



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Cotutelle internationale avec l'Université de São Paulo (IAG-USP)

---

**Présentée et soutenue par :**

**Florent HODEL**

le jeudi 7 décembre 2017

**Titre :**

Serpentinites néoprotérozoïques : une fenêtre sur la lithosphère océanique associée à la dislocation de Rodinia

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

ED SDU2E : Sciences de la Terre et des Planètes Solides

**Unité de recherche :**

Géosciences Environnement Toulouse (GET)

**Directeur/trice(s) de Thèse :**

Mélina MACOUIN

Ricardo IVAN FERREIRA da TRINDADE

**Jury :**

Mme Leila SOARES MARQUES (Rapporteure)

M. Stéphane GUILLOT (Rapporteur)

Mme Mathilde CANNAT (Examinatrice)

M. Hervé THÉVENIAUT (Examinateur)

M. Elton LUIZ DANTAS (Examinateur)

M. Michel GRÉGOIRE (Examinateur)

Mme Julie CARLUT (Invitée)

M. Julien BERGER (Invité)



## RÉSUMÉ

Cette thèse de doctorat se focalise sur la fin du Précambrien, le Néoprotérozoïque, une période charnière dans l'histoire de la Terre, par l'étude d'unités ophiolitiques datées entre 800 et 700 Ma. Les travaux présentés ici portent sur l'étude pétrographique, géochimique et magnétique des serpentinites de ces ophiolites. Associées à des sutures panafricaines en bordure des cratons ouest africain et amazonien, ces ophiolites sont les témoins des subductions et de la lithosphère océanique associées à la dislocation du supercontinent Rodinia. L'étude de ces ophiolites permet de proposer des contextes de formation pour ces sections de lithosphère océanique. Une autre question à l'origine de ce travail était : *Est-ce que l'étude de la serpentinisation et de l'hydrothermalisme associé permet d'apporter des contraintes sur le paléoenvironnement océanique ?*

Les travaux sur les serpentinites et les roches mafiques associées des unités ophiolitiques de l'Araguaia belt ( $757 \pm 49$  Ma<sup>1</sup>, Brésil) constituent la première étude géochimique réalisée sur ces unités. La chimie des spinelles couplée à des travaux de modélisation géochimique, portant essentiellement sur les concentrations en REE, attestent d'un protolithe hautement réfractaire, ayant enduré entre 14 et 24 % de fusion partielle. Ces travaux témoignent aussi de l'affinité abyssale de ces serpentinites, confirmée par les signatures N-MORB et E-MORB des basaltes associés. Il apparaît que la serpentinisation de ces unités s'est probablement opérée en deux temps, en domaine océanique, puis par interaction avec des fluides dérivés des sédiments encaissants, aboutissant à de forts enrichissements en LILE, en B et en Li dans ces serpentinites. Finalement, nous proposons deux contextes potentiels concernant l'origine de ces sections de lithosphère océanique : (1) une transition océan-continent ou (2) des écailles de lithosphère plus mature piégées dans un prisme d'accrétion.

Les études de terrain, pétrographiques et géochimiques sur les sections ophiolitiques de Khzama ( $762 \pm 2$  Ma<sup>2</sup>) et d'Aït Ahmane (Anti-Atlas, Maroc) ont dans un premier temps permis de confirmer le lien supposé entre ces deux ophiolites. Les spinelles des serpentinites de ces unités sont caractérisés par des Cr# très élevés et des Mg# bas témoignant d'un protolithe ayant enduré des taux de fusion supérieurs à 25 %, confirmant leur affinité avec la zone de subduction anti-atlasique. Ceci est corroboré par de très faibles concentrations en éléments incompatibles comme Al, Ti, HREE et HFSE. Le contexte le plus probable concernant la genèse de ces sections de lithosphère est ainsi un même centre d'accrétion arrière-arc intra-océanique, à la marge du supercontinent Rodinia.

L'étude comparative des serpentinites de ces ophiolites a aussi permis de mettre en évidence en évidence l'intérêt des mesures magnétiques pour tracer le degré d'altération des spinelles chromifères dans les serpentinites, approche pouvant être étendue à d'autres types de roches. Notamment, nous montrons que la Cr-magnétite et la ferritchromite peuvent être identifiées à l'aide des mesures de susceptibilité magnétique en chauffe.

Enfin, l'association des méthodes magnétiques, pétrographiques et géochimiques nous permet de proposer un modèle concernant la formation des veines de magnétite massives de l'unité d'Aït Ahmane Nord. Nous montrons que le triptyque : serpentinites et spinelles altérés et veines de magnétite centimétriques, constitue un système hydrothermal abyssal fossile, de type fumeur noir. Dans ce contexte, les compositions isotopiques en oxygène des veines de magnétite permettent de proposer une valeur du  $\delta^{18}\text{O}$  des océans néoprotérozoïques profonds de  $-1.33 \pm 0.98$  ‰ (VSMOW), soit une valeur très similaire à l'actuel (entre -1 et +1 ‰ VSMOW). Elle tranche aussi le débat sur l'évolution du  $\delta^{18}\text{O}$  des océans au cours des temps géologiques en attestant d'une constance de celui-ci, au moins depuis le Néoprotérozoïque.

*Mots clefs : serpentinites, ophiolites, Néoprotérozoïque, hydrothermalisme, Rodinia, Anti-Atlas, Araguaia belt, pétrographie, géochimie, magnétisme.*

<sup>1</sup> Paixão et al. (2008)

<sup>2</sup> Samson et al. (2004)

## ABSTRACT

This Doctoral thesis focus on the end of the Precambrian, the Neoproterozoic, a pivotal period in the Earth history, by the study of ophiolitic units dated between 800 and 700 Ma. This work essentially deals with the petrography, geochemistry and magnetism of serpentinites from these ophiolites. They are associated with Panafrican orogenic belts along the West African and the Amazonian cratons and witnesses the subductions and the oceanic lithosphere associated to the break-up of the supercontinent Rodinia. The study of these neoproterozoic ophiolites allowed us to propose the formation settings for these sections of oceanic lithosphere. Another question behind this work is: *Does the study of serpentinization and associated hydrothermalism allows one to provide constraints on the oceanic paleoenvironment?*

Work on the serpentinites and associated mafic rocks from the Araguaia belt ophiolitic units ( $757 \pm 49 \text{ Ma}^1$ , Brazil) constitute the first geochemical study realized on these units. The Cr-spinel chemistry coupled with geochemical modeling, concerning essentially the REE concentrations, attest to a highly refractory protolith that endured between 14 and 24% of partial melting. This work also indicate an abyssal affinity (*i.e.* MOR rather than SSZ) of these serpentinites, which is confirmed by the N-MORB and E-MORB geochemical signature of the associated basalts. It appears that the serpentinization of these units probably took place in two steps, first in oceanic domain and then by interaction with fluids derived from the surrounding sediments after obduction, leading to strong LILE, B and Li enrichments in the serpentinites. Finally, we propose two potential settings concerning the origin of the sections of oceanic lithosphere presently found in the Araguaia belt: (1) an ocean-continent transition or (2) slices of a more mature lithosphere trapped into an accretionary wedge.

Fieldwork, petrography and geochemical analysis on serpentinites from the Khzama ( $762 \pm 2 \text{ Ma}^2$ ) and Aït Ahmane ophiolitic sections (Anti-Atlas, Morocco) firstly allowed to confirm the supposed link between these two ophiolites. Cr-spinels in serpentinites from these units are characterized by very high Cr# and low Mg# testifying of a protolith having endured partial melting greater the 25%, confirming their affinity with the anti-atlasic subduction zone. This is corroborated by very low incompatible element concentrations such as Al, Ti, HREE and HFSE. Thus, the most likely setting for the genesis of these sections of lithosphere is a same intra-oceanic back-arc spreading center at the margin of the Rodinia supercontinent.

The comparative study of all studied serpentinites from Neoproterozoic ophiolites in different settings also demonstrates the ability of magnetic measurements in monitoring the Cr-spinel alteration degree, a method which can be extended to other types of rocks. In particular, we show that Cr-magnetite and ferritchromite can be identified using thermomagnetic curves.

Finally, the association of magnetic, petrographic and geochemical methods allows us to propose a model concerning the formation of the massive magnetite veins of the North Aït Ahmane unit. We show that the triptych consisting in: altered serpentinites, spinels and centimetric magnetite veins, results from a fossil, black smoker type, abyssal hydrothermal system. In this context, the oxygen isotopic compositions of the magnetite veins provide a  $\delta^{18}\text{O}$  value of the deep Neoproterozoic oceans of  $-1.33 \pm 0.98 \text{ ‰}$  (VSMOW), a value that is very similar to the current one (between -1 and +1 ‰ VSMOW). It also settles the debate on the evolution of the  $\delta^{18}\text{O}$  of the oceans during geological time, attesting of its consistency, at least since the Neoproterozoic.

*Key words: serpentinites, ophiolites, Neoproterozoic, hydrothermalism, Rodinia, Anti-Atlas, Araguaia belt, petrography, geochemistry, magnetism.*

<sup>1</sup> Paixão et al. (2008)

<sup>2</sup> Samson et al. (2004)

## RESUMO

Esta tese de doutorado concentra-se no final do Precambriano, o Neoproterozoico, um período crucial na história da Terra, e envolve o estudo de unidades ofiolíticas datadas entre 800 e 700 Ma. Os trabalhos apresentados aqui são relacionados com o estudo petrográfico, geoquímico e magnético dos serpentinitos desses ofiolitos. Associados com as suturas panafricanas que fazem fronteira com os blocos cratônicos da África Ocidental e da Amazônia, estes corpos ofiolíticos são testemunhos dos processos de subdução e da natureza da litosfera oceânica associada à quebra do supercontinente Rodinia. Além de permitir propor os contextos de formação para estas seções de litosfera oceânica, o trabalho permite abordar uma questão mais abrangente: *Se o estudo da serpentinização e do hidrotermalismo associado pode fornecer vínculos sobre o paleoambiente oceânico?*

Os trabalhos sobre os serpentinitos e rochas máficas associadas das unidades ofiolíticas do cinturão Araguaia ( $757 \pm 49$  Ma<sup>1</sup>, Brasil) foram o primeiro estudo geoquímico realizado nessas unidades. A química dos espinélios, juntamente com o trabalho de modelagem geoquímica com foco nas concentrações de REE, mostram um protolito altamente refratário, tendo sofrido entre 14 e 24% de fusão parcial. Esses estudos também mostram a afinidade abissal desses serpentinitos, confirmadas pelas assinaturas N-MORB e E-MORB dos basaltos associados. Parece que a serpentinização dessas unidades provavelmente ocorreu em duas etapas, inicialmente no domínio oceânico e depois pela interação com fluidos derivados dos sedimentos após a obducção, resultando em fortes enriquecimentos de LILE, B e Li nestes serpentinitos. Finalmente, propomos dois contextos potenciais sobre a origem dessas seções de litosfera oceânica: (1) uma transição de tipo oceano-contidente ou (2) lascas de litosfera oceânica mais maduras aprisionadas num prisma de acreção.

Estudos de campo, petrográficos e geoquímicos nas seções ofiolíticas de Khzama ( $762 \pm 2$  Ma<sup>2</sup>) e Ait Ahmane (Anti-Atlas, Marrocos) confirmaram inicialmente a suposta ligação entre estes dois ofiolitos. Os espinélios dos serpentinitos dessas unidades são caracterizados por Cr# muito alto e Mg# baixo mostrando um protolito com fusão parcial superior a 25%, confirmando sua afinidade com a zona de subdução Anti-Atlas. Isso é corroborado por concentrações muito baixas de elementos incompatíveis, como Al, Ti, HREE e HFSE. Assim, o contexto mais provável para a gênese dessas seções de litosfera é uma acreção intra-oceânica em um retro-arco na margem do supercontinente Rodinia.

O estudo comparativo dos serpentinitos dos ofiolitos estudados mostra também a importância das medidas magnéticas para a análise da evolução do grau de alteração da fase espinélio em serpentinitos, que pode ser estendido a outros tipos de rocha. Em particular, mostramos que a Cr-magnetita e a ferritcromita podem ser identificadas usando medidas de susceptibilidade magnética em curvas de aquecimento.

Finalmente, a associação de métodos magnéticos, petrográficos e geoquímicos nos permite propor um modelo sobre a formação dos veios massivos de magnetita da unidade Ait Ahmane Norte. Mostramos que o tríptico: serpentinitos e espinélios alterados e veios de magnetita centimétricos constituem um sistema hidrotermal fóssil abissal, do tipo fumarola negra. Neste contexto, as composições isotópicas de oxigênio dos veios de magnetita possibilitam propor um valor de  $\delta^{18}\text{O}$  para os oceanos Neoproterozoicos profundos de  $-1.33 \pm 0.98$  ‰ (VSMOW), o qual é muito semelhante ao atual (entre -1 e +1 ‰ VSMOW). Esse valor também permite encerrar o debate sobre a evolução do  $\delta^{18}\text{O}$  dos oceanos ao longo do tempo geológico demonstrando um valor constante, pelo menos desde o Neoproterozóico.

*Palavras-chavess : serpentinitos, ofiolitos, Neoproterozoico, hidrotermalismo, Rodínia, Anti-Atlas, Cinturão Araguaia, petrografia, geoquímica, magnetismo*

<sup>1</sup> Paixão et al. (2008)

<sup>2</sup> Samson et al. (2004)



# SOMMAIRE

RÉSUMÉ.....	p. i
ABSTRACT.....	p. ii
RESUMO.....	p. iii
SOMMAIRE.....	p. v

INTRODUCTION.....	p. 1
Problématique.....	p. 3
Objectif de la thèse.....	p. 4
Déroulement de la thèse.....	p. 6
Plan de la thèse.....	p. 7

## CHAPITRE I : État de l'art : Néoprotérozoïque, ophiolites, péridotites et serpentinites..... p. 9

I.1. Le Néoprotérozoïque : ère charnière de l'histoire de la Terre....	p. 11
I.1.1. bouleversements biogéochimiques majeurs.....	p. 11
I.1.1.1. L'oxygénation des océans et de l'atmosphère.....	p. 11
I.1.1.2. Apparition et explosion de la vie complexe.....	p. 15
I.1.2. Des événements climatiques extrêmes : la <i>Snowball Earth</i> .....	p. 16
I.1.3. Paléogéographie et supercontinents : de Rodinia à Gondwana....	p. 20
I.1.4. Pulses d'activité hydrothermale à l'échelle globale ?.....	p. 23
I.1.4.1. Corrélations entre supercontinents et dépôts hydrothermaux.....	p. 23
I.1.5. Les ophiolites néoprotérozoïques : des cibles d'étude privilégiées.....	p. 25
I.2. Les Ophiolites : vestiges de la lithosphère océanique ancienne.	p. 29
I.2.1. Structure de la lithosphère océanique.....	p. 29
I.2.2. Les ophiolites.....	p. 33
I.2.2.1. Le concept d'ophiolite.....	p. 33
I.2.2.2. Classification des ophiolites.....	p. 35
- <i>HOT versus LOT</i> .....	p. 35
- <i>Classification géochimique et ophiolites de supra-subduction</i> .....	p. 36

I.3. Des péridotites aux serpentinites : magmatisme et hydrothermalisme.....	p. 42
I.3.1. Les péridotites : processus de fusion partielle et interactions magma/roche.....	p. 42
I.3.1.1. Les péridotites abyssales : fusion à la dorsale.....	p. 43
I.3.1.2. Interactions magma/roche.....	p. 45
I.3.1.3. Exemple des péridotites associées aux marges passives.....	p. 46
I.3.1.4. Les péridotites en contexte de subduction.....	p. 47
I.3.2. Généralités sur les serpentinites.....	p. 50
I.3.2.1. Serpentinites et serpentinitisation.....	p. 50
- <i>Serpentinites</i> .....	p. 50
- <i>Serpentinisation, chimie des éléments majeurs et phases minérales associées</i> .....	p. 50
I.3.2.2. Cristallographie des serpentines.....	p. 57
- <i>La lizardite</i> .....	p. 58
- <i>Le chrysotile</i> .....	p. 59
- <i>L'Antigorite</i> .....	p. 60
- <i>La serpentine polygonale</i> .....	p. 62
I.3.2.3. Stabilité des serpentines.....	p. 62
I.3.2.4. Pétrographie des serpentinites.....	p. 66
- <i>La microscopie optique</i> .....	p. 66
- <i>La diffraction des rayons X</i> .....	p. 69
- <i>La microscopie électronique à transmission</i> .....	p. 70
- <i>La spectroscopie Raman</i> .....	p. 71
I.3.3. Serpentinisation : contextes géodynamiques associés.....	p. 74
I.3.3.1. Serpentinisation et serpentinites en contexte océanique.....	p. 74
I.3.3.2. Chimie des serpentinites et serpentines abyssales.....	p. 79
I.3.3.3. Serpentinisation et serpentinites en zone de subduction.....	p. 88
I.3.3.4. Chimie des serpentinites et serpentines associées à la subduction..	p. 91
I.3.3.5. Le magmatisme d'arc.....	p. 95
I.3.4. Magnétisme des serpentinites.....	p. 97
I.3.4.1. Magnétite et serpentinitisation.....	p. 97
I.3.4.2. Minéralogie magnétique des serpentinites.....	p. 102
- <i>Magnétisme et oxydes de fer associés dans les serpentinites</i> .....	p. 103
- <i>Caractérisation des oxydes magnétiques en présence dans les serpentinites</i> .....	p. 106

## CHAPITRE II : Les ophiolites néoprotérozoïques de l'Anti-Atlas (Maroc)..... p. 115

### II.1. Contexte géologique : Anti-Atlas, suture panafricaine et ophiolites associées..... p. 117

II.1.1. La bordure nord du craton Ouest Africain..... p. 118

II.1.2. L'orogénèse panafricaine dans l'Anti-Atlas..... p. 118

II.1.2.1. Ouverture du domaine océanique (1000-800 Ma)..... p. 119

II.1.2.2. Systèmes d'arcs insulaires et ophiolites associées (760-640 Ma)... p. 119

- *La boutonnière de Bou Azzer-El Graara : séquence ophiolitique d'Aït Ahmane*..... p. 120

- *La boutonnière du Sirwa : complexe ophiolitique de Khzama*..... p. 123

II.1.2.3. Fermeture du domaine océanique, magmatisme et sédimentation (630-545 Ma)..... p. 125

### II.2. Serpentinites des ophiolites de Khzama et d'Aït Ahmane, vestiges d'un bassin arrière-arc panafricain ?..... p. 126

II.2.1. Problématique et objectifs de l'étude..... p. 126

II.2.2. Méthodes..... p. 127

II.2.2.1. Pétrographie..... p. 127

II.2.2.2. Chimie minérale des spinelles chromifères..... p. 127

II.2.2.3. Géochimie des éléments majeurs et traces en roche totale..... p. 128

II.2.3. Les serpentinites de Khzama (boutonnière du Sirwa)..... p. 128

II.2.3.1. Pétrographie des serpentinites de Khzama..... p. 129

II.2.3.2. Géochimie des serpentinites de Khzama..... p. 132

- *Chimie minérale : les spinelles chromifères*..... p. 132

- *Concentrations en éléments majeurs en roche totale*..... p. 133

- *Concentrations en éléments traces en roche totale*..... p. 135

II.2.4. Les serpentinites des unités ultramafiques d'Aït Ahmane..... p. 138

II.2.4.1. Pétrographie des serpentinites d'Aït Ahmane..... p. 142

- *Serpentinites d'Aït Ahmane Nord*..... p. 142

- *Serpentinites d'Aït Ahmane Sud*..... p. 146

II.2.4.2. Géochimie des serpentinites d'Aït Ahmane..... p. 148

- *Chimie minérale : les spinelles chromifères*..... p. 148

- *Concentrations en éléments majeurs en roche totale*..... p. 150

- *Concentrations en éléments traces en roche totale*..... p. 152

II.2.5. Protolithe et serpentinisation des serpentinites de Khzama et d'Aït Ahmane.....	p. 155
II.3. Veines de magnétite et serpentinites du massif d'Aït Ahmane Nord : reliques d'une importante activité hydrothermale, implications pour la chimie des océans au Néoprotérozoïque.....	p. 159
II.3.1. Genèse des veines et contexte géologique potentiel.....	p. 159
Article 1. <i>“Unusual massive magnetite veins and highly altered Cr-spinels as relics of a Cl-rich acidic hydrothermal event in Neoproterozoic serpentinites (Bou Azzer ophiolite, Anti-Atlas, Morocco)”</i> , par F. Hodel, M. Macouin, A. Triantafyllou, J. Carlut, J. Berger, S. Rousse, N. Ennih, R.I.F. Trindade.....	p. 160
II.3.2. Fumeur noir fossile et $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau des océans au Néoprotérozoïque.....	p. 179
Article 2. <i>“Fossil black smoker yields oxygen isotopic composition of Neoproterozoic seawater”</i> par F. Hodel, M. Macouin, R.I.F. Trindade, A. Triantafyllou, J. Ganne, V. Chavagnac, J. Berger, M. Rospabé, C. Destrienneville, J. Carlut, N. Ennih, P. Agrinier.....	p. 180

## CHAPITRE III : Les unités ophiolitiques néoprotérozoïques de l'Araguaia belt (Brésil)..... p. 199

III.1. Introduction.....	p. 201
Article 3. <i>“Remnants of the Neoproterozoic oceanic lithosphere associated with the break-up of Rodinia: OCT or accretionary wedge?”</i> par F. Hodel, R.I.F. Trindade, M. Macouin, V. Meira, E. Dantas, M. Paixão, M. Castro, M. Rospabé, G. Queiroga, A. Alkmim, C. Lana.....	p. 203

## CHAPITRE IV : Magnétisme des serpentinites : traçage de l'altération des spinelles chromifères..... p. 263

IV.1. Introduction.....	p. 265
IV.2. État de l'art.....	p. 268
IV.2.1. Produit d'altération des spinelles : le système $\text{Fe}_{2+}(\text{Fe}_{1-n}\text{Cr}_n)_2\text{O}_4$ .....	p. 268
IV.2.2. Identification de la ferritchromite et de la Cr-magnétite.....	p. 270
IV.3. Méthodes.....	p. 272

IV.3.1. Chimie <i>in situ</i> des éléments majeurs.....	p. 272
IV.3.2. Analyses magnétiques .....	p. 273
IV.3.2.1. Susceptibilité magnétique en chauffe.....	p. 273
IV.3.2.2. Susceptibilité magnétique à basses températures .....	p. 273
IV.3.2.3. Paramètres d'hystérésis et acquisition de courbes d'IRM.....	p. 273
IV.4. Résultats.....	p. 274
IV.4.1. Pétrographie et chimie minérale des spinelles et des phases d'altérations.....	p. 274
IV.4.2. Détermination des transitions de phases et des points de Curie.....	p. 277
IV.4.3. La taille des grains.....	p. 279
IV.5. Discussion.....	p. 284
IV.5.1. Indentification des phases magnétiques présentes.....	p. 284
IV.5.1.1. Cr-magnétite.....	p. 284
IV.5.1.2. Ferritchromite.....	p. 287
IV.5.2. Processus d'altération.....	p. 288
IV.6. Conclusion.....	p. 289
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>p. 291</b>
Conclusion générale.....	p. 293
Perspectives.....	p. 296
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>p. 299</b>
<b>LISTE DES FIGURES ET TABLES.....</b>	<b>p. 345</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>p. 365</b>



# INTRODUCTION



## Problématique

À la fin du Précambrien, le Néoprotérozoïque (1000-542 Ma) marque le passage d'une Terre primitive à une Terre moderne. Cette transition majeure est notamment marquée par la finalisation de l'oxygénation de l'atmosphère et des océans (e.g. Lyons et al, 2014), par des évènements climatiques extrêmes (e.g. Kirschvink, 1992) et par la diversification de la vie (e.g. Bowyer et al., 2017). Ces perturbations des enveloppes externes de la planète s'accompagnent aussi de grands bouleversements géodynamiques tels que la mise en place d'un régime tectonique moderne (e.g. Gerya, 2014). Dominant la fin du Précambrien, Rodinia est vraisemblablement le premier supercontinent rassemblant une masse continentale similaire à l'actuel (e.g. Li et al., 2013 ; Hawkesworth et al., 2013). Son long temps de résidence et sa dislocation entre 825 et 700 Ma sont des évènements géodynamiques majeurs qui ont pu avoir une influence sur les enveloppes externes et sur le paléoenvironnement terrestre au sens large (e.g. Donnadiou et al., 2004 ; Campbell & Allen, 2008 ; Gaillard et al., 2011 ; Macouin et al., 2015 ; Gernon et al., 2016 ; Goddérès et al., 2017).

Les différentes causes des grands bouleversements du Néoprotérozoïque sont encore mal comprises aujourd'hui, notamment les liens entre les enveloppes externes (ainsi que la biosphère) et la géodynamique globale. Les questions concernant ces liens mobilisent de plus en plus la communauté scientifique. L'essentiel de ces études porte aujourd'hui sur des archives sédimentaires en raison de leurs liens évidents avec la biosphère, ou sur des roches magmatiques crustales (e.g. Canfield et al., 2007 ; Ader et al., 2014 ; Poulton et al., 2015).

La lithosphère océanique néoprotérozoïque, aujourd'hui accessible au niveau de sections ophiolitiques, est peu documentée et peu exploitée. Pourtant, si la lithosphère océanique encore en place de nos jours est rarement antérieure à 180 Ma, les ophiolites constituent de véritables fenêtres sur la lithosphère océanique ancienne, notamment sur la lithosphère précambrienne. Les compilations de Furnes et al. (2014, 2015) indiquent qu'un nombre important de séquences ophiolitiques dans le monde sont datées entre 800 et 700 Ma, période correspondant au pic d'activité de la dislocation du supercontinent Rodinia (e.g. Li et al. 2008, 2013), amenant les interrogations suivantes :

- *Quels sont les contextes de genèse et d'obduction de ces sections de lithosphère océanique ?*
- *Ces ophiolites peuvent-elles nous renseigner sur la dynamique de Rodinia ?*

Ces ophiolites constituent donc des objets d'étude uniques permettant l'étude, d'une part, des processus magmatiques impliqués dans la genèse de la lithosphère océanique associée à la dislocation du supercontinent, et d'autre part, des éventuels processus hydrothermaux associés à cette période d'intense activité géodynamique. Les sections mantelliques de ces ophiolites néoprotérozoïques sont souvent constituées de serpentinites, résultant de l'hydratation des péridotites (e.g. O'Hanley, 1996). Lorsque cette hydratation a eu lieu en domaine océanique, l'agent hydratant n'est autre que l'eau de mer, l'eau de mer néoprotérozoïque. Cela soulève les questions suivantes :

- *Les processus de serpentinitisation au Néoprotérozoïque étaient-ils similaires à ceux étudiés de nos jours, en dépit d'océans probablement stratifiés, riches en Fe, en H<sub>2</sub>S, et en partie anoxiques (Canfield et al., 2008) ?*
- *Les serpentinites résultant de telles interactions peuvent-elles nous renseigner sur la chimie des océans anciens (e.g. Pope et al., 2012), ici néoprotérozoïques ?*

Aussi, les lieux propices à la serpentinitisation en domaine océanique, comme par exemple les dorsales lentes, au niveau desquelles la section crustale généralement fine et discontinue permet l'hydratation des roches mantelliques, sont également le théâtre d'une forte activité hydrothermale (e.g. champs hydrothermaux abyssaux). Ces champs hydrothermaux sont considérés comme jouant et comme ayant joué un rôle clef dans la chimie des océans, notamment par le relargage massif de métaux de transition issus de la lithosphère (e.g. Fe, Mn, Zn, Ni, etc. ; Douville et al., 2002 ; Schmidt et al. 2007 ; Andreani et al., 2014) ; par la mise à disposition de certaines briques essentielles au développement de la vie (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, énergie thermique et chimique, Charlou et al., 2002, 2010 ; Kelley et al., 2005 ; Russell et al., 2010) ; ou encore, en tamponnant le  $\delta^{18}\text{O}$  des océans au cours des temps géologiques (e.g. Gregory & Taylor, 1981 ; Lécuyer & Allemand, 1999). Ainsi la question soulevée ici est :

- *L'étude des sections mantelliques serpentinitisées des ophiolites néoprotérozoïques peut-elle nous renseigner sur l'hydrothermalisme abyssal durant cette période ?*

## Objectif de la thèse

L'objectif de cette thèse est d'utiliser les serpentinites d'ophiolites néoprotérozoïques comme marqueurs de contextes géodynamiques et paléoenvironnementaux, afin de mieux appréhender l'environnement terrestre lors de la dislocation du supercontinent Rodinia entre 800 et 700 Ma. Les ophiolites cibles de ce travail sont paléogéographiquement situées soit à

proximité de la ceinture de subduction constituant la marge de Rodinia (Torsvik, 2003 ; Li et al., 2008, 2013) soit en domaine intrasupercontinental. L'approche est pluridisciplinaire et vise à combiner les méthodes pétrographiques, magnétiques et géochimiques pour étudier ces serpentinites néoprotozoïques.

Les études pétrographiques constituent un préalable indispensable à toute étude. Elles permettent à la fois de contraindre tant que possible le protolithe péridotitique des serpentinites mais aussi d'identifier les textures et les différents polymorphes de serpentine en présence, informant sur les conditions et donc les contextes de serpentinitisation.

Les approches magnétiques ont aussi été choisies car la magnétite est un des principaux produits de la serpentinitisation durant laquelle elle est produite par l'oxydation du fer ferreux des silicates ferromagnésiens. De nombreuses études ont montré que les propriétés magnétiques des serpentinites pouvaient apporter des informations capitales concernant les conditions de serpentinitisation comme l'état d'oxydoréduction, le rapport eau/roche ou la température (e.g. Toft et al., 1990 ; Oufi et al., 2002 ; Klein et al., 2014 ; Maffione et al., 2014 ; Bonnemains et al., 2016 ; Fujii et al., 2016a).

