.50	40.11	39.49	38.58
CaO	0.05	0.98	1.33	1.84	0.87	1.87	0.37	0.65	2.58	0.02	2.10	1.46	0.86	2.16	2.39	2.62	3.13
Na2O	b.d.l.	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	b.d.l.	0.35	0.22	0.34	b.d.l.	0.01	0.01	0.09	0.15
K2O	b.d.l.	0.02	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.03	0.04	0.01	b.d.l.	0.32	0.17	0.25	0.01	0.13	0.07	b.d.l.	b.d.l.
TiO2	0.02	0.05	0.07	0.09	0.06	0.06	0.05	0.04	0.02	0.07	0.10	0.07	0.04	0.06	0.07	0.09	0.12
MnO	0.09	0.11	0.10	0.10	0.10	0.12	0.09	0.12	0.07	0.04	0.12	0.14	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13
P2O5	b.d.l.	0.01	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
LOI	13.18	12.13	11.79	11.02	12.13	11.29	10.92	11.62	10.41	11.34	10.46	7.93	9.93	5.98	4.23	3.09	3.43
Tot	99.60	100.05	99.65	100.31	100.57	99.29	99.71	100.18	99.29	100.11	99.91	99.55	99.89	99.78	99.63	99.66	99.31
FeO (Fe2+ Titration)	2.14	2.65	2.83	3.32	2.81	3.67	4.80	2.96	3.47	3.63	3.61	6.25	4.15	5.46	7.14	6.49	7.03
Fe3+/FeTot	0.70	0.65	0.62	0.56	0.68	0.51	0.43	0.60	0.54	0.54	0.53	0.24	0.52	0.33	0.13	0.25	0.19
%Mag	6(3)	6.1(4)	3.4(4)	3.2(2)	4.9(2)	2.2(2)	1.2(2)	1.4(2)	3.4(2)	1.8(4)	1(2)	<1	1.2(2)	<1	<1	<1	<1
Standard deviation	0.4	1.5	0.9	1.0	1.3	1.0	0.2	0.5	0.8	0.7	0.1	-	0.9	-	-	-	-

Table 1: Bulk rock analysis of serpentinites and SSP

Sample	ICh02	BCh9		BCh6		MM8		MM15		Vis1		LZ14b	RO1	Vis5b			LZ27a1	
Analysis	8	11	5	6	2	15	11	21	9	8	9	9	6	17	3	8	12	14
Mineral	Liz	Liz	Atg	Liz	Atg	Liz	Atg	Liz	Atg	Liz	Atg	Atg	Atg	Atg	Ol2 (core)	Ol2 (rims)	Atg	Ol2
SiO2	42.40	42.20	44.62	42.47	44.17	42.86	43.39	41.79	41.90	42.43	43.42	43.20	42.90	42.56	40.74	41.68	43.22	40.20
TiO2	0.04	0.06	0.01	0.02	0.03	0.04	0.03	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.03	0.01	0.01
Al2O3	1.46	1.18	0.45	1.88	0.20	1.17	0.97	1.67	2.07	2.38	1.46	1.87	2.03	1.32	b.d.l.	0.19	1.14	0.01
FeO	2.85	4.17	3.70	3.90	4.17	1.87	2.08	3.18	3.22	2.90	2.78	3.18	4.75	2.83	10.99	6.38	4.25	14.55
NiO	0.12	0.14	0.10	0.18	0.17	0.11	0.13	0.21	0.15	0.01	0.03	0.21	0.14	0.17	0.36	0.11	0.23	0.40
MnO	0.09	0.09	0.12	0.12	0.11	0.10	0.09	0.06	0.06	0.07	0.05	0.03	0.08	0.06	0.44	0.26	0.06	0.37
MgO	38.19	37.36	38.29	38.09	38.08	39.52	40.07	38.59	38.56	38.68	38.74	38.10	36.62	39.18	47.62	51.44	37.79	45.01
CaO	0.13	0.33	0.04	0.15	0.05	0.03	0.01	0.12	0.02	0.03	0.01	0.02	0.06	0.04	0.02	0.04	0.01	0.01
Na2O	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.09	0.01	b.d.l.	0.01	0.03	0.03
K2O	0.02	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.04	b.d.l.
Cr2O3	0.24	0.32	b.d.l.	0.20	0.04	0.22	0.06	0.35	0.14	0.31	0.43	0.25	0.09	0.36	0.02	0.02	0.02	0.03
Total	85.55	85.94	87.37	87.08	87.06	85.96	87.01	86.03	86.17	86.86	86.96	86.90	86.81	86.57	100.22	100.14	87.07	100.62
Si		2.01	2.08	1.99	2.07	2.02	2.02	1.98	1.98	1.98	2.02	2.02	2.02	2.00	1.00	1.00	2.03	1.00
Al		0.07	0.02	0.11	0.01	0.06	0.05	0.09	0.12	0.13	0.08	0.10	0.11	0.07	<0.01	0.01	0.06	<0.01
Ti		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Fe(FeO)		0.17	0.14	0.15	0.16	0.07	0.09	0.13	0.13	0.11	0.11	0.12	0.19	0.11	0.23	0.13	0.18	0.30
Ni		0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	0.01	0.01
Mg		2.66	2.66	2.67	2.66	2.77	2.78	2.73	2.72	2.70	2.69	2.66	2.57	2.75	1.75	1.85	2.65	1.67
Mn(MnO)		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	0.01
Na		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ca		0.02	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
K		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-
Cr		0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
OH		4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	-	-	4.00	-
Total		8.95	8.91	8.95	8.92	8.95	8.95	8.96	8.96	8.94	8.93	8.92	8.92	8.96	3.00	2.99	8.94	3.00
FeO min	2.4	4	3.56	2.74	3.9	1.68	1.68	2.81	2.9	1.24	0.79	3.01	4.46	1.79	5.91	10.58	3.77	12.43
FeO max	3.46	4.33	3.89	4.35	4.44	2.23	2.51	4.42	4.37	3.04	3.49	3.33	5.03	4.72	7.06	11.38	4.83	15.42

Sample	LZ17		Mag32	LZ35c	LZ19		LZ34b	
Analysis	4	6	16	6	3	3	6	7
Mineral	Liz	Atg	Liz	Atg	Atg	Ol2	Atg	Ol2
SiO2	41.25	43.04	41.64	42.38	42.34	41.58	43.40	41.42
TiO2	0.03	0.01	0.06	0.01	<0.01	0.01	0.01	0.06
Al2O3	0.48	1.07	1.37	1.60	3.13	0.11	1.68	0.01
FeO	4.09	4.26	5.07	8.25	3.84	11.52	3.22	11.08
NiO	0.10	0.11	0.18	0.10	0.15	0.31	0.17	0.44
MnO	0.08	0.03	0.11	0.10	0.04	0.19	0.03	0.32
MgO	39.80	37.62	37.41	34.76	37.56	46.92	38.25	47.42
CaO	0.05	0.16	0.03	0.03	0.11	0.03	0.01	0.41
Na2O	0.02	0.04	0.01	<0.01	0.01	0.00	0.03	0.01
K2O	0.02	0.10	0.01	<0.01	0.05	-	0.03	-
Cr2O3	0.12	0.25	0.30	0.01	0.27	0.01	0.03	0.05
Total	86.02	86.68	86.19	87.24	87.50	100.69	86.85	101.19
Si	1.97	2.03	1.99	2.02	1.98	1.02	2.03	1.01
Al	0.03	0.06	0.08	0.09	0.17	<0.01	0.09	<0.01
Ti	<0.01	<0.01	0.00	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Fe(FeO)	0.17	0.17	0.20	0.33	0.15	0.24	0.13	0.23
Ni	<0.01	<0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg	2.83	2.65	2.67	2.48	2.61	1.71	2.67	1.72
Mn(MnO)	<0.01	<0.01	0.00	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
Na	<0.01	<0.01	0.00	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ca	<0.01	0.01	0.00	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01
K	<0.01	0.01	0.00	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-
Cr	<0.01	0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.00
OH	4.00	4.00	4.00	4	4.00	-	4.00	-
Total	9.01	8.94	8.96	8.93	8.94	2.98	8.93	2.99
FeO min	1.84	3.13	3.92	8.1	3.75	10.62	2.91	9.83
FeO max	8.25	7.28	6.2	8.4	3.93	12.06	3.45	11.93

Table 2: Microprobe analysis mean value of serpentine forming serpentinites and SSP. The detail composition of serpentine minerals from samples RO1, LZ14b, LZ27a1, LZ17, LZ19, Vis5b, LZ34b, and ICh02 are available in Debret et al. [2013a], Schwartz et al. [2013], and Lafay et al. [2013].

Sample	Mineral	Texture	Pre-edge centroid		Fe3/FeTot	Error Fe3/FeTot
			Air	Position		
Standards	Olivine		0.079	7112.96		
	Sanidine		0.457	7114.19		
	Andradite		0.158	7113.97		
Serpentinites						
ICh02	Liz	Mesh	0.184	7114.14	93	6
BCh6	Liz +/- Atg	Mesh	0.165	7114.07	85	6
	Liz, Atg	Vein	0.156	7114.17	97	6
	Liz, Atg	Vein	0.171	7114.08	85	6
	Liz, Atg	Vein	0.207	7114.08	84	6
BCh9	Liz, Atg	Mesh	0.188	7114.02	76	7
	Liz, Atg	Mesh	0.176	7114.07	83	6
	Liz, Atg	Mesh	0.199	7114.05	80	8
	Liz, Atg	Mesh	0.151	7113.97	74	6
	Atg	Vein	0.153	7113.94	68	6
	Atg	Vein	0.139	7113.92	69	5
	Atg	Vein	0.142	7113.77	50	6
MM8	Liz, Atg	Mesh	0.134	7114.14	93	6
	Liz, Atg	Mesh	0.133	7114.02	80	6
	Liz, Atg	Mesh	0.129	7114.06	85	6
	Liz, Atg	Mesh	0.126	7114.04	83	6
	Liz, Atg	Mesh	0.124	7114.02	80	6
	Liz, Atg	Mesh	0.139	7114.09	87	5
	Atg	Mesh rim	0.133	7114.03	81	5
	Atg	Mesh rim	0.125	7114.07	86	5
	Atg	Cpx rim	0.177	7114.04	80	6
	Atg	Cpx rim	0.162	7114.07	84	6
	Atg	Cpx rim	0.138	7114.08	87	5
	Atg	Sp rim	0.141	7114.15	95	6
	Atg	Sp rim	0.144	7114.06	84	6
LZ14b	Atg	-	0.120	7113.74	52	5
Vis5b	Atg	Associated with Ol2	0.114	7113.84	63	5
LZ27a1	Atg	Associated with Ol2	0.131	7113.69	44	6
SSP						
LZ17	Liz	Vein	0.123	7113.94	72	6
	Atg	Vein	0.145	7113.69	39	8
Mag32	Liz	Vein	0.134	7113.86	62	5
	Liz	Vein	0.122	7113.90	67	5
LZ35c	Atg	Vein	0.122	7113.64	40	5
	Atg	Vein	0.131	7113.50	13	10
LZ19	Atg	Vein associated with Ol2	0.123	7113.72	49	5
LZ34b	Atg	Vein associated with Ol2	0.128	7113.85	62	6
	Atg	Vein associated with Ol2	0.134	7113.78	53	5

Table 3: Pre-edge characteristics of serpentine minerals.

References

Alt, J., and W. C. S. Shanks, (2003), Serpentinization of abyssal peridotites from the MARK area , Mid-Atlantic Ridge : Sulfur geochemistry and reaction modeling, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(4), 641–653.

Andersen, T., and E.R. Neumann (2001), Fluid inclusions in mantle xenoliths, *Lithos,* 55, 301–320.

Andreani, M., C. Mével, A.M. Boullier, and J. Escartin (2007), Dynamic control on serpentine crystallization in veins: constraints on hydration processes in oceanic peridotites, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8, Q02012, doi: 10.1029/2006GC001373.

Andreani, M., M. Muñoz, C. Marcaillou, and A. Delacour (2013), µXANES study of iron redox state in serpentine during oceanic serpentinization, *Lithos*, doi: 1016/j.lithos.2013.04.008

Arculus, R.J. (1994), Aspects of magma genesis in arcs, *Lithos*, 33, 189–208.

Bach, W., H. Paulick, C.J. Garrido, B. Ildefonse, W.P. Meurer, and S. Humphris (2006), Unravelling the sequence of serpentinization reactions: petrography, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR 15°N (ODP lesg 209, site 1274), *Geophysical Research Letters*, 33, L13306.

Berndt, M. E., D. E. Allen, and W. E. Seyfried (1996), Reduction of CO2 during serpentinization of olivine at 3008C and 500 bar, *Geology*, 24, 351-354.

Bolfan-Casanova, B., M. Muñoz, C. McCammon, E. Deloule, A. Férot, S. Demouchy, L. France, D. Andrault, and S. Pascarelli (2012), Ferric iron and water incorporation in wadsleyite under hydrous and oxidizing conditions: A XANES, Mössbauer, and SIMS study, *American Mineralogist,* 97, 1483–1493.

Bouvier, A.S., E. Deloule, and N. Métrich (2010), Fluid inputs to magma sources of St. Vincent and Grenada (Lesser Antilles): New insights from trace elements in olivine-hosted melt inclusions, *Journal of petrology*, 51, 1597-1615.

Bromiley, G.D. and A.R. Pawley (2003), The stability of antigorite in the systems MgO-SiO_2-H_2O (MSH) and MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O (MASH): the effects of Al3+ substitution on high-pressure stability, *American Mineralogist*, 88, 99–108.

Caby, R. (1995), Plastic deformations of gabbros in a slow-spreading mesozoic Ridges: example of the Montgenèvre Ophiolite,Western Alps, in: *Proc. Workshop on Mantle and Lower Crust Exposed in Oceanic Ridges and in Ophiolites*, *Kluwer, Dordrecht,* edited by R.L.M. Vissers and A. Nicolas, 123–145.

Canales, J.P., J.A. Collins, J. Escartin and R.S. Detrick (2000), Seismic structure across the rift valley of the Mid-Atlantic ridge at 23°20'N (MARK area): implications for crustal accretion processes at slow-spreading ridges, *Journal of Geophysical Research*, 105, 28411–28425.

Cannat, M., F. Fontaine and J. Escartín, (2010), Serpentinization and Associated Hydrogen and Methane Fluxes at Slow Spreading Ridges, *Geophysical Monograph Series*, 188, 241-263.

Cannat, M., C. Mével, M. Maïa et al. (1995), Thin crust, ultramafic exposure and rugged faulting patterns at the Mid- Atlantic Ridge (22°–24'N), *Geology*, 23, 49–52.

Charlou, J. (2002), Geochemistry of highH2 and CH4 vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (368140N,MAR), *Chemical Geology*, 191, 345-359.

Chalot-prat, F. (2005), An undeformed ophiolite in the Alps : Field and geochemical evidence for a link between volcanism and shallow plate tectonic processes, in: *Special papers – Geological Society of America*, 388, 751-780.

Debret B., M. Andreani, M. Godard, C. Nicollet and S. Schwartz (2013b), Trace element behaviour during serpentinization/deserpentinization of an eclogitized oceanic lithosphere: a LA-ICPMS study of the Lanzo ultramafic massif (Western Alps), *Chemical Geology*.

Debret B., K. Koga, C. Nicollet, M. Andreani and S. Schwartz (2013c), F, Cl and S input via serpentinite in subduction zones: implications on the nature of the fluid released at depth, *Terra Nova*.

Debret, B., C. Nicollet, M. Andreani, S. Schwartz and M. Godard (2013a), Three steps of serpentinization in an eclogitized oceanic serpentinization front (Lanzo Massif - Western Alps), *Journal of Metamorphic Geology*, 31, 165–186.

Delacour, A., G.L. Früh-Green and S.M. Bernasconi (2008a), Sulfur mineralogy and geochemistry of serpentinites and gabbros of the Atlantis Massif (IODP Site U1309), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 5111–5127.

Delacour A., G.L. Früh-Green, S.M. Bernasconi, P. Schaeffer and D.S. Kelley (2008b), Carbon geochemistry of serpentinites in the Lost City Hydrothermal system, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 3681-3702.

Dick, H. J. B., J. Lin and H. Schouten (2003), An ultraslow-spreading class of ocean ridge, *Nature*, 426, 405–12.

Evans, B.W. (2004), The Serpentinite Multisystem Revisited : Chrysotile Is Metastable, *International Geology Review*, 46, 479–506.

Evans, B.W., M.D. Dyar and S.M. Kuehner, (2012), Implications of ferrous and ferric iron in antigorite, *American Mineralogist*, 97, 184–196.

Frost, B.R. (1991), Magnetic petrology and factors that control the occurrence of magnetite in crustal rocks, *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 25, 489-509.

Frost, D.J. and C. McCammon (2008), The Redox State of Earth's Mantle, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 36, 389–420.

Fuchs, Y., J. Linares and M. Mellini (1998), Mössbauer and infrared spectrometry of lizardite-1T from Monte Fico, Elba, *Physics and Chemistry of Minerals,* 26, 111–115.

Garrido, C. J., V. López Sánchez-Vizcaíno, M.T. Gómez-Pugnaire, V. Trommsdorff, O. Alard, J.L. Bodinier and M. Godard (2005), Enrichment of HFSE in chlorite-harzburgite produced by high-pressure dehydration of antigorite-serpentinite: Implications for subduction magmatism. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 6, Q01J15. doi:10.1029/2004GC000791

Godard, M., Y. Lagabrielle, O. Alard and J. Harvey (2008), Geochemistry of the highly depleted peridotites drilled at ODP Sites 1272 and 1274 (Fifteen-Twenty Fracture Zone, Mid-Atlantic Ridge): Implications for mantle dynamics beneath a slow spreading ridge, *Earth and Planetary Science Letters*, 267, 410–425.

Hattori, K. H., and S. Guillot (2007), Geochemical character of serpentinites associated with high- to ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Alps, Cuba, and the Himalayas: Recycling of elements in subduction zones, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8, Q09010. doi:10.1029/2007GC001594

Jackson, M.D., and M. Ohnenstetter (1981), Peridotite and gabbroic structures in the Monte Maggiore massif, Alpine Corsica, *Journal of Geology*, 89, 703–719.

Kelley, K.A., and E. Cottrell (2009), Water and the oxidation state of subduction zone magmas, *Science*, 325, 605–7.

Klein, F., and W. Bach (2009), Fe-Ni-Co-O-S phase relations in peri- dotite^seawater interactions, *Journal of Petrology*, 50, 37-59.

Klein, F., W. Bach, N. Jöns, T. McCollom, B. Moskowitz and T. Berquo (2009), Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 158N on the Mid-Atlantic Ridge, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 6868-6893.

Lafay, R., F. Deschamps, S. Schwartz, S. Guillot, M. Godard, B. Debret and C. Nicollet (2013), High-pressure serpentinites, a trap-and-release system controlled by metamorphic conditions: Example from the Piedmont zone of the western Alps, *Chemical Geology* 343, 38-54.

Lagabrielle, Y., and M. Cannat (1990), Alpine Jurassic ophiolites resemble the modern central Atlantic basement, *Geology*, 18, 319–322.

Lagabrielle, Y., S. Fudural, J.R. Kienast (1989), La couverture océanique des ultrabasites de Lanzo (Alpes occidentales): arguments lithostratigraphiques et pétrologiques, *Geodinamica Acta*, 3, 43–55.

Lee, C.T.A., P. Luffi, V. Le Roux, R. Dasgupta, F. Albarede and W. Leeman (2010), The redox of arc mantle using Zn/Fe systematics, *Nature,* 468, 681-685.

Li X.-H., M. Faure, W. Lin and G. Manatschal (2013), New isotopic constraints on age and magma genesis of an embryonic oceanic crust: The Chenaillet Ophiolite in the Western Alps, *Lithos*, 160-161, 283-291.

Lombardo, B., D. Rubatto, and D. Castelli (2002), Ion microprobe U-Pb dating of zircon from a Monviso metaplagiogranite: Implications for the evolution of the Piedmont-Liguri Tethys in the western Alps, *Ofioliti*, 27, 109–117.

López Sánchez-Vizcaíno, V., V. Trommsdorff, M.T. Gómez-Pugnaire, C.J. Garrido, O. Müntener and J.A.D. Connolly (2005), Petrology of titanian clinohumite and olivine at the high-pressure breakdown of antigorite serpentinite to chlorite harzburgite (Almirez Massif, S. Spain), *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149, 627–646.

Malvoisin, B., J. Carlut and F. Brunet (2012), Serpentinization of oceanic peridotites: A high-sensitivity method to monitor magnetite production in hydrothermal experiments, *Journal of Geophysical Research*, 117, B01104.

Malvoisin, B., C. Chopin, F. Brunet and M.E. Galvez (2011), Low-temperature Wollastonite Formed by Carbonate Reduction: a Marker of Serpentinite Redox Conditions, *Journal of Petrology*, 53, 159–176.

Manatschal, G., D. Sauter, A.M. Karpoff, E. Masini, G. Mohn and Y. Lagabrielle (2011), The Chenaillet Ophiolite in the French/Italian Alps: An ancient analogue for an Oceanic Core Complex?, *Lithos*, 124, 169–184.

Marcaillou, C., M. Muñoz, O. Vidal, T. Parra and M. Harfouche (2011), Mineralogical evidence for H2 degassing during serpentinization at 300°C/300 bar, *Earth and Planetary Science Letters*, 303, 281-290.

McCollom, T.M. and W. Bach (2009), Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 856–875.

Métrich N., P. Schiano, R. Clocchiatti and R. Maury (1999), Transfert of sulfur in subduction settings: An example from Batan island (Luzon volcanic arc, Philippines), *Earth and Planetary Science Letters*, 167, 1-14.

Mével, C., R. Caby and J.R. Kienast (1978), Amphibolite facies conditions in oceanic crust: example of amphibolitized flaser gabbros and amphibolites from the Chenaillet ophiolite massif (Hautes Alpes, France), *Earth & Planetary Science Letters*, 39, 98-108.

Mével, C. (2003), Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges, *Comptes Rendus Geoscience*, 335, 825–852.

Muñoz M., O. Vidal, C. Marcaillou, P. Sakura, O. Mathon and F. Farges (2013), Iron oxidation state in phyllosilicate single crystals using Fe-K edge and XANES spectroscopy: Effects of the linear polarization of the synchrotron X-ray beam, *American Mineralogist*, 98, 1187-1197.

O'Hanley, D. S and M.D. Dyar (1993), The composition of lizardite 1 T and the formation of magnetite in serpentinites, *American Mineralogist*, 78, 391–404.

O'Reilly, W. (1984), Rock and Mineral Magnetism, Blackie, New York, 220 pp.

Oufi, O. & Cannat, M. (2002), Magnetic properties of variably serpentinized abyssal peridotites, *Journal of Geophysical Research*, 107, 1978-2012.

Padron-Navarta, J.A., V. Lopez Sanchez-Vizcaino, C.J. Garrido and M.T. Gomez-Pugnaire (2011), Metamorphic Record of High-pressure Dehydration of Antigorite Serpentinite to Chlorite Harzburgite in a Subduction Setting (Cerro del Almirez, Nevado-Filabride Complex, Southern Spain), *Journal of Petrology*, 52, 2047–2078.

Parkinson I.J. and R.J. Arculus (1999), The redox state of subduction zones: insights from arc-peridotites, *Chemical Geology*, 160, 409–423.

Paulick, H., W. Bach, M. Godard, J.C.M. De Hoog, G. Suhr and J. Harvey (2006), Geochemistry of abyssal peridotites (Mid-Atlantic Ridge, 15°20′N, ODP Leg 209): Implications for fluid/rock interaction in slow spreading environments, *Chemical Geology*, 234, 179–210.

Pelletier, L. and O. Müntener (2006), High-pressure metamorphism of the Lanzo peridotite and its oceanic cover, and some consequences for the Sezia-Lanzo zone (northwestern Italian Alps), *Lithos*, 90, 111-130.

Piccardo, G.B. and L. Guarnieri (2010), The Monte Maggiore peridotite (Corsica, France): a case study of mantle evolution in the Ligurian Tethys. *Geological Society, London, Special Publications*, 337, 7–45.

Ravel B. and M. Newville (2005), ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *Journal of Synchrotron Radiation*, 12, 537-541

Reynard, B. (2013), Serpentine in active subduction zones. *Lithos*, doi : 10.1016/j.lithos.2012.10.012.