L'acquisition de données géochimiques a aussi été réalisée en parallèle. Les serpentinites intégrant en moyenne 13 wt. % d'eau, peuvent également intégrer de grandes quantités d'éléments mobiles présents dans le fluide hydratant (e.g. Cl, B, Li, As, Sb, Cs, Rb, Ba, terres rare légères, etc. ; e.g. Deschamps et al., 2011, 2012, 2013 ; Lafay et al., 2013 ; Debret et al., 2013, 2014). Si cette capacité des serpentinites a été largement étudiée concernant leur rôle dans le recyclage de ces éléments au niveau des zones de subduction (e.g. Scambelluri et al., 2001a ; Hattori & Guillot, 2003, 2007 ; Deschamps et al., 2013 ; Debret et al., 2013, 2014a ; Lafay et al., 2013), la chimie des serpentinites permet aussi d'obtenir de précieuses informations sur la nature du fluide hydratant, sa chimie, ainsi que le contexte de serpentinitisation. Les serpentinites conservent néanmoins certaines caractéristiques géochimiques de leur protolithe péridotitique (e.g. Niu, 2004 ; Paulick et al., 2006 ; Godard et al., 2008 ; Deschamps et al., 2013) permettant de contraindre l'histoire magmatique de ces roches.

La première partie de ce travail s'intéresse aux serpentinites des séquences ophiolitiques néoprotozoïques de Khzama ( $762 \pm 2$  Ma, boutonnière du Sirwa, e.g. El Boukhari et al., 1992 ; Samson et al., 2004 ; Triantafyllou et al., 2016) et d'Aït Ahmane (boutonnière de Bou Azzer, e.g. Leblanc, 1975, 1981) dans l'Anti-Atlas marocain. Paléogéographiquement situées à la marge de Rodinia ces ophiolites sont étroitement associées à des arcs intra-océaniques fossiles

(e.g. Triantafyllou, 2016). Les objectifs de cette étude sont doubles. Le premier est de définir le contexte de genèse de ces sections de lithosphère océanique (i.e. dorsale médio-océanique, centre d'accrétion avant ou arrière-arc). Le second consiste à contraindre les processus hydrothermaux impliqués dans leur serpentinitisation ainsi que dans la formation de veines de magnétite massives et pluricentimétriques abritées par les serpentinites d'Aït Ahmane. L'idée étant de tester si ce type d'étude permet d'apporter des contraintes sur la chimie des océans durant cette période charnière de l'histoire de la Terre.

Le second objet d'étude de ce travail de thèse consiste en un chapelet d'unités de serpentinites et de roches mafiques affleurant en bordure Est du Craton Amazonien, l'Araguaia Belt, au Brésil (Gorayeb, 1989 ; Kotschoubey et al., 2005, Paixão et al., 2008). Paléogéographiquement situées dans la partie intracontinentale de Rodinia, le contexte de mise en place de ces unités ophiolitiques démembrées est incertain. En effet, ces serpentinites ont été peu étudiées. Du fait de leur âge ( $757 \pm 49$  Ma, Paixão et al., 2008) et de leur location, elles sont probablement associées à la dislocation du supercontinent Rodinia. Ce travail consiste donc à étudier en détail les serpentinites de trois de ces unités (Morro do Agostinho, Serra do Quatipuru et Serra do Tapa) ainsi que les roches mafiques, afin de contraindre le contexte de genèse de ces sections de lithosphère océanique.

## Déroulement de la thèse

Cette thèse franco-brésilienne entamée en Octobre 2014, s'est déroulée en cotutelle entre les laboratoires Géosciences Environnement Toulouse (GET) en France, et l'Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG) de l'Université de São Paulo au Brésil. J'ai donc réalisé des séjours au Brésil chaque année.

Cette cotutelle m'a permis de travailler au sein de plusieurs laboratoires en France et au Brésil. J'ai donc pu collaborer avec des chercheurs des deux pays et bénéficier de leurs connaissances et expertises riches et diverses. Les mesures magnétiques de ce travail ont été réalisées à l'IAG de l'Université de São Paulo au Brésil, à l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), au GET à Toulouse et à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA) en France. Concernant la partie géochimie, le travail de salle blanche a été réalisé au GET à Toulouse et les analyses des concentrations en éléments traces en roche totale au laboratoire Géosciences Montpellier en France ; les mesures isotopiques (oxygène) ont été faites à l'IPGP ; les analyses des concentrations en éléments majeurs *in situ* ont été réalisées à l'Université Paul Sabatier de Toulouse et au laboratoire de microanalyse de l'Université Fédérale d'Ouro Preto

(UFOP) au Brésil ; les analyses des concentrations en éléments traces *in situ* ont été pratiquées au laboratoire de microanalyse l'UFOP au Brésil. Les analyses de spectrométrie Raman ont été réalisées au Laboratoire de Planétologie et de Géodynamique de Nantes (LPGN) en France.

Tous les échantillons utilisés pour ce travail ont été collectés lors de quatre campagnes de terrain (deux au Maroc et deux au Brésil) réparties sur les deux premières années de ce travail de thèse.

## Plan de la thèse

Dans la première partie de cette thèse, après avoir décrit les connaissances actuelles sur le paléoenvironnement terrestre du Néoprotérozoïque, je présente un état de l'art sur le type d'objet géologique qui fait l'objet de ce travail : les ophiolites. Ensuite, les processus magmatiques impliqués dans la genèse des péridotites résiduelles sont brièvement exposés. Enfin, une synthèse des connaissances sur les serpentinites, sur les différents contextes de serpentinisation et sur la chimie des serpentinites associées est présentée. Les propriétés magnétiques des serpentinites sont aussi discutées en intégrant de brèves présentations des méthodes d'acquisition des différents paramètres magnétiques. Cette partie intègre un travail de compilation de données géochimiques et magnétiques servant de base pour les interprétations des résultats acquis durant cette thèse.

Le second chapitre porte sur l'étude de deux ophiolites néoprotérozoïques marocaines. Cette partie commence par une brève description du contexte géologique de ces ophiolites. Il s'en suit une présentation des données pétrographiques et géochimiques acquises sur les serpentinites de ces ophiolites. Ces données permettent de confirmer l'affinité de ces sections de lithosphère océanique avec la zone de subduction anti-atlasique. Ensuite, une publication parue dans la revue *Precambrian Research* expose un modèle de formation des veines de magnétite massives abritées par les serpentinites de l'unité d'Aït Ahmane Nord. Dans ce papier, nous proposons deux hypothèses concernant les contextes de formation possibles de ces veines : (1) un hydrothermalisme tardi-orogénique post-obduction et (2) un hydrothermalisme abyssal de type fumeur noir. Cette seconde hypothèse est ensuite confirmée dans une deuxième publication soumise à la revue *Nature Communication*. Dans ce contexte abyssal établi, ces veines nous permettent alors de proposer une valeur du  $\delta^{18}\text{O}$  des océans néoprotérozoïques basée sur les compositions isotopiques en oxygène des veines de magnétite.

Le troisième chapitre de ce manuscrit présente une étude pétrographique et géochimique des serpentinites et des roches mafiques des unités ophiolitiques de l'Araguaia Belt au Brésil.

Ce chapitre est présenté sous la forme d'une publication intitulée : « *Remnants of the Neoproterozoic oceanic lithosphere associated with the break-up of Rodinia: OCT or accretionary wedge?* », qui sera soumise à la revue *Gondwana Research*. Dans cet article nous proposons deux contextes géodynamiques potentiels concernant l'origine de ces écaïlles de roches ultramafiques et mafiques. Elles pourraient être les reliques d'une marge hyperextendue, ou des unités océaniques piégées dans un prisme d'accrétion fossile.

Le quatrième chapitre présente une étude comparative des données de magnétisme associées aux données de microsonde électronique sur les spinelles des serpentinites étudiées au cours de ce travail. Si ces serpentinites néoprotérozoïques montrent des caractéristiques magnétiques similaires à celles des serpentinites plus récentes pouvant indiquer un processus de serpentinitisation comparable, les signatures magnétiques des serpentinites de certains échantillons de l'unité d'Aït Ahmane Nord indiquent, quant à elles, une influence claire de l'hydrothermalisme de type fumeur-noir identifié dans le chapitre II. L'innovation ici est l'identification de ferritchromite et Cr-magnétite produites par l'altération des spinelles par l'utilisation de la susceptibilité magnétique en chauffe. Nous montrons aussi dans cette partie que l'abondance de ces phases est fonction du processus complet d'altération des spinelles et pas uniquement de la température. Il est également prévu que cette partie fasse l'objet d'une publication intitulée : « *Identification of ferritchromite and Cr-magnetite in Neoproterozoic serpentinites : a magnetic monitoring of Cr-spinels alteration state in ultramafic and mafic rocks* ».

Finalement, nous concluons sur l'apport de nos résultats dans le contexte géodynamique de la fin du supercontinent Rodinia et des paléoenvironnement associés.

# CHAPITRE I : État de l'art : Néoprotérozoïque, ophiolites, péridotites et serpentinites



## I.1. Le Néoprotérozoïque : ère charnière de l'histoire de la Terre

L'ère Néoprotérozoïque est définie comme l'intervalle de temps entre 1000 Ma et 542 Ma. Elle se divise en trois périodes, le Tonien (1000 – 720 Ma), le Cryogénien (720 – 635 Ma) et l'Ediacarien (653 – 541 Ma) (Gaucher et al., 2009). Le terme « Néoprotérozoïque » trouve son origine dans l'étymologie grecque « *neos-proteros-zoôn* », signifiant littéralement l'ère qui précède l'apparition des premiers animaux. De nombreux bouleversements d'envergure ont été décrits par les géologues durant cette ère : (1) une seconde oxygénation majeure de l'atmosphère et des océans (e.g. Och & Shields-Zhou, 2012 ; Lyons et al., 2014), (2) l'avènement des premiers métazoaires (faune d'Ediacara), des premiers organismes à « squelette », ainsi que les premières traces de prédation (e.g. Knoll et al., 1992 ; Bengtson & Zhao, 1992 ; Liu et al., 2015), (3) les plus importantes glaciations de l'histoire de la Terre avec notamment l'hypothèse de la *Snowball Earth* (e.g. Kirschvink, 1992) et (4), l'accrétion finale du supercontinent Rodinia et sa dislocation, qui sera suivie de la formation du Gondwana (e.g. Li et al., 2008, 2013). Ce chapitre présente un aperçu des différents événements majeurs du Néoprotérozoïque, contextualisant ainsi l'environnement terrestre durant la genèse et l'altération hydrothermale des sections de lithosphère océanique faisant l'objet de ce travail.

### I.1.1. Bouleversements biogéochimiques majeurs

#### I.1.1.1. L'oxygénation des océans et de l'atmosphère

L'apparition de l'oxygène dans les enveloppes externes (océans et atmosphère) est une question encore largement débattue. Il est difficile de quantifier la teneur exacte en oxygène dans ces enveloppes. La plupart des indicateurs géologiques permettent seulement d'affirmer ou d'infirmer sa présence (e.g. Kump, 2008). Néanmoins, des indices attestent d'une première augmentation significative du taux d'oxygène dans les océans et l'atmosphère à la fin de l'Archéen, entre 2.5 et 2.0 Ga (*Great Oxygenation Event*, GOE, e.g. Holland, 1984, 2002, 2006 ; Bekker et al., 2004 ; Kump, 2008 ; Lyon et al., 2014) (Fig. I-1a). Un environnement anoxique avant ~2.4 Ga est notamment indiqué par les compositions isotopiques du soufre ( $\Delta^{33}\text{S}$ ). En l'absence d'oxygène dans l'atmosphère, la dissociation des molécules de  $\text{SO}_2$  (en sulfate et soufre élémentaire) par le rayonnement solaire induit un important fractionnement isotopique du soufre. Ce fractionnement indépendant de la masse (*mass-independent fractionation*, MIF),

est à l'origine de larges anomalies du  $\Delta^{33}\text{S}$  dans les enregistrements sédimentaires archéens (e.g. Farquhar et al., 2000) (Fig. I-1b). Les océans étaient alors anoxiques et leurs eaux ferrugineuses (Planavsky et al., 2011) ou sulfureuses (Canfield, 1998). Le passage d'une atmosphère dépourvue d'oxygène à une atmosphère oxydante s'observe notamment dans les formations sédimentaires par la disparition des galets de pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) après 2.5 Ga, par l'apparition des *red beds* archéens (sédiments devant leur couleur rouge à la présence de fer ferrique, donc oxydé) ainsi que par les dépôts massifs de fers rubanés (*banded iron formation*, BIF, e.g. Isley et Abbott, 1999) (Fig. I-1b). Ces derniers, qui consistent en des alternances de bancs siliceux et de bancs d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), sont interprétés comme résultant de l'oxydation du  $\text{Fe}^{2+}$  soluble dans l'eau en  $\text{Fe}^{3+}$  insoluble, témoignant ainsi d'une oxygénation des océans. De plus, la grande excursion isotopique positive de la courbe du  $\delta^{13}\text{C}$  observée entre 2.3 et 2.1 Ga (Fig. I-1b) correspondrait à un état d'oxygénation plus élevé, baptisée événement Lomagundi-Jatuli (Karhu et Holland, 1996; Martin et al., 2013).

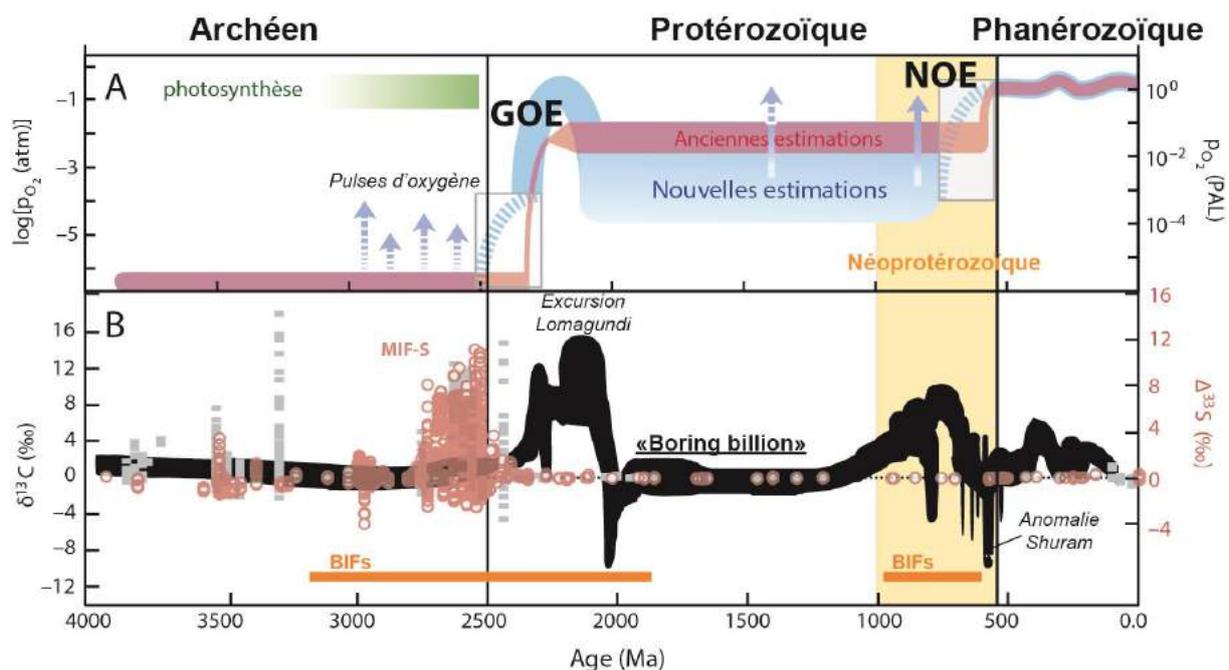


Figure I.1 : (a) Évolution de la teneur en oxygène dans l'atmosphère selon Lyons et al. (2014). Deux modèles sont illustrés : la courbe rouge montre deux étapes marquées concernant l'évolution des concentrations en oxygène (le GOE, *Great Oxygenation Event* et le NOE, *Neoproterozoic Oxygenation Event*). La courbe bleue correspond au nouveau modèle de Lyons et al. (2014), présentant plus de variations et des amorces plus précoces pour le GOE et le NOE. Les flèches bleues illustrent de possibles pulses de la concentration en oxygène dans l'atmosphère avant le GOE. (b) Compilation des isotopes du carbone (courbe noire) et du soufre (points rouges et gris). Modifié à partir de Lyons et al. (2014). Les principales périodes de dépôt de BIFs au cours de l'histoire de la Terre (*Banded Iron Formation*) sont indiquées par des traits orange (Isley et Abbott, 1999).

Cette oxygénation importante est interprétée comme résultant de l'apparition de la photosynthèse cyanobactérienne à partir d'environ 2.5 Ga (Brocks et al., 1999 ; Lyons et al., 2014, Gold et al., 2017). Brocks et al. (1999) ont cependant montré que les cyanobactéries existaient à 2.7 Ga (300 Ma avant le GOE) et étaient déjà capables de produire de l'O<sub>2</sub>. Cela pourrait expliquer les occurrences localisées de BIFs à l'Archéen (Isley & Abbott, 1999) (Fig. I-1b). Holland (2002) a d'autre part proposé que le GOE pouvait avoir une origine géologique et résulter d'une augmentation graduelle de l'état d'oxydation des gaz volcaniques et des apports hydrothermaux. Cette oxygénation massive de l'atmosphère s'officiant entre 2.5 et 2.0 Ga, elle s'opère pendant un épisode tectonique majeur, comprenant la fin probable de la dislocation du supercontinent néoarchéen Kenorland, et le début de l'amalgamation du supercontinent Columbia (formé aux alentours de 1.9 Ga).

La fin du Paléoprotérozoïque et tout le Mésoprotérozoïque (entre 1.85 et 0.85 Ga) correspondent à une période de relative stabilité de l'environnement de la surface de la Terre, valant à cette période le surnom de *boring billion* (Holland, 2006). Durant cette période, la teneur en oxygène dans l'atmosphère est considérée comme étant restée relativement stable (Canfield & Teske, 1996 ; Lyon et al., 2014) (Fig. I-1a).

À la suite de cette période « calme », la teneur en oxygène dans l'atmosphère augmente de manière significative au Néoprotérozoïque, entre 850 et 542 Ma (e.g. Berner, 2004 ; Och & Shields-Zhou, 2012) (Fig. I-1a). À l'issue de cette période appelée NOE (*Neoproterozoic Oxygenation Event*), les concentrations en oxygène dans l'atmosphère et les océans sont supposées avoir atteint des niveaux proches de l'actuel (e.g. Berner, 2004 ; Och & Shields-Zhou, 2012) (Fig. I.1a). D'importants dépôts de BIFs sont également associés à cette période (e.g. Isley & Abbott, 1999) (Fig. I-1b). Plus controversée que le GEO, l'hypothèse de cette seconde oxygénation globale repose sur des proxies isotopiques, le plus souvent enregistrés dans les sédiments marins de cette période (Canfield & Teske, 1996 ; Halverson et al., 2005 ; Canfield et al., 2007 ; Kaufman et al., 2007 ; Scott et al., 2008 ; Frei et al., 2009 ; Och & Shields-Zhou, 2012 ; Ader et al., 2014). Le cycle isotopique du carbone, enregistré dans les carbonates, ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ ) fait partie des proxies les plus utilisés dans l'étude des processus biogéochimique de surface. Comme le GOE, le NOE est marqué par une forte augmentation du  $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$  des sédiments marins, témoignant de l'augmentation du pouvoir oxydant des environnements de surface à cette période (Halverson et al., 2005 ; Och & Shields-Zhou, 2012) (Fig. I-1b). En se basant sur les compositions isotopiques du fer des sédiments marins déposés après la glaciation Gaskiers il y a 580 Ma, Canfield et al. (2007) ont mis en évidence une oxygénation importante

des fonds marins à cette période. À partir de données géochimiques de *black shales* (mudstones riches en matière organique), Sahoo et al. (2016) ont proposé une augmentation plus précoce des concentrations en oxygène dans l'océan profond, aux alentours de 635-630 Ma. Alternativement, Fike et al. (2006) ont décrit une possible oxygénation en 3 étapes en se basant sur les cycles du carbone et du soufre (635-580 Ma ; 580- 550 Ma ; < 548 Ma). Ces travaux sont en accord avec les conclusions de Sahoo et al. (2016), qui ont pointé des évidences de multiples pulses d'oxygénation entre 600 et 500 Ma dans des sédiments du craton de Chine du Sud. En utilisant les compositions isotopiques du Mo dans des *Iron formations* (équivalent des BIFs pour le Néoprotérozoïque), Baldwin et al. (2013) ont suggéré que l'oxygénation des océans pouvait avoir eu lieu plus tôt, dès 700 Ma. Dans une tentative d'établir un modèle global, Canfield et al. (2008) ont, quant à eux, proposé que les eaux de surface aient été oxygénées il y a environ 742 Ma, tandis que les fonds océaniques seraient restés anoxiques, ferrugineux et riches en H<sub>2</sub>S jusqu'à 580 Ma. Enfin, plus récemment, Ader et al. (2014) ont proposé, à partir d'une étude des compositions isotopiques de l'azote dans des sédiments marins ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{sed}}$ ), que l'oxygénation des océans profonds soit antérieure à 750 Ma. Une nouvelle vision émerge donc, avec l'hypothèse d'une augmentation de l'O<sub>2</sub> atmosphérique durant le Tonien (900 – 800 Ma, e.g. Jones, 2016).

Si la controverse est encore vive concernant le « *timing* » et l'intensité de cette seconde oxygénation des océans et de l'atmosphère, elle l'est encore davantage concernant les causes du NOE. Ce dernier est-il lié à l'activité de la biosphère, comme le propose par exemple Lenton et al., (2014) ? Les phénomènes climatiques extrêmes (glaciations globales décrites par la suite, entrecoupées de périodes plus chaudes) ayant ponctué le Néoprotérozoïque ont-ils joué un rôle (Sahoo et al., 2012) ? Les grands bouleversements tectoniques et l'activité magmatique intense liés à la dislocation du supercontinent Rodinia (décrits par la suite) sont-ils responsables de l'oxygénation (Donnadieu et al., 2004 ; Campbell & Allen, 2008 ; Gaillard et al., 2011 ; Macouin et al., 2015) ? Aucune hypothèse n'est aujourd'hui consensuelle et l'origine du NOE fait encore l'objet de controverses.

En dépit de ces incertitudes et débats concernant le « *timing* » et l'origine de cette seconde oxygénation, le NOE est reconnu comme étant une des causes probables des innovations biologiques majeures de l'Ediacarien, puis de l'explosion de la vie complexe au Cambrien.

### I.1.1.2. Apparition et explosion de la vie complexe

Une des plus grandes innovations dans l'évolution du monde vivant a été la diversification des eucaryotes, avec le développement des métazoaires dans un intervalle de temps très rapide au Néoprotérozoïque (Knoll, 1992). Cette subite évolution est traditionnellement associée à l'épisode d'oxygénation globale précédemment évoqué, le NOE (e.g. Canfield et al., 2007). Néanmoins, certains travaux tendent à montrer que ces organismes pourraient eux-mêmes en avoir été les protagonistes (e.g. Lenton et al., 2014). Les métazoaires (par opposition aux protozoaires) sont, dans la classification du vivant, l'ensemble des animaux pluricellulaires (eucaryotes) et hétérotrophes ne se nourrissant pas par absorption (e.g. Lecointre et Le Guyader, 2006). Dans le registre fossile, on observe l'apparition des éponges, des cnidaires, des mollusques, des arthropodes, mais aussi des annélides.

Il est possible de résumer l'évolution du vivant au Néoprotérozoïque en 10 étapes clefs, représentées sur la Figure I-2 ci-dessous : (1) Entre 812 et 717 Ma : apparition de microfossiles d'algues vertes biominéralisées capables de fixer le phosphate (*Characodictyon*, Cohen et al., 2011). (2) Aux alentours de 713 Ma : apparition de biomarqueurs associés au groupe des démosponges (Love et al., 2009). (3) Au début de l'Ediacarien : développement des cnidaires avec le biote « Lantian » (*Huangshanophyton fluticulosum*, Yuan et al., 2011) ; (4) Toujours au début de l'Ediacarien : premiers fossiles d'embryons, préservés dans les phosphorites de Doushantuo en Chine (Xiao et al., 1998). (5) Aux alentours de 585 Ma : apparition des premières traces de mobilité chez des êtres vivants (bilatériens), mises en évidence en Uruguay dans la formation Tacuari (Pecoits et al., 2012). (6) Aux environs de 579 Ma : traces fossiles d'organismes à corps mous (rangéomorphes, groupe paraphylétique disparu) à Mistaken Point (*Fractofusus misrai*, Liu et al., 2015). (7) Entre 560 et 550 Ma : apparition des premières structures rigides bio-construites (spicules d'éponge, *Coronacollina acula*, faune d'Ediacara en Australie, e.g. Clites et al., 2012). (8) Entre 558 et 555 Ma : apparition du premier organisme marin bilatérien triploblastique (3 feuilletts embryonnaires), un mollusque se déplaçant au fond des mers et des océans (*Kimberella quadrata*, Martin et al., 2000). (9) Aux alentours de 550 Ma : apparition du squelette carbonaté. Il s'agit d'une des plus grandes innovations évolutives, qui va permettre à l'animal de se protéger contre les prédateurs et de soutenir les muscles locomoteurs (Bengtson & Zhao, 1992). Des récifs peuplaient à cette période le fond des océans, comme en témoignent des cônes imbriqués de calcaire millimétriques (*Cloudina*, Penny et al., 2014 ; Wood et al., 2017). (10) La transition Ediacarien-Cambrien (542 Ma) est caractérisée

par les ichnofossiles de la formation de Chapel Island (GSSP, Terre Neuve, *Treptichnus pedum*, Wilson et al., 2012).

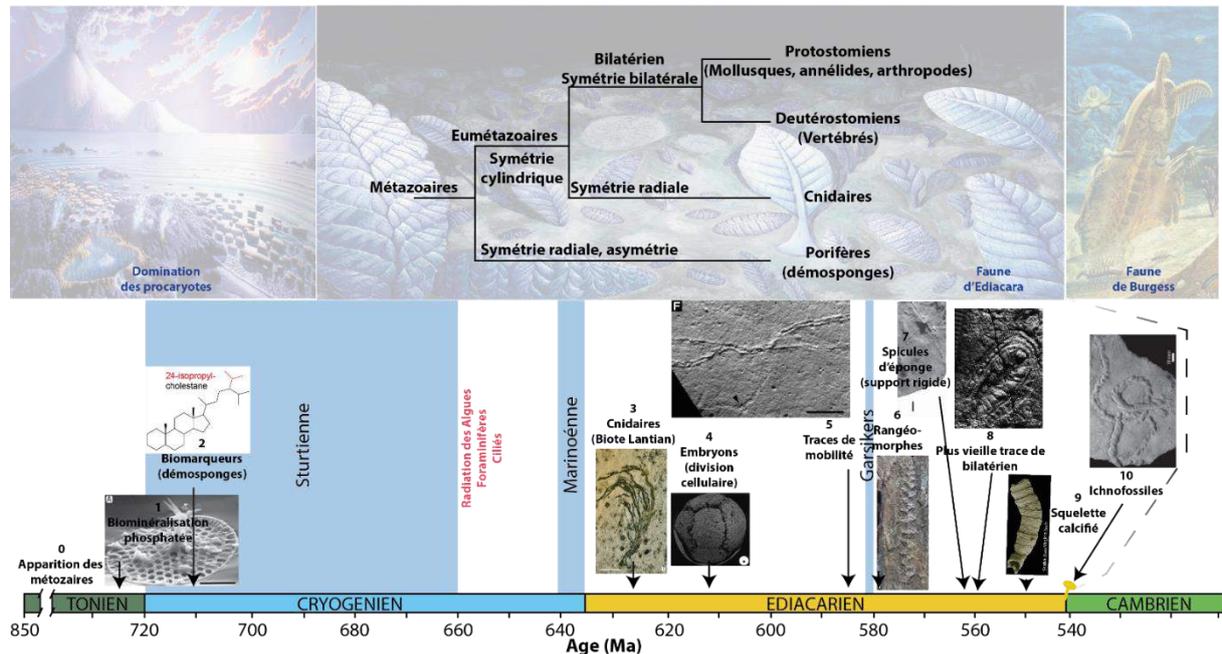


Figure I-2 : Chronologie de l'apparition et de l'évolution de la vie complexe au Néoprotérozoïque, adaptée et modifiée de Bowyer et al. (2017). Phylogénie simplifiée des métazoaires. Représentations d'artiste de la faune d'Ediacara (Liu et al., 2015), ainsi que de la faune de Burgess. Les 10 étapes clés de l'évolution du vivant au Néoprotérozoïque sont accompagnées de photographies et décrites dans le texte. La division des temps géologiques et la position des glaciations sont indiquées selon Ogg et al. (2016).

### 1.1.2. Des événements climatiques extrêmes : la *Snowball Earth*

La Terre a enregistré deux potentielles périodes de glaciations globales au cours de son histoire, au début puis à la fin du Protérozoïque. La première intervient au début du Paléoprotérozoïque, entre 2.45 et 2.22 Ga. Mise en évidence en Afrique du Sud, en Europe et en Amérique du Nord, elle est marquée par les glaciations de Makganyen et Huronienne (e.g. Williams & Schmidt, 2000). La seconde période de glaciation globale a lieu au Néoprotérozoïque, au cours du Cryogénien (720-635 Ma), baptisé ainsi en référence à la grande abondance de dépôts glaciaires associés à cette période de l'histoire de la Terre. Cet épisode cryogénien est subdivisé en deux périodes de glaciations majeures, séparées par une période interglaciaire. Ainsi, on distingue la glaciation Sturtienne (720-660 Ma) et la glaciation Marinoéenne (655-635 Ma), qui ont été mises en évidence sur l'ensemble des blocs continentaux de l'époque (Laurentia, bloc Tarim, Chine du Sud, Australie, Kahalari, le bouclier Arabo-Nubien, etc.) (e.g. Hoffman & Schrag, 2002 ; Macgabhann, 2005). Ces deux glaciations

majeures sont suivies par un épisode froid de plus faible intensité entre 585 et 582 Ma, baptisé glaciation de Gaskiers (e.g. Macgabhann, 2005).

Les dépôts glaciaires néoprotérozoïques consistent essentiellement en des diamictites, reposant parfois sur une dalle striée (stries glaciaires, Fig. I-3). Les diamictites sont des paraconglomérats constituées de sédiments mal triés comportant des clastes de taille variable dans une matrice terrigène. Ces diamictites comportent des *dropstones* typiques des formations glaciaires (Fig. I-3b). Il s'agit de blocs allochtones, transportés au large par la banquise et déposés dans les sédiments marins. Le terme tillite est aussi utilisé pour désigner une diamictite lorsque l'origine glaciaire est confirmée. La majorité des dépôts glaciaires néoprotérozoïques à travers le monde sont surmontés d'un chapeau de roches carbonatées, les *cap carbonates*, dont l'épaisseur varie de quelques mètres à quelques dizaines de mètres (Spencer & Spencer, 1972 ; Kennedy, 1996 ; Hoffman & Schrag, 2002 ; Hoffman et al., 2017). Ces carbonates ne montrent pas de lacune stratigraphique significative avec les dépôts glaciaires sous-jacents (Nogueira et al., 2003). Ils sont interprétés comme étant des dépôts péri-glaciaires, produits par une déglaciation rapide (e.g. Kröner, 1977 ; Williams, 1979 ; Font et al., 2010). Les *cap carbonates*, qui se déposent après chaque glaciation, sont caractérisés par d'importantes excursions négatives en  $\delta^{13}\text{C}$  dont l'origine est encore débattue (Spence et al., 2016).

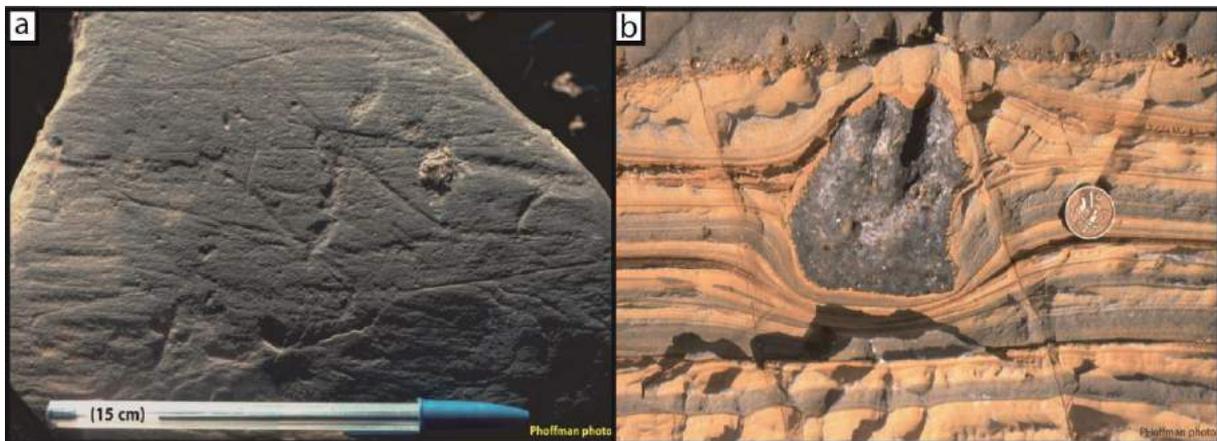


Figure I-3 : Marqueurs glaciaires d'après Hoffman & Schrag (2002). (a) Galet strié des diamictites de Jbéliat (Mauritanie). (b) *Dropstone* à la base de la Formation Ghaub (Namibie).

L'idée d'une glaciation globale à la fin du Néoprotérozoïque a été initialement proposée par Mawson (1949), suite à la reconnaissance de dépôts de ce type dans la formation néoprotérozoïque d'Elatina en Australie. Mawson (1949) ne croyant pas à la tectonique des plaques, il propose que ces occurrences de dépôts glaciaires sous les tropiques attestent d'une glaciation globale. Cette hypothèse s'effondre lors de l'avènement de la théorie de la tectonique

des plaques et il est alors proposé que ces dépôts soient polaires (Crawford & Daily, 1971 ; McElhinny et al., 1974). C'est l'émergence du paléomagnétisme qui redonne du crédit à l'hypothèse de glaciations globales, ce dernier permettant de contraindre la paléolatititude associée à un dépôt (e.g. Harland, 1964 ; Sumner et al., 1987). En effet, les compilations de données stratigraphiques et paléomagnétiques ont depuis confirmé que la plupart des dépôts glaciaires néoprotérozoïques se sont mis en place à des latitudes basses, inférieures à 60° (Evans, 2000 ; Hoffmann & Schrag, 2002 ; Chumakov, 2007 ; Trindade & Macouin, 2007 ; Evans et Raub, 2011) (Fig. I-4).

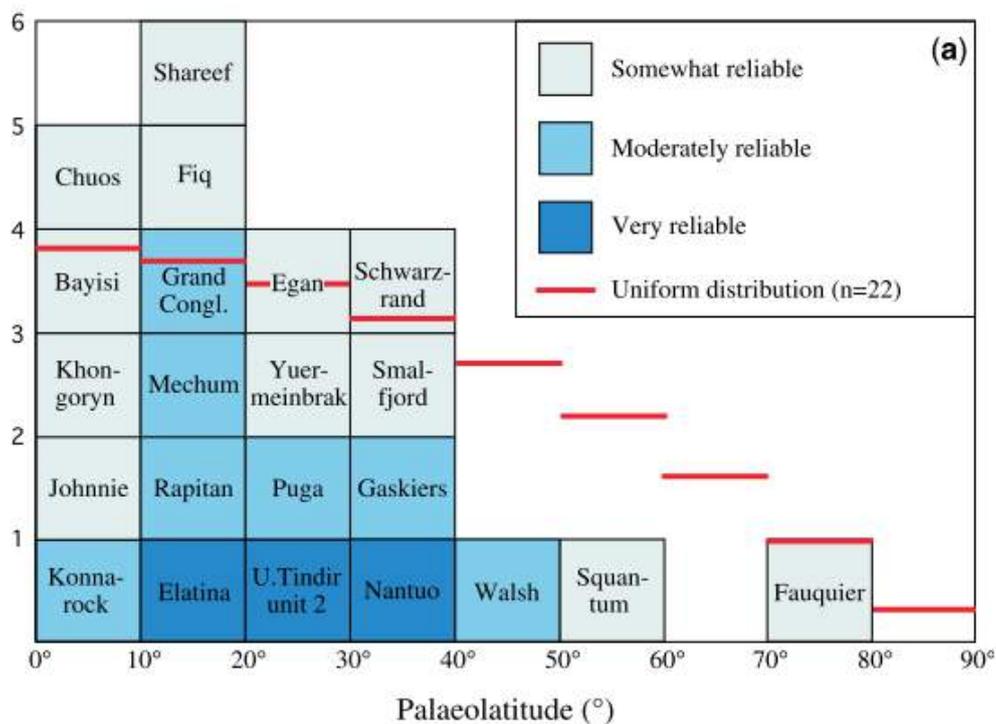


Figure I-4 : Compilation des dépôts glaciaires néoprotérozoïques et des paléolatitudes associées, déterminées grâce au paléomagnétisme (Evans, 2000 ; Evans & Raub, 2011).

C'est dans les années 1990 que la théorie des glaciations globales est à nouveau proposée, en raison de nouvelles données paléomagnétiques de qualité. Kirschvink (1992) propose alors plusieurs explications en faveur de cette théorie. Il fait remarquer, dans un premier temps, la large distribution des dépôts glaciaires associés aux épisodes Sturtien et Marinoen. Puis, sur la base de données paléomagnétiques, il met en évidence une configuration paléogéographique particulière à cette période, durant laquelle l'essentiel des masses continentales se trouvait à des latitudes inférieures à 60°. Enfin, en s'appuyant sur des arguments stratigraphiques, il souligne le caractère brutal des épisodes glaciaires Sturtien et Marinoen. Sur la base de ces observations, il propose un modèle de glaciation globale, la

*Snowball Earth* (Kirschvink, 1992). Il propose que la distribution particulière des continents ait eu un rôle prépondérant sur le climat terrestre, en constituant le point de départ d'une série de réactions en chaîne influençant le climat global. Il explique notamment la baisse des températures par l'albédo important des nombreuses masses continentales sous les tropiques. Ce refroidissement aurait alors entraîné une croissance des calottes polaires, engendrant à son tour une augmentation de l'albédo global, entretenant le refroidissement. À cela s'ajoute une baisse du niveau marin liée à cette production de calottes polaires. L'altération accrue des silicates résultant de cette baisse eustatique a alors également pu aboutir à un piégeage accru du CO<sub>2</sub>, et donc à une poursuite de la baisse des températures (par diminution de l'effet de serre). La progression de la banquise limitant les échanges océans-atmosphère, une rétroaction positive se met alors en place, exacerbant encore une fois le refroidissement global. Le phénomène s'autoalimentant, Kirschvink (1992) propose que l'avancée de la calotte glaciaire ait pu se poursuivre jusqu'aux moyennes latitudes. Plus récemment, Hyde et al. (2000) ont mis en évidence que si la moitié de la Terre était recouverte de glace, la rétroaction positive de l'albédo pouvait être inarrêtable, aboutissant à une Terre intégralement recouverte de glace.

Il a été montré plus récemment que la dislocation du supercontinent Rodinia (décrite par la suite) pourrait aussi avoir joué un rôle important dans l'initiation des glaciations cryogéniennes, en engendrant une forte augmentation de l'altération continentale, responsable d'une baisse des concentrations en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère (Donnadieu et al., 2004 ; Le Hir et al., 2009). De plus, cette dislocation s'est accompagnée d'un intense volcanisme (e.g. des LIPs, *Large Igneous Provinces*). Cox et al. (2016) ont proposé que l'altération de ces larges provinces basaltiques pouvait avoir joué un rôle dans l'instauration de la glaciation sturtienne. Aussi, les récents travaux de Macdonald & Wordsworth (2017) suggèrent que les grandes quantités d'aérosols soufrés libérés par ce volcanisme intense, aient pu initier la glaciation sturtienne en bloquant le rayonnement solaire.

Différentes hypothèses sont avancées concernant la sortie rapide de ces épisodes de glaciation globale, indiqué par les diamictites et les séries *cap carbonates*. Kirschvink (1992) propose par exemple un fort effet de serre lié à d'importants dégazages volcaniques. Ridgwell et al. (2003) proposent, quant à eux, une déstabilisation des hydrates de méthane contenus dans les sédiments, aboutissant à une libération importante de méthane dans l'atmosphère (le méthane est un puissant gaz à effet de serre). Quoiqu'il en soit, les conditions climatiques reviennent à la normale à la fin des séries de *cap carbonates* (e.g. Hoffmann & Schrag, 2002).

### I.1.3. Paléogéographie et supercontinents : de Rodinia à Gondwana

L'histoire de la Terre est marquée par la formation et la dislocation épisodique de plusieurs supercontinents suivant le cycle de Wilson (Wilson, 1966 ; Worsley et al., 1984 ; Nance et al., 1988). Un supercontinent consiste en l'assemblage de différents blocs continentaux, formant un seul et même continent entouré par un océan unique. Les occurrences des supercontinents, s'étant succédées au cours de l'histoire de la Terre, se matérialisent dans les enregistrements géologiques par des pics d'activité orogénique et de *rifting* (e.g. compilation d'âges radiométriques, Runcorn, 1962 ; Worsley et al., 1984 ; Hawkesworth et al., 2010) (Fig. I-5). On en dénombre aujourd'hui trois : la Pangée (à partir de ~300-180 Ma), Rodinia (~1100-750 Ma), et le supercontinent Columbia (~1.8-1.5 Ga) (e.g. Meert, 2012). Un quatrième supercontinent baptisé Kenorland (~2.7-2.0 Ga) a été proposé mais reste encore hypothétique (Williams et al., 1991). Gondwana est souvent considéré comme étant un supercontinent. Néanmoins, ce dernier cohabitait avec Laurentia, Siberia et Baltica, il est plus approprié de parler de semi-supercontinent (Evans et al., 2016). Il est aujourd'hui reconnu que le cycle des supercontinents a eu d'importantes implications concernant l'évolution tectonique, magmatique, climatique et biogéochimique de la Terre (e.g. Worsley et al., 1984 ; Donnadieu et al., 2004 ; Evans et al., 2016 ; Gernon et al., 2016 ; Macouin et al., 2015).

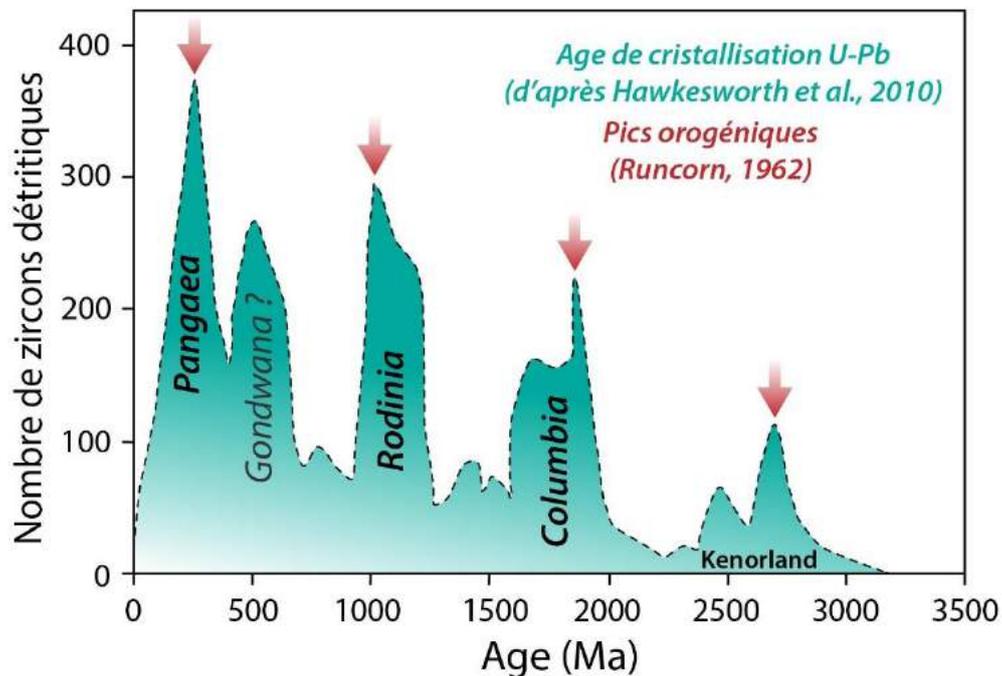


Figure I-5 : Spectres de distribution en âge des zircons détritiques (d'après Hawkesworth et al., 2010) mettant en évidence les supercontinents formés au cours de l'histoire de la Terre. Les flèches rouges représentent les pics orogéniques identifiés par Runcorn (1962), via les premières compilations d'âges radiométriques.

Le Néoprotérozoïque (1000-542 Ma) commence à la fin de l'orogénèse Grenvillienne, qui aboutit à la formation du supercontinent Rodinia (signifiant « terre mère » en russe) (e.g. McMenamin & McMenamin, 1990 ; Li et al., 2008). La première reconstruction de ce supercontinent Néoprotérozoïque fût proposée par McMenamin & McMenamin (1990) bien que Piper et al. (1976) aient déjà suggéré l'existence d'un supercontinent unique au Précambrien (*Paleopangea*). Les modèles paléomagnétiques s'accordent aujourd'hui à dire que Rodinia s'est assemblé entre 1100 et 900 Ma (e.g. Tohver et al., 2006 ; Li et al., 2008, 2013, Fig. I-6).

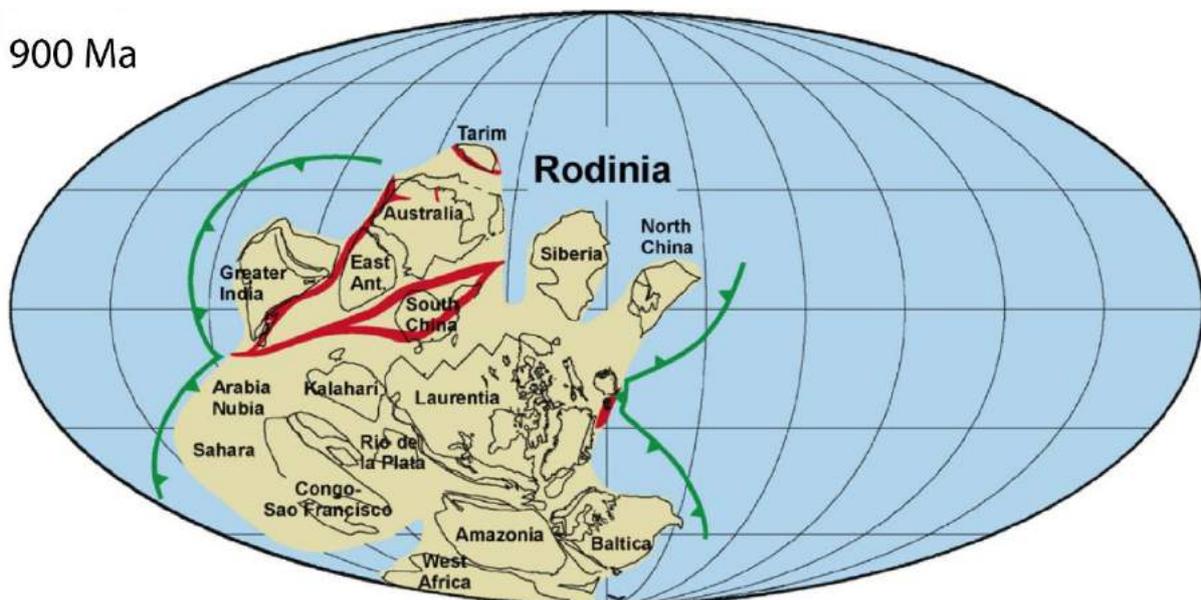


Figure I-6 : Reconstitution paléogéographique (basée sur des données paléomagnétiques) du supercontinent Rodinia à la fin de son assemblage à 900 Ma. Par Li et al. (2008).

Alors entouré d'une ceinture de subduction intra-océanique (e.g. Torsvik, 2003 ; Li et al., 2008, 2013) (Fig. I-6), le supercontinent serait resté stable jusqu'à environ 825 Ma (e.g. Li et al., 2008, 2013). En effet, à partir de 825 Ma, apparaissent les premières évidences d'une intensification de l'activité magmatique, telles qu'une multitude d'essaims de dykes, de larges provinces mafiques intracontinentales (LIP) et d'intrusions felsiques (e.g. Li et al., 1999, 2004, 2008) (Fig. I-7). Cette activité magmatique précoce est suivie par la mise en place de formations mafiques volcanoclastiques associées à une importante activité de *rifting* continental (e.g. Li et al., 1999). Pour expliquer ce regain d'activité magmatique à la fois témoin et origine de la dislocation du supercontinent, Li et al. (2004, 2008) supposent l'existence d'un superplume actif sous le supercontinent, similaire à celui associé à la dislocation de la Pangée au Crétacé (e.g. Li et al., 2013) (Fig. I-7). En s'inspirant des travaux de Kellogg et al. (1999), Li et al.

(2008) proposent que le bouclier thermique constitué par le supercontinent (Anderson et al., 1982) couplé à la ceinture de subduction l'encerclant soit à l'origine du panache mantellique.

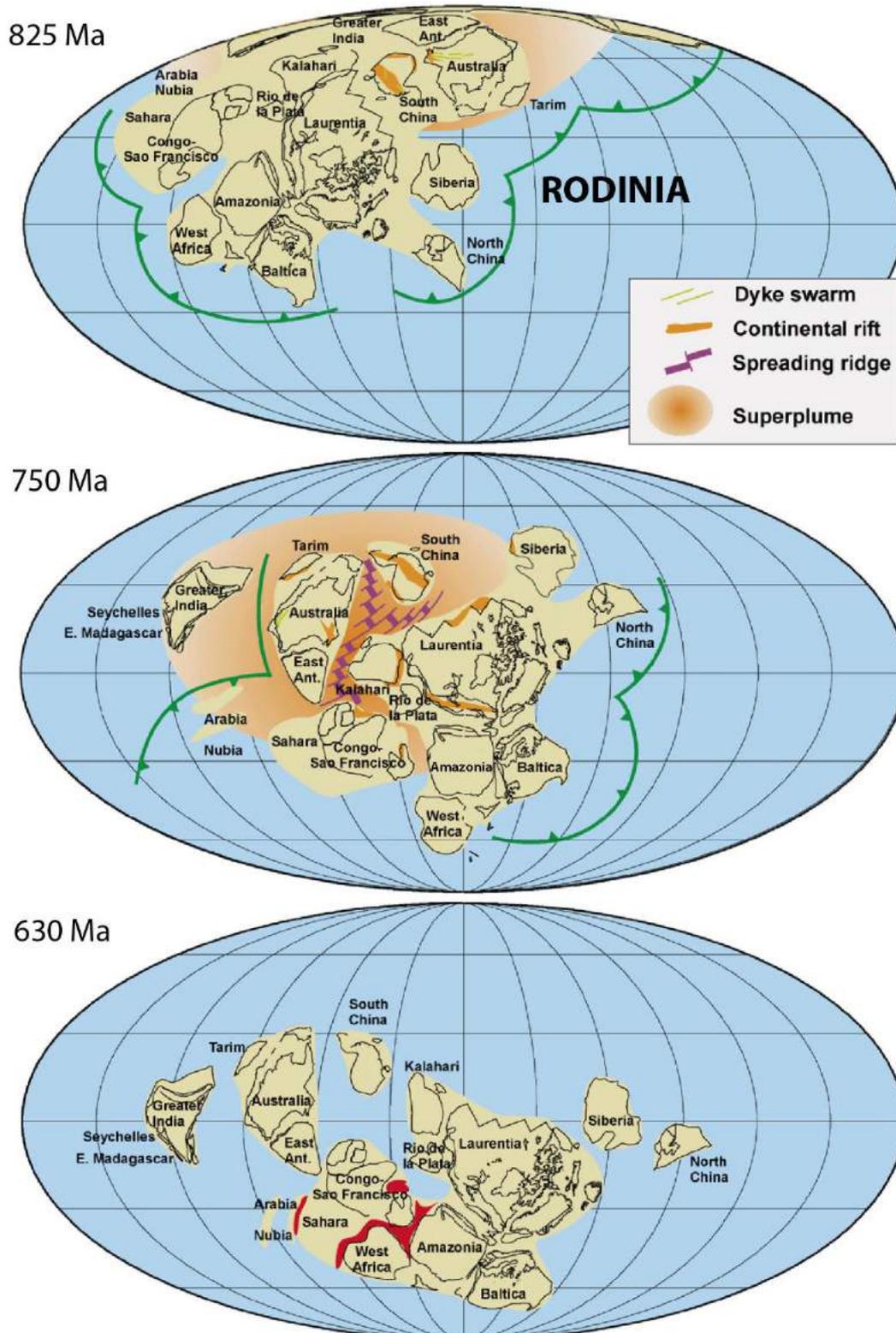


Figure I-7 : Cartes paléogéographiques illustrant la dislocation de Rodinia, d'après Li et al. (2008). L'orogénèse panafricaine est représentée en rouge.

Les premières évidences d'océanisation et de séparation des masses continentales apparaissent aux alentours de 780 Ma, les données paléomagnétiques attestant de la séparation et de la dérive vers l'Ouest du bloc indien (e.g. Torsvik et al., 2001, Li et al., 2008, 2013) (Fig. I-7). A partir de 750 Ma, une phase de *rifting* importante commence à l'aplomb du superplume supposé, amorçant la divergence des différents blocs continentaux (e.g. Torsvik et al., 2001, Li et al., 2013) (Fig. I-7). Cette phase d'accrétion majeure implique une importante création de lithosphère océanique et la mise en place de nombreux systèmes de dorsales médio-océaniques.

La dislocation de Rodinia prend fin entre 630 et 600 Ma avec l'orogénèse panafricaine (Fig. I-7) et l'assemblage de Gondwana, constitué de cinq blocs continentaux majeurs formant aujourd'hui l'Afrique, l'Amérique du Sud, l'Antarctique, l'Inde, et l'Australie (e.g. Gray et al., 2008).

#### I.1.4. Pulses d'activité hydrothermale à l'échelle globale ?

##### I.1.4.1. Corrélations entre supercontinents et dépôts hydrothermaux

Les supercontinents sont considérés comme ayant potentiellement joué des rôles clefs dans l'oxygénation de l'atmosphère (e.g. Campbell & Allen, 2008 ; Gaillard et al., 2011 ; Macouin et al., 2015), les glaciations paléoprotérozoïques et néoprotérozoïques (e.g. Donnadiou et al., 2004 ; Gernon et al., 2016) ou encore les variations eustatiques globales (e.g. Anderson et al., 1982 ; Worsley et al., 1984).

Il semblerait également que le cycle des supercontinents ait pu influencer l'hydrothermalisme sous-marin et la chimie des océans. En effet, Isley & Abbott, (1999) ont par exemple mis en évidence une étroite corrélation entre les occurrences de superplumes, impliqués dans la dislocation des supercontinents, et les dépôts de fers rubanés (BIFs, Fig. I-8). Ils proposent que cette corrélation soit liée à un accroissement drastique des concentrations en Fe dans les océans, induit par une forte altération continentale et/ou une activité hydrothermale sous-marine très intense, en lien avec l'activité des superplumes. Concernant le Néoprotérozoïque, Bekker et al. (2010) ont également souligné qu'une grande part des *Iron formations* de cette période (*Raptian Iron Formation*) était temporellement liée aux LIPs associées au superplume responsable de la dislocation du supercontinent Rodinia (e.g. *Franklin igneous event* au Canada, daté à 715 Ma, Li et al., 2008 ; MacDonald et al., 2010). En s'appuyant sur la présence de *dropstones* dans les formations de fers rubanés, ces auteurs

insistent aussi sur le fait que ces *Iron formations* ne postdatent pas mais sont contemporaines de la glaciation sturtienne (première *Snowball Earth* entre 720 et 660 Ma). Aussi, l'essentiel des *Iron formations* néoprotérozoïques sont spatialement et temporellement associées à des unités volcaniques sous-marines mafiques, ainsi qu'à des VMS (dépôts de sulfures volcanogéniques), suggérant une origine hydrothermale (e.g. Bühn et al., 1992 ; Bekker et al., 2010) (Fig. I-8). Bekker et al. (2010) proposent alors qu'une intense activité volcanique sous-marine liée aux superplumes ait pu engendrer une anoxie (locale ou globale) des océans par d'importants apports hydrothermaux d'agents réducteurs tels que  $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $Fe^{2+}$  et  $Mn^{2+}$ . Ces derniers constituent une probable source de Fe pour les dépôts d'*Iron formations* (ainsi que de Mn pour les dépôts manganifères associés) une fois des conditions oxydantes de nouveau atteintes (e.g. GEO et NOE à l'échelle globale) (Fig. I-8). Une corrélation similaire peut être faite avec les occurrences de supercontinents et de dépôts de sulfures volcanogéniques (VMS, Fig. I-8). Comme les BIFs, ces dépôts polymétalliques (S, Fe, Mn, Cu, Zn, Pb) hydrothermaux semblent être étroitement reliés au cycle des supercontinents (e.g. Franklin et al., 2005 ; Huston et al., 2010).

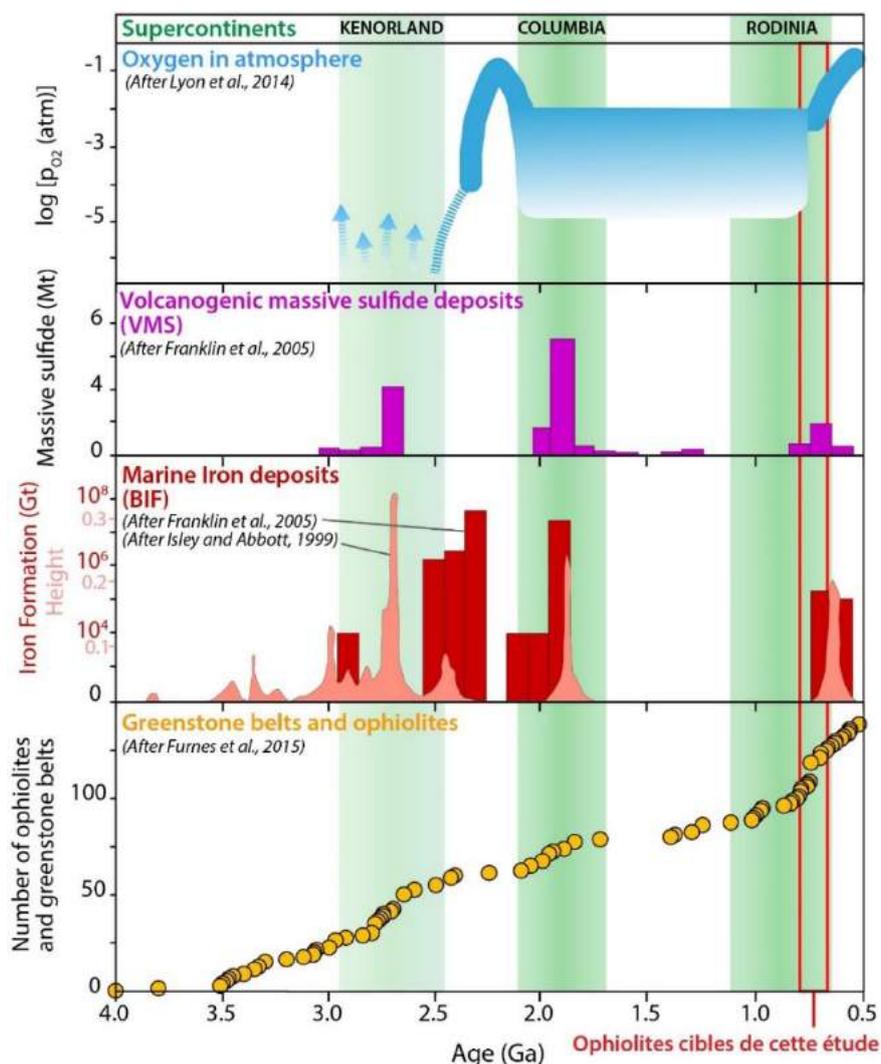


Figure I-8 : Compilation de la distribution de la teneur en oxygène (Lyons et al., 2014), des dépôts de VMS (Franklin et al., 2005), des dépôts de BIF (Isley et Abbott, 1999 ; Franklin et al., 2005), ainsi que des ceintures de roches vertes (*greenstone belts*) et ophiolites (Furnes et al., 2015) durant le Précambrien. La présence des supercontinents est indiquée par des barres vertes.