Reynard, B., J. Nakajima and H. Kawakatsu (2010), Earthquakes and plastic deformation of anhydrous slab mantle in double Wadati-Benioff zones, *Geophysical Research Letters*, 37, 24.

Savov, I.P., J.G. Ryan, M. D'Antonio and P. Fryer (2007), Shallow slab fluid release across and along the Mariana arc-basin system: Insights from geochemistry of serpentinized peridotites from the Mariana fore arc, *Journal of Geophysical Research*, 112, B09205.

Savov, I.P., J.G. Ryan, M. D'Antonio, K. Kelley and P. Mattie (2005), Geochemistry of serpentinized peridotites from the Mariana Forearc- Conical Seamount, ODP Leg 125: Implications for the elemental recycling at subduction zones, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6, Q04J15, doi:10.1029/2004GC000777.

Scambelluri, M., P. Bottazzi, V. Trommsdorff, R. Vannucci, J. Hermann, M.T. Gomez-Pugnaire and V. Lopez-Sanchez Vizcaino (2001), Incompatible element-rich £ uids released by antigorite breakdown in deeply subducted mantle, *Earth and Planetary Science Letters*, 192, 457–470.

Scambelluri, M., O. Muntener, J. Hermann, G.B. Piccardo and V. Trommsdorff (1995), Subduction of water into the mantle : History of an Alpine peridotite, *Geology*, 23, 459–462.

Scambelluri, M. and S. Tonarini (2012), Boron isotope evidence for shallow fluid transfer across subduction zones by serpentinized mantle, *Geology*, 40, 907–910.

Schwartz, S., P. Allemand and S. Guillot (2001), Numerical model of the effect of serpentinites on the exhumation of eclogitic rocks: insights from the Monviso ophiolitic massif (Western Alps), *Tectonophysics*, 342, 193–206.

Schwartz, S., J.M. Lardeaux, P. Tricart, S. Guillot and E. Labrin (2007), Diachronous exhumation of HP/LT metamorphic rocks from south-western Alps: evidence from fission-track analysis, *Terra Nova*, 19, 133–140.

Schwartz S., S. Guillot, B. Reynard, R. Lafay, B. Debret, C. Nicollet, P. Lanari and A.L. Auzende (2013), Pressure–temperature estimates of the lizardite/antigorite transition in high pressure serpentinites, *Lithos*, doi: 10.1016/j.lithos.2012.11.023.

Seyfried, W. E., D.I. Foustoukos and Q. Fu (2007), Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 3872-3886.

Song, S., L. Su, Y. Niu, Y. Lai and L. Zhang (2009), CH_4 inclusions in orogenic harzburgite: Evidence for reduced slab fluids and implication for redox melting in mantle wedge, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 1737–1754.

Stolper, E. M., and S. Newman (1994), The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas, *Earth and Planetary Science Letters*, 121, 293–325.

Trommsdorff, V., V. Lopez Sanchez-Vizcaıno, M.T. Gomez-Pugnaire and O. Müntener (1998), High pressure breakdown of antigorite to spinifex-textured olivine and orthopyroxene, SE Spain, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 132, 139–148.

Vils, F., O. Müntener, A. Kalt and T. Ludwig (2011), Implications of the serpentine phase transition on the behaviour of beryllium and lithium–boron of subducted ultramafic rocks, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 1249–1271.

Vitale Brovarone, A., O. Beyssac, J. Malavieille, G. Molli, M. Beltrando and R. Compagnoni (2013), Stacking and metamorphism of continuous segments of subducted lithosphere in a high-pressure wedge: The example of Alpine Corsica (France), *Earth-Science Reviews*, 116, 35–56.

Wilke, M., F. Farges, P.E. Petit, E.B. Gordon and F. Martin (2001), Oxidation state and coordination of Fe in minerals : An Fe K-XANES spectroscopic study, *American Mineralogist*, 86, 714–730.

Wunder, B., and W. Schreyer (1997), Antigorite : High-pressure stability in the system, *Lithos*, 41, 213–227.

Wunder, B., R. Wirth and M. Gottschalk (2001), Antigorite: Pressure and temperature dependence of polysomatism and water content, *European Journal of Mineralogy*, 13, 485–495.

VII.4.) Evolution du rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} dans les serpentines du Queyras

Des analyses XANES ont été effectuées sur les échantillons RQ30 (T = 340°C), RQ23 (T = 356°C) et RQ01 (T = 463°C) du Queyras. Ceux-ci ont des taux de serpentinisation proches de 100%. L'échantillon RQ30 est composé de textures maillées et bastites peu affectées par la subduction. Les mailles océaniques sont composées d'un assemblage à lizardite et chrysotile. La bordure de maille peut être partiellement recristallisée en antigorite. L'échantillon RQ23 est composé de serpentine à texture maillée partiellement recristallisées en antigorite : le cœur de la maille a un spectre RAMAN mixte entre la lizardite et l'antigorite ; la bordure de la maille est recristallisée en fines lamelles d'antigorite pure (Schwartz et al., 2013). Localement, des amas de ~ 200-300 µm de large sont composés d'antigorite pure. L'échantillon RQ01 est constitué exclusivement d'antigorite. Celle-ci est localement associée à des amas de magnétite.

Le cœur des mailles océaniques de l'échantillon RQ30 a un rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} de 0.87 identique à celui reporté pour les serpentines océaniques du Montgenèvre (Figure VII.12 ; ou du site intra-océanique Kane). Dans l'échantillon RQ23, les cœurs de maille mixtes ont un rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} de 0.76. L'antigorite pure a un rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} (0.48) plus faible que les mailles mixtes (Figure VII.12). Cette diminution du rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} est en bon accord avec les résultats obtenus dans les serpentines composant la plaque plongeante (cf. article G-cube). Il suggère une réduction du Fe lors de la transition lizardite vers antigorite. Dans l'échantillon RQ01, l'antigorite présente un rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} variant de 0.66-0.84. Celui-ci est supérieur à celui des antigorites composant les serpentinites de l'échantillon RQ23 (Figure VII.12) et Atg-serpentinites de la plaque plongeante. Ceci suggère une nouvelle oxydation de la serpentine à HT dans le prisme d'accrétion.

Lors de la transition lizardite vers antigorite, l'évolution du rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} dans les serpentines du Queyras est différent de celui de la plaque plongeante. En effet, ces serpentinites ont évolué en système ouvert et ont été contaminées par des fluides libérés lors de la déshydratation des sédiments. Ainsi, les variations du Fe^{3+}/Fe^{Tot} des serpentines du Queyras nous renseignent sur la composition et la nature des fluides contaminants les serpentinites lors de la subduction. Lors des premiers stades de la subduction, la formation d'antigorite est associée à une réduction du Fer. En admettant que la fO2 du milieu est contrôlée par les fluides relâchés lors de la déshydratation des sédiments, la réduction du Fe lors de la transition lizardite vers antigorite peut être expliquée par la circulation de fluides ayant un potentiel réducteur (O'Hanley & Dyar, 1995) : 0.33 Mgt + $SiO_{2(aq)}$ + Fe^{3+}-Liz → Fe^{2+}-Liz + $2FeO_{(aq)}$ + $0.67O_2$. Ceci suggère que le Fe est mobile dans les fluides et est extrait de la roche lors de la subduction dans le prisme d'accrétion. Néanmoins, cette hypothèse n'est pas vérifiable car les protolithes des serpentinites du Queyras sont différents et ont des teneurs en FeO hétérogènes (Lafay et al., 2013). Vers 400°C, Lafay et al. (2013) mettent en évidence une diminution des concentrations en FME de l'antigorite. Cette diminution peut être expliquée par un changement de la nature et de la composition des fluides contaminants les serpentinites. En effet, l'augmentation du rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} dans les antigorites traduit une oxydation de la serpentines. Celle-ci peut s'expliquer par la présence de fluides oxydants riches en H_2O, CO_X ou SO_X.

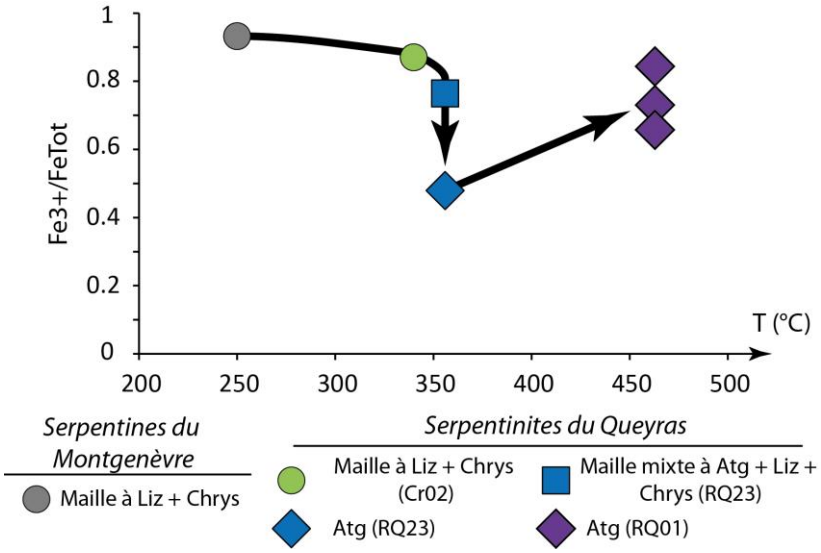


Figure VII.13 : Evolution du rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} des serpentines composant le prisme du Queyras avec l'augmentation de la température.

VII.5.) Conclusions

L'étude du Fer dans les serpentinites et les serpentines met en avant une réduction du Fe^{3+} lors de la transition lizardite vers antigorite. Cette réduction est contrôlée d'une part par une diminution progressive du mode de la magnétite depuis les Liz-serpentinites vers les Atg-serpentinites, et d'autre part par une diminution progressive du rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} dans l'antigorite par rapport à la lizardite. Ce changement à lieu sans modification de la composition en FeO de la roche totale car l'antigorite incorpore le fer libéré lors de la dissolution de la magnétite.

Le changement de l'état redox du Fe lors de la transition lizardite vers antigorite pourrait être un des facteurs contrôlant la mobilité de certains éléments et la nature des fluides formés lors des premiers stades de la subduction : la libération d'O est susceptible d'oxyder les phases réduites (e.g. carbonates ou sulfure) et de former des fluides de type SO_X ou CO_2 :

En contexte intra-océanique, la serpentinisation progressive de la péridotite est associée à une augmentation du rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} dans la roche. Cette augmentation est matérialisée par un enrichissement de la proportion modale de la magnétite et du Fe^{3+} dans la

serpentine. En parallèle à cette observation, nous avons vu que la serpentinisation progressive de la roche était aussi associé à un gain en FME, en halogène et volatils. Parmi les volatils, il est proposé que l'augmentation des concentrations en souffre dans la serpentine résulte de la cristallisation de micro-sulfures associés à la serpentine (Alt & Shanks, 2003).

Lors des premiers kilomètres de la subduction, la transition lizardite vers antigorite peut être associée à une diminution importante des FME attestant de l'existence d'une phase fluide s'échappant de la roche. Bien qu'il soit proposé que la cristallisation de l'antigorite soit accompagnée de la libération d'H_2O (Evans, 2004), nous avons vu que cette eau pouvait permettre l'initiation d'une nouvelle serpentinisation de la plaque plongeante. Ainsi, le faible volume d'eau libéré lors de la transition lizardite vers antigorite ne semble pas être intégralement transféré depuis la plaque plongeante vers le coin mantellique. A l'opposé, la transition lizardite vers antigorite est accompagnée d'une diminution importante du soufre dans les serpentines. Nous proposons que cette mobilisation du soufre s'effectue en réponse à la réduction du Fer :

$$Mgt + (Fe^{3+})\text{-}Liz + S \rightarrow (Fe^{2+})\text{-}Atg + SO_X$$

Ainsi, le soufre pourrait être un composant majeur de la phase fluide libérée lors de la transition lizardite vers antigorite. Dans ce cas de figure, la nature d'une phase fluide formée lors de la transition lizardite vers antigorite serait contrôlée par l'évolution de l'état redox de la roche.

Les travaux reportés dans la littérature (Deschamps et al., 2012) et dans cette thèse (Monte Maggiore) montrent que la formation d'antigorite dans la plaque plongeante n'est pas systématiquement associée à une diminution des FME et donc à la formation d'une phase fluide s'échappant de la roche. Parmi les FME, seul le Bore est systématiquement additionné dans la roche lors de la cristallisation de la lizardite en contexte intra-océanique (cf. Chapitre

V). Aussi, la diminution des concentrations en B lors de la transition lizardite vers antigorite est un bon marqueur des fluides libérés lors de la subduction. Sur la Figure VII.14, on peut observer une corrélation entre la composition en B des antigorites et leur rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot}. Les antigorites du Monte Maggiore présentent de fortes concentrations en B et un rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} anormalement élevé par rapport aux antigorites des autres sites ophiolitiques (Figure VII.14). Ceci suggère que le changement d'état redox du Fer est susceptible de former une quantité de fluide suffisante pour mobiliser le B lors de la transition lizardite vers antigorite. Les facteurs contrôlant la cinétique des réactions de réduction n'ont pas été mis en évidence lors de notre étude.

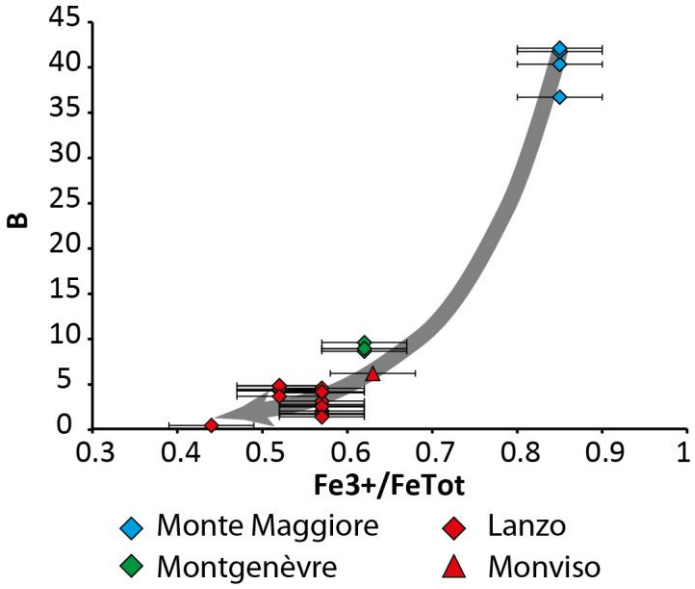


Figure VII.14 : Diagramme montrant la concentration des antigorites alpines en Bore en fonction de leur rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot}.

A plus haut degré métamorphique, la formation de l'olivine de déserpentinisation est accompagnée d'une libération massive d'H_2O (Trommsdorff et al., 1998). Cet épisode s'accompagne d'une augmentation en Fe^{3+} de l'antigorite résiduelle. Ceci suggère que l'H_2O libérée réagit avec la serpentine réduite environnante pour l'oxyder. Ceci entrainerait une réduction de H_2O en H_2. Dans les Alpes, ce stade est peu avancé et l'évolution de la nature et

de la composition des fluides libérés lors de la déshydratation progressive de la serpentinite n'a pas pu être déterminée (cf. Conclusion, Perspectives).

Conclusions et perspectives

Les travaux de terrain, de pétrologie et de géochimie menés au cours de cette thèse montrent que les ophiolites alpines ont enregistré différents stades de serpentinisation et déserpentinisation depuis l'océanisation jusqu'à la subduction. Grâce à l'observation conjointe des métagabbros et des serpentinites, nous avons pu reconstruire le trajet P-T des ophiolites alpines.

Dans les ophiolites alpines, lors des circulations fluides et du refroidissement de la lithosphère en contexte intra-océanique, les minéraux primaires des péridotites sont progressivement transformés en serpentine à texture maillée ou bastite et magnétite. Cet épisode est principalement préservé dans les serpentinites des ophiolites du Montgenèvre et de bas degré métamorphique du Queyras ainsi que dans les péridotites du Monte Maggiore et du massif du Lanzo. Lors de la subduction, depuis les faciès Schistes Verts à Schistes Bleus, la lizardite océanique est progressivement remplacée par de l'antigorite. Le champ divariant de la transition lizardite vers antigorite a été estimé dans le Queyras entre 300 et 400°C. Dans cet intervalle de température, la lizardite coexiste avec l'antigorite. A partir de 400°C, il semble que la lizardite ne soit plus stable. Dans les massifs éclogitiques (Lanzo et Monviso), la cinétique de la réaction lizardite / antigorite est principalement contrôlée par la déformation. Ainsi, les serpentinites foliées sont exclusivement composées d'antigorite alors que les serpentinites massives ou les péridotites peu serpentinisées, plus compétentes que les serpentinites foliées, préservent des reliques de la serpentinisation océanique. Dans les massifs du Lanzo et du Monviso, nous avons aussi pu observer les premiers stades de la déshydratation de la serpentinite. Ceux-ci sont marqués par la cristallisation d'une olivine de déserpentinisation ayant des teneurs en FeO (Fo 90) similaires à l'olivine primaire

mantellique et supérieures à l'antigorite. Ceci suggère que cette olivine de déserpentinisation est formée aux dépens de l'antigorite et de la magnétite.

La serpentinisation progressive de la péridotite en contexte intra-océanique est accompagnée de l'homogénéisation des concentrations en éléments en trace des serpentines. Ce processus d'homogénéisation est contrôlé par le degré local de serpentinisation : lorsque la roche est faiblement serpentinisée, les lizardites en veine ont des compositions en éléments en trace proches du minéral hôte et lorsque la roche est totalement serpentinisée, leur composition en éléments en trace est homogène à l'échelle métrique et est proche de la composition de la roche totale. Ceci suggère que les éléments en trace sont immobiles dans les fluides à l'échelle métrique lors de la serpentinisation océanique. A l'opposé, les éléments mobiles dans les fluides (FME : B, Li, As, Sb, Ba, Rb et Cs) et certains éléments halogènes (F, Cl) et volatils (S) sont apportés par les fluides, puis intégrés à la roche en proportion variable lors de la cristallisation de la serpentine. Ces éléments apportent des informations sur la composition des fluides de serpentinisation. Ils permettent de mettre en évidence deux types de fluides lors de la serpentinisation océanique. Les serpentines cristallisant en équilibre avec des fluides de type « eau de mer » sont caractérisées par des enrichissements en B par rapport aux minéraux primaires de la péridotite ; les autres FME sont peu additionnés dans la roche lors de la cristallisation de cette serpentine (Chapitre V). Le second type de fluide correspond à des fluides hydrothermaux ayant interagis avec des unités magmatiques en profondeur et contaminant aujourd'hui la serpentinite exhumée tectoniquement sur les bords de la vallée axiale. Les serpentines en équilibre avec ces fluides ont des concentrations en B, As et Sb supérieures à celles des minéraux primaires et des serpentines non hydrothermalisées. Ces enrichissements semblent être liés à la cristallisation de sulfures ou carbonates ; ces éléments ne sont donc pas uniquement intégrés dans la structure de la serpentine. Les interactions serpentinites/sédiments semblent être limitées, voire inexistantes,

à la dorsale. En effet, ce type d'interaction devrait s'intensifier en allant vers les zones de subduction où l'épaisseur des sédiments devient importante et peut atteindre plusieurs kilomètres.

Lors de la subduction, l'évolution des concentrations en FME dépend du contexte géodynamique.

Dans le prisme d'accrétion du Queyras, la cristallisation d'antigorite est tamponnée par des fluides riches en SiO_2 et en FME en provenance des sédiments qui se déshydratent. Les interactions serpentinites/sédiments sont accompagnées d'une augmentation des concentrations en B, As, Sb et Cs dans la serpentine. Il est possible de différencier les différents types interactions fluides lors de la serpentinisation (sédiments, fluides hydrothermaux, « eau de mer ») grâce dans un diagramme As (ou Sb) vs Cs. Dans le prisme d'accrétion, les éléments piégés lors de la cristallisation de l'antigorite ne semblent pas pouvoir participer au bilan élémentaire des zones de subduction, car les conditions P-T maximales du prisme d'accrétion ne permettent pas la déshydratation de cette antigorite qui les libérerait. Ils restent ainsi piégés dans les serpentinites.

Dans la plaque plongeante, les serpentines évoluent dans un système non contaminé par des fluides externe. Dans ce contexte, la cristallisation d'antigorite est associée à une diminution des concentrations en FME (principalement le B, Li, As, Ba et Cs), halogènes (F et Cl) et volatils (S) par rapport aux concentrations des lizardites. Cette observation suggère la libération d'une phase fluide riche en ces mêmes éléments pouvant métasomatiser le coin mantellique. La diminution des concentrations en F lors de cette transition remet en question la nature du fluide libéré car cet élément est incompatible dans des fluides de type H_2O. D'ailleurs, dans la plaque plongeante, la transition lizardite vers antigorite ne libère qu'une faible quantité d'eau, laquelle est directement recyclée pour initier une nouvelle étape de

serpentinisation des minéraux anhydres préservés lors de l'océnisation (e.g. clinopyroxene). Dans cette thèse, nous avons suggéré que le soufre puisse être un des composants majeurs de la phase fluide métasomatisant le coin mantellique. Nous proposons que le F puisse être transporté dans ce type de fluide même si à l'heure actuelle aucune étude ne s'est encore intéressée à la mobilité du F dans des solutions sulfatés, hyper acides (pH << 5).

Des fluides SO_X ? La transition lizardite vers antigorite est accompagnée d'une diminution du rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} en roche totale. Cette réduction est contrôlée par une dissolution progressive de la magnétite et par une diminution du rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} dans la serpentine. De plus, cette réduction s'effectue en système clos : le fer libéré lors de la dissolution de la magnétite est transféré dans l'antigorite qui présente des teneurs en FeO supérieures à celles de la lizardite océanique. Ceci confirme que le Fe est globalement immobile dans les fluides libérés par la serpentine lors de la subduction. Cet élément ne peut donc pas être transféré directement vers le coin mantellique. Néanmoins, cette réaction de réduction doit être complétée d'une réaction d'oxydation. Au stade intra-océanique, il existe plusieurs phases réduites associées aux textures serpentineuses. Parmi celles-ci, le soufre cristallise sous forme de micro-sulfures. Ainsi, nous proposons que cet élément puisse être oxydé et libéré dans les fluides sous forme de SO_X lors de la transition lizardite vers antigorite en réponse à la réduction du fer.

La déshydratation de l'antigorite au stade éclogitique libère une grande quantité d'eau. Cet épisode est accompagné d'un lessivage d'une partie des éléments en trace, halogènes et volatils. Néanmoins, par rapport à la transition lizardite vers antigorite, la quantité de FME, halogènes ou volatils transportés par le fluide est moindre (moins de 25% du budget initial des serpentinites océaniques). De plus, la cristallisation de l'olivine de déserpentinisation est accompagnée de l'oxydation du fer de l'antigorite résiduelle. En effet, les premières étapes de la déshydratation de l'antigorite ont lieu dans un environnement

préalablement réduit. L'eau libérée va donc pouvoir réagir avec l'antigorite résiduelle riche en Fe^{2+} et l'oxyder. Dans ces conditions, il est possible d'envisager une réduction de l'eau et la libération d'hydrogène à grande profondeur en zone de subduction.

Les laves d'arc et leurs inclusions primaires sont enrichies en H_2O, Fe^{3+}/Fe^{Tot}, FME, halogènes et volatils par rapport aux MORB ou OIB suggérant que ces éléments sont transférés lors de la déshydratation de la plaque plongeante vers le coin mantellique à forte profondeur (100-150 km). Néanmoins, nos résultats montrent que la plupart des éléments conférant au magmatisme d'arc leur spécificité sont libérés par les serpentines de la plaque plongeante très précocement durant de la subduction, lors de la transition lizardite vers antigorite à des profondeurs inférieures à 70 km. Ces fluides seraient transférés dans le coin mantellique à faible profondeur et engendreraient une serpentinisation de celui-ci. Aussi, pour participer au cycle élémentaire des zones de subduction et au magmatisme d'arc, la péridotite serpentinisée du coin mantellique doit être entrainée à plus grande profondeur.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Nous résumons ici uniquement les travaux qui seront réalisés et publiés dans un futur proche :

- Les résultats obtenus dans le chapitre VI montrent que la seule déshydratation de la serpentine est insuffisante pour expliquer les concentrations en F du magmatisme d'arc. C'est pourquoi, de nouvelles analyses in situ sur les métagabbros du Queyras sont en préparation. En effet, ces roches constituent une autre des lithologies majeures impliquées dans les zones de subduction. Celles-ci peuvent constituer des réservoirs à F puisque, lors du métamorphisme océanique, les clinopyroxènes sont transformés en amphibole brune pouvant incorporer jusqu'à 1 wt% de fluor. Le but de ce travail sera de contraindre le comportement des éléments halogènes et des FME lors de la recristallisation de l'amphibole

durant le métamorphisme prograde de la subduction. Ces travaux seront effectués à partir de janvier par un(e) Master 2 à Clermont-Ferrand.

- Nous n'avons pas puis suivre l'évolution du rapport Fe^{3+}/Fe^{Tot} dans les serpentinites lors de la déshydratation progressive de l'antigorite. Les mesures XANES effectuées dans cette thèse sont donc incomplètes car les échantillons analysés présentent des taux de déshydratation faibles. Afin d'apporter de nouvelles contraintes sur l'évolution de la nature des fluides lors de la déshydratation de l'antigorite en chlorite, orthopyroxène et olivine, une série d'échantillon du massif du Cerro del Almirez (Espagne) a été analysée au synchrotron en mars dernier. Ces échantillons présentent différents stades de déshydratation jusqu'à la formation de métapéridotites à olivine, orthopyroxène, chlorite $^{+}/_{-}$ talc. L'accès à ces roches a été possible grâce à une collaboration avec C. Garrido (Grenada, Espagne) et J.A. Padron-Narvarta (Géosciences, Montpellier).
- Un projet d'analyses chimiques des isotopes du S, C et O a été lancé en février dernier. Les expériences seront effectuées en décembre 2013 avec A. Delacour (LMV, Saint-Etienne). Le but de ce projet est de mettre en évidence un fractionnement isotopique du soufre et du carbone lors de la subduction, ceci afin de vérifier la nature réduite ou oxydée des phases porteuses de ces éléments dans les serpentinites lors du métamorphisme prograde en zone de subduction.

A

Agard, P., Jolivet, L. & Goffé, B. (2001). Tectonometamorphic evolution of the schistes lustrés complex : implications for the exhumation of HP et UHP rocks in Western Alps. *Bulletin de la Société Géologique de France,* 172-5, 617-636.

Agard, P., Monié, P., Jolivet, L. & Goffé, B. (2002). Exhumation of the Schistes lustrés complex : in-situ laser probe Ar^{40}/Ar^{39} constraints and implications for the Western Alps. *Journal of Metamorphic Geology,* 20, 599-618.

Agrinier, P. & Cannat, M. (1997). Oxygen-isotope constraints on serpentinization processes in ultramafic rocks from the Mid-Atlantic Ridge (23°N). *In*: Karson J.A., Cannat, M., Miller, D.J. & Elthon, D. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 153, 381-388.

Alt, J.C. & Shanks III, W.C. (2003). Serpentinization of abyssal peridotites from the MARK area, Mid-Atlantic Ridge: Sulphur geochemistry and reaction modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 641–653.

Alt, J.C., Garrido, C.J., Shanks, W.C., Turchyn, A., Padrón-Navarta, J.A., Sánchez-Vizcaíno, V.L., Pugnaire, M.T.G. & Marchesi, C. (2012a). Tracing the recycling of water, carbon, and sulfur during subduction metamorphism of seafloor serpentinites: a stable isotope study of the Almirez Massif, Spain. *Earth and Planetary Science Letters* 327–328, 50–60.

Alt, J.C., Schwarzenbach, E.M., Früh-Green, G.L., Shanks, W.C., Bernasconi, S.M., Garrido, C.J., et al. (2013). The role of serpentinites in cycling of carbon and sulfur: Seafloor serpentinization and subduction metamorphism. *Lithos*. doi:10.1016/j.lithos.2012.12.006

Alt, J.C., Shanks, W.C., Crispini, L., Gaggero, L., Schwarzenbach, E., Früh-Green, G. & Bernasconi, S. (2012b). Uptake of carbon and sulfur during seafloor serpentinization and the effects of subduction metamorphism in Ligurian serpentinites. *Chemical Geology* 322–323, 268–277.

Andersen, T. & Neumann, E.R. (2001). Fluid inclusions in mantle xenoliths. *Lithos,* 55, 301–320.

Andreani, M. (2003). Deformation microstructures in serpentines and the seismic-aseismic partitioning: example of Californiа. *Université Joseph Fournier, Grenoble,* Thèse.

Andreani, M., Baronnet, A., Boullier, A-M. & Gratier, J-P. (2004). A microstructural study of a crack-seal type serpentine vein, using SEM and TEM techniques. *European Journal of Mineralogy,* 16, 585-595

Andreani, M., Godard, M. & Mével, C. (2009a). LA-(HR-)ICPMS study of serpentinites from ODP Site 920 (23°N MAR): insights on transfers and trace element distribution during serpentinization. *Geophysical Research EGU2009*, Abstracts no. 13248.

Andreani, M., Luquot, L., Gouze, P, Godard, M., Hoisé, E. & Gibert, B. (2009b). Experimental study of carbon sequestration reactions controlled by the percolation of CO_2-rich brine through peridotites. *Environmental Science & Technology*, 43, 1226-1231.

Andreani, M., Mével, C., Boullier, A.-M. & Escartín, J. (2007). Dynamic control on serpentine crystallization in veins: Constraints on hydration processes in oceanic peridotites. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8, Q02012. doi:10.1029/2006GC001373

Andreani, M., Munoz, M., Marcaillou, C. & Delacour, A. (2013). µXANES study of iron redox state in serpentine during oceanic serpentinization *Lithos*, doi: 1016/j.lithos.2013.04.008

Angiboust, S., Langdon, R., Agard, P., Waters, D. & Chopin, C. (2012a). Eclogitization of the Monviso ophiolite (W. Alps) and implications on subduction dynamics. *Journal of Metamorphic Geology*, 30, 37–61.

Angiboust, S., Agard, P., Yamato, P., & Raimbourg, H. (2012b). Eclogite breccias in a subducted ophiolite: A record of intermediate-depth earthquakes? *Geology*, 40, 707–710.

Argyle, K.S. & Dunlop, D.J. (1990). Low-temperature and hight-temperature hysteresis of small multidomain magnetites (215-540 nm). *Journal of Geophysical Research*, 95, 7069-7083.

Auzende, A.-L. (2003). Évolution des microstructures des serpentinites en contexte convergent : effet du degré de métamorphisme et de la déformation. *Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand*. Thèse.

Auzende, A-L., Daniel, I., Reynard, B., Lemaire, C. & Guyot, F. (2004). High-pressure behavior of serpentine minerals: a Raman spectroscopic study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 31, 269–277.

B

Bach, W., Garrido, C. J., Paulick, H., Harvey, J. & Rosner, M. (2004). Seawater-peridotite interactions: First insights from ODP Leg 209, MAR 15°N. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, *5*, Q09F26. doi:10.1029/2004GC000744

Ballèvre, M. & Lagabrielle, Y. (1994). Garnet in blueschist-facies marbles from the Queyras unit (Western Alps): its occurrence and its significance. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen,* 74, 203-212.

Ballèvre, M., Lagabrielle, Y. & Merle, O. (1990). Tertiary ductile normal faulting as a consequence of lithospheric stacking in the Western Alps. *Mémoires de la Société Géologique de France*, 156, 227-236.

Beard, J. S., Frost, B. R., Fryer, P., McCaig, A., Searle, R., Ildefonse, B., Zinin, P., et al. (2009). Onset and Progression of Serpentinization and Magnetite Formation in Olivine-rich Troctolite from IODP Hole U1309D. *Journal of Petrology*, 50, 387–403.

Bebout, G.E. & Barton, M.D. (1989). Fluid flow and metasomatism in a subduction zone hydrothermal system: Catalina Schist terrane, California. *Geology*, 17, 976-980.

Bernoulli, D., Manatschal, G., Desmurs, L. & Müntener, O. (2003). Where did Gustav Steinmann see the trinity? Back to the roots of an Alpine ophiolite concept. *In*: Dilek, Y. & Newcomb, S. (eds), Ophiolite Concept and the Evolution of Geological Thought. *Geological Society of America, Special Papers* 373, 93-110.

Bertrand, J., Dietrich, V., Nievergelt, P. & Vuagnat, M. (1987). Comparative major and trace element geochemistry of gabbroic and volcanic rock sequences, Montgenèvre ophiolite, western Alps. *Ofioliti*, 12, 1, 240.

Beyssac, O., Goffe, B., Chopin, C. & Rouzaud, J.N. (2002). Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *Journal of metamorphic Geology*, 20, 859–871.

Blake, C. & Jayko, A. (1990). Uplift of very high pressure rocks in the western Alps: evidence for structural attenuation along low-angle faults. *Mémoires de la Société géologique de France*, 156, 228-237.

Blake, M.C., Moore, D.E. and Jayko, A.S., 1995. The role of the serpentinite melange in the unroofing of UHPM rocks: an example from western Alps of Italy. *In*: Colemena R.G., Wang X. (Eds), Ultrahigh pressure metamorphism. *Cambridge University Press*, 182-205.

Bliss, N.W. & MacLean, W.H. (1975). The paragenesis of zoned chromite from central Manitoba. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39, 973-990.

Bodinier, J.L. (1988). Geochemistry and petrogenesis of the Lanzo peridotite body, Western Alps. *Tectonophysics*, 149, 67–88.

Bodinier, J.L. & Godard, M. (2003). Orogenic, ophiolitic, and abyssal peridotites. Treatise on Geochemistry. *In*: Carlson, R.W. (Ed.), Mantle and Core. *Treatise on Geochemistry*, 2, 103–170.

Bonifacie, M., Busigny, V., Mével, C., Philippot, P., Agrinier, P., Jendrzejewski, N., et al. (2008). Chlorine isotopic composition in seafloor serpentinites and high-pressure metaperidotites. Insights into oceanic serpentinization and subduction processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 126–139.

Bostock, M.G., Hyndman, R.D., Rondenay, S. & Peacock, S.M. (2002). An inverted continental Moho and serpentinization of the forearc mantle. *Nature,* 417, 536–538.

Boudier, F. (1978). Structure and petrology of the Lanzo peridotite massif (Piedmont Alps). *Geological Society of America Bulletin*, 89, 1574‑1591.

Bouvier, A.S., Deloule, E. & Métrich, N. (2010). Fluid inputs to magma sources of St. Vincent and Grenada (Lesser Antilles): New insights from trace elements in olivine-hosted melt inclusions. *Journal of petrology*, 51, 1597-1615.

Bromiley, G. D. & Pawley, A. (2003). The stability of anigorite in the systems MgO-SiO_2-H_2O (MSH) and $MgOAl_2O_3$-SiO_2-H_2O (MASH): the effect of Al^{3+} substitution on high-pressure stability. *American Mineralogist,* 88, 99-108.

Bruand, E. (2007). Pétrologie des métagabbros et des schistes lustrés à travers le prisme d'accrétion du Queyras (Alpes Occidentales). Analyse de pseudosections et caractérisation thermique du graphite par spectroscopie Raman. *Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.* Rapport de Master 2.

C

Caby, R. (1995). Plastic deformation of gabbros in a slow-spreading mesozoic ridge: Example of the Montgenèvre ophiolite, Western Alps. *Kluwer academic publishers, Printed in the netherlands*, 123-145.

Canales, J.P., Collins, J.A., Escartin, J. & Detrick, R.S. (2000). Seismic structure across the rift valley of the Mid-Atlantic ridge at 23°20'N (MARK area): implications for crustal accretion processes at slow-spreading ridges. *Journal of Geophysical Research*, 105, 28411–28425.

Cannat, M., Fontaine, F., & Escartín, J. (2010). Serpentinization and Associated Hydrogen and Methane Fluxes at Slow Spreading Ridges. *Geophysical Monograph Series*, *188*, 241–263.

Cannat, M., Mével, C., Maïa, M. et al., 1995. Thin crust, ultramafic exposure and rugged faulting patterns at the Mid-Atlantic Ridge (22°–24°N). *Geology*, 23, 49–52.

Caron, J.M. (1979). Relation entre métamorphisme et déformation dans les Alpes cottiennes. *Eglogae geologicae Helvetiae,* 72, 497-507.

Caruso L.J. and Chernosky Jr. J.V., 1979, The stability of lizardite, *Canadian Mineralogist,* **17**, 757-769.

Cattany, F. (2013). Evolution du F - Cl – S dans les amphiboles des métagabbros océaniques à travers le prisme d'accrétion du Queyras, Alpes. *Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.* Rapport de TER.

Chalot-prat, F. (2005). An undeformed ophiolite in the Alps : Field and geochemical evidence for a link between volcanism and shallow plate tectonic processes. *GSA special publication*, 303, 751-780.

Charlou, J. L., Donval, J. P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P. & Holm, N. (2002). Geochemistry of high H2 and CH4 vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chemical Geology*, 191, 345-359.

Charlou, J.L., Donval, J.P., Konn, C., Ondréas, H., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P. & Fourré, E. (2010). High production and fluxes of H_2 and CH_4 and evidence of abiotic hydrocarbon synthesis by serpentinization in ultramafic-hosted hydrothermal systems on the Mid-Atlantic Ridge. *Geophysical Monograph series*, 188, 265-296.

Chernosky, J.V. (1973). An experimental investigation of the serpentine and chlorite group minerals in the system MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O. *MIT, Cambridge, MA.* Thèse.

Chernosky, J.V., Berman, R.G. & Bryndzia, L.T. (1988). Stability, phase relations, and the thermodynamic properties of chlorite and serpentine group minerals. *In*: Hydrous Phyllosilicates, Rev. Mineral., edited by S. W. Bailey, *Mineralogical Society of America, Washington, D. C.*, 19, 295–346.

Cliff, R.A., Barnicoat, A.C. & Inger, S. (1998). Early Tertiary eclogite facies metamorphism in the Monviso Ophiolite. *Journal of Metamorphic Geology*, 16, 447-455.

Cloos, M. (1982). Flow melanges : numerical modelling and geological constraints on their origin in the Franciscan subduction complex. *Geological Society of America Bulletin*, 93, 330-345.

Constantin, M., Hékinian, R., Ackermand, D. & Stoffers, P. (1995). Mafic and ultramafic intrusions into upper mantle peridotites from fast spreading centers of the Easter Microplate (South East Pacific). *In*: Vissers RLM, Nicolas A, editors. Mantle and Lower Crust Exposed in Oceanic Ridges and in Ophiolites. *Dordrecht: Kluwer Academic,* 71-120.

Coogan, L.A., Wilson, R.N., Gillis, K.M., & MacLeod, C.J. (2001). Near-solidus evolution of oceanic gabbros : Insights from amphibole geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 4339–4357.

Coleman, R.G. & Keith ,T.E. (1971). A chemical study of serpentinization - Burro Mountain, California. *Journal of Petrology*, 12, 311-328.

Colombier, M. (2012). Mesures F et Cl dans des amphiboles formées aux niveaux de rides à expansion lente (Chenaillet, Lanzo) et rapides (Oman) et en base de croûte continentale (Madagascar). *Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand*. Rapport de TER.

Cordey, F., Tricart, P., Guillot, S., & Schwartz, S. (2012). Dating the Tethyan Ocean in the Western Alps with radiolarite pebbles from synorogenic Oligocene molasse basins (southeast France). *Swiss Journal of Geosciences*, 105, 39–48.

Costa, S. & Caby, R. (2001). Evolution of the Ligurian Tethys in the Western Alps: Sm/Nd and U/Pb geochronology and rare-earth element geochemistry of the Montgenevre ophiolite, France. *Chemical Geology*, 175, 449-466.

D

Dalou, C. (2011). Fluorine and Chlorine fractionation in the sub-arc mantle: An experimental investigation. *Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.* Thèse.

Day, R., Fuller, M.D. & Schmidt, V.A. (1977). Hysteresis properties of titanomagnetites : grain size and composition dependence. *Physics of the Earth Planetary Interior*, 13, 260-267.

Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J. (1966). An Introduction to the Rock-Forming Minerals. *Longman, New York*, p 528.

De Faria, D.L.A., Venâncio Silva, S. & de Oliveira, M.T. (1998). Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. Journal of Raman Spectroscopy, 28, 873-878.

Delacour, A., Früh-Green, G.L. & Bernasconi, S.M. (2008a). Sulfur mineralogy and geochemistry of serpentinites and gabbros of the Atlantis Massif (IODP Site 1309). *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 72, 5111-5127.

Delacour, A., Früh-Green, G.L., Bernasconi, S.M. & Kelley, D.S. (2008b). Sulfur in peridotites and gabbros at Lost City (30°N, MAR): Implications for hydrothermal alteration and microbial activity. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 72, 5090-5110.

Delacour, A., Früh-Green, G.L., Bernasconi, S.M., Schaeffer, P. & Kelley, D.S. (2008c). Carbon geochemistry of serpentinites in the Lost City Hydrothermal system. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 72, 3681-3702.

Deschamps, F. (2010). Caractérisation in situ des serpentines en contexte de subduction. *Université J. Fourrier, Grenoble.* Thèse.

Deschamps, F., Godard, M., Guillot, S., Chauvel, C., Andreani, M., Hattori, K., Wunder, B. & France, L. (2012). Behaviour of fluid-mobile elements in serpentinites from abyssal to subduction environments: Example from Cuba and Dominican Republic. *Chemical Geology*, 312-313, 93-117.

Deschamps, F., Guillot, S., Godard, M., Andreani, M. & Hattori, K.H. (2011). Serpentinites act as sponges for fluid-mobile elements in abyssal and subduction zone environments. *Terra Nova,* 23, 171–178.

Deschamps, F., Guillot, S., Godard, M., Chauvel, C., Andreani, M. & Hattori, K.H. (2010). In situ characterization of serpentinites from forearc mantle wedges: timing of serpentinization and behavior of fluid-mobile elements in subduction zones. *Chemical Geology,* 269, 262–277.

Devouard, B. (1995). Structure et croissance cristalline du chrysotile et des serpentines polygonales". *Université Aix-Marseille III, Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline.* Thèse.

Dick, H.J.B., Lin, J. & Schouten., H. (2003). An ultraslow-spreading class of ocean ridge. *Nature*, 426, 405–412.

Dick, H.J.B., M.A., Tivey, & B.E., Tucholke (2008). Plutonic foundation of a slow-spreading ridge segment: Oceanic core complex at Kane Megamullion, 23°30′N, 45°20′W. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 9, Q05014, doi:10.1029/2007GC001645.

Dick, H., Lissenberg, C. & Warren, J. (2010). Mantle melting, melt transport, and delivery beneath a slow-spreading ridge: the paleo-MAR from 23°15′N to 23°45′N. *Journal of Petrology*, 51, 425-467.

Dunlop, D.J. (1995). Magnetism in rocks. *Journal of Geophysical Research*, 100, 2166-2174.

Dunlop, D.J. (2002). Theory and application of the Day plot (M_{rs}/M_s versus H_{cr}/H_c), 2. Application to data for rocks, sediments and soils. *Journal Geophysical Research*, 107, 10.1029/2001JB000487.

Dunlop, D.J. & Özdemir, Ö. (1997). Rock magnetism : fundamentals and frontiers. *Cambridge University Press*. 565P.

Dungan, M.A (1979). A microprobe study of antigorite and some serpentines pseudomorphs. *Canadian Mineralogist,* 17, 771-784.

E

Ellis, D.J. & Green, D.H. (1979). An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene exchange equilibria, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 71, 13–22.

Ernst, W.G. & Liu, J. **(**1998). Experimental phase-equilibrium study of Al- and Ticontents of calcic amphibole in MORB—A semiquantitative thermobarometer. *American Mineralogist,* 83, 952–969.

Evans, B.W. (2004). The serpentinite multisystem revisited; Chrysotile is metastable. *International Geology Review*, 46, 479-506.

Evans, B.W. (2008). Control of the Products of Serpentinization by the $Fe^{2+}Mg_{-1}$ Exchange Potential of Olivine and Orthopyroxene. Journal of Petrology, 49, 1873–1887.

Evans, B.W., Johannes, W., Oterdoom, H. & Trommsdorff, V. (1976). Stability of chrysotile and antigorite in the serpentine multisystem, *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 56, 79-93.

Evans, M.E. (1972). Single-domain particles and TRM in rocks, *Earth Sciences Geophysics*, 2, 139-148.

Evrard, C. (2012). Processus métallogéniques associés aux interactions hydrothermales entre l'eau de mer et les roches ultrabasiques du manteau. *Université de Bretagne Occidentale, Brest*. Thèse.

F

Fouquet, Y., Cambon, P., Etoubleau, J., Charlou, J. L., Ondreas, H., Barriga, F. J. A. S., et al. (2010). Geodiversity of hydrothermal processes along the Mid-Atlantic Ridge and ultramafic-hosted mineralization: A new type of oceanic Cu-Zn-Co-Au volcanogenic massive sulfide deposit. *In:* Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges. *Washington, DC, AGU*, 188, 321-367.

Frost, B.R. & Beard, J.S. (2007). On Silica Activity and Serpentinization. *Journal of Petrology*, 48, 1351–1368.

Frost, D.J. & McCammon, C. (2008). The Redox State of Earth's Mantle, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 36, 389–420.

Fumagalli, P. & Poli, S. (2005). Experimentally Determined Phase Relations in Hydrous Peridotites to 6·5 GPa and their Consequences on the Dynamics of Subduction Zones. *Journal of Petrology,* 46, 555–578.

G

Galoisy, L., Calas, G. & Arrio, M.A. (2001). High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses: structural information from the pre-edge. *Chemical Geology*, 174, 307–319.

Garrido, C. J., López Sánchez-Vizcaíno, V., Gómez-Pugnaire, M. T., Trommsdorff, V., Alard, O., Bodinier, J.-L., & Godard, M. (2005). Enrichment of HFSE in chlorite-harzburgite produced by high-pressure dehydration of antigorite-serpentinite: Implications for subduction magmatism. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, *6*, Q01J15. doi:10.1029/2004GC000791

Garofalo, P. S. (2012). The composition of Alpine marine sediments (Bündnerschiefer Formation, W Alps) and the mobility of their chemical components during orogenic metamorphism. *Lithos*, 128-131, 55–72.

Giebmann, U. & Greb, U. **(**1994**).** High resolution ICP-MS - a new concept for elemental mass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry,* 350, 186-193.

Groppo, C. (2005). Petrology, characterization and quantitative determination of fibrous minerals in the asbestos-bearing serpentinites of the Piemonte Zone. *Université de Turin et Université Joseph Fournier Grenoble*. Thèse.

Groppo, C., Rinaudo, C., Cairo, S., Gastaldi, D. & Compagnoni, R. (2006). Micro-Raman spectroscopy for a quick and reliable identification of serpentine minerals from ultramafics. *European Journal of Mineralogy*, 18, 319–329.

Guillot, S., Hattori, K. & De Sigoyer, J. (2000). Mantle wedge serpentinization and exhumation of eclogites: insights from eastern Ladakh, northwest Himalaya. *Geology*, 28, 199-202.

Gunther, D. & Heinrich, C.A. (1999). Enhanced sensitivity in LA-ICP-MS using helium-argon mixtures as aerosol carrier. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry,* 14, 1369-1374.

H

Hamada, M. & Fujii, N. (2007). H_2O-rich island arc low-K tholeiite magma inferred from Ca-rich plagioclase–melt inclusion equilibria, *Geochemical Journal*, 41, 437-461.

Hattori, K.H. & Guillot, S. (2003). Volcanic fronts form as a consequence of serpentinite dehydration in the forearc mantle wedge, *Geology*, 31, 525-528.

Hattori, K.H. & Guillot, S. (2007). Geochemical character of serpentinites associated with high- to ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Alps, Cuba, and the Himalayas: Recycling of elements in subduction zones, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8, doi: 10.1029/2007GC001594.

Hébert, R., Adamson, A.C. & Komor, S.C. (1990). Metamorphic petrology of ODP Leg 109, Hole 670A, serpentinized peridotites: Serpentinization processes at a slow spreading ridge environment, *In*: Detrick R., Honnorez J., Bryan W.B. and Juteau T. (Eds.). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 106-109, 103-113.