Il est également intéressant de constater qu'à chaque occurrence de supercontinent, est associée une augmentation du nombre d'ophiolites et de ceintures de roches vertes recensées (Fig. I-8). Yakubchuk et al. (1994) ont décrit ces pulses pour le Précambrien et proposent qu'ils soient liés à la dislocation des supercontinents, causée par des superplumes. Ils suggèrent notamment que le grand nombre d'ophiolites datées à 750 Ma (bien visible sur les données compilées de Furnes et al. (2015) représentées sur la Figure I-8) soit associé à la dislocation de Rodinia. Plus récemment, Vaughan & Scarrow, (2003) ont également mis en évidence des pulses d'occurrence d'ophiolites associés à la présence de superplumes au cours du Phanérozoïque. Ils attribuent cette corrélation à une obduction facilitée des ophiolites par la dynamique particulière induite par les superplumes (augmentation de la contrainte sur les marges convergentes et flottabilité accrue des portions de lithosphère océanique, réchauffées par le superplume). Dilek (2003) et Dilek & Robinson (2003) proposent, quant à eux, que cette corrélation observable de l'hypothétique Kenorland (2.7-2.0 Ga) à la Pangée (300-180 Ma), soit liée au fait que les superplumes favorisent d'une part le *rifting* continental et une intense accréation océanique, produisant des ophiolites potentielles, et d'autre part les processus orogéniques responsables de leur obduction.

Ainsi on peut se demander, sur la base de ces corrélations, si les phases d'accréation intenses associées à la dislocation des supercontinents (corrélation ophiolites/supercontinents et évidences magmatiques relevées par Li et al., 2008) n'ont pas affecté de manière significative la chimie des océans par un hydrothermalisme sous-marin exacerbé (BIFs et VMS/supercontinents) ?

#### 1.1.5. Les ophiolites néoprotérozoïques : des cibles d'étude privilégiées

Les ophiolites sont des fragments de lithosphère océanique fossile obductés sur les continents. Elles témoignent donc de la fermeture de domaines océaniques anciens. Leur distribution dans les sutures orogéniques à l'échelle globale (Fig. I-9, Furnes et al., 2014) permet ainsi d'étudier la distribution des paléo-continentes et constitue un outil important pour

l'élaboration de reconstructions paléogéographiques (e.g. Hefferan et al. 2002 ; Khain et al., 2003 ; Martínez et al., 2009). Il sera abordé en détail par la suite (Cf. partie I-2.2. *Les Ophiolites, vestiges de la lithosphère océanique néoprotérozoïque*), que les ophiolites permettent également, lorsqu'elles sont bien préservées, d'étudier la structure, la pétrologie et la géochimie de la lithosphère océanique. L'âge de la lithosphère océanique actuelle dépassant rarement les 180 Ma (Parsons, 1982), les ophiolites constituent les seuls vestiges des lithosphères océaniques plus anciennes, les plus vieilles étant archéennes (3,8 Ga pour les roches vertes d'Isua au Groenland, e.g. Furnes et al., 2007, Furnes et al., 2014) (Fig. I-9).

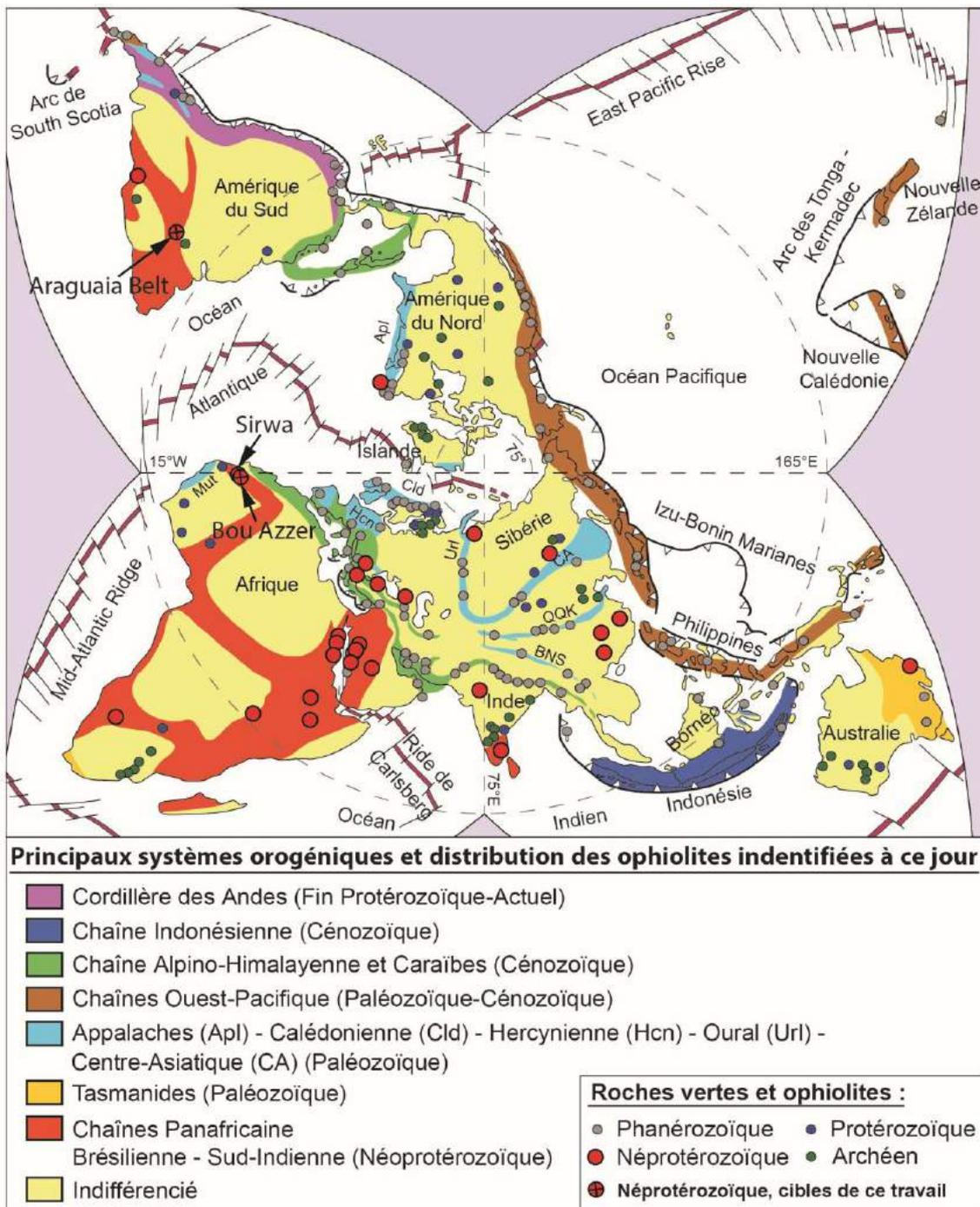


Figure I-9 : Carte présentant la répartition mondiale des ophiolites et des ceintures orogéniques associées. D'après Dilek & Furnes, (2011) et Furnes et al. (2014).

Les ophiolites néoprotérozoïques constituent donc les uniques lieux dans le monde permettant l'étude et l'échantillonnage de la lithosphère océanique formée durant cette période charnière dans l'histoire de la Terre. Une grande partie d'entre elles sont datées entre 800 et 750 Ma (e.g. Furnes et al., 2014, 2015) (Fig. I-8), et correspondent vraisemblablement à des portions de lithosphère produites lors de la dislocation du supercontinent Rodinia (Yakubchuk et al., 1994 ; Dilek, 2003 ; Dilek & Robinson, 2003 ; Dilek & Furnes, 2011 ; Furnes et al., 2014, 2015) (Fig. I-10). C'est au cours de cet épisode d'accrétion qu'est supposée s'être formée la lithosphère océanique constituant les ophiolites brésiliennes de l'Araguaia Belt (datées à  $757 \pm 49$  Ma, Paixão et al., 2008), qui sont un des objets d'étude de ce travail (Fig. I-10). Au regard des reconstitutions paléogéographiques, les ophiolites marocaines de l'Anti-Atlas (de Khzama, dans la boutonnière du Sirwa, datée à  $762 \pm 2$  Ma, Samson et al., 2004, et d'Aït Ahmane dans la boutonnière de Bou Azzer) sont quant à elles associées à un domaine océanique situé en bordure du supercontinent Rodinia (Fig. I-10). Elles sont elles aussi des cibles de ce travail.

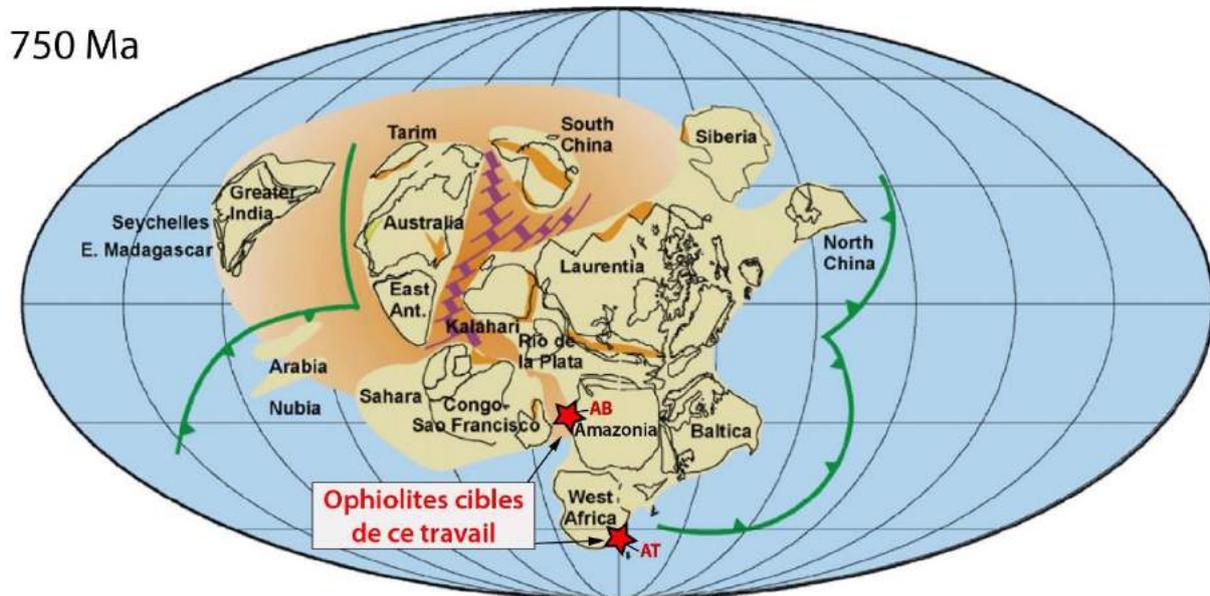


Figure I-10 : Carte paléogéographique illustrant la dislocation de Rodinia à 750 Ma, d'après Li et al. (2008). Les localisations approximatives des sections de lithosphère océanique correspondant aux ophiolites cibles de ce travail sont indiquées par des étoiles rouges (AT : Anti-Atlas, Maroc, AB : Araguaia Belt, Brésil).

C'est ensuite au cours de l'orogénèse panafricaine et de l'assemblage du Gondwana que les sections de lithosphère océanique constituant les ophiolites de l'Araguaia Belt et de l'Anti-Atlas, ainsi que la majeure partie des ophiolites néoprotérozoïques, ont été obductées (e.g. Furnes et al., 2015) (Fig. I-9 et Fig. I-11).

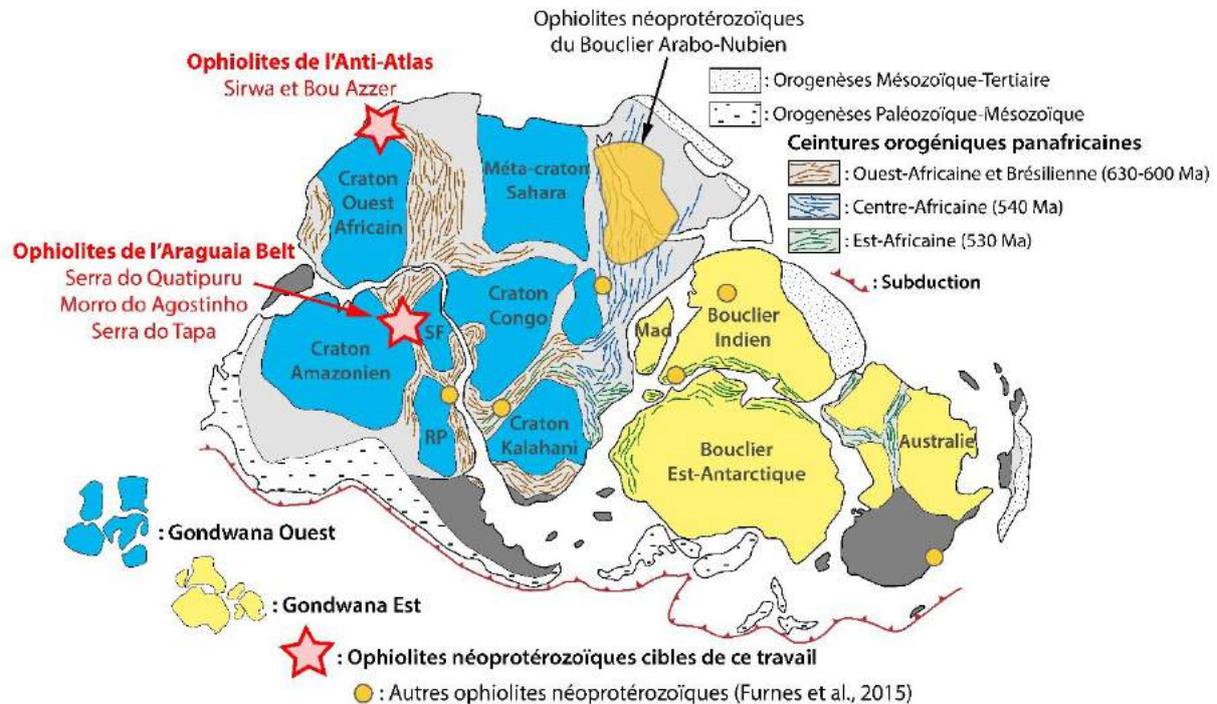


Figure I-11 : Carte paléogéographique de Gondwana à la fin de son assemblage, au début du Cambrien (540 Ma). La carte met aussi en évidence les différentes ceintures orogéniques de l'épisode panafricain. D'après Gray et al. (2008), Santosh et al. (2014) et Longming et al. (2017). Les localisations approximatives des ophiolites cibles de ce travail sont indiquées par des étoiles rouges. Les autres principales ophiolites néoprotérozoïques recensées par Furnes et al., (2014, 2015) sont représentées par des cercles oranges. Une représentation détaillée des nombreuses ophiolites du bouclier Arabo-nubien est disponible dans Furnes et al. (2015).

Ces ophiolites permettent, lorsqu'elles sont bien préservées, d'étudier la lithosphère océanique néoprotérozoïque associée à la dislocation de Rodinia. Plus particulièrement, les unités ultramafiques serpentinisées de ces séquences constituent des objets uniques pour l'étude à la fois des processus magmatiques impliqués dans la genèse de ces sections de lithosphère anciennes, ainsi que des processus hydrothermaux les ayant affectées, comme la serpentinitisation et l'hydrothermalisme abyssal au sens large. Ainsi, ce travail se concentre sur les unités ultramafiques néoprotérozoïques de plusieurs séquences ophiolitiques au Brésil (unités mafiques et ultramafiques de l'Araguaia Belt) et au Maroc (de Khzama, dans la boutonnière du Sirwa, et d'Aït Ahmane dans la boutonnière de Bou Azzer) afin de mieux appréhender leurs histoires magmatiques et hydrothermales respectives.

## I.2. Les Ophiolites : vestiges de la lithosphère océanique ancienne

### I.2.1. Structure de la lithosphère océanique

La lithosphère océanique est un duo constitué de la croûte océanique et du manteau lithosphérique sous-jacent. Elle se forme au niveau des dorsales médio-océaniques, où la distension entre deux plaques tectoniques permet une remontée asthénosphérique. La remontée du géotherme et la décompression des roches mantelliques associées permettent la fusion partielle du manteau. Les magmas basaltiques produits par cette fusion migrent vers la surface, puis cristallisent à l'axe de la dorsale, formant la croûte océanique d'une épaisseur moyenne de 6 à 7 km pour les dorsales rapides. Les études pionnières comme celle de Raitt (1963) ont mis en évidence une section crustale litée, divisée en trois couches, chacune caractérisée par une vitesse sismique moyenne. Des échantillonnages lors de campagnes océanographiques ainsi que l'étude de massifs ophiolitiques (e.g. Christensen, 1978, terme décrit par la suite, Cf. partie I-2.2. *Les ophiolites*) ont permis d'identifier les lithologies associées à ces couches : (1) les sédiments abyssaux d'une épaisseur variable qui tend à augmenter en s'éloignant de l'axe de la dorsale ; (2) les basaltes de la partie supérieure de la croûte formant des laves en coussins (*pillow lavas*, par effet de trempe avec l'eau de mer) en surface et un complexe filonien plus en profondeur (chenaux d'alimentation en magma) ; et (3) des gabbros isotropes et lités en base de croûte. Le Moho, qui est également une discontinuité sismique majeure, sépare cette partie crustale du manteau résiduel sous-jacent, qui constitue la partie mantellique de la lithosphère océanique. L'épaisseur de cette section mantellique augmente avec l'abaissement du géotherme en s'éloignant de l'axe de la dorsale. Elle peut atteindre environ 80 km pour les sections de lithosphère océanique les plus anciennes.

La lithosphère océanique actuelle est aujourd'hui étudiée et échantillonnée lors de campagnes en mer. La première de grande ampleur, qui remonte à 1872-1876, a été menée par l'écossais Charles Wyville Thomson sur le HSM Challenger. Depuis, de nombreux navires-foreurs parmi lesquels le Glomar Challenger (1968 à 1983, DSDP, *Deep Sea Drilling Project*), le JOIDES resolution (1985-aujourd'hui, ODP, *Ocean Drilling Program* et IODP, *International Ocean Discovery Program*) et le Chikyu (2007 à aujourd'hui, IODP) sillonnent les mers du monde. Ils permettent l'échantillonnage des roches constituant la lithosphère océanique via des forages et des dragages sur le plancher océanique. Ces navires embarquent également des sous-marins (e.g. Nautilie, Ifremer) et des équipements géophysiques (sismique, sonar,

gravimétrie, magnétisme) apportant des informations sur la structure interne de la lithosphère océanique et permettant d'établir des cartographies toujours plus précises du fond marin.

Ces observations, ces mesures et ces campagnes d'échantillonnage ont permis de mettre en évidence divers types de dorsales médio-océaniques, au sein desquelles se forment différents types de lithosphère océanique (Fig. I-12). Des mesures magnétiques ont notamment permis de calculer des taux d'accrétion océanique du fait de la symétrie des anomalies magnétiques du plancher océanique par rapport à l'axe de la dorsale (e.g. Müller et al., 2008). On distingue ainsi quatre types de dorsales selon leur taux d'expansion, ce dernier influençant leur morphologie ainsi que celle de la lithosphère s'y formant : (1) les dorsales rapides dont le taux d'ouverture est compris entre 9 et 18 cm/an (e.g. dorsale Est Pacifique, ERP, *Est Pacific Rise*) ; (2) les dorsales intermédiaires dont les vitesses d'expansion sont comprises entre 5 et 9 cm/an (e.g. dorsale de Juan de Fuca) ; (3) les dorsales lentes dont les taux d'accrétion sont compris entre 1 et 5 cm/an (e.g. dorsale médio-atlantique, MAR, *Mid-Atlantic Ridge*) ; (4) les dorsales ultra-lentes s'ouvrant de moins de 1 cm/an (e.g. dorsale Sud-Ouest Indienne, SWIR, *South West Indian Ridge*).

Les dorsales rapides présentent à l'axe une structure en dôme régulière, en raison d'un apport continu de matériel basaltique. La lithosphère océanique qui s'y forme est caractérisée par une section crustale puissante (jusqu'à 10 km), constituée de laves en coussin basaltiques (*pillow lavas*), d'un complexe filonien et de gabbros, reposant sur les péridotites mantelliques, (e.g. Cann, 1970, Sinton & Detrick, 1992) (Fig. I-12a). Les dorsales lentes et ultra lentes (e.g. Karson, 1992 ; Cannat, 1993, 1996 ; Dick et al., 2003 ; Cannat et al., 2006) sont caractérisées par une vallée axiale (rift) d'une largeur généralement comprise entre 10 et 20 km et d'une profondeur de 1 à 2 km (Fig. I-12b, c, d). Cette vallée axiale est bordée par de nombreuses failles normales (failles bordières) pendant vers l'axe (Fig. I-12b). Du fait d'une activité volcanique faible et discontinue, la lithosphère se formant au sein des dorsales lentes et ultra lentes est constituée d'une section crustale fine et discontinue surmontant des péridotites mantelliques et des poches de gabbros discontinues (e.g. Cannat, 1993, 1996 ; Dick et al., 2003 ; Cannat et al., 2006) (Fig. I-12b, c, d, e). Lors de phases amagmatiques, les roches mantelliques peuvent être directement mises à l'affleurement sur le plancher océanique (e.g. Ciazela et al., 2015) (Fig. I-12d). Aussi, de larges détachements peuvent former des structures en dôme strié appelées OCC (*Oceanic Core Complex*, e.g. Tucholke et al., 1998 ; Escartin et al., 2003 ; Ildefonse et al., 2007 ; Ohara, 2016) ou mégamullion (Fig. I-12c). Les stries à leurs surfaces, appelées corrugations, sont orientées dans le sens de l'expansion. Elles sont les reliques du

coulissement entre les roches mantelliques et l'unité qui les chevauchait jadis. Le mégamullion Godzilla (55 x 125 km, e.g. Ohara et al., 2016) en mer des Philippines (domaine arrière-arc des Mariannes), le mégamullion de Kane et l'Atlantis massif sur la dorsale médio-atlantique sont les OCC les plus célèbres aujourd'hui.

Les dorsales médio-océaniques sont toutes segmentées (e.g. Schouten et al., 1985 ; Macdonald et al., 1991). L'axe des dorsales est découpé en unités élémentaires, des segments, séparés par des discontinuités plus ou moins marquées. Cette segmentation se matérialise généralement au niveau de zones de fractures transformantes. Ces failles découpent littéralement la lithosphère océanique. Les plus importantes d'entre elles constituent d'importantes fenêtres tectoniques sur les roches mantelliques abyssales (e.g. faille de Clipperton sur l'EPR, et zone de fractures de Kane et de Vema sur la MAR ; e.g. Eittreim & Ewing, 1975 ; Gallo et al., 1986 ; Pockalny et al., 1998). Ces failles transformantes majeures peuvent déplacer l'axe actif de la dorsale sur plusieurs centaines de kilomètres. Les segments peuvent avoir des fonctionnements propres différents au sein d'une même dorsale avec, par exemple, un magmatisme plus ou moins abondant d'un segment à un autre (e.g. Cannat et al., 2006). Des études comme celle de Cannat (1996) mettent également en évidence une activité magmatique hétérogène au niveau des dorsales lentes, où le volcanisme est parfois plus important au centre des segments, intercalés entre des zones amagmatiques où les roches mantelliques sont mises à l'affleurement (Fig. I-11e).

Les mises en contact facilitées entre l'eau de mer et les péridotites du manteau au niveau des dorsales lentes et ultra lentes aboutissent à une serpentinitisation importante de ces dernières (Fig. I-12). Ce point sera détaillé par la suite (*Cf. partie I-3. Des péridotites aux serpentinites : magmatisme et hydrothermalisme*). Aussi, le fort gradient géothermique aux dorsales, couplé au drainage permis par la fracturation est à l'origine d'un hydrothermalisme intense. Il se matérialise par la présence d'importants champs hydrothermaux, qui influencent de manière significative le budget thermique et géochimique océan/lithosphère. Ils abritent par ailleurs des écosystèmes complexes (Charlou et al., 2002 ; Kelley et al., 2005 ; Kump & Seyfried, 2005 ; Russell et al., 2010 ; Andreani et al., 2014) (Fig. I-12 et *Cf. partie I-3.3. Serpentinitisation, contextes géodynamiques associés*).

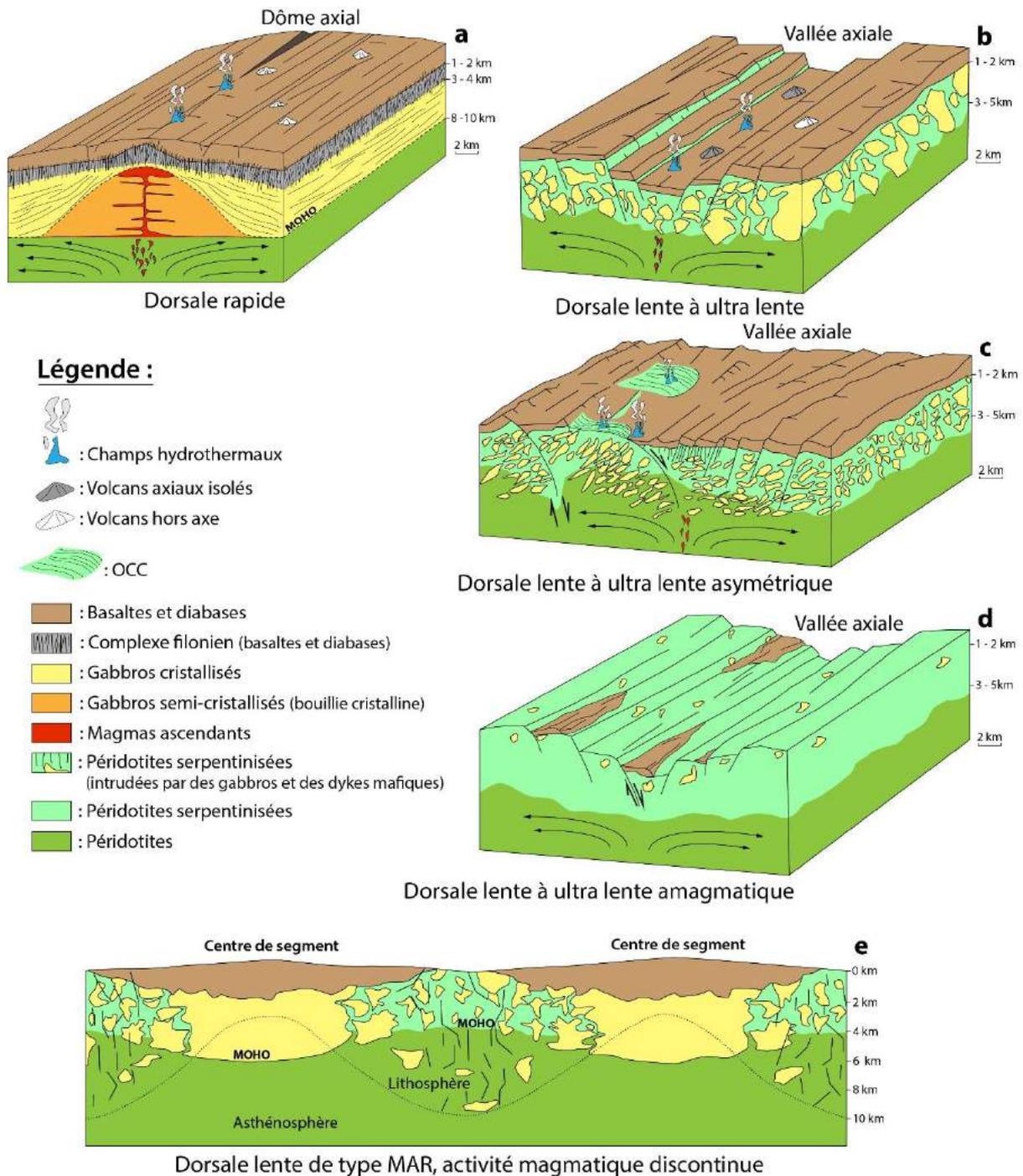


Figure I-12 : Représentation schématique de sections de dorsales et de la lithosphère produite pour différents types de dorsales médio-océaniques. (a) Bloc diagramme de l'axe d'une dorsale rapide de type EPR (*East Pacific Rise*). Caractérisée par un dôme continue, et une section crustale épaisse (jusqu'à 10 km) et continue en raison d'apports magmatiques importants et ininterrompus (modifié d'après Renard et al., 2015). (b) Bloc diagramme d'une section de dorsale lente magmatique caractérisée par une vallée axiale et une section crustale fine, affectée par de nombreuses failles. Les gabbros constituant la base de la croûte ne sont pas continus et forment des poches isolées (modifié d'après Renard et al., 2015). (c) Section similaire à (b) présentant de larges décrochements mettant à nu les roches mantelliques (OCC, ou mégamullion, modifié d'après Renard et al., 2015). (d) Bloc diagramme d'une section de dorsale lente à ultra lente lors d'une phase d'accrétion amagmatique où les péridotites mantelliques et quelques roches mafiques sont mises à l'affleurement sur le plancher océanique (e.g. 9°- 16°E, SWIR, modifié d'après Ciazela et al., 2015). (e) Exemple de l'hétérogénéité du magmatisme et donc de la lithosphère océanique au sein des segments de la ride médio-atlantique d'après Cannat et al. (1996) et Drouin, (2008).