Heider, F., Zitzelsberger, A. & Fabian, K. (1996). Magnetic susceptibility and remanent coercivity force in grown magnetite crystals from 0.1mm to 6mm. *Physics of the Earth Planetary Interior*, 93, 239-256.

Hermann, J. & Müntener, O. (1996). Extension-related structures in the Malenco-Margna-system: Implications for paleogeography and consequences for rifting and Alpine tectonics. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 76, 501–519.

Hermann, J., Müntener, O. & Scambelluri, M. (2000). The importance of serpentinite mylonites for subduction and exhumation of oceanic crust. *Tectonophysics* 327, 225–238.

Hilairet, N. & Reynard, B. (2009). Stability and dynamics of serpentinite layer in subduction zone. *Tectonophysics,* 465, 24–29.

Hilairet, N., Reynard, B., Wang, Y.B., Daniel, I., Merkel, S., Nishiyama, N. & Petitgirard, S. (2007). High-pressure creep of serpentine, interseismic deformation, and initiation of subduction. *Science*, 318, 1910–1913.

Hirth, G. & Guillot, S. (2013). Rheology and tectonic significance of serpentinite. *Elements*, 9, 107-113.

Huerta, A.D., Royden, L.H. & Hodges, V. (1998). The thermal structure of collisional orogens as a response to accretion, erosion, and radiogenic heating. *Journal of Geophysical Research,* 103, 15287-15302.

Hyndman, R.D. (1995). The Lithoprobe corridor across the Vancouver Island continental margin: the structural and tectonic consequences of subduction. *Canadian Journal of Earth Sciences,* 32, 1777-1802.

I

Ildefonse, B., Blackman, D. K., John, B. E., Ohara, Y., Miller, D. J., & MacLeod, C. J. (2007). Oceanic core complexes and crustal accretion at slow-spreading ridges. *Geology*, *35*, 623.

J

Jackson, M.D. & Ohnenstetter, M. (1981). Peridotite and gabbroic structures in the Monte Maggiore massif, Alpine Corsica. *Journal of Geology,* 89, 703-719.

Jenner, F.E. & O'Neill, H.C. (2012). Analysis of 60 elements in 616 ocean floor basaltic glasses: *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 13, Q02005, doi:10.1029/2011GC004009.

Johannes, W. (1968). Experimental investigation of the reaction forsterite + H2O = serpentine + brucite, *Contributions to Mineralogy and Petrography,* 19, 309-315.

John, T., Scambelluri, M., Frische, M., Barnes, J. D. & Bach, W. (2011). Dehydration of subducting serpentinite: implications for halogen mobility in subduction zones and the deep halogen cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 308, 65-76.

Jones, L. C., Rosenbauer, R., Goldsmith, J. I., & Oze, C. (2010). Carbonate control of H_2 and CH_4 production in serpentinization systems at elevated P-Ts. *Geophysical Research Letters*, *37*, 1-6.

K

Kaczmarek, M.A. & Müntener, O. (2010). The variability of peridotite composition across a mantle shear zone (Lanzo massif, Italy): interplay of melt focusing and deformation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160, 663-679.

Kamiya, S. & Kobayashi, Y. (2000). Seismological evidence for the existence of serpentinized wedge mantle, *Geophysical Research Letters*, 27, 819-822.

Kelemen, P.B. & Matter, J.M. (2008). In situ carbonation of peridotite for CO2 storage. *Proceeding of the National Academy of Science of USA*, 105, 17,295 - 17,300.

Kelley, K.A., & Cottrell, E. (2009). Water and the oxidation state of subduction zone magmas. *Science,* 325, 605–607.

Kelley, K.A., Plank, T., Newman, S., Stolper, E.M., Grove, T.L., Parman, S. & Hauri, E.H. (2010). Mantle melting as a function of water content beneath the Mariana Arc, *Journal of Petrology*, 51, 1711–1738.

Kendrick, M.A., Scambelluri, M., Honda, M. & Phillips, D. (2011). High abundances of noble gas and chlorine delivered to the mantle by serpentinite subduction. *Nature Geoscience*, 4, 807–812.

Klein, E.M. (2003). Geochemistry of the igneous oceanic crust. *In*: Rudnick, R.L., ed., The crust: Oxford, Elsevier-Pergamon. *Treatise on Geochemistry*, 3, 433–464.

Klein, F. & Bach, W. (2009). Fe-Ni-Co-O-S Phase Relations in Peridotite-Seawater Interactions. *Journal of Petrology*, 50, 37-59.

Kodolanyi, J. & Pettke, T. (2011). Loss of trace elements from serpentinites during fluid-assisted transformation of chrysotile to antigorite - An example from Guatemala. *Chemical Geology*, 284, 351-362.

Kodolanyi, J., Pettke, T., Spandler, C., Kamber, B.S. & Gméling, K. (2012). Geochemistry of Ocean Floor and Fore-arc Serpentinites: Constraints on the Ultramafic Input to Subduction Zones. *Journal of Petrology*, 53, 235-270.

Komor, S.C., Grove, T.L. & Hébert, R. (1990). Abyssal peridotites from ODP Hole 670A (21°10'N, 45°02'W): Residues of mantle melting exposed by non constructive axial divergence, *In*: Detrick R., Honnorez J., Bryan W.B. and Juteau T. (Eds.). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 106-109, 85-101.

Kumar, A. & Bhalla, M.S. (1984). Source of stable remanence in chromite ores. *Geophysical Research Letters,*11, 177-180.

L

Lafay, R., Deschamps, F., Schwartz, S., Guillot, S., Godard, M., Debret, B., & Nicollet, C (2013). High-pressure serpentinites, a trap-and-release system controlled by metamorphic conditions: Example from the Piedmont zone of the western Alps. *Chemical Geology,* 343, 38-54.

Lagabrielle, Y. (1987). Les ophiolites: marqueurs de l'histoire tectonique des domaines océaniques. Le cas des Alpes franco-italiennes (Queyras-Piémont), comparaison avec les ophiolites d'Antalya (Turquie) et du Coast Range de Californie. *Université de Brest*, Thèse d'état.

Lagabrielle, Y. (2006). Mantle exhumation and lithospheric spreading: An historical perspective from investigations in the Oceans and in the Alps-Apennines ophiolites. *Bollettino Della Societa Geologica Italiana*, 128, 279-293.

Lagabrielle, Y. & Cannat, M. (1990). Alpine Jurassic ophiolites resemble to the modern central Atlantic basement. *Geology*, 18, 319–322.

Lagabrielle, Y., Nervo, R., Polino, R. & Dutto, F. (1982). Sedimentary cover of some ophiolites of Cottian Alps. *Ofioliti*, 2/3, 339-350.

Lagabrielle, Y., Polino, R., Auzende, J.M., Blanchet, R., Caby, R., Fudral, F., Lemoine, M., Mével, C., Ohnenstetter, M., Robert, D. & Tricart, P. (1984). Les témoins d'une tectonique intraocéanique dans le domaine téthysien: analyse des rapports entre les ophiolites et leurs couvertures métasédimentaires dans la zone piémontaise des Alpes franco-italiennes. *Ofioliti*, 9**,** 67-88.

Lahondère, J.C., Lahondère, D., Lluch, D., Ohnenstetter, M., Dominici, R. & Vautrelle, C. (1992). *Carte géologique de France* (1/50000), feuille Luri (1102). Orléans: BRGM., 50 pp.

Lardeaux, J.M., Nisio, P. & Boudeulle, M. (1987). Deformational and metamorphic history at the Lago Superiore area of the Monviso ophiolitic complex (Italian western Alps. *Ophioliti*, 12, 479-502.

Lardeaux, J.M., Schwartz, S., Tricart, P., Paul, A., Guillot, S., Béthoux, N. & Masson, F. (2006). A crustal-scale cross-section of the southwestern Alps combining geophysical and geological imagery. *Terra Nova*, 18, 412-422.

Lee, C.T.A., Luffi, P., Le Roux, V., Dasgupta, R., Albarede, F. & Leeman,W. (2010). The redox of arc mantle using Zn/Fe systematics. *Nature,* 468, 681-685.

Leeman, W.P. (1996). Boron and other fluid-mobile elements in volcanic arc lavas: Implications for subduction processes. *In:* Subduction top to bottom edited by G.E. Bebout, J. Platt, D.W. Scholl and S. Kirby. *American Geophysical Union Geophysical Monograph*, 96, 269-276.

Lemoine, M., Steen, D. & Vuagnat, M. (1970). Sur le problème stratigraphique des ophiolites piémontaises et des roches sédimentaires associées: observations dans le massif de Chabrière en Haute- Ubaye (Basses-Alpes, France). *Compte Rendu des séances de la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève*, N.S., 5, 44-59.

Lemoine, M., Tricart, P. & Boillot, G. (1987). Ultramafic and gabbroic ocean floor of the Ligurian Tethys (Alps, Corsica, Apennines): in search of a genetic model: Geology, v. 15, p. 622–625.

Le Voyer, M., Rose-Koga, E.F., Laubier, M. & Schiano, P. (2008) Petrogenesis of arc lavas from the Rucu Pichincha and Pan de Azucar volcanoes (Ecuadorian arc): major, trace element and boron isotope evidences from olivine-hosted melt inclusions, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 9, Q12027, doi:10.1029/2008GC002173

Le Voyer, M., Rose-Koga, E.F., Shimizu, N., Grove T.L. & Schiano, P. (2010). Two Contrasting H2O-rich Components in Primary Melt Inclusions from Mount Shasta. *Journal of Petrology*, 51, 1571-1595.

Li, X.H., Faure, M., Lin, W., & Manatschal, G. (2013). New isotopic constraints on age and magma genesis of an embryonic oceanic crust: The Chenaillet Ophiolite in the Western Alps. *Lithos*, 160-161, 283–291.

Li, Y.H. (1991). Distribution Patterns of the Elements in the Ocean: a Synthesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 3223-3240.

Lombardo, B., Nervo, R., Compagnoni, R., Messiga, B., Kienast, J.R., Mével, C., et al. (1978). Osservazioni preliminari sulle ofioliti metamorfiche del monviso (Alpi occidentali). *Rendi conti Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, 34, 253-305.

Lombardo, B. & Pognante U. (1982). Tectonic implications in the evolution of the western Alps ophiolite metagabbro. *Ofioliti*, 7, 371-394.

López Sánchez-Vizcaíno, V., Gómez-Pugnaire, M. T., Garrido, C. J., Padrón-Navarta, J. A., & Mellini, M. (2009). Breakdown mechanisms of titanclinohumite in antigorite serpentinite (Cerro del Almirez massif, S. Spain): A petrological and TEM study. *Lithos*, 107, 216–226.

M

MacLeod, C. J., Searle, R. C., Murton, B. J., Casey, J. F., Mallows, C., Unsworth, S. C., et al. (2009). Life cycle of oceanic core complexes. *Earth and Planetary Science Letters*, 287, 333–344.

Malvoisin, B., Chopin, C., Brunet, F. & Galvez, M.E. (2011). Low-temperature Wollastonite Formed by Carbonate Reduction: a Marker of Serpentinite Redox Conditions. *Journal of Petrology*, 53, 159–176.

Manatschal, G., Engstrom, A., Desmurs, L., Schaltegger, U., Cosca, M., Müntener, O. & Bernoulli, D. 2006. What is the tectono-metamorphic evolution of continental break-up: the example of the Tasna ocean–continent transition. *Journal of Structural Geology*, 28, 1849–1869.

Manatschal, G., Froitzheim, N., Turrin, B. & Rubenach, M. (2001). The role of detachment faulting in the formation of an ocean-continent transition: insights from the Iberia abyssal plain. *In*: Wilson, R.C.L., Whitmarsh, R. B., Taylor, B. & Froitzheim, N. (eds), Non-volcanic Rifting of Continental Margins: A Comparison of Evidence from Land and Sea. *Geological Society, London*, *Special Publications* 187, 405-428.

Manatschal, G., & Müntener, O. (2009). A type sequence across an ancient magma-poor ocean–continent transition: the example of the western Alpine Tethys ophiolites. *Tectonophysics*, 473, 4–19.

Manatschal, G., Sauter, D., Karpoff, A. M., Masini, E., Mohn, G., & Lagabrielle, Y. (2011). The Chenaillet Ophiolite in the French/Italian Alps: An ancient analogue for an Oceanic Core Complex? *Lithos*, 124, 169–184.

Marcaillou, C. (2006). Serpentinisation et production d'hydrogène en contexte de dorsale lente : approche expérimentale et numérique. *Université Joseph Fournier, Grenoble*. Thèse.

Marques, A.F., Barriga, J.A.S. & Scott, S.D. (2007). Sulfide mineralization in an ultramafic-rock hosted seafloor hydrothermal system: From serpentinization to the formation of Cu–Zn–(Co)-rich massive sulfides. *Marine Geology*, *245*, 20–39.

Marschall, H.R., Pogge von Strandmann, P.A.E., Seitz, H.M., Elliott, T. & Niu, Y. (2007). The lithium isotopic composition of orogenic eclogites and deep subducted slabs. *Earth and Planetary Science Letters,* 262, 563-580.

Marchesi, C., Garrido, C.J., Padrón-Navarta, J.A., López Sánchez-Vizcaíno, V. & Gómez-Pugnaire, M.T. (2013). Element mobility from seafloor serpentinization to high pressure dehydration of antigorite in subducted serpentinites: insights from the Cerro del Almirez ultramafic massif (southern Spain). Lithos. http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2012.11.025.

Martin, B. & Fyfe, W.S. (1970). Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. *Chemical Geology*, 6, 185-202.

Métrich, N. & Mandeville, C.W. (2010). Sulfur in Magmas. *Elements*, 6, 81-86.

Métrich, N., Schiano, P., Clocchiatti, R. & Maury, R. (1999). Transfert of sulfur in subduction settings: An example from Batan island (Luzon volcanic arc, Philippines). *Earth and Planetary Science Letters*, 167, 1-14.

McCollom, T.M. & Seewald, J.S. (2001). A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO_2 to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 3769-3778.

Mellini, M. (1982). The crystal structure of lizardite 1T: hydrogen bonds and polytipism. *American Mineralogist*, 67, 587–598.

Mellini, M., Trommsdorff, V. & Compagnoni, R. (1987). Antigorite polysomatism : behaviour during progressive metamophism. *Contributions to Mineralogy and Petrology,* 97, 147-155.

Messiga, B., Kienast, J. R., Rebay, G., Riccardi, P. & Tribuzio, R. (1999). Cr-rich magnesiochloritoid eclogites from the Monviso ophiolites (Western Alps, Italy). *Journal of Metamorphic Geology*, 17, 287-299.

Messiga, B. & Tribuzio, R. (1991). The reaction between olivine and plagioclase as a concequence of fluid-rock interactions during sub-seafloor metamorphism (Al-Mg-gabbros, Northern Apennine ophiolites, Italy). *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 71, 405-414.

Métrich, N. & Mandeville, C.W. (2010). Sulfur in magmas. *Elements*, 6, 81-86.

Mével, C. (2003). Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geoscience*, 335, 825–852.

Mével, C., Caby, R. & Kienast, J.R. (1978). Amphibolite facies conditions in oceanic crust: example of amphibolitized flaser gabbros and amphibolites from the Chenaillet ophiolite massif (Hautes Alpes, France). *Earth & Planetary Science Letters*, 39, 98-108.

Minshull, T.A. (2009). Geophysical characterisation of the ocean–continent transition at magma-poor rifted margins. *Comptes Rendus Geoscience*, 341, 382-393.

Minshull, T.A., Muller, M.R., Robinson, C.J., White, R.S. & Bickle, M.J. (1998). Is the oceanic Moho a serpentinization front? *In*: Mills, R.A. & Harrison, K. (eds), Modern Ocean Floor Processes and the Geological Record. *Geological Society, London, Special Publications* 148, 71-80.

Molli, G. (2008). Northern Apennine–Corsica orogenic system: an updated overview. *In*: Siegesmund, S., Fügenschuh, B. Froitzheim, N. (Eds.) Tectonic Aspects of the Alpine-Dinaride- Carpathian System. *Geological Society, London, Special Publications,* 298, 413–442.

Monié, P. & Philippot, P. (1989). Mise en évidence de l'âge Eocène moyen du métamorphisme de haute-pression de la nappe ophiolitique du Mont Viso (Alpes occidentales) par la méthode $^{39}Ar/^{40}Ar$. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 309, 245-251.

Monnot, M., (2010). Etude comparative du métamorphisme océanique des complexes ophiolitiques de Chamrousse et du Chenaillet (Alpes occidentales)**.** *Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.* Rapport de Master 2.

Morishita, T., Hara, K., Nakamura, K., Sawaguchi ,T., Tamura, A., Arai, S. et al. (2009). Igneous, alteration and exhumation processes recorded in abyssal peridotites and related fault rocks from an oceanic core complex along the Central Indian Ridge. *Journal of Petrology,* 50, 1299-1325.

Morris, J. D., Leeman, W. P. & Tera, F. (1990) The subducted component in island arc lavas: constraints from Be isotopes and B-Be systematics, *Nature,* 344, 31-36.

Mottana, A. (2004). X-ray absorption spectroscopy in mineralogy: Theory and experiment in the XANES region. *In:* Spectroscopy Methods in Mineralogy edited by A. Beran & E. Libowitzky. *European Mineralogical Union*, 6, 465-552.

Müntener, O., Manatschal, G., Desmurs, L. & Pettke, T. (2010). Plagioclase Peridotites in Ocean-Continent Transitions: Refertilized Mantle Domains Generated by Melt Stagnation in the Shallow Mantle Lithosphere. *Journal of Petrology*, 51, 255–294.

Müntener, O., Pettke, T., Desmurs, L., Meier, M. & Schaltegger, U. (2004). Refertilization of mantle peridotite in embryonic ocean basins: trace element and Nd isotopic evidence and implications for crust–mantle relationships. *Earth and Planetary Science Letters*, 221, 293–308.

Müntener, O. & Piccardo G.B. (2003). Melt migration in ophiolites: The message from Alpine-Apennine peridotites and implications for embryonic ocean basins. *In*: Y. Dilek, P.T. Robinson (Eds.), Ophiolites in Earth History. *Geological Society, London, Special publications* 218, 69-89.

Munoz, M., Vidal, O., Marcaillou ,C., Sakura, P., Mathon, O. & Farges, F. (2013). Iron oxidation state in phyllosilicate single crystals using Fe-K edge and XANES spectroscopy: Effects of the linear polarization of the synchrotron X-ray beam. *American Mineralogist*, 98, 1187-1197.

Miyashiro, A., Shido, F. & Ewing, M. (1969). Composition and origin of serpentinites from the Mid-Atlantic Ridge near 24 and 30°N. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 23, 117-127.

N

Nicollet, C. (2010). Métamorphisme et Géodynamique. DUNOD Edition. 304 p.

Nicollet, C., Chazot, G. & Cloquet, C. (2001). Evolution géodynamique d'une portion de manteau : Pétrologie et Trajet P-T-t des Lherzolites et Gabbros associés du Monte Maggiore, Cap Corse. *Journées de la Société Géologique de France*, *Clermont-Ferrand*. Poster.

Nishiyama, T. (1992). Mantle hydrology in a subduction zone: a key to episodic geologic events, double Wadati-Benioff zones and magma genesis. *Mathematical Seismology,VII, Report of the Institute of Statistical Mathematics, Tokyo,* 34, 31–67.

Noll Jr, P.D., Newsom, H.E., Leeman, W.P. & Ryan, J.G. (1996). The role of hydrothermal fluids in the production of subduction zone magmas: evidence from siderophile and chalcophile trace elements and boron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 587–611.

Normand, C., Williams-Jones, A. E., Martin, R. F. & Vali, H (2002). Hydrothermal alteration of olivine in a flowthrough autoclave: nucleation and growth of serpentine phases. *American Mineralogist,* 87, 1699-1709.

Nozaka, T. (2003). Compositional heterogeneity of olivine in thermally metamorphosed serpentinite from Southwest Japan. *American Mineralogist*, 88, 1377–1384.

O

Oufi, O. (2001). Les propriétés magnétiques des péridotites serpentinisées abyssales : relation entre la composition chimique, la nature minéralogique des minéraux serpentineux et le comportement magnétique des péridotites serpentinisées. *Académie de Paris, Université 7*. Thèse.

Oufi, O. & Cannat, M. (2002). Magnetic properties of variably serpentinized abyssal peridotites. *Journal of Geophysical research*, 107, 1978-2012.

O'Hanley, D.S. (1992). Solution to the volume problem in serpentinization. *Geology*, 20, 705–708.

O'Hanley, D.S. & F.J., Wicks (1995). Conditions of formations of lizardite, chrysotile and antigorite, Cassiar, British Columbia. *Canadian Mineralogist*, 33, 753–773.

Ohnenstetter, M. (1982). Importance de la nature et du role des discontinuities au sein des ophiolites lors du développement d'un orogène. *Université de Nancy I*. Thèse.

Ohtsuka, T., Kubo, K. & N., Sato (1986). Raman Spectroscopy of Thin Corrosion Films on Iron at 100 to 150 C in Air. *Corrosion,* 42, 476-481.

Orberger, B., Metrich, N., Mosbah, M., Mével, C. & Fouquet, Y. (1999). Nuclear microprobe analysis of serpentine from the mid-Atlantic ridge *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 158, 575–581.

Otten, M.T. (1984). The origin of brown hornblende in the Artfjallet gabbro and dolerites. *Contribution to Mineralogy and Petrology,* 86, 189-199.

Özdemir, Ö. & Banerjee, S.K., (1984). High temperature stability of maghemite, *Geophysical Research Letter,* 11, 161-164.

P

Pabst, S. (2009). Investigation of blueschist and serpentinized harzburgite from the Mariana forearc: Insights into mechanisms of element mobilization wedge. *Universität Heidelberg*. Thèse.

Pabst, S., Zack, T., Savov, I.P., Ludwig, T., Rost, D. & Vicenzi, E.P. (2011). Evidence for boron incorporation into the serpentine crystal structure. *American Mineralogist*, 96, 1112–1119.

Padron-Navarta, J.A., Lopez Sanchez-Vizcaino, V., Garrido, C.J., & Gomez-Pugnaire, M.T. (2011). Metamorphic Record of High-pressure Dehydration of Antigorite Serpentinite to Chlorite Harzburgite in a Subduction Setting (Cerro del Almirez, Nevado-Filabride Complex, Southern Spain). *Journal of Petrology*, 52, 2047–2078.

Padron-Navarta, J.A., Lopez Sanchez-Vizcaino, V., Garrido, C.J., Gomez-Pugnaire, M.T., Jabaloy, A., Capitani, G.C. & Mellini, M. (2008). Highly ordered antigorite from Cerro del Almirez HP–HT serpentinites, SE Spain. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156, 679–688.

Parkinson, I.J. & Arculus, R.J. (1999). The redox state of subduction zones: insights from arc-peridotites. *Chemical Geology,* 160, 409–423.

Pattison, D.R.M. & Newton, R.C. (1989). Reversed experimental calibration of the garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange thermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 101, 87–103.

Paulick, H., Bach, W., Godard, M., De Hoog, J. C. M., Suhr, G. & Harvey, J. (2006). Geochemistry of abyssal peridotites (Mid-Atlantic Ridge, 15°20′N, ODP Leg 209): Implications for fluid/rock interaction in slow spreading environments. *Chemical Geology*, 234, 179–210.

Peacock, S.M. (2001). Are the lower planes of double seismic zones caused by serpentine dehydration in subducting oceanic mantle? *Geology,* 29, 299–302.

Pearce, N.J.G., Perkins, W.T., Westgate, J.A., Gorto, M.P., Jackson, S.E., Neal, C.R. & Chenery, S.P., 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandard Newsletters,* 21, 115-144.

Pelletier, L. & Müntener, O. (2006). High-pressure metamorphism of the Lanzo peridotite and its oceanic cover, and some consequences for the Sezia-Lanzo zone (northwestern Italian Alps). *Lithos*, 90, 111-130.

Penrose Conference Participants (1972). Penrose field conference on ophiolites, *Geotimes*, 17, 24-25.

Perrillat, J., Daniel, I., Koga, K., Reynard, B., Cardon, H. & Crichton, W. (2005). Kinetics of antigorite dehydration: A real-time X-ray diffraction study. *Earth and Planetary Science Letters*, *236*(3-4), 899–913.

Piccardo, G. B. & Guarnieri, L. (2010). The Monte Maggiore peridotite (Corsica, France): a case study of mantle evolution in the Ligurian Tethys. *Geological Society, London, Special Publications*, 337, 7–45.

Piccardo, G.B., Zanetti, A., Pruzzo, A. & Padovano, M. (2007a). The North Lanzo peridotite body (Nw Italy): lithospheric mantle percolated by MORB and alkaline melts. *Periodico di Mineralogia*, 76, 199–221.

Piccardo, G.B., Zanetti, A. & Müntener, O. (2007b). Melt/peridotite interaction in the Southern Lanzo peridotite: Field, textural and geochemical evidence. *Lithos*, 94, 181–209.

Plank, T. & Langmuir, C.H. (1998). The chemical composition of subducting sediments and its consequences for the crust and mantle. *Chemical Geology*, 145, 325-394.

Plank, T. & Ludden, J.N. (1992). Geochemistry of sediments in the Argo abyssal plain at Site 765: A continental margin reference section for sediment recycling in subduction zones. *In:* Gradstein F.M. et al. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific results, College Station, Texas*, 123, 167-189.

Poli, S. & Schmidt, M.W. (1995): Water transport and release in subduction zones: experimental constraints on basaltic and andesitic systems. *Journal of Geophysical Research,* 100, 22299-22314.

Polino, R., Dal Piaz, G.V. & Gosso, G. (1990). Tectonic erosion at the Adria margin and accretionary processes for the Cretaceous orogeny of the Alps. *Mémoires de la Société géologique de France*, 156, 345-367.

Polino, R. & Lemoine, M. (1984). Détritisme mixte d'origine continentale et océanique dans les sédiments jurassicocrétacés supra-ophiolitiques de la Tétheys ligure: la série du Lago Nero (Alpes Occidentales franco-italiennes). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 298, 8, 359-364.

Proskurowski, G., Lilley, M.D., Seewald, J.S., Früh-Green, G.L., Olson, E.J., Lupton, J.E. et al. (2008). Abiogenic hydrocarbon production at lost city hydrothermal field. *Science (New York, N.Y.)*, 319, 604–7.

R

Rampone, E., Piccardo, G.B. & Hofmann, A.W. (2008). Multi-stage melt–rock interaction in the Mt. Maggiore (Corsica, France) ophiolitic peridotites: microstructural and geochemical evidence. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156, 453–475.

Renard, F., Andreani, M., Boullier, A.M. & Labaume, P. (2005). Crack-seal patterns: records of uncorrelated stress release variations in crustal rocks. *In:* Gapais D., Brun J-P. & Cobbold P.R. (eds). Deformation mechanisms, Rheology and Tectonics : from minerals to the lithosphere. *Geological Society, London, Special Publications*, 243, 67-79

Reynard, B. (2013). Serpentine in active subduction zones. *Lithos*. doi:10.1016/j.lithos.2012.10.012

Reynard, B., Mibe, K. & Van de Moortele, B. (2011). Electrical conductivity of the serpentinised mantle and fluid flow in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, 307, 387–394.

Reynard, B., Nakajima, J. & Kawakatsu, H. (2010). Earthquakes and plastic deformation of anhydrous slab mantle in double Wadati-Benioff zones. *Geophysical Research Letters* 37, L24309.

Ribeiro Da Costa, I., Barriga, F. J.A.S., Viti, C., Mellini, M. & Wicks, F. J. (2008). Antigorite in deformed serpentinites from the Mid-Atlantic Ridge. *European Journal of Mineralogy*, 20, 563–572.

Rinaudo, C., Gastaldi, D. & Belluso, E. (2003). Characterization of chrysotile, antigorite, and lizardite by FT-Raman spectroscopy. *Canadian Journal of Mineralogy*, 41, 883-890.

Rosner, M., Erzinger, J., Franz, G., Trumbull, R.B. (2003). Slab-derived boron isotope signatures in arc volcanic rocks from the Central Andes and evidence for boron isotope fractionation during progressive slab dehydration. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8, 2002GC000438.

Ryan, J.G., Morris, J.D., Bebout, G.E. & Leeman, W.P. (1996). Describing chemical fluxes in subduction zones: Insights from "depth–profiling" studies of arc and forearc rocks. *In* Bebout, G.E., et al., eds., Subduction: Top to bottom. *American Geophysical Union Geophysical Monograph,* 96, 263–268.

Ryan, J.G., Morris, J., Tera, F., Leeman, W.P. & Tsvetkov, A. (1995). Cross-arc geochemical variations in the Kurile arc as a function of slab depth. *Science*, 270, 625–627.

S

Sauter, D., Cannat, M., Rouméjon, S., Andreani, M., Birot, D., Bronner, A., Brunelli, D., et al. (2013). Continuous exhumation of mantle-derived rocks at the Southwest Indian Ridge for 11 million years. *Nature Geoscience*, 6, 314–320.

Savov, I.P., Ryan, J.G., D'Antonio, M. & Fryer, P. (2007). Shallow slab fluid release across and along the Mariana arc-basin system: Insights from geochemistry of serpentinized peridotites from the Mariana fore arc. *Journal of Geophysical Research*, 112, B09205

Savov, I.P., Ryan, J.G., D'Antonio, M., Kelley, K. & Mattie, P. (2005). Geochemistry of serpentinized peridotites from the Mariana Forearc Conical Seamount, ODP Leg 125: Implications for the elemental recycling at subduction zones. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 6, Q04J15. doi:10.1029/2004GC000777

Scambelluri, M., Bottazzi, P., Trommsdorff, V., Vannucci, R., Hermann, J., Gòmez-Pugnaire, M.T. & Lòpez-Sànchez Vizcaìno, V. (2001). Incompatible element-rich fluids released by antigorite breakdown in deeply subducted mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 192, 457-470.

Scambelluri, M., Fiebig, J., Malaspina, N., Müntener, O. & Pettke, T. (2004a). Serpentinite subduction: Implications for fluid processes and trace-element recycling. *International Geology Review*, 46, 595-613.

Scambelluri, M., Hoogerduijn Strating, E.H., Piccardo, G.B., Vissers, R.L.M. & Rampone, E. (1991). Alpine olivine and titanian clinohumite bearing assemblages in the Erro-Tobbio peridotite. *Journal of Metamorphic Geology*, 9, 79–91.

Scambelluri, M., Müntener, O., Ottolini, L., Pettke, T. & Vannucci, R. (2004b). The fate of B, Cl and Li in the subducted oceanic mantle and in the antigorite breakdown fluids. *Earth and Planetary Science Letters,* 222, 217–234.

Scambelluri, M., Müntener, O., Hermann, J., Piccardo, G.B. & Trommsdorff, V. (1995). Subduction of water into the mantle: history of an alpine peridotite. *Geology*, 23, 459-462.

Scambelluri, M. & Tonarini, S. (2012). Boron isotope evidence for shallow fluid transfer across subduction zones by serpentinized mantle. *Geology*, 40, 907–910.

Schmidt, M.W. & Poli, S. (1998). Experimentally based water budget for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 163, 361-379.

Schwartz, S. (2001). La zone piémontaise des Alpes occidentales : un paléo-complexe de subduction ; arguments métamorphiques, géochronologiques et structuraux. *Documents du BRGM*, 302, Thèse.

Schwartz, S., Allemand, P. & Guillot, S. (2001). Numerical model of the effect of serpentinites on the exhumation of eclogitic rocks : insights from the Monviso ophiolitic massif (western Alps). *Tectonophysics*, 342, 193-206.

Schwartz, S., Guillot, S., Reynard, B., Lafay, R., Debret, B., Nicollet, C. et al. (2013). Pressure-temperature estimates of the lizardite/antigorite transition in high pressure serpentinite. *Lithos*, DOI: 10.1016/j.lithos.2012.11.023

Schwartz, S., Guillot, S., Tricart, P., Bernet, M., Jourdan, S., Dumont, T. & Montagnac, G. (2012). Source tracing of detrital serpentinite in the Oligocene molasse deposits from western Alps (Barrême basin) : implications for relief formation in the internal zone. *Geological Magazine*, 149, 846-851.

Schwartz, S., Lardeaux ,J.M., Tricart, P., Guillot, S. & Labrin, E. (2007). Diachronous exhumation of HP-LT rocks from southwestern Alps : evidence from fission-track analysis. *Terra Nova*, 19, 1-8.

Seno, T. & Y.,Yamanaka (1996). Double seismic zones, compressional deep trench-outer rise events and superplumes. *In:* Subduction Top to Bottom, edited by G. E. Bebout, D. W. Scholl, S. H. Kirby, and J. P. Platt. *Geophysical Monograph series, AGU, Washington D.C.*, 96, 347–355.

Shaw, A.M., Hauri, E.H., Fischer, T.P., Hilton, D.R. & Kelley, K.A. (2008). Hydrogen isotopes in Mariana arc melt inclusions: implications for subduction dehydration and the deep-Earth water cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 275,138-145.

Song, S., Su, L., Niu, Y., Lai, Y. & Zhang, L. (2009). CH4 inclusions in orogenic harzburgite: Evidence for reduced slab fluids and implication for redox melting in mantle wedge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 1737–1754.

Sousa, M.H., Tourinho, F.A. & Rubim, J.C. (2000). Use of Raman micro-spectroscopy in the characterization of $M^{II}Fe_2O_4$ (M = Fe, Zn) electric double layer ferrofluids. *Journal of Raman Spectroscopy*, 31, 185-191.

Stern, R.J., Fouch, M.J. & Klemperer, S. (2004). An overview of the Izu- Bonin Mariana subduction factory. *In:* Inside the Subduction Factory, edited by J. Eiler. *Geophysical Monograph series, AGU, Washington D.C.*, 138, , pp. 175–223.

Straub, S.M. & Layne, G.D. (2003). The systematics of chlorine, fluorine, and water in Izu arc front volcanic rocks: Implications for volatile recycling in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 67, 4179–4203.

Sun, S. & McDonough, W.F. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *In:* Magmatism in the ocean basins, edited by Saunders, A.D., Norry, M.J. *Geological Society Special Publication*, 42, 313-345.

T

Tricart, P. & Schwartz, S. (2006). A north - south section across the Queyras Schistes lustrés (Piedmont zone, Western Alps): syncollision refolding of a subduction wedge. *Eclogae Geologicae Helvetia*, 99, 429-442.

Trommsdorff, V. & Evans, B.W. (1972). Progressive metamorphism of antigorite schist in the Bergell Tonalite aureole (Italy). *American Journal of Sciences*, 272, 423-437.

Trommsdorff, V. & Evans, B.W. (1980). Titanian hydroxyl-clinohumite: formation and breakdown in antigorite rocks (Malenco, Italy). *Contributions to Mineralogy Petrology*, 72, 229-242.

Trommsdorff, V., Lopez Sanchez-Vizcaino, V., Gomez-Pugnaire, M.T. & Müntener, O. (1998). High pressure breakdown of antigorite to spinifex-textured olivine and orthopyroxene, SE Spain. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 132, 139-148.

Tucholke, B.E., Fujioka, K., Ishihara, T., Hirth, G. & Kinoshita, M. (2001). Submersible study of an oceanic megamullion in the central North Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, 99, 16145–16161.

Tucholke, B.E., Lin, J. & Kleinrock, M.C. (1998). Megamullions and mullion structure defining oceanic metamorphic core complexes on the Mid-Atlantic Ridge. *Journal of Geophysical Research*, 103, 9857–9866.

U

Uehara, S. & Kamata, K. (1994). Antigorite with a large supercell from Sagamoseki, Oita prefecture, Japan. *Canadian Mineralogist*, 32, 93–103.

Ulmer, P. & Trommsdorff, V. (1995). Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism, *Science*, 268, 858-861.

Ulmer, P. & Trommsdorff, V. (1999). Phase relations of hydrous mantle subducting to 300 km. *In*: Fei, Y.W., Bertka, C. & Mysen, B.O. (eds), Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: a Tribute to Francis R. (Joe) Boyd. *Geochemical Society, Special Publications* 6, 259–281.

Ulrich, M. (2010). Péridotites et Serpentinites du Complexe Ophiolitique de la Nouvelle-Calédonie. *Université de la Nouvelle-Calédonie et Université de Grenoble*. Thèse.

V

Van Achterberg, E., Ryan, C.G., Jackson, S.E. & Griffin, W. (2001). Data reduction software for LA-ICP-MS. *In*: Laser ablation ICP-MS in the Earth Science, P. Sylvester (Editor). *Mineralogical Association of Canada*, 239-243.

Vergez, C. (2008). Le métamorphisme de ride dans les ophiolites du Chenaillet. *Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand*. Rapport de TER.

Vils, F., Müntener, O., Kalt, A. & Ludwig, T. (2011). Implications of the serpentine phase transition on the behaviour of beryllium and lithium–boron of subducted ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 1249–1271.

Vils, F., Pelletier, L., Kalt, A., Müntener, O. & Ludwig, T. (2008). The Lithium, Boron and Beryllium content of serpentinized peridotites from ODP Leg 209 (Sites 1272A and 1274A): Implications for lithium and boron budgets of oceanic lithosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 5475–5504.

Vitale-Brovarone, A. (2011). From rifting to orogen: structure of Alpine Corsica and inheritance of rifting-related architectures in HP terranes. *Geosciences Montpellier et Université de Turin.* Thèse.

Viti C. & Mellini M. (1998). Mesh textures and bastites in the Elba retrograde serpentinites. *European Journal of Mineralogy*, 10, 1341-1359.

W

Wallace, P.J. (2005). Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research,* 140, 217-240.

Westbrook, G.K., Ladd, J.W, Buhl, P., Bangs, N. & Tiley, G.J. (1988).Cross section of an accretionary wedge: Barbados Ridge complex. *Geology,* 16, 631-635.

Wicks, F.J. & O'Hanley, D.S. (1988). Serpentine minerals: structures and petrology. *In:* Hydrous phyllosilicates, edited by S. Bailey. *Reviews in Mineralogy*, *Mineralogical Society of America*, 19, 91-167.

Wicks, F.J. & Whittaker, E.J.W. (1977). Serpentine texture and serpentinization. *Canadian Mineralogist*, 15, 459–488.

Wilke, M., Farges, F., Petit, P.-E., Gordon, E. B., & Martin, F. (2001). Oxidation state and coordination of Fe in minerals : An Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, 86, 714–730.

Wunder, B. & Schreyer, W. (1997). Antigorite: High-pressure stability in the system MgO-SiO_2-H_2O (MSH), *Lithos*, 41, 213-227.

Wunder, B., Wirth, R. & Gottschalk, M. (2001). Antigorite: Pressure and temperature dependence of polysomatism and water content. *European Journal of Mineralogy*, 13, 485-495.

Y

Yu, Y., Dunlop, D.J., Ödzemir, Ö & Uena, H. (2001). Magnetic properties of Kurokami pumices from Mt. Sakurajima, Japan. *Earth and Planetary Science Letters,* 192, 439-446.

Annexe 1 : Analyses Microsonde

Nous présentons dans cette annexe une partie des analyses microsonde acquises lors de cette thèse. Les formules structurales ont calculées sur la base de 4 oxygènes pour les olivines, 6 oxygènes pour les pyroxènes, 7 oxygènes pour les serpentines, 23 oxygènes pour les amphiboles et 28 oxygènes pour les chlorites. Les analyses sont classées par site ophiolitique.

MONTGENEVRE														
Roche	Métagabbro													
Mx	Hbl B									Hbl V			Act	
Txt	Vermicules			Granoblastes			Phenocristaux			Microcristaux				
SiO2	46.37	45.80	46.61	45.11	45.47	46.30	45.58	46.39	48.17	52.77	45.92	44.52	54.77	55.11
TiO2	1.48	1.40	1.81	2.31	1.92	1.65	1.76	2.15	1.21	0.42	0.92	0.23	0.04	0.02
Al2O3	9.62	9.83	9.72	11.55	11.37	8.48	9.28	8.67	7.74	4.18	10.29	12.87	1.79	1.45
FeO	5.83	6.12	7.01	8.03	7.97	10.11	11.45	10.47	9.87	7.75	8.58	9.90	10.84	9.39
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO	0.14	0.06	0.17	0.10	0.15	0.17	0.12	0.19	0.15	0.15	0.16	0.18	0.26	0.23
MgO	17.06	17.23	16.51	15.87	15.81	15.15	14.25	14.36	15.66	18.82	16.73	15.41	17.18	17.97
CaO	12.14	12.07	12.49	11.87	11.99	12.08	11.87	11.80	11.85	12.09	11.52	11.76	12.19	12.46
Na2O	2.50	2.54	2.47	2.57	2.54	2.01	2.08	2.13	1.72	1.04	2.38	2.60	0.37	0.29
K2O	0.02	0.04	0.06	0.24	0.22	0.25	0.26	0.30	0.22	0.13	0.26	0.24	0.05	0.00
Cr2O3	1.49	1.50	0.78	0.31	0.38	1.25	0.88	0.76	0.64	0.30	0.11	0.01	0.04	0.00
Total	96.66	96.58	97.64	97.96	97.80	97.45	97.53	97.22	97.22	97.64	96.86	97.72	97.51	96.91
Si	6.68	6.62	6.68	6.47	6.53	6.75	6.67	6.78	6.98	7.46	6.66	6.45	7.82	7.86
Al	1.63	1.67	1.64	1.95	1.92	1.46	1.60	1.49	1.32	0.70	1.76	2.20	0.30	0.24
Ti	0.16	0.15	0.20	0.25	0.21	0.18	0.19	0.24	0.13	0.04	0.10	0.03	0.00	0.00
Fe	0.70	0.74	0.84	0.96	0.96	1.23	1.40	1.28	1.20	0.92	1.04	1.20	1.29	1.12
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	3.66	3.71	3.53	3.39	3.38	3.29	3.11	3.13	3.38	3.97	3.62	3.33	3.66	3.82
Mn	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03
Na	0.70	0.71	0.69	0.72	0.71	0.57	0.59	0.60	0.48	0.28	0.67	0.73	0.10	0.08
Ca	1.87	1.87	1.92	1.83	1.84	1.89	1.86	1.85	1.84	1.83	1.79	1.82	1.86	1.90
K	0.00	0.01	0.01	0.04	0.04	0.05	0.05	0.06	0.04	0.02	0.05	0.04	0.01	0.00
Cr	0.17	0.17	0.09	0.04	0.04	0.14	0.10	0.09	0.07	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00
OH	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Total	17.61	17.66	17.61	17.66	17.65	17.58	17.60	17.53	17.46	17.28	17.71	17.82	17.08	17.06
T°	759	746	807	872	822	784	800	852	715	569	664	530		

MONTGENEVRE									
Roche	Amphibolite						Basalte		
Mx Txt	Hbl B				Hbl V	Act	Hbl B		
SiO2	45.25	44.84	49.85	49.30	49.72	53.01	45.08	44.79	45.35
TiO2	1.91	3.10	1.07	1.25	0.46	0.04	2.58	2.16	2.69
Al2O3	8.66	8.62	4.59	5.01	5.48	27.82	10.68	10.93	10.30
FeO	15.57	15.91	15.30	15.88	18.40	0.09	10.64	10.75	10.45
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO	0.64	0.54	0.64	0.76	0.25	0.01	0.22	0.27	0.20
MgO	13.13	12.60	14.42	14.71	10.72	0.00	14.25	14.50	14.45
CaO	9.78	9.69	9.77	9.08	11.91	11.19	11.26	11.26	11.37
Na2O	2.56	2.73	1.48	1.46	0.66	5.28	2.77	2.59	2.40
K2O	0.22	0.23	0.13	0.12	0.02	0.03	0.28	0.26	0.26
Cr2O3	0.05	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.10	0.06	0.18
Total	97.76	98.24	97.25	97.57	97.62	97.46	97.87	97.59	97.66
Si	6.72	6.64	7.34	7.25	7.39	7.07	6.55	6.53	6.59
Al	1.52	1.50	0.80	0.87	0.96	4.37	1.83	1.88	1.76
Ti	0.21	0.34	0.12	0.14	0.05	0.00	0.28	0.24	0.29
Fe	1.93	1.97	1.88	1.95	2.29	0.01	1.29	1.31	1.27
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	2.90	2.78	3.16	3.22	2.37	0.00	3.09	3.15	3.13
Mn	0.08	0.07	0.08	0.10	0.03	0.00	0.03	0.03	0.02
Na	0.74	0.78	0.42	0.42	0.19	1.36	0.78	0.73	0.68
Ca	1.55	1.54	1.54	1.43	1.90	1.60	1.75	1.76	1.77
K	0.04	0.04	0.02	0.02	0.00	0.01	0.05	0.05	0.05
Cr	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02
OH	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Total	17.70	17.67	17.37	17.40	17.18	16.43	17.66	17.68	17.59
T°	821	952	691	721	577		902	853	914

MONTGENEVRE														
Roche	BCh6 (Atg/Liz-serpentinite)								BCH9 (Atg/Liz serpentinite)					
Mx	Liz				Atg		Chl		Liz					
Txt	Bord Maille	Cœur maille	Bord Maille	Cœur maille	Veine	Veine			Cœur maille	Bord Maille	Cœur maille	Bord Maille	Cœur maille	Bastite
SiO_2	44.02	44.26	42.48	44.11	43.81	44.52	38.73	34.07	42.32	43.89	42.84	38.03	42.51	42.84
TiO_2	0.03	0.02	0.01	0.00	0.05	0.01	0.01	0.01	0.04	0.02	0.01	0.02	0.01	0.16
Al_2O_3	0.29	0.33	0.15	0.24	0.24	0.17	7.90	15.55	0.39	0.04	0.56	0.23	0.42	1.98
FeO	4.34	3.07	4.35	2.74	3.90	4.44	4.30	4.28	5.04	1.64	4.70		4.74	3.92
NiO	0.15	0.15	0.24	0.22	0.14	0.20	0.19	0.18	0.14	0.22	0.10	0.18	0.13	0.15
MnO	0.16	0.16	0.12	0.13	0.14	0.07	0.09	0.01	0.09	<0.01	0.13	0.08	0.12	0.05
MgO	39.20	38.79	39.90	39.40	38.35	37.81	34.81	32.47	38.02	41.43	37.41	34.05	38.07	35.21
CaO	0.10	0.10	0.06	0.14	0.11	<0.01	0.00	0.03	0.10	0.05	0.11	0.04	0.10	2.25
Na_2O	0.03	<0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.00	0.02	0.01
K2O	0.00	0.04	0.03	0.04	0.02	<0.01	0.04	0.06	0.02	0.02	0.01	0.00	0.02	<0.01
Cr_2O_3	0.13	0.02	0.00	0.03	0.03	0.06	0.00	<0.01	0.04	0.01	<0.01	0.02	<0.01	0.64
Total	88.45	86.93	87.36	87.08	86.82	87.31	86.11	86.65	86.20	87.33	85.86	77.91	86.14	87.21
Si	2.04	2.07	2.00	2.06	2.06	2.08	7.37	6.45	2.02	2.03	2.04	2.02	2.03	2.02
Al	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	1.77	3.47	0.02	<0.01	0.03	0.01	0.02	0.11
Ti	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
Fe	0.17	0.12	0.17	0.11	0.15	0.17	0.68	0.68	0.20	0.06	0.19	0.23	0.19	0.15
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.01	0.01	<0.01	0.01	0.00	0.01
Mg	2.71	2.70	2.80	2.74	2.69	2.63	9.87	9.17	2.71	2.86	2.66	2.69	2.71	2.47
Mn	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01	0.00	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Na	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.00	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ca	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	0.00	0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01	0.11
K	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cr	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.00	0.00	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02
OH	4	4	4	4	4	4	16	16	4	4	4	4	4	4
Total	8.95	8.92	9.00	8.94	8.93	8.91	35.76	35.82	8.97	8.97	8.94	8.97	8.96	8.91