## I.2.2. Les ophiolites

### I.2.2.1. Le concept d'ophiolite

Les ophiolites sont des fragments de lithosphère océanique fossile qui affleurent dans la plupart des chaînes de montagne continentales et insulaires. Si le devenir inéluctable de toute lithosphère océanique générée à la dorsale est d'être tôt ou tard subductée, il arrive néanmoins, dans des circonstances géodynamiques particulières, que des fragments de lithosphère océanique soient obductés sur le continent (Coleman, 1971) (Fig. I-13). Lors de la mise en compression d'un bassin océanique, il est possible que des nappes ophiolites se détachent et soient obductées sur la marge passive (Fig. I-13a) ou active (Fig. I-13b) opposée. Les ophiolites constituent donc d'importants marqueurs des fermetures océaniques et indiquent l'emplacement de domaines océaniques disparus (e.g. Coleman, 1971). Ces ophiolites permettent, lorsqu'elles sont bien préservées, d'étudier la structure, la pétrologie et la géochimie de la lithosphère océanique. Si la lithosphère océanique actuelle peut être étudiée *in situ* par le biais de campagnes océanographiques, les ophiolites constituent des lieux uniques pour étudier la lithosphère océanique en trois dimensions. Aussi, certaines d'entre elles constituent des fenêtres uniques sur le manteau lithosphérique, où de larges sections de roches mantelliques sont mises à l'affleurement (e.g. ophiolite d'Oman, e.g. Boudier & Nicolas, 1985). De plus, l'âge de la lithosphère océanique actuelle dépasse rarement les 180 Ma (Parsons, 1982), mis à part des exceptions méditerranéennes datées entre 270 et 230 Ma (Müller et al., 2008). Les ophiolites, dont les plus anciennes sont archéennes (3.8 Ga pour les roches vertes d'Ishua au Groenland, e.g. Furnes et al., 2007), sont donc les uniques vestiges de la lithosphère océanique ancienne.

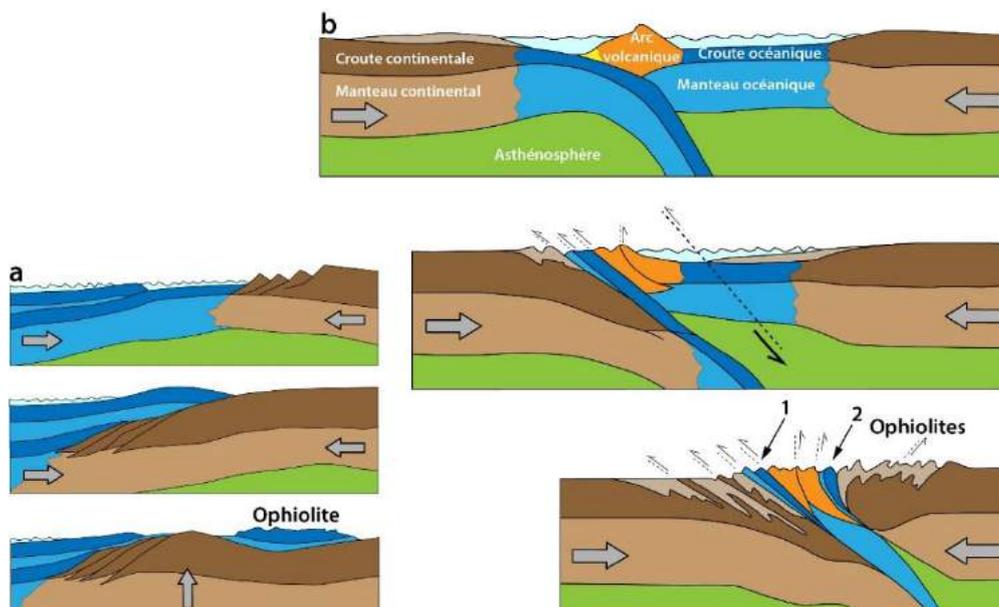


Figure I-13 : (a) Représentation schématique de l'obduction d'une section de lithosphère océanique sur une marge passive (ophiolites téthysiennes). D'après Nicolas (1989). (b) Obduction sur une marge active par le blocage d'une zone de subduction. Deux sutures ophiolitiques en résultent, correspondant ici au domaine océanique (1) et au domaine arrière arc (2). Modifié d'après Mattauer (1985).

Le terme ophiolite est une combinaison des mots grecs *ophis* (serpent) et *lithos* (pierre) utilisé pour la première fois par le français Alexandre de Brongniart en 1813 et 1821 pour décrire les roches vertes et écailleuses (serpentinites, Cf. partie I-3.2. Généralités sur les serpentinites) souvent associées à des roches mafiques et sédimentaires dans les Apennins. Steinmann (1927) décrit par la suite la « trilogie ophiolitique », constituée de serpentinites, de diabases et de radiolarites. Il propose que les termes magmatiques de cette série (serpentinites, gabbros, diabases et spilites) soient co-génétiques, et qu'ils soient les produits d'une différenciation magmatique au sein de larges « laccolites », intrusifs dans les sédiments siliceux. Entre les années 1930 et 1960, suite à de nombreuses études sur des terrains ophiolitiques en Méditerranée (Chypre, Grèce, Turquie, etc.) dont la bonne préservation permettait l'observation des litages magmatiques dans les gabbros et les ultramafiques, naquit le modèle « des grands épanchements ophiolitiques sous-marins » (e.g. Routhier, 1946 ; Dubertret, 1953). Ce modèle proposait que les ophiolites soient les produits de larges épanchements magmatiques sous-marins et de leur différenciation interne. L'avènement de la tectonique des plaques, dans les années 1960, a finalement rapidement imposé que les unités ophiolitiques étaient des fragments de lithosphère océanique fossile, incorporés dans les chaînes de montagne (De Roever, 1957 ; Dewey & Bird, 1971 ; Coleman, 1971).

Le terme ophiolite fût clairement défini par la suite lors de la conférence de Penrose en 1972 où fût énoncé « le manifeste ophiolitique ». Il désigne un assemblage de roche mafiques à ultramafiques s'organisant de la manière suivante de bas en haut (Anonyme, 1972) :

- le complexe ultramafique, consistant en des harzburgites, lherzolites et dunites en portions variables, présentant généralement des structures de déformations plastiques (foliation et linéation) acquises à haute température,
- le complexe gabbroïque, présentant le plus souvent des textures cumulatives et contenant communément des cumulats de péridotites et pyroxénites, généralement moins déformés que le complexe ultramafique,
- le complexe filonien basique (*sheeted dyke complex*), formant une couche d'épaisseur kilométrique de dykes de diabases, intrusifs les uns dans les autres,

- et pour finir, le complexe volcanique basique, constitué de volcans basaltiques sous-marins, le plus souvent à laves en coussins (*pillow lavas*).

Les faciès types associés à cette séquence comprennent :

- une série sédimentaire constituée de cherts, de fins interlits argileux et des calcaires subordonnés,
- des masses « podiformes » de chromite, généralement associées aux dunités,
- des roches intrusives et effusives felsiques sodiques.

Les contacts faillés entre les différentes unités sont fréquents, et les séquences ne sont pas systématiquement complètes. Ainsi, un assemblage ophiolitique peut être incomplet, disloqué et métamorphisé.

Bien qu'elle ait longtemps fait consensus, cette définition du terme ophiolite ne prend pas en compte la grande diversité structurale et géochimique des ophiolites dans le monde. La considération de ces paramètres hérités de la genèse de la lithosphère océanique avant son obduction a abouti à des classifications plus complexes et encore débattues.

#### I.2.2.2. Classification des ophiolites

##### *HOT versus LOT*

En se basant sur un large recensement d'environ 150 massifs ophiolitiques à travers le monde, Nicolas (1989) propose une classification (déjà avancée par Boudier & Nicolas, 1985) des complexes ophiolitiques selon deux grands types, caractérisés par leur structure et par la pétrographie des péridotites résiduelles de leur section mantellique.

- Les ophiolites de type HOT (*Harzburgite Ophiolite Type*) qui présentent une section crustale épaisse (souvent supérieure à 6 km) et continue reposant sur des péridotites harzburgitiques (réfractaires).
- Les ophiolites de type LOT (*Lherzolite Ophiolite Type*) qui elles sont caractérisées par une section crustale fine et discontinue reposant sur des péridotites moins appauvries, des lherzolites.

Pour les auteurs de cette classification, les différences entre ces types d'ophiolites s'apparentent aux *end-members* des différents types de lithosphère océanique selon qu'elle se soit formée au niveau de dorsales lentes ou rapides. Le type HOT correspond à la lithosphère créée au niveau des dorsales rapides, caractérisées par une forte fusion partielle du manteau (10-

25 %, d'où les harzburgites résiduelles) et donc par la production importante et continue de magma basaltique, constituant une large séquence crustale. Le type LOT serait l'analogue de la lithosphère formée au niveau des dorsales lentes, faisant intervenir de faibles taux de fusion partielle (inférieurs à 10 %, d'où les lherzolites) produisant de faibles volumes de magma, et donc une croûte fine et discontinue.

Une grande prudence s'impose néanmoins avec cette classification. En effet, de récentes études menées sur les dorsales lentes ont révélées que les péridotites y étaient souvent plus harzburgitiques que lherzolitiques (e.g. Paulick et al., 2006 ; Godard et al., 2008 ; Warren, 2016), attestant qu'une corrélation entre vitesse d'accrétion et caractère appauvri du manteau n'était pas évidente. D'autres études ont révélées que les péridotites d'une lithosphère océanique de type MOR (*Mid Ocean Ridge*) pouvaient être fortement influencées par la mise en place d'un système de subduction en son sein (SSZ, *Supra Subduction Zone*, terme proposé par Pearce et al. 1984). Dans ce cas, une fusion hydratée des péridotites (ou une seconde fusion hydratée des péridotites déjà résiduelles) produit des laves boninitiques et andésitiques caractéristiques des zones de subduction. Il en résulte un manteau résiduel très appauvri (e.g. Parkinson & Pearce, 1998 ; Bizimis et al., 2000 ; Ulrich et al., 2010 ; Uysal et al., 2012, 2015), indépendamment du taux d'accrétion de la zone d'accrétion initiale. Cela, amène à distinguer les ophiolites de type MOR des ophiolites de type SSZ (e.g. Pearce et al., 1984 ; Dilek & Furnes, 2011).

#### *Classification géochimique et ophiolites de supra-subduction*

Le paradigme établi lors de la conférence de Penrose en 1972 consistant à dire que les ophiolites étaient des écailles de lithosphère océanique, formées au niveau de centre d'accrétion océanique (Anonyme, 1972) est rapidement confirmé par la géochimie. En se basant sur les concentrations en éléments incompatibles (Ti, Zr, Y) dans les laves des complexes filoniens et des laves en coussins de nombreuses ophiolites, Pearce & Cann (1971, 1973) confirment qu'une genèse au niveau de dorsales médio-océaniques est probable pour une grande partie d'entre elles. Cependant, dans le cas de certaines ophiolites comme celle de Troodos (à Chypre), le caractère calco-alcalin à affinité boninitique, et non tholéitique des laves basaltiques, tend à remettre en question ce paradigme (e.g. Miyashiro, 1973 ; Robinson et al., 1983 ; Cameron, 1985). Ces auteurs, Miyashiro (1973) le premier, proposent alors que ces laves calco-alcalines, pauvres en Ti, très similaires aux laves du système d'arc d'Izu Bonin au Mariannes, attestent d'un contexte de subduction pour la formation de l'ophiolite de Troodos.

A la suite de cela, Pearce et al. (1984) introduisent le terme d'ophiolite de supra-subduction (*SSZ ophiolite, Supra Subduction Zone ophiolite*). Ce terme vise à désigner les ophiolites présentant les caractéristiques géochimiques d'arc-insulaires et la structure d'une lithosphère de type MOR (générée au niveau d'une dorsale médio-océanique). Les auteurs proposent que ce type d'ophiolite résulte de la formation d'un centre d'accrétion à l'aplomb d'une zone de subduction (Fig. I-14).

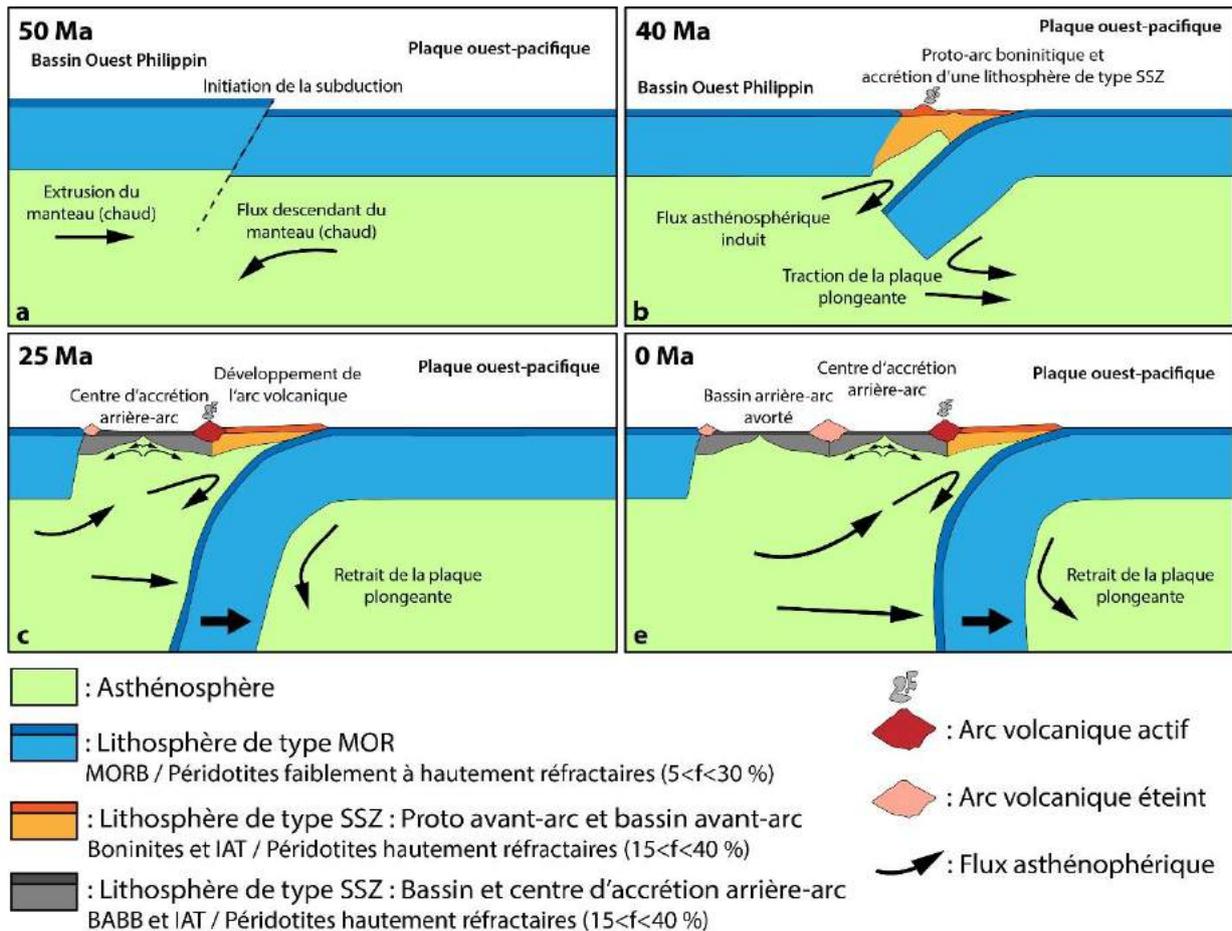


Figure I-14 : Illustration du concept de lithosphère SSZ par un modèle d'évolution dans le temps de la zone de subduction des Mariannes d'après Flower (2003). Les taux de fusion des péridotites ( $f$ ) pour chacun des types de lithosphère sont des estimations et peuvent fortement varier. Ils sont issus des travaux de Johnson et al. (1990) ; Arai, (1992) ; Ishii et al. (1992) ; Parkinson & Pearce, (1998) ; Warren et al. (2016). (a) Initiation de la subduction le long d'une discontinuité. La plaque pacifique, plus vieille et plus dense, entre en subduction. (b) Mise en extension de la zone en aplomb de la subduction par le retrait de la plaque plongeante. Formation d'une lithosphère SSZ et d'un proto-arc boninitique (également caractérisés par l'abondance de tholéiites d'arc, IAT, *Island Arc Tholeiites*, future ophiolite SSZ selon Pearce et al., 1984). (c) Poursuite du retrait du panneau plongeant et de la dynamique extensive. Développement d'un arc volcanique (laves calco-alcalines, andésitiques) et d'un centre d'accrétion arrière-arc (caractérisé pas la présence de BABB, *Back-Arc Basin Basalts*, dont la composante géochimique de subduction est moins marquée que celle des IAT et des boninites). (d) La subduction et le retrait du panneau plongeant se poursuivent actuellement dans la zone des Mariannes. La dynamique fortement extensive du bassin arrière-arc se traduit par la formation d'un nouvel arc et d'un nouveau centre d'accrétion arrière-arc.

La mise en place d'un régime extensif y est provoquée par le retrait du panneau plongeant (*slab rollback*), sous les actions combinées de son propre poids et des flux asthénosphériques induits par l'initiation de la subduction (e.g. Pearce et al., 1984 ; Stern & Bloomer, 1992 ; Dilek & Flower, 2003 ; Flower, 2003 ; Pearce & Stern, 2006) (Fig. I-14). Les fluides issus de la déshydratation du panneau plongeant peuvent alors donner lieu à une importante fusion hydratée des péridotites du coin mantellique (potentiellement déjà résiduelles en domaine intra-océanique), leur conférant un caractère hautement réfractaire (e.g. Ishii et al., 1992 ; Parkinson & Pearce, 1998 ; Bizimis et al., 2000 ; Ulrich et al., 2010 ; Uysal et al., 2012, 2015, 2016). Les magmas alors produits sont riches en éléments mobiles en phase aqueuse (alcalins et alcalino-terreux à grand rayon ionique, Sr, K, Rb, Ba, en anglais les LILE, pour *Large Ion Lithophile Elements*, et en terres rares légères, en anglais LREE pour *Light Rare Earth Elements*). Inversement, ils sont appauvris en éléments insolubles en phase aqueuse (les HFSE, *High Field Strength Elements*, Nb, Ta, Zr, Hf, et d'autres éléments incompatibles comme Ti, et les terres rares lourdes, HREE pour *Heavy Rare Earth Elements*) et donc non susceptibles d'être présent en grande quantité dans les produits de déshydratation de la plaque plongeante\*. Cette signature est caractéristique des magmas d'arc, typiques des zones de subduction, et donc des ophiolites de type SSZ (Pearce et al., 1984) (Fig. I-15).

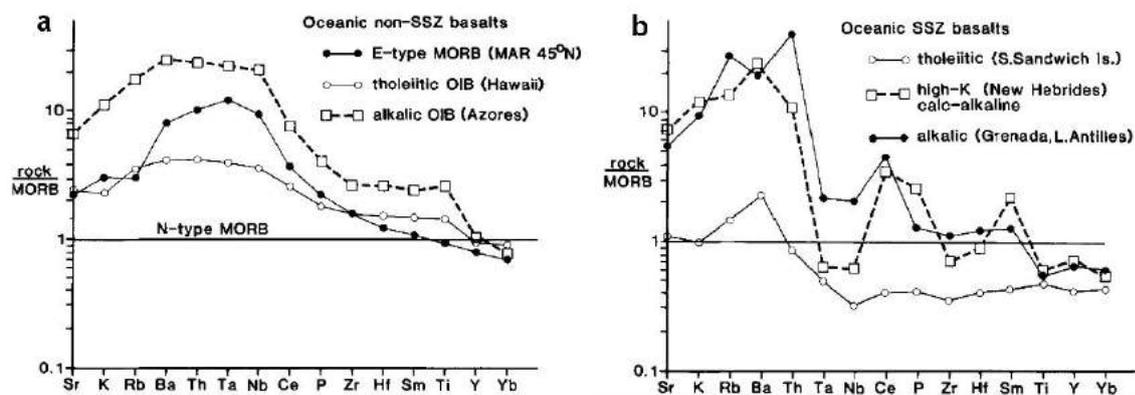


Figure I-15 : Signature géochimique normalisée au N-MORB (basaltes générés au niveau des dorsales médio-océaniques) pour des basaltes issus d'un contexte (a) non-SSZ et (b) SSZ, ici des tholéiites d'arc. Par Pearce et al. (1984).

Pour expliquer le fait que nombre d'ophiolites de type SSZ ne soient pas systématiquement associées sur le terrain à des arcs volcaniques fossiles (e.g. Troodos ou la partie SSZ de l'ophiolite d'Oman), Pearce et al. (1984) proposent qu'elles se soient essentiellement formées lors de l'initiation de la subduction. Ainsi, l'obduction de la lithosphère juvénile boninitique, produite par une fusion hydratée à faible profondeur (souvent en avant-

\* : La signature géochimique des fluides libérés dans le coin mantellique lors de la déshydratation de la plaque plongeante et la chimie des magmas d'arc sont abordés en détails par la suite (Cf. partie I-3.3.4. Chimie des serpentinites et serpentines associées à la subduction).

arc donc, e.g. Pearce et al., 1992), a lieu avant le développement d'un complexe d'arc. Cependant, comme c'est le cas dans les Mariannes, ou dans le système arrière-arc de South-Sandwich (e.g. Pearce et al., 2000), la poursuite du recul de la plaque plongeante après la mise en place du système d'arc continue de générer une lithosphère influencée par la zone de subduction, au niveau d'importants centres d'accrétion arrière-arc (Fig. I-14 et Fig. I-16). Dans ces cas, Pearce et al. (2005) mettent en évidence que l'intensité de la signature de subduction évoquée précédemment (enrichissement en LILE et appauvrissement en HSFE, notamment) est plus forte à proximité de l'arc, et moins marquée à mesure que l'on s'éloigne de ce dernier (Fig. I-16). Ainsi, les basaltes produits au sein des bassins arrière-arc (BABB) sont moins marqués par la composante de subduction que les IAT et les boninites fréquemment rencontrées en avant-arc (Pearce et al., 2005 ; Pearce & Stern, 2006) (Fig. I-16). Il est logique de penser que de tels systèmes puissent eux aussi être un jour charriés sur le continent ou intégrés à une chaîne de montagne, constituant là aussi des ophiolites associables à une zone de subduction.

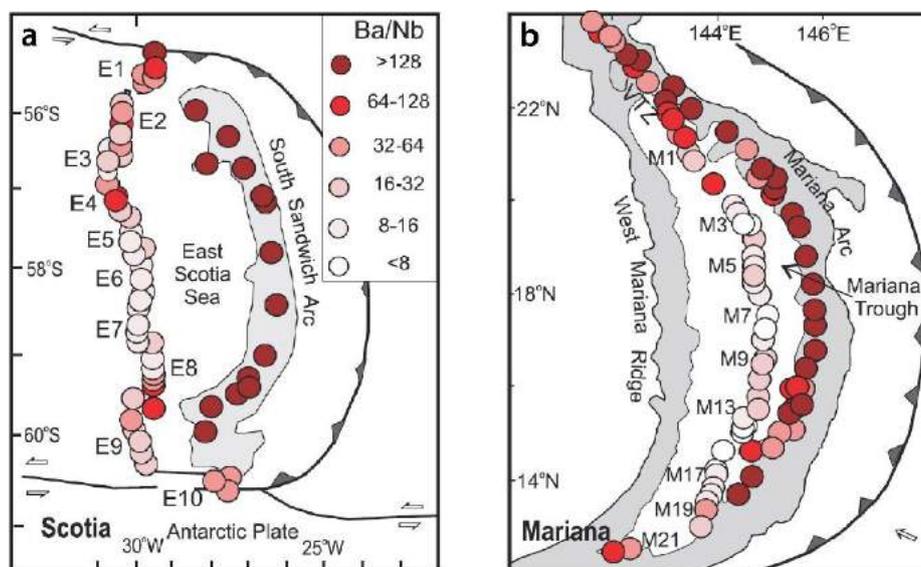


Figure I-16 : Cartographies géochimiques du rapport Ba/Nb, représentatif de la composante subduction dans les basaltes de deux célèbres systèmes arrière-arc : (a) le système de Scotia South-sandwich et (b) le système des Mariannes. A noter que le rapport Ba/Nb est bien plus fort à proximité de la fosse (au niveau de l'arc) qu'en domaine arrière-arc. Cela confère aux BABB une composante de subduction moins marquée par rapport aux boninites et aux IAT, permettant de les identifier. Par Pearce & Stern, (2006).

Les signatures particulières des laves et le caractère hautement réfractaire des péridotites associées aux zones de subduction ont conduit Dilek et Furnes (2011) à établir une nouvelle classification des ophiolites. Ces auteurs proposent de distinguer deux grandes classes d'ophiolites.

- Les ophiolites qui ne sont pas liées à des zones de subduction mais associées à divers stades d'ouverture et d'accrétion océanique. Elles comprennent trois grands types d'ophiolites. (1) Les ophiolites générées au niveau de dorsales médio-océaniques, qui présentent des séquences similaires à la lithosphère océanique décrite précédemment (Fig. I-12). Elles sont caractérisées par des laves tholéitiques de type N-MORB à E-MORB (respectivement *Normal* et *Enriched Mid-Ocean Ridges Basalts*) associées à des péridotites lherzolitiques à harzburgitiques. (2) Les ophiolites de type marge passive. Elles sont très déficitaires en magma et caractérisées par des péridotites sous continentales fertiles (lherzolitiques) souvent refertilisées (Cf. partie I-3.1.3. *Les péridotites associées aux marges passives*). (3) Les ophiolites associables à des points chauds. Elles sont caractérisées par des séquences plutoniques et volcaniques particulièrement épaisses et des laves de type P-MORB (P pour *Plume-influenced*).
  
- Les ophiolites liées à des zones de subduction. Elles consistent en des sections de lithosphère formées l'aplomb d'une zone de subduction par le régime extensif induit par le retrait du panneau plongeant (Fig. I-14). Elles comprennent également trois grands types d'ophiolites. (1) Les ophiolites de type avant-arc qui sont caractérisées par des péridotites très appauvries (car ayant subi un ou plusieurs épisodes de fusion hydratée) associées à des laves boninitiques et des IAT. Elles correspondent aux ophiolites SSZ décrites par Pearce et al. (1984). L'exemple le plus connu de ce type d'ophiolite est le massif de Troodos à Chypre. (2) Les ophiolites de type arrière-arc, qui sont similaires aux ophiolites d'avant-arc mais pour lesquelles la composante géochimique de subduction des laves est moins marquée (BABB). Elles correspondent à la lithosphère produite au niveau des centres d'accrétion arrière-arc. (3) Les ophiolites de type arc-volcanique comme celle de Smartville en Californie. Elles présentent une section crustale d'arc épaisse, composée d'une croûte inférieure gabbroïque présentant de nombreuses figures d'anatexie et d'imprégnations hydratées (e.g. à amphibole), d'une croûte intermédiaire composée de diorites et tonalites, et d'une partie sommitale caractéristique d'un volcanisme calco-alcalin andésitique à rhyolitique.

Les sections lithosphériques associées à ces différents types d'ophiolites liées ou non à des zones de subduction sont représentées sur la Figure I-17 (Furnes et al., 2015).