MONTGENEVRE														
Roche	BCh9 (Atg/Liz-serpentinite)													
Mx	Liz		Atg			Chl			Amph			Cpx		
Txt	Bastite	Bastite	Veine	Veine	Veine									
SiO_2	43.37	42.38	44.67	44.74	44.67	29.86	36.60	31.28	57.29	58.41	58.51	50.88	51.51	51.85
TiO_2	0.01	0.15	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00	0.03	0.00	0.05	0.02	0.77	0.64	0.67
Al_2O_3	0.99	1.45	0.48	0.39	0.36	21.36	12.53	19.32	1.13	0.36	0.37	5.03	4.21	4.25
FeO	3.66	5.00	3.66	3.74	3.66	5.80	3.74	5.19	2.88	2.41	2.22	2.96	2.94	2.86
NiO	0.14	0.04	0.11	0.13	0.07	0.06	0.20	0.07	0.13	0.16	0.23	0.03	0.04	0.08
MnO	0.10	0.14	0.15	0.09	0.14	0.01	0.03	0.07	0.13	0.03	0.05	0.11	0.11	0.09
MgO	37.41	35.78	37.84	38.65	38.45	29.46	34.50	31.72	22.89	22.68	22.88	15.47	16.21	16.04
CaO	0.12	0.30	0.05	0.04	0.05	0.01	0.81	0.03	12.91	13.30	13.36	22.78	22.35	22.78
Na_2O	<0.01	0.02	<0.01	0.02	0.03	<0.01	0.03	<0.01	0.25	0.16	0.13	0.46	0.45	0.42
K2O	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	0.02	<0.01	0.05	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cr_2O_3	0.07	0.87	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.04	0.03	0.03	0.02	1.25	1.34	1.30
Total	85.87	86.13	86.95	87.82	87.44	86.63	88.45	87.79	97.66	97.62	97.79	99.76	99.79	100.34
Si	2.05	2.02	2.09	2.07	2.08	5.71	6.79	5.89	7.87	8.00	7.99	1.86	1.88	1.89
Al	0.06	0.08	0.03	0.02	0.02	4.82	2.74	4.29	0.18	0.06	0.06	0.22	0.18	0.18
Ti	<0.01	0.01	<0.01	0.00	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.02	0.02	0.02
Fe	0.14	0.20	0.14	0.14	0.14	0.93	0.58	0.82	0.33	0.28	0.25	0.09	0.09	0.09
Ni	0.01	0.00	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02	0.03	<0.01	<0.01	<0.01
Mg	2.64	2.55	2.63	2.67	2.66	8.40	9.54	8.91	4.69	4.63	4.66	0.84	0.88	0.87
Mn	<0.01	0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.02	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Na	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.07	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03
Ca	0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.16	0.01	1.90	1.95	1.96	0.89	0.88	0.89
K	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cr	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.04	0.04	0.04
OH	4	4	4	4	4	16	16	16	2	2	2			
Total	8.92	8.91	8.90	8.92	8.92	35.88	35.85	35.96	17.07	16.99	16.99	4.00	4.01	4.00

MONTE MAGGIORE													
Roche	MM8 Atg/Liz-serpentinite												
Mx	Cpx	Mixte	Atg	Mixte	Atg	Mixte	Atg	Opx	Opx	CPx	CPx	Chl	Chl
Txt		Cœur maille	Bord maille	Cœur maille	Bord maille	Cœur maille	Bord maille	Bastite	Bastite	Cpx bord	Cpx bord	Spinelle	Plagio?
SiO2	51.33	42.79	43.59	43.29	43.75	43.35	42.95	42.64	42.55	43.77	42.43	34.19	36.79
TiO2	0.31	0.05	0.01	0.04	0.04	0.08	0.04	0.09	0.05	0.01	0.09	0.03	0.00
Al2O3	4.66	0.96	1.10	0.90	0.89	1.05	1.06	1.26	1.33	0.39	1.55	15.15	10.37
FeO	3.04	1.68	2.10	1.95	2.09	1.86	1.90	2.04	1.76	1.93	2.38	4.05	2.81
NiO	0.04	0.05	0.09	0.10	0.17	0.06	0.09	0.11	0.06	0.18	0.09	0.04	0.13
MnO	0.09	0.09	0.07	0.07	0.10	0.11	0.12	0.11	0.13	0.08	0.09	0.03	0.04
MgO	16.45	40.36	40.05	40.22	40.20	40.20	39.44	39.06	39.05	40.06	39.64	33.44	36.52
CaO	23.13	0.02	<0.01	0.04	<0.01	0.03	0.01	<0.01	0.05	0.03	<0.01	0.04	0.03
Na2O	0.18	0.10	<0.01	0.09	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.06	0.02
K2O	<0.01	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.03
Cr2O3	1.25	0.25	<0.01	0.24	0.08	0.08	0.14	0.37	0.67	0.05	0.11	<0.01	0.04
Total	100.48	86.39	87.01	86.97	87.36	86.84	85.78	85.70	85.69	86.52	86.39	87.04	86.78
Si	1.87	2.00	2.02	2.01	2.03	2.02	2.02	2.01	2.01	2.04	1.99	6.44	6.92
Al	0.20	0.05	0.06	0.05	0.05	0.06	0.06	0.07	0.07	0.02	0.09	3.36	2.30
Ti	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.00	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Fe	0.09	0.07	0.08	0.08	0.08	0.07	0.07	0.08	0.07	0.08	0.09	0.64	0.44
Ni	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01	0.02
Mg	0.89	2.82	2.77	2.79	2.78	2.79	2.77	2.75	2.75	2.79	2.77	9.39	10.23
Mn	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
Na	0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.01
Ca	0.90	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01
K	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
Cr	0.04	0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
OH		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	16	16
Total	4.01	8.97	8.95	8.96	8.95	8.95	8.94	8.94	8.94	8.94	8.96	35.88	35.94

MONTE MAGGIORE														
Roche	MM15 Atg/Liz-serpentinite													
Mx Txt	Mixte Cœur maille	Mixte Bord maille	Mixte Cœur maille	Mesh Bord maille	Mixte Cœur maille	Mesh Bord maille	Mesh Bord maille	Mixte Cœur maille	Atg Bord Bastite	Mixte Cœur Bastite	Mixte Bastite	Mixte Bastite	Cpx	Cpx
SiO2	42.37	43.20	41.90	42.88	42.21	42.10	42.29	41.18	41.70	43.30	42.46	41.14	50.48	50.25
TiO2	0.04	0.04	0.01	0.07	0.00	0.03	0.01	0.05	0.02	0.02	0.00	0.00	0.19	0.33
Al2O3	2.06	1.20	1.88	1.42	1.52	1.86	1.37	1.73	1.57	1.77	1.08	1.49	4.92	5.56
FeO	3.11	3.07	2.95	3.08	2.93	3.05	2.97	2.99	3.15	3.00	3.84	3.21	4.02	2.91
NiO	3.11	0.06	0.11	0.06	0.23	0.04	0.03	0.13	0.01	0.04	0.02	0.03	0.05	0.02
MnO	0.11	0.04	0.04	0.11	0.08	0.09	0.06	0.07	0.08	0.07	0.02	0.08	0.32	0.13
MgO	38.84	39.89	40.11	38.49	38.56	39.30	39.24	38.82	38.68	37.21	37.86	38.07	15.25	16.00
CaO	0.05	0.04	<0.01	0.01	0.06	0.03	0.04	0.03	0.18	1.29	0.02	0.18	23.49	22.47
Na2O	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.04	0.02	0.01	0.01	<0.01	0.04	<0.01	<0.01	0.21	0.13
K2O	0.01	0.01	<0.01	0.02	0.03	0.03	<0.01	0.05	<0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01
Cr2O3	0.01	0.05	0.08	0.04	0.00	0.03	0.06	0.06	0.77	0.91	0.83	0.86	0.83	1.19
Total	89.71	87.60	87.06	86.17	85.67	86.57	86.09	85.13	86.15	87.67	86.14	85.08	99.77	98.99
Si	1.96	2.01	1.96	2.02	2.00	1.98	2.00	1.97	1.98	2.02	2.01	1.98	1.86	1.85
Al	0.11	0.07	0.10	0.08	0.09	0.10	0.08	0.10	0.09	0.10	0.06	0.08	0.21	0.24
Ti	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01
Fe	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.15	0.13	0.12	0.09
Ni	0.12	<0.01	<0.01	0.00	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Mg	2.67	2.76	2.80	2.70	2.73	2.75	2.76	2.77	2.73	2.58	2.68	2.73	0.84	0.88
Mn	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01
Na	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.01
Ca	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.06	<0.01	0.01	0.93	0.89
K	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cr	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03
OH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
Total	8.99	8.96	8.99	8.94	8.96	8.97	8.96	8.98	8.96	8.92	8.94	8.97	4.02	4.01

MONTE MAGGIORE (péridotite)															
Roche	Mag32												Mag35		
Mx	V1			V2					V3		Atg		V1	V1	V3
Txt	Maille	Bastite	Bastite	Maille	Maille	Maille	Veine-Ol	Veine-Ol	Crackseal				Bastite	Bastite	Crackseal
SiO2	42.40	40.66	41.11	42.19	42.01	42.34	43.01	42.99	41.16	41.83	44.24	42.72	41.82	42.66	42.55
TiO2	0.05	0.14	0.13	0.04	0.08	0.03	0.01	0.00	0.05	0.00	0.06	0.00	0.10	0.03	0.00
Al2O3	0.98	1.68	1.72	1.26	0.98	1.00	0.60	0.64	2.08	1.59	0.53	0.42	3.24	1.28	1.49
FeO	4.93	5.81	5.35	5.13	4.81	4.88	2.76	2.76	5.12	4.53	2.76	2.69	6.03	7.00	5.94
NiO	0.36	0.04	0.04	0.29	0.55	0.35	0.09	0.14	0.01	<0.01	0.14	0.35	0.17	0.08	0.05
MnO	0.13	0.09	0.12	0.08	0.14	0.06	0.02	0.00	0.07	0.08	0.00	0.02	0.03	0.07	0.08
MgO	37.83	36.06	36.27	37.29	37.72	38.11	40.30	39.52	37.64	38.28	39.59	40.19	33.81	34.85	35.70
CaO	0.04	0.05	0.03	<0.01	0.02	0.03	0.02	<0.01	0.08	<0.01	0.01	0.06	0.09	0.05	0.03
Na2O	0.01	0.02	0.02	0.01	0.04	0.01	0.03	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.07	0.02	0.00
K2O	0.02	0.01	0.04	0.02	0.01	0.00	0.00	0.03	<0.01	0.03	0.02	<0.01	0.03	0.01	0.01
Cr2O3	0.01	1.10	1.15	0.02	0.02	0.04	0.00	0.04	<0.01	<0.01	0.20	<0.01	1.03	0.00	0.01
Total	86.75	85.66	85.98	86.32	86.38	86.85	86.84	86.13	86.22	86.34	87.55	86.47	86.42	86.04	85.85
Si	2.01	1.97	1.98	2.01	2.00	2.01	2.01	2.03	1.97	1.99	2.05	2.01	2.00	2.05	2.04
Al	0.05	0.10	0.10	0.07	0.06	0.06	0.03	0.04	0.12	0.09	0.03	0.02	0.18	0.07	0.08
Ti	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Fe	0.20	0.24	0.21	0.20	0.19	0.19	0.11	0.11	0.20	0.18	0.11	0.11	0.24	0.28	0.24
Ni	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01
Mg	2.67	2.60	2.60	2.65	2.68	2.69	2.81	2.78	2.68	2.71	2.73	2.82	2.41	2.50	2.55
Mn	0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Na	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01
Ca	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
K	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cr	<0.01	0.04	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.04	<0.01	<0.01
OH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Total	8.96	8.96	8.95	8.95	8.97	8.97	8.97	8.96	8.98	8.97	8.93	8.98	8.89	8.91	8.92

V1, V2, V3 : voir chapitre III, Monte Maggiore

MONVISO														
Roche	Vis1													
Mx	Cpx2	Cpx2	Cpx2	Cpx2	Mixte	Mixte	Mixte	Mixte	Atg	Atg	Atg	Atg	Atg	Atg
Txt					Maille cœur	Maille cœur	Maille cœur	Maille cœur	Maille bord	Maille bord	Maille bord	Maille bord	Bastite?	Bastite?
SiO_2	55.75	55.51	55.77	55.67	42.85	42.02	41.71	43.27	43.65	43.74	43.77	43.54	44.00	43.85
TiO_2	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.03	0.02	0.03	<0.01	<0.01	0.03	<0.01	0.03	0.02
Al_2O_3	0.03	0.01	0.01	0.01	2.42	2.76	3.04	1.24	0.98	1.19	0.79	1.11	1.21	1.29
FeO	0.93	1.04	0.91	0.86	3.15	2.64	2.83	3.08	2.77	2.84	2.88	2.85	2.45	2.76
NiO	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	0.05	0.01	0.01	<0.01	0.02	0.03	0.06	<0.01	0.05	0.04
MnO	0.18	0.13	0.11	0.04	0.03	0.09	0.03	0.12	0.05	0.07	0.01	0.05	0.03	0.10
MgO	18.05	18.04	18.14	17.93	38.63	38.60	38.69	38.70	38.86	38.76	39.18	39.25	38.73	38.42
CaO	26.21	25.70	25.78	25.96	0.02	0.04	0.06	0.02	<0.01	<0.01	0.04	0.01	<0.01	<0.01
Na_2O	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.01	0.04	0.02	<0.01	0.01	<0.01	0.03	<0.01	0.02	<0.01
K2O	<0.01	<0.01	0.02	0.01	<0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.00	0.01
Cr_2O_3	0.05	0.06	0.02	0.03	0.50	0.39	0.42	0.27	0.40	0.52	0.26	0.36	0.36	0.42
Total	101.25	100.49	100.78	100.55	87.68	86.64	86.84	86.74	86.75	87.17	87.06	87.18	86.88	86.90
Si	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	1.97	1.95	2.03	2.04	2.03	2.04	2.03	2.05	2.04
Al	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.13	0.15	0.17	0.07	0.05	0.07	0.04	0.06	0.07	0.07
Ti	0.00	<0.01	<0.01	0.00	<0.01	<0.01	0.00	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Fe	0.03	0.03	0.03	0.03	0.12	0.10	0.11	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11	0.10	0.11
Ni	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Mg	0.96	0.97	0.97	0.96	2.67	2.70	2.70	2.70	2.71	2.69	2.72	2.72	2.69	2.67
Mn	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Na	<0.01	0.00	<0.01	0.00	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ca	1.01	0.99	0.99	1.00	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
K	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cr	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02
OH					4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Total	4.00	4.00	4.00	4.00	8.94	8.95	8.96	8.93	8.93	8.92	8.93	8.94	8.91	8.91

MONVISO												
Roche	Vis5b											
Mx	Atg	Atg	Atg	Atg	Cpx2	Cpx2	Ol2	Ol2	Ol2	Ol2	Ol2	Ol2
Txt							Cœur	Cœur	Cœur	Bord	Bord	Bord
SiO_2	39.20	42.87	43.90	42.85	54.50	55.54	40.68	40.95	40.72	41.85	41.61	41.58
TiO_2	0.04	0.04	0.00	0.03	0.04	<0.01	0.04	<0.01	0.01	0.01	0.04	0.04
Al_2O_3	0.04	1.80	1.21	1.21	0.02	0.01	<0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.56
FeO	4.72	2.83	2.68	2.64	0.94	0.70	11.22	11.02	11.38	6.17	7.06	5.91
NiO	0.13	0.10	0.21	0.07	<0.01	0.04	0.36	0.45	0.44	0.14	0.11	0.08
MnO	0.13	0.02	0.02	<0.01	0.01	0.01	0.40	0.34	0.35	0.25	0.27	0.26
MgO	40.72	38.48	39.26	38.72	18.56	18.22	47.83	48.19	47.42	51.95	51.43	50.92
CaO	0.23	<0.01	0.02	<0.01	25.72	26.14	0.02	0.03	0.01	0.06	0.02	0.04
Na_2O	0.03	<0.01	0.01	<0.01	0.02	0.03	<0.01	<0.01	0.02	0.01	0.00	0.02
K2O	0.04	0.03	<0.01	<0.01	0.03	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cr_2O_3	<0.01	0.51	0.34	0.27	0.06	0.07	<0.01	<0.01	0.00	0.00	0.03	0.03
Total	85.28	86.67	87.64	85.79	99.91	100.78	100.55	100.99	100.34	100.42	100.57	99.43
Si	1.91	2.01	2.03	2.02	1.98	2.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.01
Al	<0.01	0.10	0.07	0.07	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02
Ti	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Fe	0.19	0.11	0.10	0.10	0.03	0.02	0.23	0.23	0.23	0.12	0.14	0.12
Ni	0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Mg	2.96	2.69	2.71	2.73	1.00	0.98	1.75	1.76	1.74	1.86	1.84	1.84
Mn	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Na	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ca	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.00	1.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
K	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cr	<0.01	0.02	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
OH	4.00	4.00	4.00	4.00	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	9.09	8.93	8.93	8.94	4.02	4.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	2.99

LANZO (Péridotite)												
Roche	LZ35A				LZ35D	LZ35A					LZ35D	
Mx Txt	V1-V2	V1-V2	V1-V2	V1-V2	V1-V2	V3	V3	V3	V3	V3	V3	V3
SiO_2	42.34	42.36	42.19	39.37	41.44	42.56	38.83	41.87	43.59	42.66	40.05	41.34
TiO_2	0.06	0.03	<0.01	<0.01	0.01	0.03	<0.01	0.01	0.03	0.02	<0.01	<0.01
Al_2O_3	2.54	2.42	2.05	6.38	3.01	3.07	6.41	2.30	0.86	1.54	4.17	2.83
FeO	7.49	7.68	7.75	6.69	7.33	2.74	6.86	7.47	7.67	8.43	7.44	7.50
NiO	0.06	0.09	0.09	0.07	0.08	0.03	0.12	0.08	0.15	0.12	0.12	0.09
MnO	0.15	0.13	0.12	0.09	0.11	0.19	0.07	0.15	0.18	0.11	0.18	0.15
MgO	33.34	34.69	34.66	34.17	34.41	37.48	34.84	34.43	35.44	34.80	33.74	34.92
CaO	1.04	0.09	0.26	0.38	0.34	0.46	0.19	0.21	0.01	0.04	0.10	0.11
Na_2O	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
K2O	0.01	0.01	<0.01	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.01
Cr_2O_3	0.06	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.04	0.03
Total	87.13	87.49	87.12	87.18	86.76	86.58	87.35	86.56	87.93	87.73	85.84	86.99
Si	2.02	2.01	2.01	1.87	1.98	1.99	1.85	2.01	2.06	2.03	1.94	1.98
Al	0.14	0.14	0.12	0.36	0.17	0.17	0.36	0.13	0.05	0.09	0.24	0.16
Ti	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Fe	0.30	0.31	0.31	0.27	0.29	0.11	0.27	0.30	0.30	0.34	0.30	0.30
Ni	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Mg	2.37	2.45	2.47	2.42	2.46	2.62	2.47	2.46	2.49	2.47	2.44	2.49
Mn	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	0.01	0.01
Na	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ca	0.05	<0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01
K	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cr	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
OH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Total	8.91	8.92	8.93	8.95	8.93	8.92	8.97	8.93	8.92	8.93	8.94	8.94

V1, V2, V3 : voir chapitre IV, Lanzo

Annexe 2 : Analyses Roche Totale par ICPMS

En raison des faibles teneurs en REE et éléments traces des péridotites et serpentinites (inférieures à 1 x C1), le broyage des roches n'a pas pu être effectué à partir d'un broyeur à mâchoires car le risque de contamination a été jugé trop grand : la plupart des échantillons broyés au LMV sont des granites dont les teneurs sont généralement supérieures à une fois les chondrites. A la place, le broyage a été réalisé manuellement à partir d'une enclume et d'un marteau, les échantillons étant placés préalablement dans un sac plastique. Seuls les morceaux les plus gros (> 1 mm^3) ont été sélectionnés et ensuite pulvérisés dans un broyeur à anneau en agate. Ceci, afin de limiter la contamination par les plus fins copeaux de sac plastique arrachés lors du broyage.

Le passage à l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer) nécessite une mise en solution de la roche. Des aliquotes de 100 mg de poudre de roche sont attaqués dans des récipients en téflon de 15 ml (Savillex©) par 2,5 ml d'acide fluorhydrique (HF suprapur à 40%) et 1 ml d'acide perchlorique ($HClO_4$ suprapur Merck à 70%). Les Savillex© fermés sont laissés durant 48 heures sur une plaque chauffante. La solution est ensuite évaporée jusqu'à l'obtention d'une pâte. Une seconde attaque est effectuée sur cette pâte avec 1 ml d'HF et 0,5 ml de $HClO_4$ pendant 24 heures, Savillex© fermé. Après une seconde évaporation, les résidus sont repris avec 0,5 ml de $HClO_4$, puis immédiatement évaporés. L'opération est répétée deux fois avec 0,25 ml de $HClO_4$. Cette série d'évaporations de plus en plus poussées vise à éliminer au maximum l'HF des échantillons.

Une heure avant le passage des échantillons à l'ICP-MS, les résidus secs des évaporations sont dissous dans 1,5 ml d'acide nitrique (HNO_3 suprapur à 65%) et 2,5 ml d'eau ultra pure (H_2O milliQ) puis placés quelques minutes sur la plaque chauffante jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. Cette solution est transférée dans un tube en

polycarbonate et diluée jusqu'à 20 ml. La solution introduite dans l'appareil résulte d'une dilution finale de 1000 à 8000, selon la nature des roches, à laquelle ont été ajoutés les deux standards internes indium et bismuth (à 10ppb dans la solution finale) et l'acide nitrique (0.25ml pour 10ml de solution).

Les analyses des solutions ont été effectuées au laboratoire Géoscience de Montpellier à partir d'un ICPMS Agilent 7700X. Les éléments analysés sont Li, Sc, Ti, V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, Cs, Ba, terres rares (Rare Earth Elements (REE) : La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb), Hf, Ta, W, Pb, Th, et l'U. La qualité des données a été évaluée grâce à l'analyse de 4 standards de composition connue. Les standards utilisés lors des analyses ICPMS sont : les basaltes BEN et BIR, la péridotite JP-1 et la serpentinite UBN. La reproductibilité des analyses des standards est comprise dans un intervalle de 0 à 5% pour le Sc, Ti, V, Ni, Cu, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Tm, Lu, Pb, Th et U, et dans un intervalle de 5 à 10% pour le Li, Co, Pr, Dy, Er, Yb, Hf, Ta et W par rapport aux valeurs données sur le site Georem (http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/). Les effets de contamination lors de la préparation des solutions ont été estimés à partir de l'analyse de 3 blancs : ces solutions sont préparées avec la même procédure d'analyse, mais sans échantillon.

Les analyses des standards et des blancs est disponible dans l'article accepté à Chemical Geology (Chapitre IV). Nous présentons ici uniquement les résultats des analyses roche totale des serpentinites du Monviso.

MONVISO (serpentinite)

Roche	Vis1	Vis1F	Vis9	Vis12	Vis5b
Type	Atg/Liz	Atg	Atg	Atg	Ol2/Atg
Li	0.140	0.011	0.073	0.192	0.024
Sc	9.851	12.149	5.817	12.135	6.892
Ti	87.084	40.997	64.524	119.657	102.972
V	59.675	62.931	31.788	48.098	27.575
Co	94.106	80.682	55.276	95.193	61.957
Ni*	0.227	0.191	0.114	0.194	0.121
Cu	13.873	7.374	3.580	6.771	4.468
Zn	29.457	37.150	24.331	39.427	22.231
As	0.061	0.062	0.052	0.067	0.026
Rb	0.011	0.013	0.021	0.010	0.003
Sr	0.530	0.146	0.174	2.516	0.223
Y	1.822	1.055	0.347	0.982	0.260
Zr	1.041	0.062	0.066	0.700	0.204
Nb	0.009	0.004	0.013	0.007	0.005
Mo	0.030	0.047	0.014	0.210	0.039
Cd	0.010	b.d.l.	b.d.l.	0.021	0.004
Sb	0.007	0.009	b.d.l.	0.010	0.014
Cs	0.000	0.000	0.005	0.001	0.000
Ba	0.223	0.135	0.331	0.695	b.d.l.
La	0.047	0.019	0.013	0.088	0.014
Ce	0.124	0.024	0.043	0.290	0.027
Pr	0.023	0.003	0.007	0.045	0.003
Nd	0.152	0.017	0.045	0.230	0.016
Sm	0.072	0.013	0.016	0.078	0.008
Eu	0.009	0.003	0.003	0.025	0.003
Gd	0.165	0.051	0.035	0.125	0.022
Tb	0.032	0.014	0.007	0.023	0.005
Dy	0.274	0.142	0.054	0.176	0.041
Ho	0.065	0.039	0.014	0.040	0.010
Er	0.194	0.135	0.047	0.121	0.036
Tm	0.029	0.024	0.008	0.018	0.007
Yb	0.173	0.171	0.060	0.121	0.053
Lu	0.026	0.030	0.011	0.021	0.011
Hf	0.028	0.008	0.004	0.026	0.007
Ta	0.0006	0.0001	0.0007	0.0005	0.0003
W	0.002	0.003	0.001	0.163	0.008
Pb	0.090	0.063	b.d.l.	0.067	b.d.l.
Th	0.003	0.001	0.001	0.003	0.001
U	0.0008	0.0006	0.0009	0.0012	0.0003

Analyses en ppm

* Analyses en %

Annexe 3 : Analyses In situ par LA-ICPMS

L'analyse in situ des terres rares (REE) et des éléments en trace a été effectuée à l'université de Montpellier 2 à partir d'un Spectromètre de masse ThermoFinnigan Element 2 à source plasma haute résolution (High Resolution -Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, HR-ICP-MS) équipé d'un collecteur simple (cage de Faraday) et d'un système à double focalisation (constitué d'un secteur magnétique puis d'un secteur électrostatique, **Figure 1**). Cet appareil est couplé avec un système d'ablation laser consistant en une plateforme Microlas (Geolas Q+) qui associe un laser excimer CompEx 102 opérant dans l'ultra-violet profond (193 nm) à un système optique.