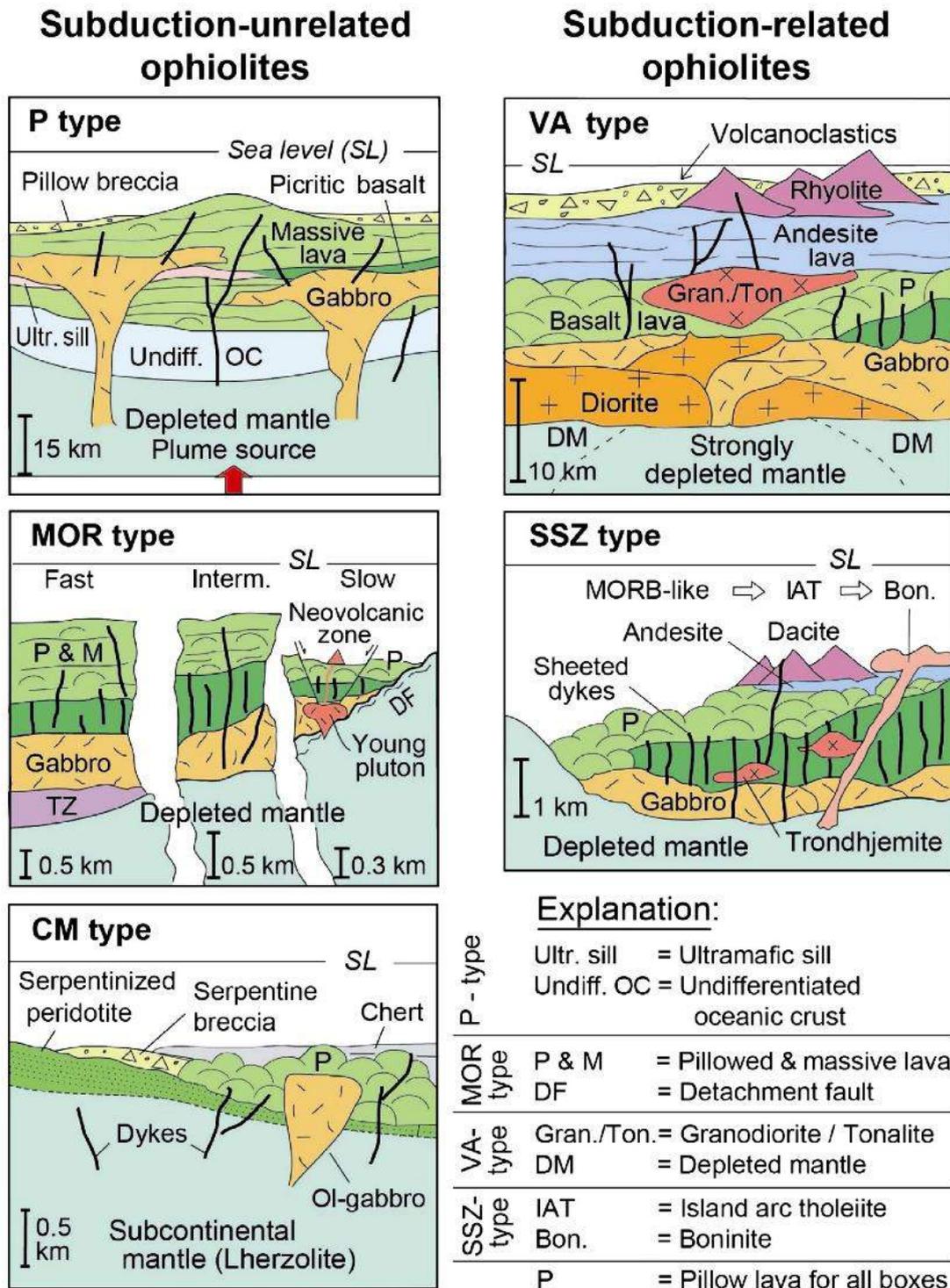


Figure I-17 : Représentation schématique des sections lithosphériques caractéristiques des différents types d'ophiolites proposées par Dilek et Furnes (2011), faisant la distinction entre : ophiolites non-liées à une zone de subduction (à droite) et ophiolites liées à une zone de subduction (à gauche). Ici, les ophiolites de type avant-arc et arrière-arc sont regroupées sous le terme SSZ ophiolites. Par Furnes et al. (2014), d'après Dilek & Furnes (2011).

## I.3. Des péridotites aux serpentinites : magmatisme et hydrothermalisme

### I.3.1. Les péridotites : processus de fusion partielle et interactions magma/roche

Les péridotites sont, comme décrit précédemment, les roches constituant le manteau terrestre (Cf. partie I.2.1. *Structure de la lithosphère océanique*). Le terme péridotite regroupe les roches plutoniques ultrabasiques dont la composition minéralogique est dominée par l'olivine (40 à 100 %) et les pyroxènes (Fig. I-18). La principale phase accessoire dans les péridotites consiste en une phase alumineuse, qui diffère selon la pression : plagioclase à basse pression, spinelle à pression intermédiaire et grenat à haute pression.

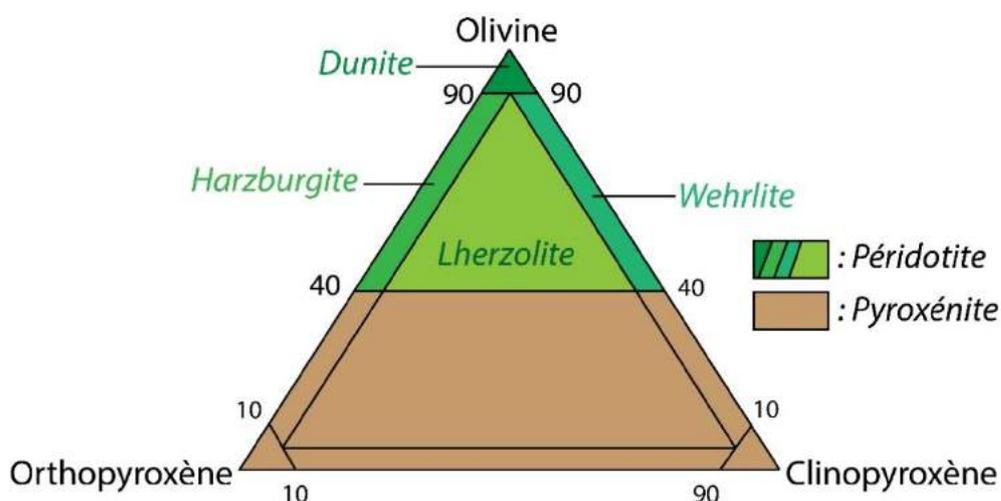


Figure I-18 : Classification minéralogique des roches plutoniques ultrabasiques en fonction de leur proportion entre olivine (ol), clinopyroxène (cpx) et orthopyroxène (opx). Modifié d'après Lameyre (1986).

On distingue trois principaux types de péridotites selon leur teneur en pyroxène (Fig. I-17) : (1) les lherzolites, qui tirent leur nom de l'étang de Lherz (Ariège, France), caractérisées par un assemblage ol + opx + cpx (>5%) + plagioclase/spinelle/grenat, (2) les harzburgites (Massif de Hars en Allemagne) caractérisées par un assemblage, ol + opx + cpx (<5%) + plagioclase/spinelle/grenat et (3) les dunites (Montagne de Dun en Nouvelle-Zélande) constituées à plus de 90 % d'olivine.

La majorité des péridotites échantillonnées proviennent aujourd'hui, soit de dorsales lentes à ultra-lentes comme la MAR ou la SWIR (Cf. partie I.2.1. *Structure de la lithosphère océanique*), soit de massifs ophiolitiques où elles sont mises à l'affleurement (Cf. partie I.2.2 *Les ophiolites*). Elles constituent la source des magmas basaltiques produits au niveau des dorsales médio-océaniques, des points chauds et des arcs volcaniques (fusion du coin mantellique).

## I.3.1.1. Les péridotites abyssales : fusion à la dorsale

La dynamique extensive au niveau des dorsales médio-océaniques entraîne une remontée du manteau asténosphérique à l'aplomb de la dorsale. La décompression adiabatique induite a pour conséquence d'abaisser le solidus des péridotites et ainsi de déclencher leur fusion. Les premiers liquides apparaissent alors aux bordures des grains (Waff & Bulau, 1979), puis l'augmentation de la production de magma au cours de la fusion aboutit à l'interconnexion des gouttes de magma entre elles (angle de mouillage  $< 60^\circ$ , Von Bargen & Waff, 1986 ; Laporte et al., 1997, Fig. I-19). Le milieu devenu perméable permet alors la percolation des liquides basaltiques produits par la fusion des péridotites à travers la matrice péridotitique et leur extraction pour former la croûte océanique sus-jacente.

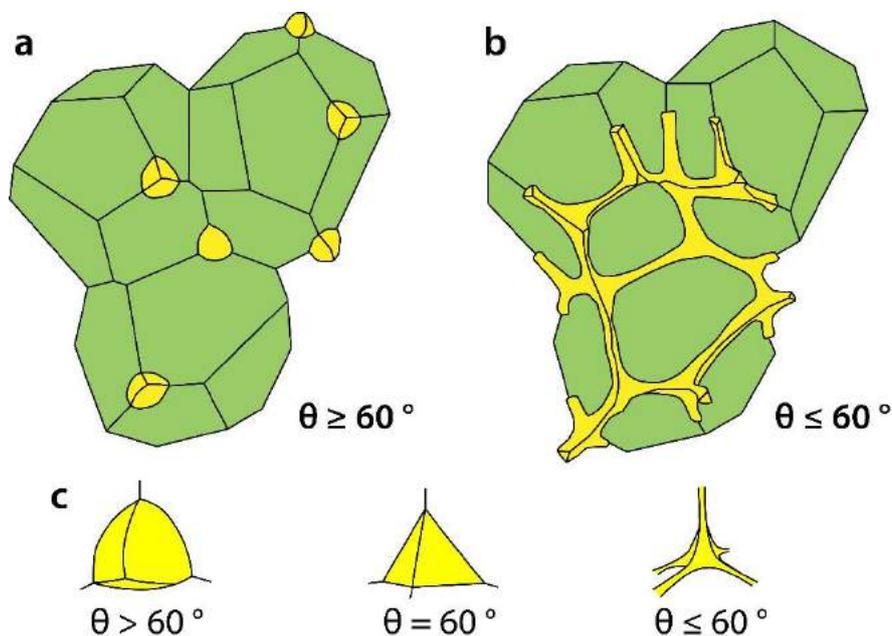


Figure I-19 : Initiation de la fusion aux joints de grains et percolation des magmas lors de la fusion partielle. (a) Initiation de la fusion aux joints de grains et (b) interconnexion des zones fondues en joints de grains. (c) Diminution de l'angle de mouillage permettant la mise en connexion de la porosité et la circulation des liquides. D'après Von Bargen & Waff, (1986) et Laporte et al. (1997).

De la fusion des péridotites fertiles (lherzolites) à l'aplomb de la dorsale résultent (Fig. I-20) : (1) un liquide basaltique qui, une fois extrait, forme la section crustale, (2) des péridotites résiduelles plus ou moins appauvries en fonction du taux de fusion enduré (f), essentiellement des harzburgites et des dunites qui forment la partie mantellique de la lithosphère océanique.

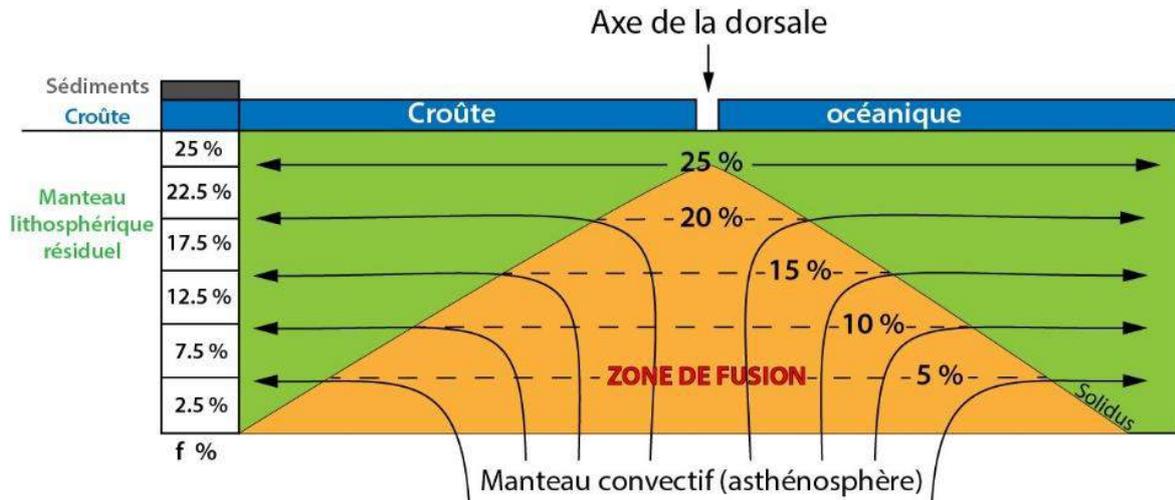


Figure I-20 : Représentation schématique de la fusion et de la stratification du manteau à l'aplomb d'une dorsale médio-océanique. Les péridotites sont de plus en plus réfractaires vers le haut de la colonne mantellique où les taux de fusion sont plus importants. D'après Plank & Langmuir (1992).

En fonction du taux de fusion qu'elles ont enduré, les péridotites résiduelles constituant la partie mantellique de la lithosphère océanique évoluent depuis une composition lherzolitique vers une composition harzburgitique. Ceci est engendré par la fusion préférentielle des clinopyroxènes puis des orthopyroxènes, on parle alors de fusion non-modale (e.g. Dick et al., 1984 ; Prinzhofer & Allègre, 1985). Les différences de compatibilité des éléments avec la phase solide se traduisent par un appauvrissement significatif en éléments incompatibles (e.g. Ti, Al, Fe, Ca, Na, HFSE, REE) dans la péridotite résiduelle et dans les phases minérales la constituant au cours de la fusion (e.g. Dick et al., 1984 ; Prinzhofer & Allègre, 1985 ; Niu, 1997 ; Vernières et al., 1997 ; Godard et al., 1995, 2000 ; Warren, 2016) (Fig. I-21 et Fig. I-22a). Inversement, la fusion s'accompagne logiquement d'un enrichissement du résidu en éléments compatibles avec la phase solide, notamment en magnésium (Fig. I-21).

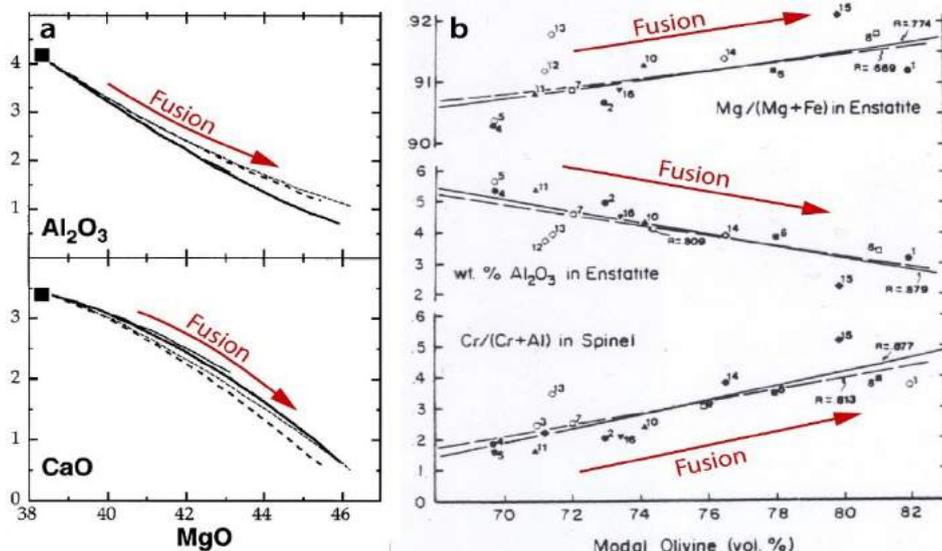


Figure I-21 : (a) Modélisation de l'évolution des concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et en  $\text{CaO}$  par rapport à la concentration en  $\text{MgO}$  au cours de la fusion du manteau primitif. Modifié de Niu, (1997). (b) Diagrammes de variation binaires du  $\text{Mg}\#$  ( $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}_{\text{Tot}})$ ) et de la concentration en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  des orthopyroxènes ainsi que du  $\text{Cr}\#$  ( $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$ ) des spinelles par rapport à la composition modale en olivine au cours de la fusion. Modifié de Dick et al, (1984).

Les dunites, constituées de plus de 90 % d'olivine et de quelques pourcents de spinelles chromifères, ont quant à elles été longtemps considérées comme le résidu ultime d'une fusion partielle non-modale intense (<40 %), entraînant la disparition complète des pyroxènes (e.g. Green & Ringwood, 1967 ; Boudier & Nicolas, 1972). Cependant, les régimes thermiques nécessaires à une telle fusion ne semblent pas réalistes au niveau des centres d'accrétion océanique, où les taux de fusion n'excèdent généralement pas les 25 % (e.g. McKenzie et Bickle, 1988 ; Plank & Langmuir, 1992 ; Herzberg, 2004). Une autre hypothèse concernant leur formation est de considérer qu'elles résultent de la modification de la composition modale des péridotites résiduelles constituant la partie supérieure de la colonne mantellique, notamment de harzburgites, par percolation de liquides basaltiques sous-saturés en silice, entraînant la fusion incongruente des orthopyroxènes riches en silices (e.g. Kelemen, 1990 ; Kelemen et al., 1992). Cette résorption des orthopyroxènes s'accompagne d'une cristallisation concomitante d'olivine à partir du liquide réactif, et de l'enrichissement de ce dernier en silice. Ces réactions magma/roche induisent une forte augmentation de la porosité qui peut alors atteindre jusqu'à 15 à 30 %, tandis que la porosité moyenne est de 3 % pour une lherzolite partiellement fondue (Boudier & Nicolas, 1995 ; Godard et al., 1995). Les dunites sont ainsi aujourd'hui interprétées comme des chenaux de percolation perméables, assurant le transport des magmas du manteau vers la surface (Braun & Kelemen, 2002 ; Kelemen et al., 1995).

#### I.3.1.2. Interactions magma/roche

La percolation des produits de fusion à travers la matrice péridotitique n'a pas pour seule conséquence la dunitification. Des études géochimiques et pétrographiques menées sur de nombreuses péridotites abyssales indiquent que leurs compositions reflètent souvent l'intervention de processus magmatiques plus complexes en plus de la fusion partielle (Prinzhofer & Allègre, 1985 ; Navon & Stolper, 1987 ; Seyler et Bonatti, 1997 ; Vernières et al., 1997 ; Godard et al., 1995, 2000, 2008 ; Niu, 2004 ; Dick et al., 2010 ; Warren, 2016). En effet, la plupart des péridotites abyssales échantillonnées dans le monde présentent des concentrations en LREE et MREE plus importantes que celles prédites par les modèles de simple fusion partielle (e.g. Warren, 2016) (Fig. I-22a). Ces enrichissements en LREE sont interprétés comme résultant de la percolation de magmas fertiles à travers les péridotites

résiduelles dans la partie supérieure de la colonne mantellique, aboutissant à l'enrichissement de ces dernières en éléments incompatibles comme les LREE et les HFSE (e.g. Vernières et al., 1997 ; Godard et al., 1995, 2000, 2008 ; Niu 2004 ; Warren, 2016) (Fig. I-22b). Ces interactions peuvent aboutir à la cristallisation interstitielle de nouveaux minéraux, des plagioclases ou des pyroxènes notamment. On parle dans ce cas de métasomatisme modal, la composition modale de la péridotite étant modifiée, ou de refertilisation magmatique. Il est néanmoins fréquent que ces interactions magma/roche ne laissent aucune évidence pétrographique, les phases résiduelles s'équilibrant par diffusion avec le magma percolant, on parle dans ce cas de métasomatisme cryptique (Navon & Stolper, 1987 ; Vasseur et al., 1991 ; Takazawa et al., 1992 ; Godard et al., 1995 ; Vernières et al., 1997, Warren & Shimizu, 2010).

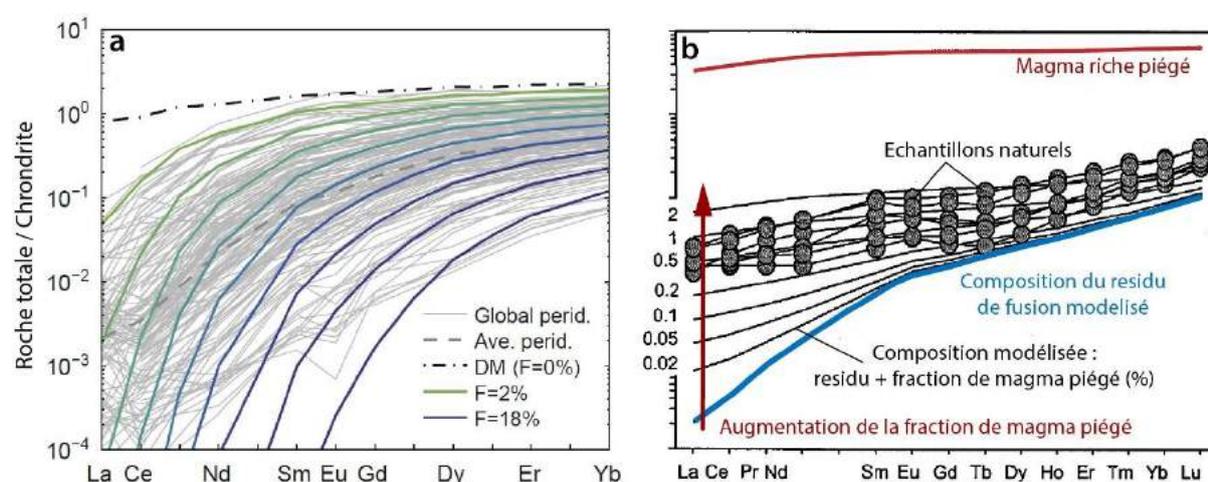


Figure I-22 : (a) Comparaison entre les concentrations en REE d'une compilation de péridotites abyssales résiduelles et les concentrations en REE modélisées pour la fusion partielle d'une source DMM (*Depleted MORB Mantle*, Workman & Hart, 2005). Par Warren (2016). (b) Modélisation d'interactions magma riche/péridotite résiduelle visant à expliquer les concentrations en LREE trop élevées pour résulter d'une simple fusion partielle. Modifié d'après Godard et al. (2000).

### I.3.1.3. Exemple des péridotites associées aux marges passives

De récentes études montrent que ces processus de refertilisation magmatique sont abondants dans le cas des péridotites affleurant au niveau des transitions océan-continent. Au niveau de ces marges passives (dites hyperextendues), l'extrême amincissement crustal durant le *rifting* est accompagné par d'importantes infiltrations de magma (e.g. Bodinier et al., 1990 ; Seifert & Brunotte, 1996 ; Hébert et al., 2001 ; Manatschal & Müntener, 2009 ; Péron-Pinvidic & Manatschal, 2009 ; Müntener et al., 2010 ; Kodolányi et al., 2012, Guillot et al., 2015) (Fig. I-23).

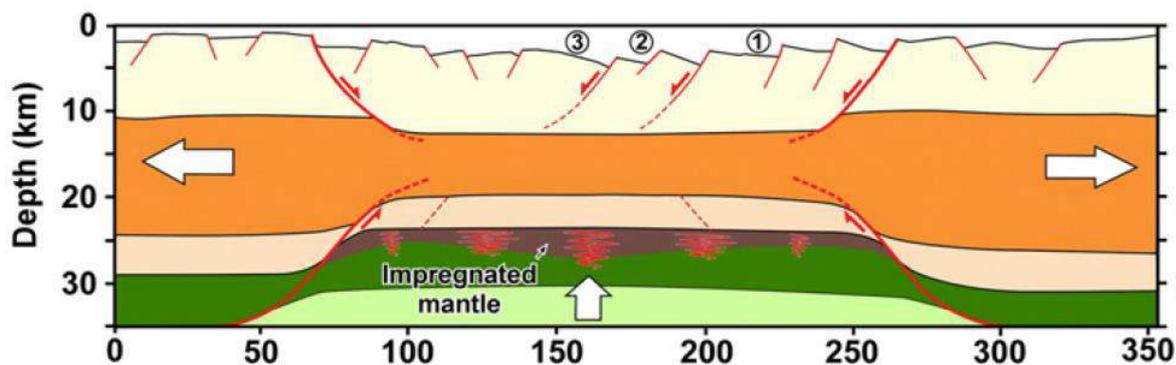


Figure I-23 : Représentation schématique de l'initiation du *rifting* qui aboutira par la suite à la formation de deux marges passives et des infiltrations de magma associées. Par Guillot et al. (2015).

Cela explique en partie le fait que les péridotites associées à ce type d'environnement sont généralement plus fertiles, bien que les faibles taux de fusion partielle caractérisant logiquement les péridotites sous-continentales expliquent aussi leurs signatures quasi-chondritiques (Seifert & Brunotte, 1996 ; Müntener et al., 2010 ; Kodolányi et al., 2012) (Fig. I-24).

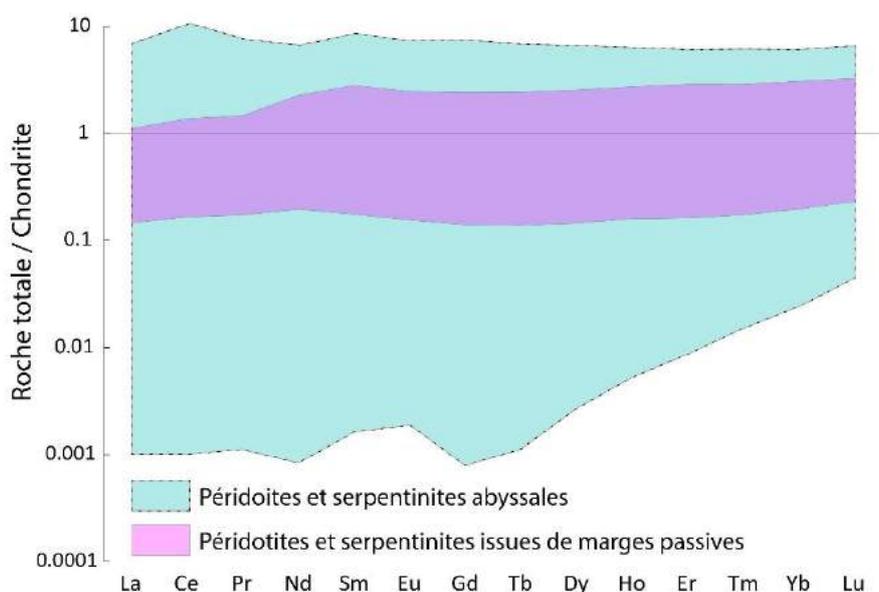


Figure I-24 : Concentrations en REE pour une compilation (réalisée dans le cadre de ce travail) de péridotites et serpentinites abyssales (Niu, 2004 ; Paulick et al., 2006 ; Godard et al., 2008 ; Augustin et al., 2012 ; Kodolányi et al., 2012 ; Boschi et al., 2013 ; Andreani et al., 2014 ; Chen et al., 2015) et de péridotites et serpentinites associées à des marges passives (Seifert & Brunotte, 1996 ; Müntener et al., 2010 ; Kodolányi et al., 2012). Les valeurs de normalisation à la chondrite sont issues de Barrat et al. (2012).

#### I.3.1.4. Les péridotites en contexte de subduction

Dans de nombreuses études portant essentiellement sur des péridotites ophiolitiques (e.g. Choi et al. 2008 ; Ulrich et al., 2010 ; Uysal et al., 2012, 2015, 2016 ; Pirard et al., 2013) mais aussi sur des péridotites échantillonnées en mer au niveau de systèmes de subduction

actuels (Izu-Bonin, avant-arc des Mariannes, Ishii et al., 1992 ; Parkinson & Pearce, 1998), les analyses géochimiques attestent de taux de fusion très importants, de l'ordre de 25 à 40 % (Fig. I-25). Les observations et analyses géochimiques réalisées sur des péridotites abyssales (e.g. Johnson et al., 1990 ; Niu et al., 1997) ainsi que les études expérimentales et théoriques (e.g. Hirschmann et al., 1999 ; Asimow & Langmuir, 2003 ; Herzberg, 2004), révèlent que de tels taux de fusion partielle sont difficilement attribuables à une simple décompression adiabatique à l'axe d'une dorsale médio-océanique.

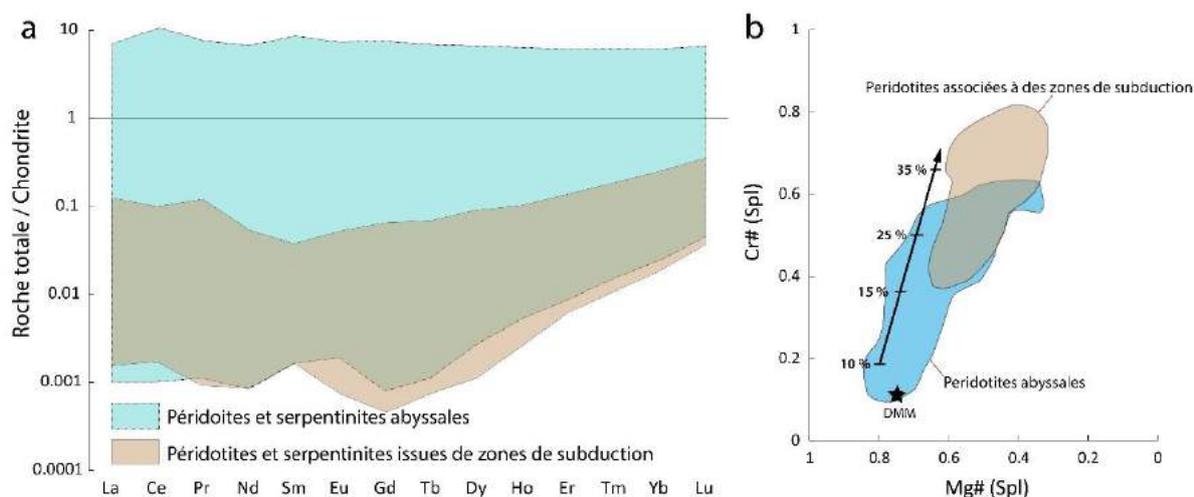


Figure I-25 : (a) Concentrations en REE pour une compilation (réalisée dans le cadre de ce travail) de péridotites et serpentinites abyssales (Niu, 2004 ; Paulick et al., 2006 ; Godard et al., 2008 ; Augustin et al., 2012 ; Kodolányi et al., 2012 ; Boschi et al., 2013 ; Andreani et al., 2014 ; Chen et al., 2015) et de péridotites et serpentinites associées à des zones de subduction, plus précisément du coin mantellique (Parkinson & Pearce, 1998 ; Pearce et al., 2000 ; Savov et al., 2005, 2007 ; Kodolányi et al., 2012). Les valeurs de normalisation à la chondrite sont issues de Barrat et al. (2012). (b) Diagramme binaire représentant le Cr# ( $Cr/(Cr+Al)$ ) en fonction du Mg# ( $Mg/(Mg+Fe^{2+})$ ) pour les spinelles de péridotites abyssales (Warren, 2016) et liées à une zone de subduction (Izu Bonin, Ishii et al., 1992 ; Parkinson & Pearce, 1998). La flèche noire correspond à la tendance d'évolution de ces deux paramètres géochimiques au cours de la fusion partielle (Arai, 1994). La source DMM est issue de Workman & Hart, (2005).

Comme évoqué précédemment (Cf. partie I.2.2.2. *Classification des ophiolites*), une telle fusion est néanmoins envisageable en contexte de subduction. En contexte d'avant ou d'arrière arc, les fluides issus de la déshydratation de la plaque plongeante percolant à travers les péridotites du coin mantellique (potentiellement déjà résiduelles en domaine intra-océanique), une fusion hydratée peut alors intervenir (e.g. Ishii et al., 1992 ; Parkinson & Pearce, 1998 ; Bizimis et al. 2000, Parman & Grove, 2004 ; Ulrich et al., 2010 ; Uysal et al., 2012, 2015, 2016). Il résulte d'une telle fusion hydratée des magmas particuliers dit d'arc (boninites, IAT, BABB, e.g. Pearce et al., 1984, 2000, 2005 ; Stern, 2002, Cf. partie I.2.2. *Classification des ophiolites*) et des péridotites hautement réfractaires. Ces taux de fusion extrêmes se traduisent chimiquement par de très basses concentrations en éléments

incompatibles en roche totale (e.g.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ti, HSFE, REE, Kodolányi et al., 2012 ; Deschamps et al., 2013) (Fig. I-25a), des olivines très magnésiennes (voir OSMA, *Olivine-Spinel Mantle Array*, Arai, 1992), et des rapports Cr# élevés pour des rapports Mg# bas dans les spinelles (e.g. Ishii et al., 1992 ; Parkinson et Pearce, 1998) (Fig. I-25b).

## I.3.2. Généralités sur les serpentinites

### I.3.2.1. Serpentinites et serpentinisation

#### *Serpentinites*

Le nom serpentinite dérive du mot latin *serpentinus* (Agricola, 1556), faisant référence à la couleur verte et à l'aspect parfois écailleux de ces roches, évoquant la peau d'un serpent. Les serpentinites sont une des principales lithologies rencontrées sur les unités ophiolitiques et le terme ophiolite en est directement dérivé (*ophis* signifiant serpent en grecque).

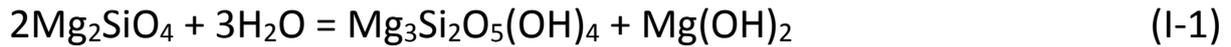
Les serpentinites sont des roches essentiellement composées de minéraux serpentineux (variétés de serpentine, essentiellement lizardite, chrysotile et antigorite). Ces phases serpentineuses sont associées à des minéraux accessoires hérités du protolithe comme les spinelles, ou liés à la réaction de serpentinisation elle-même, comme la magnétite (oxyde de fer), la brucite (hydroxyde de magnésium), des silicates magnésiens et/ou alumino-calciques, ainsi qu'à d'éventuelles reliques de minéraux primaires comme l'olivine et le pyroxène.

Les serpentinites sont le produit de l'hydratation ou d'un métamorphisme hydraté des roches mafiques à ultramafiques, principalement des péridotites mantelliques. On parle alors de serpentinisation. De manière plus anecdotique, des phases serpentineuses peuvent également précipiter à partir de fluides hydrothermaux sursaturés en silice et magnésium.

#### *Serpentinisation, chimie des éléments majeurs et phases minérales associées*

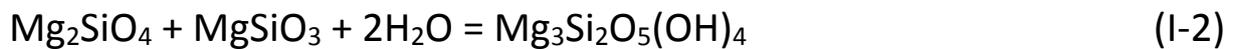
La serpentinisation consiste en une hydratation importante des silicates ferromagnésiens d'un protolithe mafique à ultramafique, notamment de l'olivine et du pyroxène. Principalement incorporée de manière structurale dans les minéraux serpentineux, l'eau (13 wt. % d'eau en moyenne) peut également être partiellement stockée au sein de phyllosilicates magnésiens comme le talc, la brucite et la chlorite, souvent associés à la réaction de serpentinisation.

Dans un système purement magnésien, l'hydratation de la forsterite (pôle magnésien de l'olivine) aboutit à la formation de serpentine et de brucite selon la réaction I-1 (O'Hanley, 1991). La différence de rapport  $\frac{\text{Fe} + \text{Mg}}{\text{Si}}$  entre l'olivine ( $\frac{\text{Fe} + \text{Mg}}{\text{Si}} = 2$ ) et la serpentinite ( $\frac{\text{Fe} + \text{Mg}}{\text{Si}} = 1.5$ ) est accommodée par la formation de brucite (à noter que cette accommodation est aussi de mise lors de l'hydratation d'une olivine partiellement ferreuse, Martin & Fyfe, 1970 ; Berndt et al., 1996).



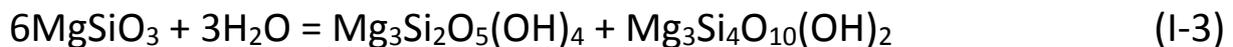
Olivine + Eau = Serpentine + Brucite

Toujours dans un système purement magnésien, la brucite n'est plus formée quand l'orthopyroxène ( $\frac{\text{Fe} + \text{Mg}}{\text{Si}} = 1$ ) intervient dans la réaction (équation I-2, O'Hanley, 1991). Seuls des minéraux serpentiniteux sont alors produits. Ainsi, la brucite est souvent plus abondante dans les serpentinites issues d'un protolithe dunitique que celles dérivant d'un protolithe harzburgitique ou lherzolitique.



Olivine + Orthopyroxène + Eau = Serpentine

Dans le cas de la serpentinitisation de l'orthopyroxène seul, la forte activité en silice entraîne la formation de talc selon la réaction suivante (équation I-3, Viti et al., 2005 ; Iyer et al., 2008). Le talc est un minéral souvent présent dans les serpentinites.



Orthopyroxène + Eau = Serpentine + Talc

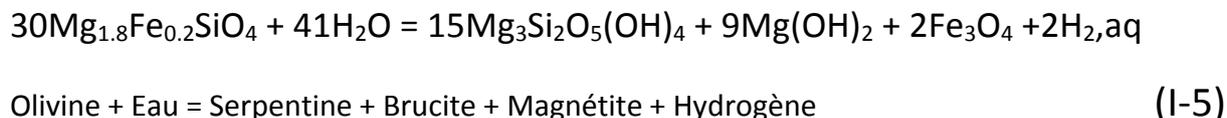
Des amphiboles sont parfois, bien qu'assez rarement, associées aux serpentinites. La variété la plus commune est la trémolite (amphibole fibreuse). Elle apparaît quand le clinopyroxène intervient dans la réaction (équation I-4, Deschamps, 2010).



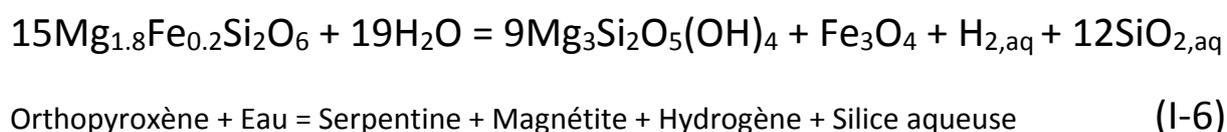
Orthopyroxène + Clinopyroxène + Eau = Trémolite + Serpentine (I-4)

Lorsque le clinopyroxène et des silicates alumino-calciques comme le plagioclase sont impliqués dans la réaction, des minéraux comme la chlorite, la trémolite, le diopside et l'andradite peuvent également cristalliser (Frost & Beard, 2007). Ces minéraux sont des phases caractéristiques des rodingites, issues de la métasomatisme d'un protolithe basaltique (riche en alumino-calciques) à proximité de serpentinites (e.g. Coleman, 1963, 1977 ; O'Hanley, 1996).

Dès lors que l'on s'éloigne du pôle magnésien, la serpentinitisation produit d'autres minéraux. Ainsi, la serpentinitisation d'olivines partiellement ferreuses, ici Fo90 par exemple, produit de la magnétite et de l'hydrogène selon la réaction qui suit (Malvoisin, 2013) :



La serpentinitisation de l'orthopyroxène ne produit pas de brucite mais libère de la silice en solution (équation I-6, Malvoisin, 2013) :



Durant ces réactions, l'oxydation du fer ferreux des minéraux primaires produit de l'hydrogène par réduction de l'eau (Neal & Stanger, 1983 ; Abrajano et al., 1990 ; Charlou et al., 2002 ; Malvoisin et al., 2012). Une partie du fer ferrique résultant de cette oxydation précipite sous forme de magnétite. Elle se concentre sous forme de grains de quelques microns, la plupart du temps aux bordures de grains des minéraux primaires. Par soucis de simplicité, les réactions présentées ci-dessus ne prennent pas en compte l'incorporation partielle du fer dans les minéraux serpentineux et la brucite. Celle-ci est néanmoins loin d'être négligeable (e.g. Klein et al., 2009 ; Marcaillou et al., 2011). Le comportement du fer, en particulier sa distribution et sa valence durant la réaction de serpentinitisation est complexe, il sera abordé par la suite (Cf. partie I-3.4. *Magnétisme des serpentinites*).

La serpentinitisation s'accompagne d'une augmentation considérable du volume, de l'ordre de 40 % (e.g. Coleman & Keith, 1971 ; Hébert et al., 1990 ; O'Hanley, 1992 ; Andreani et al., 2007 ; Guillot et al., 2015). Cette augmentation de volume se matérialise par des surpressions locales qui aboutissent à la fracturation des cristaux d'olivine (Kelemen and Hirth, 2012 ; Rouméjon & Cannat, 2014). La fracturation se hiérarchise (Bohn et al., 2005a, 2005b ; Malthé-Sørenssen et al., 2006 ; Rouméjon & Cannat, 2014) en s'initiant sur des puits de dissolution (*etch pits*, Plümper et al., 2012). La circulation du fluide est facilitée au sein de ce réseau de fissures où se localise la serpentinitisation, aboutissant à la formation d'une texture maillée (mesh) qui sera décrite par la suite (e.g. Rouméjon & Cannat, 2014 ; Cf. partie I.3.2.4. *Pétrographie des serpentinites*). L'augmentation importante du volume en lien avec la

serpentinisation est également perceptible au niveau de veines (e.g. Andreani et al., 2007 ; Rouméjon & Cannat, 2014 ; Rouméjon et al., 2015), ou de figures en amande dans les serpentinites (*kernel pattern*, O'Hanley, 1992).

En termes de composition chimique, cette augmentation importante du volume au cours de la serpentinisation est en accord avec l'idée qui prévaut aujourd'hui, bien qu'encore débattue (e.g. Malvoisin, 2015), d'une serpentinisation isochimique (e.g. O'Hanley, 1996 ; Deschamps et al., 2013). En effet, les serpentinites ayant une densité bien moindre par rapport à leur protolithe ultramafique ( $2.5 \text{ g.cm}^{-3}$  en moyenne pour une serpentinite contre  $3.3 \text{ g.cm}^{-3}$  pour une péridotite fraîche), une serpentinisation à volume constant impliquerait nécessairement une perte massive d'éléments chimiques. En comparant la perte au feu (L.O. I., liée sous couvert d'observations pétrographiques au taux de serpentinisation), avec la somme des oxydes majeurs ( $\text{MgO} + \text{FeO}_{\text{Total}} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{CaO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{NiO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$ ) et la teneur en  $\text{SiO}_2$  d'une compilation d'analyses géochimiques en roche totale de 899 péridotites serpentinisées, Deschamps et al. (2013) mettent en évidence que le rapport  $\frac{\text{SiO}_2}{\sum \text{oxydes}}$  n'est pas affecté de manière significative par la serpentinisation (Fig. I-26).

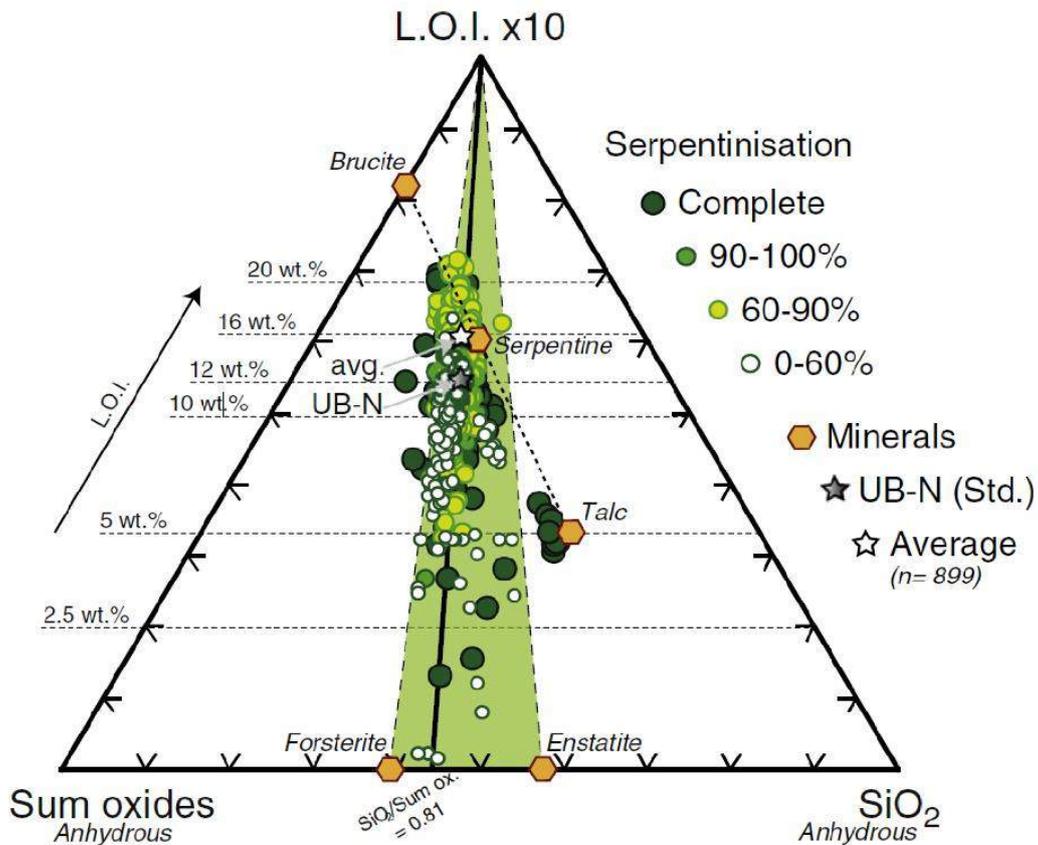


Figure I-26 : Diagramme ternaire représentant la perte au feu (L.O.I, Loss On Ignition), la somme des oxydes majeurs et la teneur en  $\text{SiO}_2$  en roche totale pour 899 péridotites serpentinisées et serpentinites. Hormis pour les échantillons riches en talc, le budget géochimique ne semble pas être affecté par la serpentinisation. Par Deschamps et al. (2013).

La constance de ce rapport ( $\frac{SiO_2}{\Sigma oxydes} = 0.81, n = 899$ ) pour une large gamme de taux de serpentinitisation atteste que la réaction n'affecte pas ou très peu les concentrations en éléments majeurs à l'échelle de la roche totale.

Ces résultats sont en accords avec de nombreuses études visant à évaluer les flux géochimiques lors de la serpentinitisation, qui aboutissent la même conclusion, mais qui dénotent cependant un appauvrissement systématique en calcium au cours de la serpentinitisation (Miyashiro et al., 1969 ; Coleman & Keith, 1971 ; Janecky & Seyfried, 1986 ; Palandri & Reed, 2004 ; Iyer et al., 2008). Dans leur compilation, Deschamps et al. (2013) soulignent en effet que l'essentiel des serpentinites analysées présentent des concentrations en CaO inférieures à celles du manteau appauvri (*depleted mantle*, Salters & Stracke, 2004) (Fig. I-27).

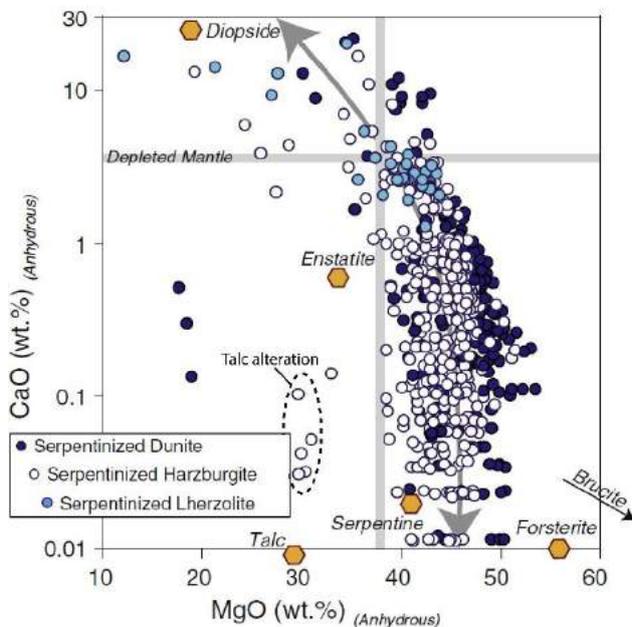


Figure I-27 : Concentration en CaO (wt. %) par rapport à la concentration en MgO (wt. %) de la compilation de Deschamps et al. (2013). Les concentrations sont recalculées de sorte à ne pas prendre en compte l'hydratation. Par Deschamps et al. (2013).

Il est cependant difficile de statuer quant à l'origine de cet appauvrissement en CaO qui pourrait être aussi bien lié à la serpentinitisation qu'à un appauvrissement du protolithe, plus ou moins résiduel (Deschamps et al., 2013). En effet, les clinopyroxènes étant riches en calcium, les serpentinites issues d'un protolithe lherzolitique sont logiquement plus riches en CaO (>1.5 wt. %, Fig. I-27) que les serpentinites issues de protolithes harzburgitiques et dunitiques, dont les concentrations en CaO sont essentiellement comprises entre 0.01 et 2 wt. % (Fig. I-27). Ces concentrations en CaO sont par ailleurs similaires à celles rapportées pour des péridotites abyssales et ophiolitiques anhydres (Bodinier & Godard, 2003 ; Niu, 2004).

Des processus d'altération impliquant des fluides riches en CO<sub>2</sub> peuvent à l'inverse engendrer la précipitation de carbonates sous forme de veines, de patchs, ou de pseudomorphoses des minéraux serpentiniteux, conduisant à une augmentation de la teneur en calcium des serpentinites (e.g. Seifert & Brunotte, 1996 ; O'Hanley, 1996 ; Hopkinson et al., 2000 ; Klein & McCollom, 2013). Ces processus d'altération ne sont cependant pas directement liés à la serpentinisation.

Parmi les sujets encore débattus concernant la chimie de la réaction de serpentinisation demeure l'évolution du rapport  $\frac{MgO}{SiO_2}$  au cours de la réaction. De nombreuses études portant sur la chimie des péridotites et des serpentinites abyssales ont permis de mettre en évidence que ces roches présentaient des rapports  $\frac{MgO}{SiO_2}$  inférieurs à leurs homologues continentales (plus de 5 % inférieurs au *terrestrial array*, Snow & Dick, 1995 ; Niu, 2004 ; Deschamps et al., 2013 ; Malvoisin, 2015) (Fig. I-28). Cependant, l'origine de cette diminution du rapport  $\frac{MgO}{SiO_2}$  ne fait pas consensus. La première interprétation, longtemps acceptée, est formulée par Snow & Dick (1995). Selon ces auteurs, cette différence de composition n'est pas liée à la serpentinisation mais à une dissolution de la brucite couplée à une dissolution incongruente de l'olivine lors d'interactions avec l'eau de mer à de forts rapports eau/roche (10<sup>3</sup>-10<sup>5</sup>) et à basse température (<150 °C, température en dessous de laquelle l'eau de mer est sous-saturée vis-à-vis des phases minéral magnésiennes). Le caractère isochimique de la réaction de serpentinisation n'est donc pas remis en cause.

D'autre part, les récents travaux de Malvoisin (2015), remettent en question cette interprétation ainsi que le caractère isochimique de la serpentinisation. En se basant sur une compilation géochimique de péridotites serpentinisées en contexte abyssal, Malvoisin (2015) met en évidence une diminution systématique du rapport  $\frac{MgO}{SiO_2}$  en lien avec la serpentinisation, pouvant atteindre 11 % par rapport à des péridotites non serpentinisées (Fig. I-28). Malvoisin (2015) pointe aussi le fait que les modèles thermodynamiques de serpentinisation isochimique prédisent la formation de brucite à hauteur d'environ 40 mol. % du produit de serpentinisation total. Or, cette phase magnésienne n'est pas observée dans de telles proportions dans les serpentinites naturelles. Il propose alors des modèles thermodynamiques considérant des assemblages minéralogiques plus proches des faciès observés (essentiellement serpentine et magnétite). Sur la base de ces modèles, il interprète la baisse du rapport  $\frac{MgO}{SiO_2}$  comme résultant

de réactions de serpentinisation faisant intervenir des fluides hydrothermaux enrichis en silice par des interactions avec des intrusions mafiques.

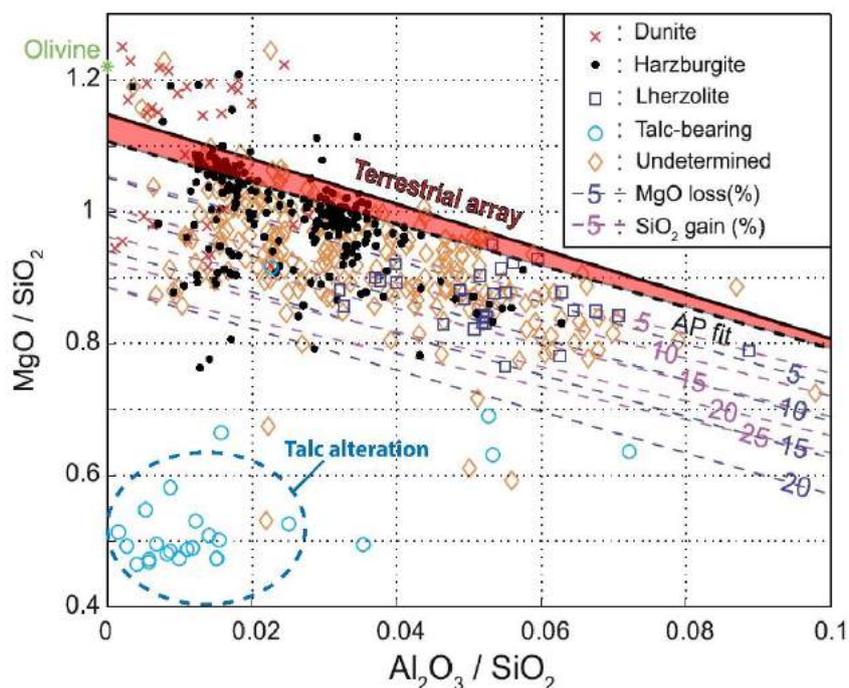


Figure I-28 : Représentation graphique du rapport  $MgO/SiO_2$  en fonction du rapport  $Al_2O_3/SiO_2$  des péridotites abyssales compilées par Malvoisin (2015). La zone rouge correspond au Terrestrial array et aux compositions de péridotites dont la perte au feu (L. O. I) est inférieure à 4 wt. %. La majorité des péridotites serpentinisées présente des valeurs de  $MgO/SiO_2$  plus basses que le champ des péridotites non altérées, attestant de la baisse de ce rapport lors de la serpentinisation. D'après Malvoisin (2015).

Pour des rapports eau/roche importants ( $>20$ ), ces modèles prédisent une stabilité du talc. Ces résultats sont en accord avec les observations réalisées sur des échantillons altérés riches en talc et fortement enrichis en  $SiO_2$ , prélevés au niveau de dorsales médio-océaniques (rapport  $\frac{MgO}{SiO_2}$  diminué de près de 50%, Paulick et al., 2006 ; Boschi et al., 2008 ; Harvey et al., 2014) (Fig. I-28).

Cependant, comme exposé précédemment, la compilation de Deschamps et al. (2013) atteste d'un rapport  $\frac{SiO_2}{\Sigma oxydes}$  constant (en moyenne 0.81,  $n = 899$ ) et ne met en évidence un enrichissement en silice que pour une faible minorité d'échantillons, notamment les serpentinites riches en talcs (Fig. I-26). Ainsi les modèles de serpentinisation non isochimique de Malvoisin (2015), impliquant un enrichissement en silice des serpentinites, ne semblent pas applicables à l'ensemble de serpentinites abyssales. Ces modèles impliquant des fluides hydrothermaux riches en silice, il n'apparaît pas évident qu'ils soient généralisables à la réaction de serpentinisation.

Les implications concernant le budget géochimique de la serpentinisation sont nombreuses. Pour l'instant l'idée d'une serpentinisation globalement isochimique domine, bien que les récents travaux de Malvoisin (2015) soient à considérer. Si des précautions sont à prendre à l'égard de certains éléments comme le calcium, le magnésium et la silice, il semblerait que la majorité des variations importantes de concentrations en éléments majeurs à l'échelle de la roche totale soit imputable au protolithe. La chimie des éléments traces en revanche, peut quant à elle être fortement impactée par la serpentinisation. Plus complexe, ce sujet sera abordé par la suite (Cf. partie I.3.3.2. *Chimie des serpentinites et serpentines abyssales* et partie I.3.3.4. *Chimie des serpentinites en contexte de subduction*).

### I.3.2.2. Cristallographie des serpentines

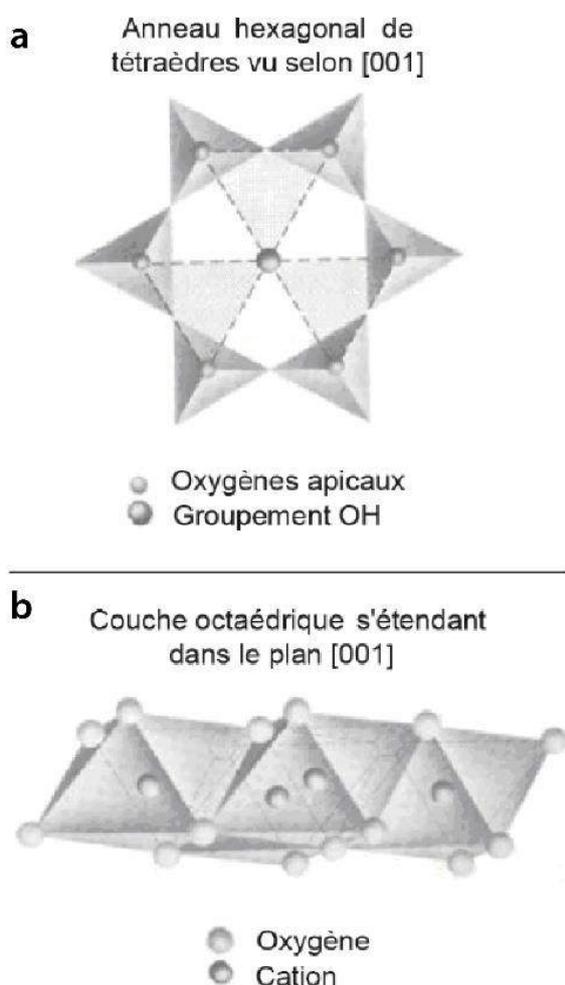


Figure I-29 : (a) Couche tétraédrique et (b) octaédrique constitutives des phyllosilicates de type TO (d'après Klein et Hurlbut, 1993).

Les serpentines sont des phyllosilicates (silicates en feuillets) ferromagnésiens trioctaédriques de type TO. Elles sont composées d'un empilement à l'infini de feuillets élémentaires eux-mêmes composés d'un empilement de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O). La couche T est composée d'un assemblage de groupements tétraédriques  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  au sein desquels un cation central  $\text{Si}^{4+}$  (parfois substitué par un cation trivalent  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) est associé à 4 oxygènes. Trois de ces atomes d'oxygène, dis basaux, sont partagés avec les cations voisins du même plan formant un assemblage hexagonal (Fig. I-29a). Les atomes d'oxygènes restants, dis apicaux, assurent la liaison avec la couche octaédrique. Les couches octaédriques sont constituées d'un cation central  $\text{Mg}^{2+}$  (pouvant être substitué par un cation divalent  $\text{Fe}^{2+}$  ou trivalent,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  par exemple), lié à 6 oxygènes ou à un groupement OH (Fig. I-29b). Les différents feuillets élémentaires de

la serpentine sont faiblement liés par des liaisons hydrogènes. L'espace interfoliaire de 7.2 Å séparant deux feuillets peut rester vacant ou être occupé par d'autres cations, des groupements hydroxyles ou des molécules d'eau.

La formule théorique idéale de la serpentine est  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ . Pour cette composition correspondant au pôle pur magnésien, les serpentines sont constituées de couches octaédriques purement magnésiennes (O) et de couches tétraédriques totalement silicatées (T). Une telle composition implique une différence de longueur entre les couches T et O suivant l'axe y (couche T=9.15 Å, couche O=9.43 Å). Cette spécificité propre aux serpentines, appelée désaccord paramétrique (e.g. Auzende, 2003) doit être compensée pour assurer la stabilité de la structure (Wicks & Whittaker, 1975). Ainsi, différents processus d'accommodation de ce désaccord paramétrique aboutissent à plusieurs types de structures microcristallines, notamment les quatre variétés majeures de la serpentine : la lizardite, le chrysotile, l'antigorite et la serpentine polygonale (Fig. I-30).