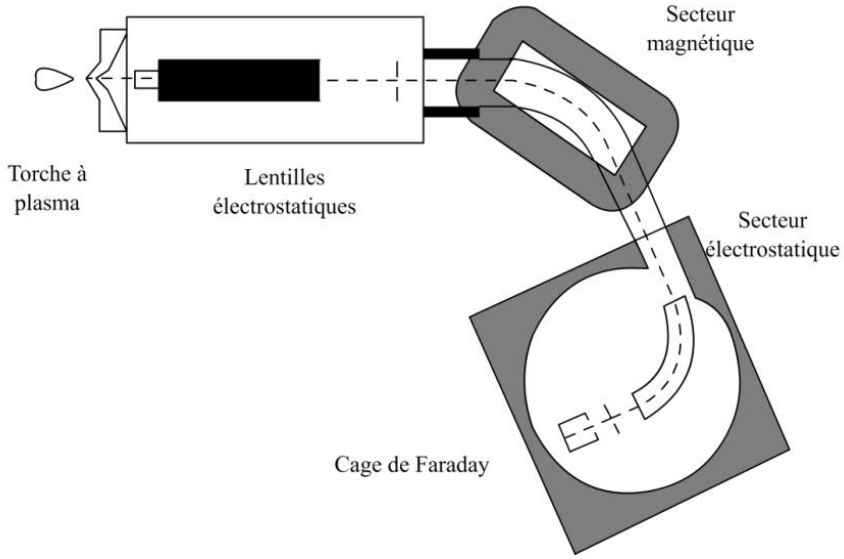


Figure 1 : Schéma simplifié de principe d'un HR-ICP-MS (d'après Giebmann et Greb, 1994). Le trajet des éléments est représenté en pointillés.

L'analyse à l'ICPMS par ablation laser (LA-ICPMS) nécessite la réalisation de lames minces épaisses de plus de 100 µm. Ces lames épaisses ont été réalisées sur des sucres identiques aux lames minces de 30 µm utilisées pour les analyses microsondes et par spectroscopie RAMAN. Elles sont ensuite redimensionnées et placées dans une cellule d'ablation modifiée d'environ 30 cm^3 permettant de diminuer le temps d'entraînement des

éléments jusqu'à la torche à plasma et d'augmenter la sensibilité de l'appareil par rapport à une cellule classique, plus large.

L'ablation laser est entreprise dans une atmosphère riche en hélium, ceci afin d'augmenter la sensibilité et de réduire le fractionnement entre les éléments (Gunther et Heinrich, 1999). L'hélium et les particules de l'échantillon sont ensuite emportés par un flux de gaz (Argon) jusqu'au plasma où ils sont ionisés.

Avant l'analyse, la zone d'intérêt est nettoyée : le laser est activé pendant quelques secondes sur la surface de l'échantillon avec une taille de faisceau supérieure à celle utilisée lors des analyses. Lors de l'analyse, l'acquisition du signal se déroule en deux temps : la 1ère partie est consacrée à la mesure du bruit de fond (2 min) et la 2ème partie à l'analyse de l'échantillon (1 min). Durant la 2nde partie, le laser est activé et l'échantillon est vaporisé. Le laser a été programmé avec une énergie de 12 J.cm^{-2} à une fréquence variant de 8Hz à 6Hz pour des diamètres de faisceaux de 102 µm, 77 µm et 51µm selon la taille des phases analysées. Il convient de remarquer que la taille du faisceau est supérieure à la taille du grain de la serpentine (classiquement < 1 µm). Cependant, ceci était nécessaire pour accentuer la précision de nos résultats. Cela suppose qu'on analyse un agrégat de plusieurs cristaux d'un même minéral. La sensibilité moyenne est basée sur le NIST 612, certifié matériel de référence (USGS). Elle est de ~1000, 400, 200cps/ppm pour le B, Ti, Cr, Zn et As, de ~2000, 900, 500cps/ppm pour le Li et le Ba et de plus de ~3000, 1000, 800cps/ppm pour la plupart des éléments pour des faisceaux de 102, 77 et 51 µm.

La quantification des éléments par LA-ICPMS nécessite une standardisation afin de convertir le nombre de coups mesurés par la machine en concentration. Deux standardisations sont effectuées lors des analyses. La première consiste à utiliser un standard dit « interne » c'est-à-dire à assigner une valeur à un élément (e.g. Si, Ca, Mg…) dont la

concentration est connue. Pour les analyses de serpentine l'isotope ^{29}Si a été utilisé comme standard interne. Les valeurs du standard interne ont été déterminées à la microsonde électronique de Clermont-Ferrand pour chacune des textures analysées. Les concentrations sont ensuite calibrées à partir d'un standard externe. Ce standard de concentration connu est introduit en même temps que la lame mince dans la cellule d'ablation et est mesuré régulièrement au cours des analyses. Les valeurs mesurées sur le standard interne sont comparées par la machine à celles obtenues sur le standard externe. Dans notre étude un verre rhyolitique NIST 612 a été utilisé comme standard externe. Les valeurs de ce standard sont données par Pearce et al. (1997). Enfin, un dernier standard de concentration connue et proche à celle des minéraux analysés est introduit dans la cellule d'ablation. L'utilisation de ce standard permet à l'utilisateur d'évaluer la qualité de l'analyse au cours du temps. Nous avons utilisé dans notre étude un basalte de référence : BIR.

Les données ont ensuite été réduites à partir du logiciel GLITTER (Van Achterberg et al., 2001) via une méthode de régression linéaire. Celle-ci confère une précision comprise entre 5 et 10% (1sigma) pour la plupart des analyses du BIR.

Nous présentons dans les pages suivantes les analyses des BIR de chacune des sessions ICPMS-LA, puis des minéraux analysés dans chacune des ophiolites. Les analyses effectuées dans les serpentinites du massif du Lanzo sont disponible dans l'article accepté à Chemical Geology (Chapitre IV).

	BIR						
Roche	BCh9	BCh9	MM8	MM8	MM15	MM15	**Pref Values**
Taille faisceau	102 µm	77 µm	77 µm	102 µm	77 µm	102 µm	
Li	3.260	3.210	3.220	3.030	3.130	3.320	**3.2**
B	1.305	1.038	1.186	1.511	2.530	1.395	**0.33†**
Si*	22.33	22.33	22.33	22.33	22.33	22.33	**-**
Ca*	8.45	8.61	8.65	8.64	8.60	8.82	**-**
Sc	38.970	39.990	39.850	40.350	40.940	40.790	**43**
Ti*	0.54	0.57	0.571	0.572	0.573	0.560	**5600**
V	278.61	289.04	291.86	286.50	288.97	287.74	**319**
As	0.086	0.077	0.127	0.094	0.140	0.059	**0.1†**
Rb	0.211	0.180	0.183	0.214	0.166	0.198	**0.2**
Sr	94.770	95.860	96.090	97.390	95.110	99.010	**109**
Y	12.480	12.660	12.590	12.840	12.930	12.870	**15.6**
Zr	11.240	11.460	11.610	11.780	11.800	11.760	**14**
Nb	0.453	0.454	0.466	0.445	0.476	0.464	**0.55**
Sb	0.584	0.575	0.582	0.549	0.592	0.585	**0.46**
Cs	0.002	0.005	b.d.l.	0.005	b.d.l.	b.d.l.	**0.004**
Ba	5.900	5.960	6.250	6.090	6.050	6.080	**7.14**
La	0.563	0.558	0.555	0.586	0.564	0.596	**0.615**
Ce	1.813	1.805	1.834	1.870	1.795	1.895	**1.92**
Pr	0.333	0.355	0.348	0.342	0.344	0.360	**0.37**
Nd	2.176	2.290	2.306	2.248	2.257	2.290	**2.38**
Sm	0.963	1.002	0.964	1.046	1.028	1.044	**1.12**
Eu	0.463	0.486	0.513	0.473	0.472	0.498	**0.53**
Gd	1.556	1.623	1.641	1.713	1.634	1.693	**1.87**
Tb	0.307	0.304	0.322	0.312	0.317	0.326	**0.36**
Dy	2.339	2.337	2.444	2.336	2.462	2.550	**2.51**
Ho	0.518	0.518	0.535	0.512	0.525	0.547	**0.56**
Er	1.544	1.513	1.552	1.538	1.536	1.605	**1.66**
Tm	0.230	0.234	0.232	0.226	0.233	0.245	**0.25**
Yb	1.582	1.579	1.650	1.629	1.624	1.627	**1.65**
Lu	0.233	0.231	0.244	0.229	0.250	0.241	**0.25**
Hf	0.491	0.506	0.508	0.543	0.540	0.513	**0.582**
Ta	0.031	0.032	0.030	0.036	0.033	0.036	**0.0357**
Pb	3.750	3.550	3.660	3.670	3.840	3.870	**3.1**
Th	0.017	0.015	0.031	0.028	0.028	0.026	**0.032**
U	0.017	0.015	0.016	0.022	0.019	0.020	**0.01**

Analyses en ppm

* Analyses en % ; † valeurs d'après Menard et al. (2013)

b.d.l. : en dessous de la limite de détection (« below detection limit »)

	BIR							
Roche	Mag32	Mag32	Mag32	Mag35	LZ35A	LZ35A	LZ35D	Pref Values
Taille faisceau	102 µm	102 µm	77 µm	77 µm	102 µm	77 µm	77 µm	
Li	3.220	3.170	3.180	3.280	3.300	3.130	3.190	**3.2**
B	0.943	0.880	0.899	0.835	0.801	0.890	0.912	**0.33†**
Si*	22.20	22.20	22.20	22.20	22.20	22.20	22.20	**-**
Ca*	9.21	9.24	9.06	8.91	8.99	9.16	8.92	**-**
Sc	42.470	42.760	40.920	40.680	41.470	41.580	38.320	**43**
Ti*	0.681	0.681	0.675	0.678	0.648	0.670	0.671	**5600**
V	291.46	295.22	295.12	291.97	291.80	296.11	287.40	**319**
As	0.168	0.162	0.185	0.114	0.134	0.141	0.091	**0.1†**
Rb	0.215	0.175	0.178	0.210	0.224	0.194	0.198	**0.2**
Sr	101.690	101.560	97.230	96.130	99.540	98.530	94.720	**109**
Y	12.770	12.990	12.180	11.800	12.380	12.230	10.860	**15.6**
Zr	11.880	12.000	11.270	11.040	11.590	11.380	10.240	**14**
Nb	0.527	0.530	0.527	0.482	0.499	0.494	0.480	**0.55**
Sb	0.577	0.555	0.537	0.593	0.560	0.582	0.567	**0.46**
Cs	0.009	0.009	b.d.l.	1.705	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	**0.004**
Ba	6.340	6.190	6.000	5.930	6.030	6.110	5.950	**7.14**
La	0.586	0.597	0.562	0.561	0.583	0.602	0.555	**0.615**
Ce	1.906	1.875	1.848	1.705	1.796	1.780	1.775	**1.92**
Pr	0.361	0.361	0.356	0.350	0.385	0.332	0.336	**0.37**
Nd	2.370	2.405	2.188	2.212	2.313	2.220	2.140	**2.38**
Sm	1.034	1.093	0.984	1.012	1.006	1.003	0.974	**1.12**
Eu	0.510	0.523	0.479	0.492	0.493	0.456	0.417	**0.53**
Gd	1.528	1.531	1.490	1.448	1.527	1.430	1.224	**1.87**
Tb	0.326	0.320	0.298	0.266	0.314	0.295	0.273	**0.36**
Dy	2.459	2.457	2.356	2.215	2.327	2.386	2.140	**2.51**
Ho	0.544	0.534	0.486	0.484	0.532	0.520	0.425	**0.56**
Er	1.599	1.627	1.457	1.451	1.551	1.473	1.306	**1.66**
Tm	0.228	0.242	0.212	0.219	0.242	0.212	0.206	**0.25**
Yb	1.714	1.620	1.554	1.458	1.697	1.588	1.428	**1.65**
Lu	0.240	0.235	0.221	0.231	0.240	0.233	0.190	**0.25**
Hf	0.501	0.515	0.527	0.433	0.490	0.464	0.464	**0.582**
Ta	0.044	0.044	0.034	0.039	0.040	0.042	0.029	**0.0357**
Pb	3.980	3.920	3.740	3.580	3.870	3.950	3.690	**3.1**
Th	0.023	0.029	0.031	0.024	0.029	0.027	0.022	**0.032**
U	0.020	0.016	0.015	0.009	0.017	0.016	0.014	**0.01**

Analyses en ppm

* Analyses en % ; † valeurs d'après Menard et al. (2013)

MONTGENEVRE (serpentinite)

Roche	BCh9									
Mx	Liz						Atg			
Txt	Bastite	Bastite	Cœur Maille	Cœur Maille	Bord maille	Bord maille	Veine	Veine	Veine	Veine
Li	3.200	7.170	3.350	3.940	0.131	0.151	0.066	0.058	0.081	0.066
B	123.500	48.820	45.090	46.110	83.270	62.010	9.620	8.930	8.670	8.970
Si*	19.632	19.632	19.632	19.632	20.567	20.567	21.035	21.035	21.035	21.035
Ca*	0.171	1.023	0.206	0.181	0.052	0.038	0.014	0.020	0.012	0.009
Sc	44.500	34.760	6.640	6.060	3.990	4.060	5.120	4.470	4.480	4.630
Ti*	0.175	0.075	0.013	0.013	0.010	0.009	0.010	0.013	0.014	0.012
V	205.120	160.170	13.030	12.990	7.970	6.960	7.870	12.440	13.010	7.330
As	0.094	0.242	0.237	0.264	0.389	0.327	0.027	0.032	0.027	b.d.l.
Rb	0.237	1.040	0.363	0.337	0.033	0.075	0.237	0.266	0.280	0.237
Sr	2.677	4.660	20.730	18.410	6.820	5.190	0.816	1.910	0.935	0.761
Y	1.790	3.330	2.737	2.547	1.315	1.283	0.623	0.660	0.657	0.515
Zr	4.460	4.170	0.031	0.028	0.031	0.047	0.405	0.280	0.252	0.351
Nb	0.010	0.008	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Sb	n.d.	0.008	b.d.l.	n.d.	n.d.	0.007	b.d.l.	b.d.l.	n.d.	b.d.l.
Cs	0.012	0.046	0.023	0.018	b.d.l.	b.d.l.	0.012	0.019	0.018	0.016
Ba	1.605	0.089	0.240	0.192	0.294	0.259	b.d.l.	0.023	b.d.l.	b.d.l.
La	0.008	0.012	0.013	0.016	0.010	0.009	0.004	0.005	0.006	0.006
Ce	0.050	0.090	0.103	0.088	0.054	0.058	0.034	0.039	0.037	0.032
Pr	0.016	0.028	0.029	0.026	0.017	0.017	0.010	0.011	0.010	0.008
Nd	0.156	0.283	0.232	0.242	0.151	0.149	0.075	0.098	0.088	0.067
Sm	0.102	0.176	0.131	0.153	0.069	0.083	0.035	0.043	0.052	0.033
Eu	0.041	0.088	0.077	0.082	0.034	0.039	0.017	0.019	0.017	0.015
Gd	0.180	0.361	0.294	0.297	0.130	0.123	0.081	0.090	0.079	0.055
Tb	0.034	0.076	0.057	0.053	0.025	0.028	0.012	0.015	0.015	0.010
Dy	0.279	0.586	0.484	0.392	0.201	0.236	0.103	0.100	0.108	0.093
Ho	0.073	0.133	0.102	0.091	0.046	0.050	0.023	0.026	0.027	0.020
Er	0.235	0.382	0.337	0.315	0.153	0.159	0.073	0.082	0.072	0.069
Tm	0.041	0.057	0.054	0.047	0.019	0.026	0.009	0.012	0.012	0.011
Yb	0.342	0.414	0.357	0.346	0.157	0.176	0.081	0.084	0.083	0.070
Lu	0.062	0.067	0.051	0.055	0.025	0.029	0.015	0.014	0.014	0.012
Hf	0.263	0.239	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.010	0.007	0.006	0.009
Ta	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Pb	0.025	0.008	b.d.l.	0.107	0.191	0.368	0.009	0.010	0.009	0.006
Th	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
U	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.

Analyses en ppm

* Analyses en %

n.d. : non déterminé

MONTE MAGGIORE (serpentinite)

Roche	MM8							MM15		
Mx	Cpx	Mixte	Mixte	Mixte	Atg	Atg	Atg	Cpx	Mixte	Mixte
Txt		Maille	Maille	Bastite	Veine	Veine	Veine		Maille	Maille
Li	3.220	b.d.l.	b.d.l.	1.467	b.d.l.	0.097	n.d.	4.450	b.d.l.	0.039
B	9.080	69.370	63.730	34.500	41.740	42.110	40.340	5.370	n.d	33.950
Si*	24.31	20.10	20.10	20.10	20.10	20.10	20.10	23.37	19.17	19.17
Ca*	13.45	0.01	0.02	0.05	0.01	0.01	0.01	13.88	0.02	0.03
Sc	53.710	12.710	11.930	16.900	7.690	9.530	8.530	57.810	12.710	12.870
Ti*	0.18	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02	0.02	0.19	0.02	0.02
V	262.32	32.87	30.42	92.86	32.54	41.76	25.04	257.89	28.84	27.84
As	b.d.l.	n.d.	b.d.l.	b.d.l.	n.d	b.d.l.	b.d.l.	0.034	b.d.l.	n.d
Rb	0.031	0.014	b.d.l.	0.190	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.023	b.d.l.	n.d
Sr	1.224	0.289	0.130	2.921	0.081	0.289	0.103	0.806	0.502	0.641
Y	13.070	0.862	0.782	1.858	0.296	0.449	0.383	15.140	0.881	0.897
Zr	2.242	0.172	0.143	0.354	0.058	0.099	0.078	1.919	0.142	0.144
Nb	0.009	n.d	b.d.l.	0.011	b.d.l.	b.d.l.	0.000	0.010	b.d.l.	0.001
Sb	0.005	n.d	0.002	0.014	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	n.d	b.d.l.	b.d.l.
Cs	b.d.l.	0.018	0.013	0.031	0.010	n.d	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	n.d
Ba	0.343	0.018	0.017	0.382	b.d.l.	0.020	n.d	0.039	b.d.l.	0.041
La	0.009	0.006	0.002	0.007	n.d	0.002	0.001	0.007	0.005	0.007
Ce	0.124	0.012	0.014	0.014	0.001	0.006	0.006	0.083	0.016	0.017
Pr	0.076	0.003	0.003	0.006	0.001	0.001	0.001	0.058	0.003	0.003
Nd	0.980	0.029	0.034	0.070	0.006	0.017	0.017	0.846	0.032	0.030
Sm	0.898	0.025	0.023	0.067	0.006	0.020	0.007	0.803	0.018	0.022
Eu	0.320	0.016	0.015	0.032	0.005	0.010	0.008	0.275	0.034	0.037
Gd	1.700	0.070	0.077	0.171	0.023	0.031	0.024	1.711	0.057	0.064
Tb	0.316	0.014	0.015	0.034	0.008	0.008	0.006	0.359	0.012	0.014
Dy	2.610	0.139	0.128	0.319	0.048	0.073	0.062	2.850	0.125	0.123
Ho	0.527	0.034	0.030	0.076	0.012	0.020	0.016	0.644	0.034	0.036
Er	1.524	0.103	0.108	0.223	0.030	0.062	0.056	1.790	0.127	0.119
Tm	0.211	0.018	0.017	0.035	0.007	0.010	0.009	0.260	0.022	0.022
Yb	1.389	0.155	0.147	0.238	0.052	0.088	0.079	1.633	0.182	0.195
Lu	0.200	0.027	0.022	0.039	0.012	0.014	0.013	0.225	0.035	0.035
Hf	0.297	0.021	0.017	0.042	0.009	0.007	0.010	0.243	0.013	0.023
Ta	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.000	0.001	b.d.l.	b.d.l.
Pb	0.030	0.034	0.026	0.068	0.016	0.028	0.024	0.021	0.042	0.016
Th	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
U	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.

Analyses en ppm

* Analyses en %

MONTE MAGGIORE (serpentinite)

Roche	MM15							
Mx	Mixte	Mixte	Mixte	Mixte	Mixte	Atg	Atg	Atg
Txt	Maille	Bastite	Bastite	Bastite	Bastite	Veine	Veine	Veine
Li	0.052	0.297	0.391	0.507	1.760	n.d	b.d.l.	n.d
B	27.780	48.480	57.310	51.180	26.930	36.710	n.d	n.d
Si*	19.17	19.63	19.63	19.63	19.63	19.63	19.63	19.63
Ca*	0.02	0.99	1.23	1.87	5.13	0.01	0.01	0.01
Sc	11.740	13.760	18.570	20.360	23.360	8.690	10.210	8.080
Ti*	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01
V	27.48	61.44	74.83	84.32	76.72	25.92	23.17	32.12
As	b.d.l.	b.d.l.	0.014	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	n.d	b.d.l.
Rb	b.d.l.	0.010	0.010	0.015	0.081	0.008	0.011	b.d.l.
Sr	0.355	2.240	1.288	2.670	8.210	0.325	0.335	0.177
Y	0.713	1.329	2.752	2.059	1.480	0.368	0.510	0.275
Zr	0.103	0.217	0.341	0.293	0.199	0.043	0.077	0.032
Nb	0.000	0.007	0.005	0.009	0.008	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Sb	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.002	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Cs	b.d.l.	0.017	0.003	0.013	0.012	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Ba	0.020	0.088	0.077	0.132	0.609	0.018	b.d.l.	b.d.l.
La	0.004	0.006	0.008	0.009	0.008	0.002	0.003	0.001
Ce	0.012	0.018	0.031	0.025	0.018	0.006	0.008	0.004
Pr	0.002	0.002	0.006	0.006	0.005	0.001	0.001	0.001
Nd	0.020	0.040	0.080	0.056	0.054	0.008	0.018	0.010
Sm	0.018	0.036	0.077	0.066	0.054	0.005	0.009	0.006
Eu	0.030	0.037	0.093	0.073	0.051	0.013	0.020	0.012
Gd	0.051	0.093	0.208	0.149	0.101	0.024	0.025	0.023
Tb	0.010	0.025	0.052	0.038	0.029	0.006	0.008	0.005
Dy	0.108	0.210	0.452	0.339	0.246	0.047	0.066	0.036
Ho	0.028	0.053	0.115	0.082	0.057	0.014	0.019	0.010
Er	0.097	0.175	0.339	0.275	0.191	0.052	0.065	0.037
Tm	0.020	0.028	0.059	0.042	0.035	0.008	0.013	0.006
Yb	0.140	0.216	0.462	0.296	0.262	0.074	0.103	0.058
Lu	0.025	0.036	0.070	0.055	0.044	0.000	0.021	0.012
Hf	0.019	0.032	0.062	0.051	0.022	0.006	0.006	0.002
Ta	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Pb	0.042	0.016	0.016	0.022	0.010	0.030	0.030	0.025
Th	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
U	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.003	b.d.l.	0.000	b.d.l.

Analyses en ppm

* Analyses en %

MONTE MAGGIORE (péridotite)

Roche	Mag32											
Mx	Cpx	Opx	Opx	V1	V1	V1	V1	V1	V2	V2	V2	V2
Txt				Maille	Maille	Maille	Bastite	Bastite	Maille	Maille	Maille	Maille
Li	2.660	1.646	1.414	0.756	0.778	1.279	4.600	1.571	3.220	0.169	0.227	1.057
B	0.159	0.426	0.045	12.120	26.140	44.970	23.380	42.250	0.943	6.760	8.110	10.120
Si*	23.84	26.18	26.18	19.63	19.17	19.63	19.17	20.10	18.70	18.23	22.20	20.10
Ca*	12.71	1.48	1.26	0.01	0.04	0.01	0.04	0.02	0.03	0.02	9.21	0.01
Sc	45.750	29.550	40.100	10.720	13.380	14.960	33.950	39.090	42.470	3.028	4.490	2.583
Ti*	0.20	0.10	0.12	0.02	0.06	0.02	0.10	0.03	0.09	0.01	0.68	0.00
V	223.340	151.280	140.110	27.750	32.220	31.710	118.260	127.060	291.460	4.300	8.500	5.990
As	0.078	n.d.	b.d.l.	0.026	0.070	0.136	0.071	0.049	n.d.	b.d.l.	0.035	0.030
Rb	0.007	0.012	n.d.	0.075	0.087	0.087	0.100	0.061	0.215	0.016	0.048	0.067
Sr	3.230	0.592	n.d.	0.970	1.068	1.819	3.066	3.590	101.690	0.215	0.666	0.582
Y	13.000	2.347	3.110	1.414	1.569	2.458	2.909	3.180	12.770	0.330	0.613	0.456
Zr	3.300	0.662	0.886	1.274	1.474	3.011	3.730	4.340	11.880	0.040	0.333	0.504
Nb	0.017	0.013	0.008	b.d.l.	b.d.l.	0.001	0.007	0.006	0.527	b.d.l.	0.002	b.d.l.
Sb	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.005	0.006	b.d.l.	0.005	b.d.l.	b.d.l.	0.008	n.d.
Cs	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Ba	b.d.l.	0.111	0.008	0.052	0.048	0.175	0.181	0.190	6.340	b.d.l.	0.082	0.044
La	0.022	n.d.	b.d.l.	0.001	0.001	0.002	0.003	0.003	0.586	b.d.l.	0.006	b.d.l.
Ce	0.262	0.003	0.005	0.009	0.009	0.017	0.024	0.029	1.906	0.006	0.031	0.002
Pr	0.120	0.001	0.001	0.004	0.004	0.006	0.008	0.011	0.361	b.d.l.	0.005	n.d.
Nd	1.342	0.032	0.031	0.045	0.053	0.080	0.101	0.136	2.370	0.007	0.049	0.019
Sm	0.910	0.056	0.060	0.048	0.040	0.085	0.095	0.111	1.034	0.005	0.046	0.009
Eu	0.379	0.018	0.017	0.019	0.027	0.041	0.046	0.059	0.510	0.008	0.010	0.011
Gd	1.579	0.097	0.143	0.096	0.097	0.208	0.190	0.242	1.528	0.011	0.069	0.034
Tb	0.317	0.031	0.042	0.022	0.025	0.046	0.048	0.052	0.326	0.004	n.d.	0.008
Dy	2.460	0.313	0.428	0.213	0.244	0.405	0.439	0.497	2.459	0.053	0.090	0.073
Ho	0.513	0.091	0.120	0.051	0.054	0.087	0.111	0.116	0.544	0.014	0.023	0.016
Er	1.400	0.295	0.433	0.176	0.182	0.304	0.374	0.400	n.d.	0.045	0.080	0.055
Tm	0.206	0.047	0.069	0.027	0.026	0.053	0.059	0.069	n.d.	0.007	0.011	0.009
Yb	1.266	0.415	0.581	0.199	0.184	0.328	0.428	0.448	1.714	0.060	0.081	0.060
Lu	0.165	0.061	0.101	0.030	n.d.	0.051	0.073	n.d.	0.240	0.011	n.d.	0.009
Hf	0.350	0.055	0.111	0.036	0.055	0.108	0.112	0.138	0.501	b.d.l.	0.011	0.017
Ta	b.d.l.	0.0005	0.0003	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.0003	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Pb	0.006	0.006	0.006	0.015	0.015	0.021	0.012	0.026	3.980	0.017	0.064	0.012
Th	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
U	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.0006	0.0004	0.0004	0.0008	0.0006	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.0010

Analyses en ppm

* Analyses en %

MONTE MAGGIORE (péridotite)

Roche	Mag32					Mag35					
Mx	V2	V2	V2	V3	V3	V3	V3	V3	V3	V3	V3
Txt	Maille	Bastite	Bastite	Veine	Veine	Veine	Veine	Veine	Veine	Veine	Veine
Li	1.185	0.475	0.549	0.600	0.636	1.421	1.481	0.895	2.273	2.341	1.129
B	20.910	23.600	17.370	9.000	22.130	6.360	6.780	5.860	12.850	13.190	3.440
Ti*	20.57	18.93	20.10	18.70	19.87	19.63	19.63	19.63	19.17	19.17	20.10
Ca*	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01
Sc	11.310	6.790	3.880	3.960	3.179	2.900	2.940	3.090	1.788	1.634	0.864
Ti*	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
V	24.080	82.410	4.690	6.340	5.120	12.530	12.830	18.640	9.760	9.010	0.296
As	0.130	0.046	0.037	0.039	0.063	n.d.	0.033	0.046	0.053	0.068	0.036
Rb	0.095	0.027	0.018	0.055	0.056	0.092	0.111	0.124	0.126	0.165	n.d.
Sr	1.879	0.391	0.471	0.655	0.617	1.132	1.252	1.054	1.514	1.567	0.072
Y	1.925	0.895	0.618	0.777	0.632	0.441	0.477	0.494	0.473	0.488	0.058
Zr	3.140	0.283	0.532	0.995	0.888	0.061	0.034	0.039	0.065	0.052	b.d.l.
Nb	b.d.l.	0.002	0.001	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.002	b.d.l.	n.d.
Sb	0.012	n.d.	b.d.l.	0.007	n.d.	n.d.	b.d.l.	n.d.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Cs	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.003	0.001	b.d.l.
Ba	0.127	0.012	b.d.l.	0.046	0.033	0.038	0.066	0.040	0.048	0.052	0.010
La	n.d.	0.006	0.002	b.d.l.	n.d.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.001	b.d.l.	b.d.l.
Ce	0.011	n.d.	0.010	0.005	0.004	n.d.	b.d.l.	b.d.l.	0.003	0.001	b.d.l.
Pr	0.003	0.004	0.002	0.003	0.001	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Nd	0.054	0.036	0.015	0.018	0.019	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.009	0.003	b.d.l.
Sm	0.055	0.039	n.d.	0.019	0.020	0.005	0.003	0.010	0.012	0.005	b.d.l.
Eu	0.028	0.010	0.009	0.014	0.011	0.005	0.005	0.003	0.009	0.012	b.d.l.
Gd	0.121	0.062	0.035	0.057	0.053	0.015	0.013	0.019	0.012	0.014	n.d.
Tb	0.033	0.016	0.013	0.013	0.013	0.007	0.006	0.006	0.006	0.007	b.d.l.
Dy	0.271	0.124	0.087	0.105	0.093	0.071	0.068	n.d.	0.071	0.077	0.002
Ho	0.070	0.036	0.022	n.d.	0.023	0.019	0.014	0.017	0.022	0.020	0.001
Er	0.211	0.123	0.074	0.088	0.078	0.052	0.054	0.052	n.d.	0.055	n.d.
Tm	0.039	0.019	0.016	0.015	n.d.	0.009	n.d.	0.008	0.010	0.009	b.d.l.
Yb	0.305	0.124	n.d.	0.097	0.096	0.077	0.071	n.d.	0.076	0.065	0.004
Lu	0.048	0.021	0.016	0.016	0.016	0.014	n.d.	n.d.	n.d.	0.010	0.001
Hf	0.112	0.029	0.007	0.021	0.031	0.003	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.002	b.d.l.
Ta	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.0002	n.d.	0.0011	b.d.l.	b.d.l.	n.d.	b.d.l.	b.d.l.
Pb	0.029	0.005	0.007	0.012	0.012	0.007	n.d.	0.007	0.005	n.d.	0.002
Th	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
U	0.3150	b.d.l.	0.0011	0.0001	0.0002	0.0454	0.0486	0.0405	0.0346	0.0442	b.d.l.

Analyses en ppm

* Analyses en %

MONVISO (serpentinite)

Roche	Vis1						Vis5b	Vis1		Vis5b	
Mx	Mixte	Mixte	Atg	Atg	Atg	Atg	Atg	CPx2	Cpx2	Ol2	Ol2
Txt	Maille	Maille									
Li	n.d.	0.028	b.d.l.	n.d.	b.d.l.	b.d.l.	0.037	1.830	2.411	0.040	0.352
B	26.910	26.030	9.870	6.580	9.250	9.230	6.220	3.220	3.170	16.640	17.010
Si*	19.63	19.63	20.10	19.63	19.63	20.10	19.63	25.71	25.71	19.17	19.17
Ca*	0.02	0.02	0.01	0.41	0.08	0.00	0.01	16.45	16.48	0.00	0.10
Sc	13.850	13.950	7.360	7.310	8.850	6.980	13.340	40.460	35.550	27.620	34.300
Ti*	0.009	0.010	0.001	0.002	0.003	0.002	0.030	0.051	0.054	0.003	0.045
V	72.590	75.040	36.680	39.890	55.020	35.950	55.580	125.450	136.820	0.308	1.350
As	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.009	0.008	b.d.l.	0.006	b.d.l.
Rb	b.d.l.	0.012	n.d.	b.d.l.	0.010	n.d.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Sr	0.250	0.353	0.032	0.185	0.125	0.034	0.190	2.620	4.960	0.009	0.019
Y	3.430	3.350	0.299	0.661	1.252	0.402	0.063	4.600	4.650	0.570	0.587
Zr	2.398	2.320	0.229	0.324	0.832	0.366	0.460	0.228	0.130	0.124	0.107
Nb	0.008	0.010	0.009	0.002	0.007	0.010	0.010	0.005	0.007	n.d.	0.001
Sb	0.002	0.001	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.001	0.002	0.001	b.d.l.	0.001	b.d.l.
Cs	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	n.d.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Ba	0.129	0.098	0.014	0.024	0.049	b.d.l.	b.d.l.	0.014	0.033	b.d.l.	b.d.l.
La	0.096	0.090	0.016	0.020	0.045	0.011	0.003	0.111	0.170	b.d.l.	0.000
Ce	0.297	0.282	0.045	0.065	0.129	0.044	0.009	0.389	0.638	b.d.l.	0.001
Pr	0.049	0.047	0.007	0.014	0.019	0.008	b.d.l.	0.078	0.106	0.000	0.000
Nd	0.346	0.314	0.056	0.079	0.138	0.038	0.005	0.473	0.686	b.d.l.	b.d.l.
Sm	0.133	0.142	0.025	0.029	0.063	0.019	0.004	0.231	0.309	0.002	b.d.l.
Eu	0.001	0.003	n.d.	b.d.l.	0.001	0.002	0.001	0.082	0.101	b.d.l.	0.000
Gd	0.298	0.272	0.043	0.056	0.127	0.043	0.003	0.455	0.548	b.d.l.	b.d.l.
Tb	0.055	0.054	0.007	0.011	0.024	0.007	0.001	0.098	0.113	0.000	0.001
Dy	0.448	0.460	0.050	0.097	0.200	0.060	0.006	0.835	0.926	0.022	0.024
Ho	0.115	0.120	0.012	0.022	0.045	0.016	0.001	0.195	0.195	0.014	0.017
Er	0.399	0.362	0.032	0.080	0.158	0.045	0.006	0.558	0.572	0.181	0.173
Tm	0.066	0.065	0.005	0.010	0.020	0.007	0.001	0.080	0.090	0.071	0.074
Yb	0.432	0.424	0.035	0.080	0.162	0.046	b.d.l.	0.544	0.512	0.857	0.977
Lu	0.064	0.065	0.005	0.010	0.022	0.005	0.003	0.074	0.071	0.176	0.216
Hf	0.078	0.078	0.008	0.007	0.028	0.009	0.016	0.039	0.038	0.010	0.007
Ta	0.000	0.001	0.000	0.004	b.d.l.	0.001	0.001	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Pb	0.008	0.010	0.013	0.005	0.004	0.006	0.002	0.016	0.021	0.004	0.006
Th	0.003	0.004	0.000	0.000	0.001	b.d.l.	b.d.l.	0.001	0.002	b.d.l.	b.d.l.
U	0.0005	0.0020	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.0002	0.0005	0.0002	b.d.l.	b.d.l.

Analyses en ppm

* Analyses en %

LANZO (péridotite)

Roche	LZ35A										
Mx Txt	Opx	V1-V2	V1-V2	V1-V2	V1-V2	V1-V2	V1-V2	V1-V2	V1-V2	V1-V2	V1-V2
Li	0.900	38.590	39.140	9.000	53.540	8.220	13.310	1.969	2.600	9.550	9.390
B	0.590	6.450	5.030	15.250	7.310	8.640	19.010	9.460	8.960	8.800	7.420
Si*	26.177	18.230	18.230	19.165	18.230	17.763	18.230	18.230	18.230	18.230	18.230
Ca*	0.846	0.456	0.434	0.609	0.056	0.178	0.023	0.185	0.285	0.431	0.336
Sc	35.790	36.130	41.550	38.360	27.820	3.220	20.500	3.630	3.640	3.150	3.000
Ti*	0.220	0.119	0.224	0.090	0.089	0.015	0.040	0.016	0.015	0.020	0.015
V	169.420	175.710	186.180	185.790	136.810	9.330	88.690	3.580	3.270	8.570	8.220
As	n.d.	0.034	0.060	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Rb	0.396	1.688	1.410	5.410	1.694	0.677	1.772	1.068	1.082	0.652	0.572
Sr	1.311	2.902	2.653	13.030	2.304	4.310	3.180	3.730	5.480	7.180	6.460
Y	3.770	1.777	1.626	3.220	0.261	0.135	0.373	0.364	0.446	0.307	0.235
Zr	6.290	4.030	3.960	6.400	0.671	0.132	0.600	0.159	0.174	0.128	0.077
Nb	0.009	0.011	0.010	0.015	0.004	b.d.l.	0.004	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Sb	n.d.	b.d.l.	0.006	b.d.l.	b.d.l.	n.d.	n.d.	b.d.l.	b.d.l.	n.d.	n.d.
Cs	0.072	0.442	0.352	1.555	0.381	0.168	0.446	0.254	0.247	0.169	0.113
Ba	1.140	5.850	4.870	17.700	3.990	1.700	3.690	2.206	2.413	1.813	1.412
La	0.025	0.053	0.051	0.131	0.029	0.018	0.043	0.031	0.040	n.d.	0.024
Ce	0.104	0.146	n.d.	0.358	0.074	0.049	n.d.	0.095	0.107	0.066	0.056
Pr	0.016	n.d.	n.d.	0.051	0.009	n.d.	0.008	0.013	0.014	0.008	0.008
Nd	0.135	0.128	0.114	0.236	0.041	n.d.	0.038	0.044	0.063	0.041	0.035
Sm	0.067	0.062	0.053	0.069	0.007	b.d.l.	b.d.l.	0.009	0.005	b.d.l.	b.d.l.
Eu	0.032	0.039	0.039	0.074	0.009	0.007	0.012	0.021	0.014	0.013	0.024
Gd	0.216	0.130	0.127	0.177	b.d.l.	0.010	0.017	0.013	0.010	0.007	0.011
Tb	0.044	0.033	0.026	0.046	n.d.	n.d.	0.004	0.006	0.003	n.d.	b.d.l.
Dy	0.515	0.297	0.199	0.430	0.025	0.015	n.d.	0.044	0.055	0.031	0.023
Ho	0.135	0.071	n.d.	0.127	0.010	0.003	0.013	0.015	0.015	n.d.	n.d.
Er	0.482	0.225	0.184	0.470	0.047	0.017	0.053	0.065	0.077	0.049	0.036
Tm	0.094	0.037	n.d.	0.084	0.008	0.004	0.009	0.016	0.020	0.010	0.007
Yb	0.794	n.d.	0.237	0.621	0.058	n.d.	n.d.	0.132	0.172	0.088	n.d.
Lu	0.133	0.039	0.038	n.d.	0.012	0.009	0.019	0.029	0.034	0.021	0.016
Hf	0.246	0.156	0.170	0.303	0.048	0.007	0.017	0.007	0.003	b.d.l.	b.d.l.
Ta	b.d.l.	b.d.l.	0.002	0.001	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	n.d.	b.d.l.	b.d.l.
Pb	0.009	0.006	0.010	0.034	0.005	0.013	0.008	b.d.l.	0.024	0.048	0.024
Th	b.d.l.	0.001	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.000	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
U	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.005	b.d.l.

Analyses en ppm

* Analyses en %

LANZO (péridotite)

Roche	LZ35D				LZ35A				LZ35D	
Mx	V1-V2	V1-V2	V1-V2	V1-V2	V3	V3	V3	V3	V3	V3
Txt					Veine	Veine	Veine	Veine	Veine	Veine
Li	14.390	6.650	8.260	10.250	8.980	8.990	1.228	1.118	17.670	4.320
B	12.640	12.240	11.520	12.440	10.660	11.060	10.750	10.060	11.660	13.720
Si*	19.632	19.632	19.165	19.165	18.230	18.230	20.100	20.100	19.632	19.632
Ca*	0.199	0.166	0.132	0.070	0.100	0.096	0.236	0.209	0.329	0.044
Sc	2.757	3.170	3.050	2.193	1.389	1.519	1.791	1.805	1.862	1.855
Ti*	0.012	0.014	0.013	0.013	0.016	0.015	0.018	0.018	0.012	0.014
V	2.408	2.989	3.110	3.390	8.200	8.020	4.640	4.450	2.171	2.183
As	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.032	b.d.l.	0.029	0.034	b.d.l.	b.d.l.	0.036
Rb	4.660	5.580	5.380	4.660	0.337	0.381	1.207	1.188	2.661	4.580
Sr	4.510	3.730	3.740	4.380	2.320	2.860	4.290	3.860	7.840	3.460
Y	0.510	0.544	0.516	0.489	0.181	0.197	0.458	0.406	0.630	0.528
Zr	0.102	0.117	0.110	0.223	0.130	0.104	0.222	0.210	0.153	0.124
Nb	b.d.l.	b.d.l.	0.002	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Sb	b.d.l.	b.d.l.	0.008	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	n.d.	b.d.l.	b.d.l.
Cs	0.562	0.469	0.465	0.540	0.125	0.132	0.317	0.312	0.434	0.536
Ba	4.290	2.860	2.720	4.330	1.327	1.367	2.406	2.274	4.120	4.210
La	0.043	0.042	0.032	0.039	n.d.	0.014	0.048	0.050	0.039	0.043
Ce	0.099	0.100	0.090	0.098	0.043	0.038	0.120	0.125	0.105	0.086
Pr	0.013	n.d.	0.014	n.d.	n.d.	0.005	0.015	0.015	n.d.	n.d.
Nd	0.062	0.053	0.063	0.069	0.022	0.016	0.056	0.061	0.078	0.058
Sm	0.021	0.015	0.015	n.d.	b.d.l.	0.007	0.012	0.021	0.022	0.005
Eu	0.015	0.014	0.011	0.012	0.001	0.001	0.016	0.015	0.018	0.010
Gd	n.d.	0.026	n.d.	0.030	0.007	0.015	0.022	0.018	0.047	0.023
Tb	0.005	0.008	0.006	b.d.l.	0.002	0.003	0.005	0.004	0.009	0.008
Dy	0.056	0.071	0.065	0.061	n.d.	0.027	0.059	0.051	0.085	0.062
Ho	0.016	0.021	0.021	0.015	0.006	n.d.	0.015	0.014	0.023	0.017
Er	0.062	0.069	0.081	0.068	n.d.	0.023	0.054	0.048	0.074	0.071
Tm	0.012	0.014	0.015	0.015	0.005	n.d.	n.d.	0.008	n.d.	0.012
Yb	n.d.	0.107	0.095	n.d.	0.039	0.033	0.073	0.079	0.097	n.d.
Lu	0.014	0.017	0.015	n.d.	0.006	0.005	0.012	0.015	0.016	n.d.
Hf	b.d.l.	b.d.l.	0.004	b.d.l.	0.004	0.003	0.005	0.010	b.d.l.	b.d.l.
Ta	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.001	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.000	n.d.
Pb	0.020	0.026	0.027	0.014	0.008	0.006	0.013	0.010	0.014	0.006
Th	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
U	0.000	0.000	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.

Analyses en ppm

* Analyses en %

VII.1.c.) Cycle d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis consiste à soumettre une roche ou un minéral ferromagnétique, préalablement désaimantée, à un champ magnétique croissant dans un sens puis dans un autre. L'acquisition de ce cycle permet d'extraire différents paramètres d'hystérésis et d'estimer la proportion modale de magnétite dans les serpentinites.

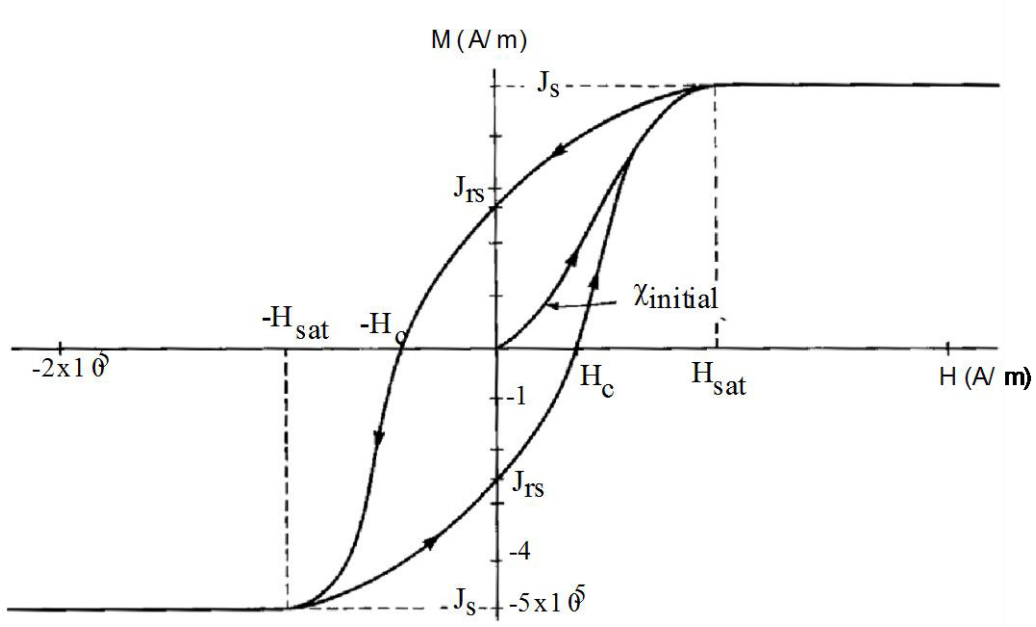


Figure VII.2 : Exemple d'un cycle d'hystérésis (Oufi, 2001). Js : aimantation à saturation, Jrs : aimantation rémanente à saturation, Hsat = champ à saturation.

La première étape consiste à soumettre une roche contenant des minéraux ferromagnétiques à un champ magnétique (**H**) augmentant progressivement (Figure VII.2). Lors de cette étape, l'aimantation induite (**J** ou **M**) augmente progressivement jusqu'à une valeur de saturation (**Js** ou **Ms**, aimantation à saturation ; Figure VII.2). A cette valeur d'aimantation de saturation correspond une valeur de champ magnétique donnée (**Hsat**). Lors d'une deuxième étape, on diminue progressivement le champ appliqué jusqu'à une valeur nulle. L'aimantation induite n'est pas nulle. En effet, ces roches conservent une aimantation rémanente (**Jrs** ou **Mrs**, aimantation rémanente à saturation) liée à la présence de minéraux ferromagnétiques. La dernière étape consiste à appliquer un champ inverse. L'aimantation