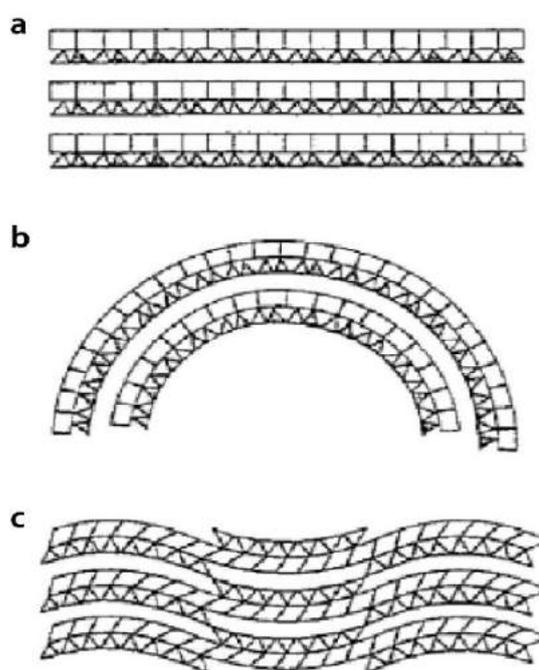


Figure I-30 : Structures cristallographiques des trois principales variétés de serpentinite : (a) la lizardite, (b) le chrysotile et (c) l'antigorite. Les triangles symbolisent les tétraèdres silicatés et les carrés représentent les octaèdres magnésiens (Mével, 2003).

Ces différentes variétés de serpentine ont des compositions similaires, bien que légèrement différentes (e.g. Mellini et al., 1987). Comme énoncé précédemment, des substitutions sont possibles au sein des groupements tétraédriques et octaédriques des serpentines, se traduisant par de légères hétérogénéités chimiques.

#### *La lizardite*

La lizardite tire son nom de la péninsule de Lizard en Cornouailles (Royaume-Uni) où elle fût décrite pour la première fois. Il en existe plusieurs types mais la plus rencontrée est la lizardite-1T (Fig. I-31). Elle correspond à la variété plane des serpentines. Le désaccord paramétrique est accommodé de la façon la plus simple, par une légère rotation des tétraèdres de la couche T. La couche tétraédrique passe ainsi d'une symétrie hexagonale à une symétrie

ditrigonale, permettant le maintien d'une structure plane (Mellini, 1982 ; Mellini & Zanazzi, 1987).

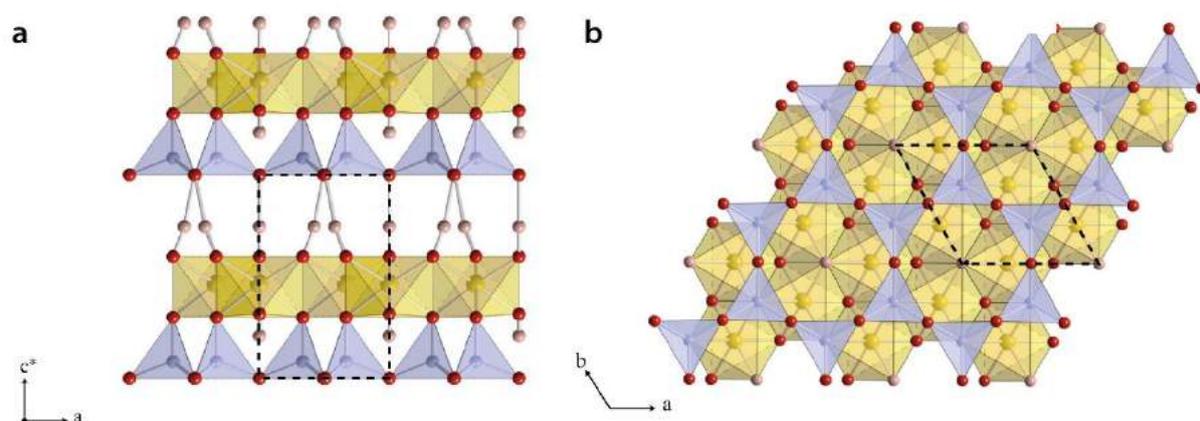


Figure I-31 : Structure cristallographique de la lizardite-1T. (a) Vue selon la direction [010] et (b) selon la direction [001] (d'après Mellini, 1982). Les tétraèdres des couches T sont représentés en violet et les octaèdres des couches O en jaune. Les atomes de Si apparaissent en bleu, les atomes d'O en rouge, les atomes d'hydrogène en rose et les atomes de magnésium en jaune. Le cadre en pointillé limite la maille cristallographique dont les paramètres sont les suivants :  $a=5.3 \text{ \AA}$ ,  $b=9.2 \text{ \AA}$  et  $c=7.2 \text{ \AA}$ . D'après Auzende, (2003).

La substitution d'une partie des cations  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  par des cations  $\text{Al}^{3+}$  dont le rayon ionique est plus important peut également entraîner une diminution du désaccord paramétrique, et ainsi contribuer à l'aplanissement de la structure (Wicks & Whittaker, 1975 ; Caruso & Chernosky, 1979). De plus, la substitution des ions quadrivalents ( $\text{Si}^{4+}$ ) des sites tétraédriques et des ions bivalents ( $\text{Mg}^{2+}$ ) des sites octaédriques par des cations trivalents comme  $\text{Al}^{3+}$ , peut entraîner un excès de charges négatives dans les sites tétraédriques et un excès de charges positives dans les sites octaédriques. Les interactions électrostatiques plus fortes résultant de ce déséquilibre de charge s'opposant à l'enroulement, elles contribuent à stabiliser l'ensemble (Mellini, 1982).

#### Le chrysotile

Le chrysotile est une variété de serpentine fibreuse (abestiforme). Elle fût longtemps utilisée comme variété d'amiante dans l'industrie et la construction avant d'être complètement interdite en raison de son incidence sur la santé publique (cancer de l'amiante, mésothéliome). L'aspect fibreux du chrysotile est lié à sa structure cristalline cylindrique (e.g. Whittaker, 1953). Cette structure résulte d'un enroulement total des feuillets en compensation du désaccord paramétrique (Fig. I-32a). Cet enroulement peut se faire autour de l'axe x (orthochrysotile) ou autour de l'axe y (parachrysotile, rarement observé dans la nature, Whittaker, 1953). Deux

modes d'enroulement se distinguent : un enroulement cylindrique (nucléation des tubes vers l'intérieur, Fig. I-32b), et un enroulement en spirale (nucléation hélicoïdale des tubes, Yada, 1967, 1971) (Fig. I-32c). Plus anecdotiquement, des enroulements coniques ont également été observés (e.g. Andreani et al., 2007).

Comme on peut le voir sur la Figure I-32 ci-dessous, le cœur du tube d'un diamètre avoisinant les 75 Å est vide. Ces espaces vides constituent des sites privilégiés pour le stockage d'éléments chimiques et de fluides (Deschamps, 2010 ; Wunder et al., 2010).

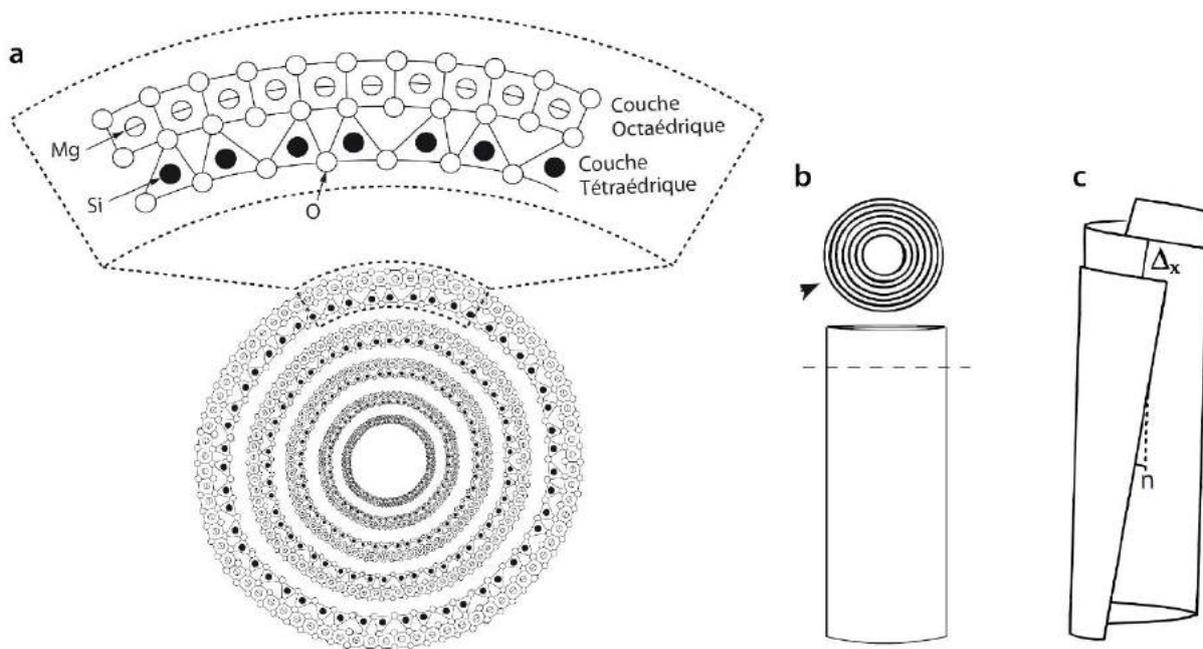


Figure I-32: Représentation schématique de (a) l'enroulement des feuillets, (b) du mode d'enroulement cylindrique et (c) de l'enroulement en spirale. D'après Ulrich, (2010).

### L'Antigorite

L'antigorite est la variété de haute température et de haute pression de la serpentine. Structuralement la plus complexe, elle est caractérisée par une ondulation des feuillets le long de l'axe *a*. Un renversement périodique de la polarité des couches tétraédriques au niveau du changement de la direction de courbure accompagne cette ondulation (Pauling, 1930 ; Kunze, 1958) (Fig. I-33). Ainsi, une compensation partielle du désaccord paramétrique dans chaque feuillet par une courbure adaptée fait de l'antigorite la structure la plus stable des serpentines (Wicks & O'Hanley, 1988).

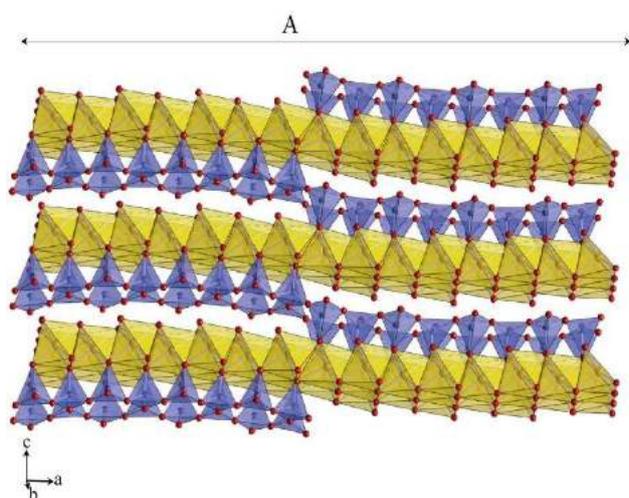


Figure I-33 : Structure cristallographique de l'antigorite. A correspond à la longueur d'onde de modulation (Auzende, 2003).

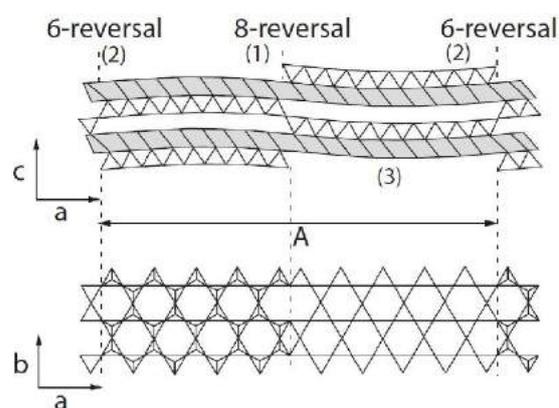


Figure I-34 : Projection schématique selon b (en haut) et c (en bas) de la structure de l'antigorite. (1) module à 8 tétraèdres (8-reversal) ; (2) module à 6 tétraèdres (6-reversal) ; (3) module de type lizardite. Pour cet exemple,  $m=19$  (Spinnler, 1985 ; Grobéty, 2003 ; Ulrich, 2010).

La structure de l'antigorite est définie par la longueur d'onde de cette modulation. Elle peut s'exprimer soit par la longueur de la superstructure (paramètre A en Å, Fig. I-33), soit par le nombre de tétraèdres contenus dans une période (paramètre m, Kunze, 1961). Cette longueur de modulation apparaît comme étant très variable, avec un paramètre A pouvant aller de 32 à 100 Å, soit un nombre de tétraèdres (m) compris entre 13 et 40, avec une valeur moyenne observée de 47 Å, soit 17 tétraèdres (Zussman et al., 1957 ; Chapman & Zussman, 1959 ; Kunze, 1961 ; Uehara & Shirozu, 1985 ; Wunder et al., 2001). Les inversions structurales accompagnant l'ondulation des feuillets forment trois modules, trois configurations différentes (Spinnler, 1985) (Fig. I-34) : (1) une figure de renversement formant des anneaux à 4 et 8 tétraèdres (notée 8-reversal) ; (2) une figure de renversement formant des anneaux de 6 tétraèdres (notée 6-reversal), et (3) des segments plats, similaires à ceux observés dans la lizardite. De ce fait, l'antigorite est considérée comme une série polysomatique constituée de ces trois modules (Spinnler, 1985). Ceci a une influence sur la composition chimique de cette phase de serpentine, car si la configuration 6-reversal possède la stœchiométrie de la lizardite, la configuration 8-reversal induit une perte en ions  $Mg^{2+}$  et groupements hydroxyles. Ainsi, l'antigorite ne présente pas une composition stœchiométrique idéale de serpentine (Wicks & Whittaker, 1975). Des antigorites présentant un m différent auront donc des compositions chimiques légèrement différentes, formant une série polysomatique entre les pôles brucite et talc.

### La serpentine polygonale

Comme le chrysotile, la serpentine polygonale est une variété de serpentine fibreuse. Elle présente des tubes plus courts que les tubes de chrysotile mais dont le diamètre, plus important, peut dépasser les 100 nm. L'enroulement est maintenu pour de plus grands diamètres par une polygonisation de la structure perpendiculairement à l'axe du tube. La structure de la serpentine polygonale apparaît donc comme étant intermédiaire entre la structure cylindrique du chrysotile et la structure plane de la lizardite. La serpentine polygonale se développe diamétralement autour de cœurs de chrysotile par des surcroissances de secteurs polygonalisés de type lizardite (Middleton & Whittaker, 1976 ; Cressey & Zussman, 1964) (Fig. I-35). Longtemps considérée comme une variété anecdotique par rapport au trois autres décrites précédemment (Wicks & O'Hanley, 1988), Baronnet et al. (1994) proposent alors que les serpentines polygonales soient une forme à part entière de serpentine, plus évoluée que le chrysotile.

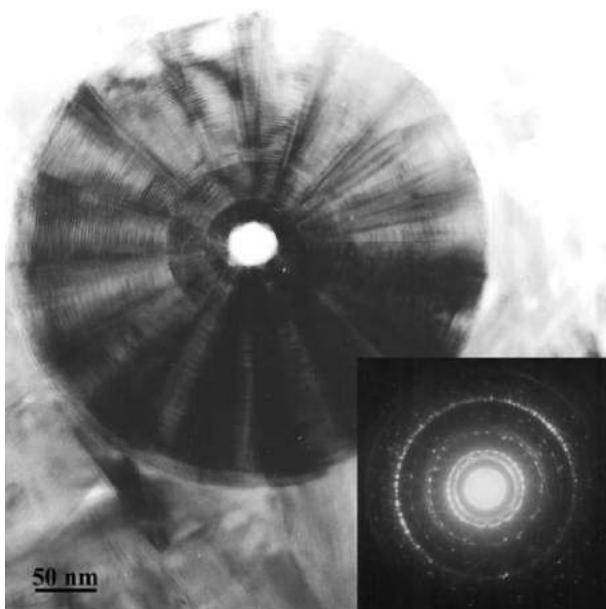


Figure I-35 : Serpentine polygonale autour d'un cœur de chrysotile observée selon l'axe c au microscope électronique à transmission et cliché de diffraction associé (en bas à droite, Andreani, 2003).

### I.3.2.3. Stabilité des serpentines

Les serpentines sont stables sur une large gamme de températures et de pressions, allant des conditions de surface à celles associées aux zones de subduction (Fig. I-36). Malgré des nombreux travaux, les champs de stabilité des espèces de serpentine décrites précédemment, notamment la lizardite, le chrysotile et l'antigorite, sont longtemps restés mal délimités (e.g. Bowen & Tuttle, 1949 ; Evans et al., 1976 ; Caruso et Chernosky, 1979 ; Berman et al., 1986, 1988, O'Hanley & Wicks 1995 ; Ulmer & Trommsdorff, 1995, Wunder & Schreyer, 1997). Néanmoins, ces travaux complétés par de récentes études (e.g. Evans, 2004, Perrillat et al.,

2005 ; Schwartz et al., 2013) sont consensuels quant au fait que la lizardite et le chrysotile soient des polymorphes de basses températures et de basses pressions, et que l'antigorite soit la variété de hautes températures et hautes pressions des serpentines (Fig. I-36).

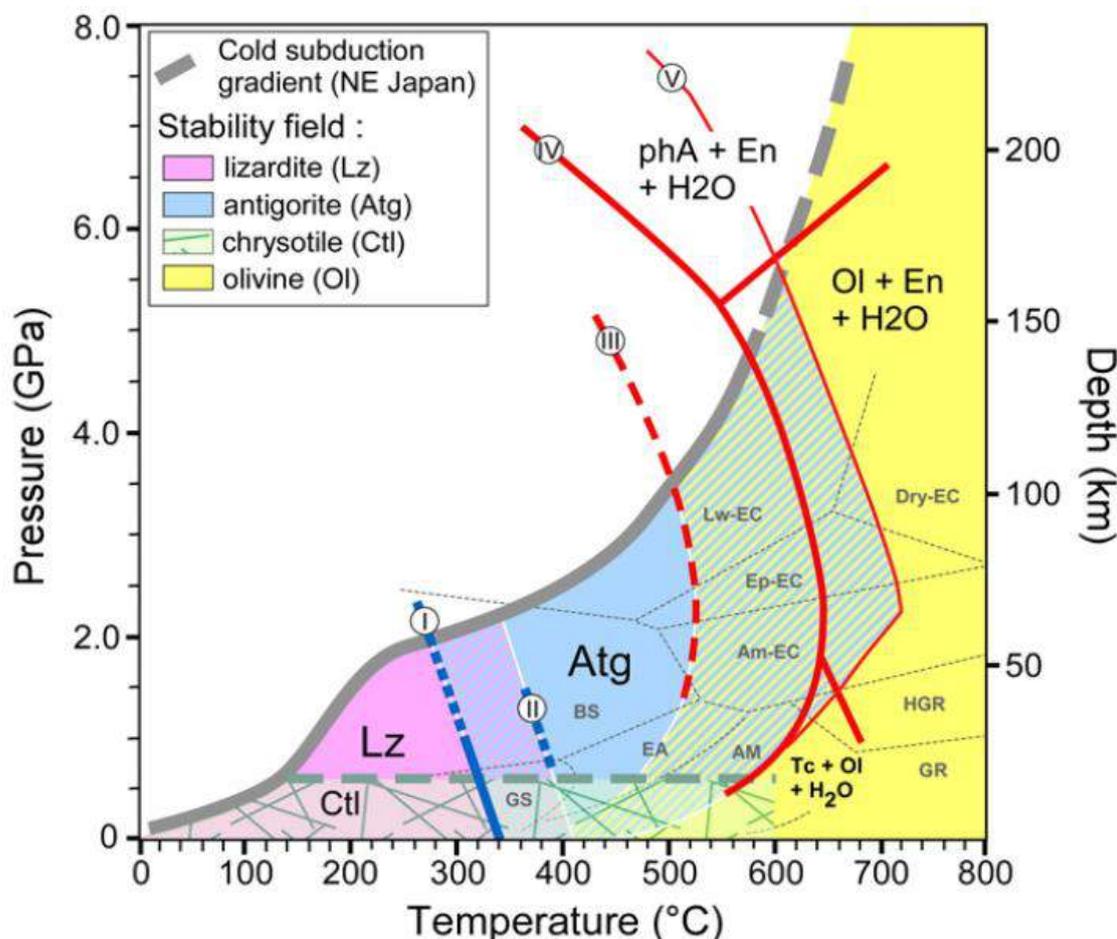


Figure I-36 : Diagramme pression/température présentant les champs de stabilité des différentes variétés de serpentine à partir de données expérimentales et d'observations sur des serpentinites naturelles. (I) Déstabilisation de la lizardite et apparition de l'antigorite (Evans, 2004). (II) Limite supérieure du domaine de stabilité de la lizardite dans des serpentinites naturelles (Schwartz et al., 2013). (III) Initiation de la déshydratation de l'antigorite en conditions anhydres (Perrillat et al., 2005). (IV) Limite de stabilité de l'antigorite synthétique dans un system MSH ( $MgO-SiO_2-H_2O$ , Wunder & Schreyer, 1997). (V) Courbe de déstabilisation totale de l'antigorite (Ulmer & Trommsdorff, 1995). Les domaines métamorphiques sont représentés par les traits gris en pointillés et un gradient de subduction froide par le trait gris plus épais (Liou et al., 2000). Par Guillot et al. (2015).

La lizardite et le chrysotile apparaissent comme étant stables pour des températures inférieures à 300 °C et des pressions inférieures à 2 GPa. La lizardite est considérée comme plus stable que le chrysotile hormis pour des forts rapports eau/roche pour lesquels le chrysotile est plus facilement formé, notamment sous forme de veines dans les systèmes fracturés (e.g. Evans, 2004).

Ces résultats sont confirmés par les récents travaux de Schwartz et al. (2013). Ces auteurs se sont intéressés aux phases de serpentine et aux textures en présence le long du gradient métamorphique associé au prisme d'accrétion alpin. Ils mettent en évidence une déstabilisation des assemblages lizardite/chrysotile pour des températures excédant les 300 °C (Fig. I-37).

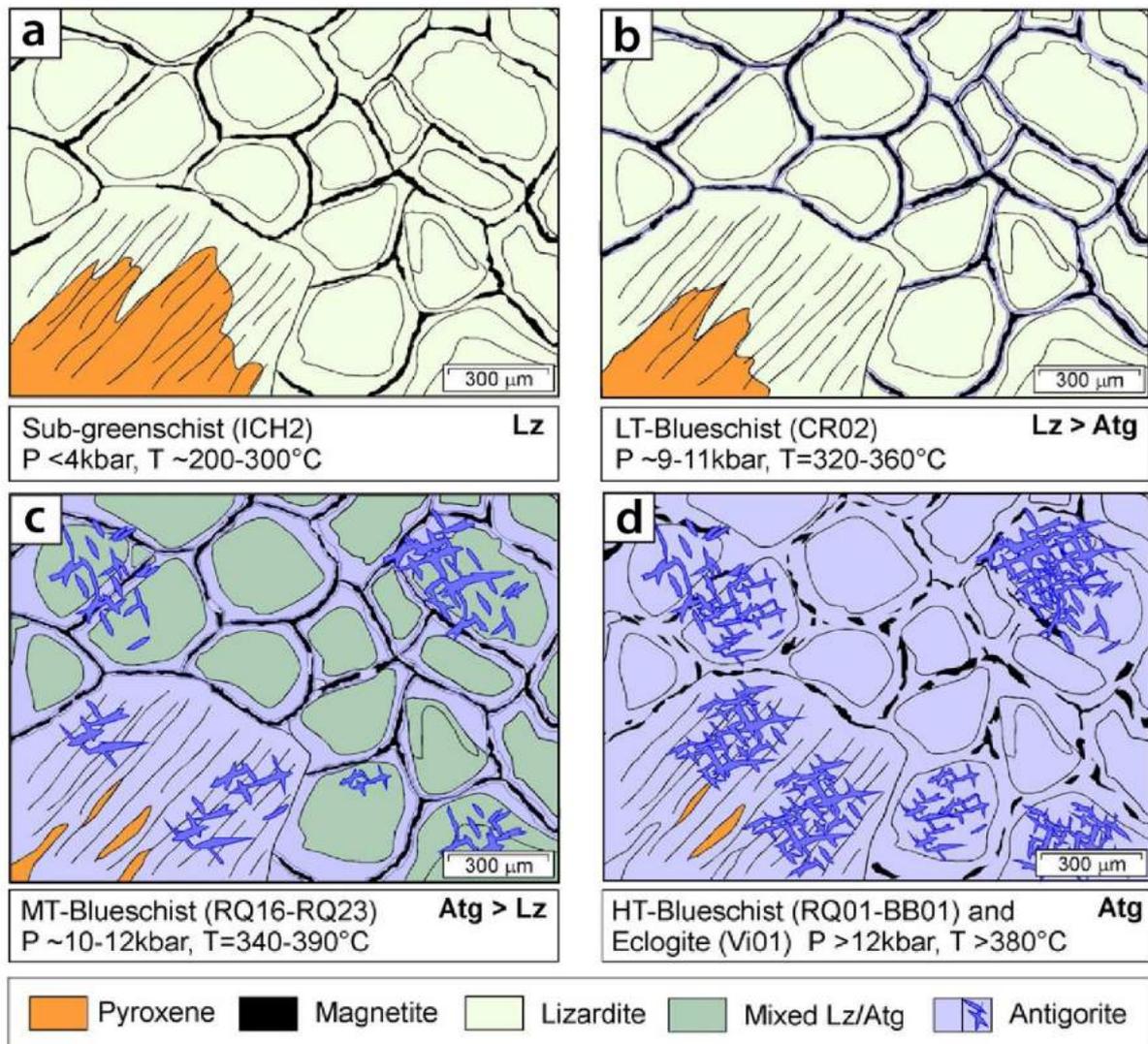


Figure I-37 : Représentation schématique du processus d'antigoritisation affectant des serpentinites naturelles sous un gradient métamorphique haute pression. Seules la lizardite et l'antigorite sont considérées. (a) Pour un faciès schiste vert inférieur, la lizardite est la seule variété de serpentine présente. (b) Pour un faciès schiste bleu basse température, l'antigorite apparaît en bordure de grains par des processus de dissolution-précipitation. (c) Pour un faciès schiste bleu moyenne température, l'antigorite devient la phase majoritaire. L'antigorite est présente à l'intergrain et les cœurs de grains sont composés d'un mélange d'antigorite et de lizardite. (d) Pour un faciès schiste bleu haute température, l'antigorite est l'unique variété de serpentine en présence. Elle apparaît sous la forme de lames interpénétrées oblitérant la texture maillée initiale (Cf. partie I.3.2.4. *Pétrographie des serpentinites*). Par Schwartz et al. (2013).

Concernant la transition lizardite/antigorite, les données de terrain (e.g. Schwartz et al., 2013) et expérimentales (e.g. Evans, 2004) attestent d'une apparition de l'antigorite pour des températures d'environ 320 °C (Fig. I-37). Entre 320 et 390 °C, la lizardite est progressivement remplacée par de l'antigorite au niveau des joints de grains. Au-delà de 390 °C, l'antigorite est la seule variété stable. Ces résultats sont en accord avec les données de terrain, qui attestent que l'antigorite est quasiment systématiquement associée à de hauts grades métamorphiques (e.g. Guillot et al., 2000, 2001, 2009 ; Hattori & Guillot, 2007).

Pour des serpentinites naturelles, la déstabilisation de l'antigorite (*antigorite breakdown*) s'initie à des températures supérieures à 460 °C (Schwartz et al., 2013). L'antigorite est alors remplacée par des olivines dites secondaires suivant la réaction de déshydratation suivante (Schwartz et al., 2013) :



A basse pression (< 2 GPa), du talc peut également être formé selon la réaction suivante (Ulmer & Trommsdorff, 1995) :



A des pressions supérieures à 2Gpa, la réaction ne produit plus de talc mais de l'enstatite selon la réaction qui suit (Ulmer & Trommsdorff, 1995) :



L'antigorite est intégralement déstabilisée entre 650 et 720 °C (Ulmer & Trommsdorff, 1995 ; Wunder & Schreyer, 1997). En termes de pression, la limite de stabilité de l'antigorite est encore mal contrainte. En travaillant sur des serpentinites naturelles, Ulmer & Trommsdorff, (1995) ont proposé que l'antigorite puisse être stable pour des pressions allant jusqu'à 70 kbar à 500 °C (Fig. I-36). Sur des systèmes MSH (MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O), Bose & Ganguly (1995) ont quant à eux obtenu des antigorites stables jusqu'à 90 kbar pour la même température. Cette différence pourrait en partie s'expliquer par le fait qu'Ulmer & Trommsdorff, (1995) ont

travaillé sur des serpentinites naturelles potentiellement légèrement substituées en Al et Fe (Deschamps, 2010).

La déshydratation de l'antigorite a une influence non négligeable sur la formation des magmas d'arc (e.g. Scambelluri et al., 1995 ; Hattori & Guillot, 2003, 2007). C'est pourquoi contraindre finement les limites supérieures en pression du champ de stabilité de l'antigorite, et donc indirectement sa profondeur de stabilité, sera un challenge à accomplir dans le futur pour la compréhension optimale du cycle géochimique des zones de subduction (Deschamps, 2010).

#### I.3.2.4. Pétrographie des serpentinites

##### *La microscopie optique*

Si l'étude et la reconnaissance des serpentines dans une roche est relativement aisée en microscopie optique traditionnelle en raison de leurs textures et leur propriétés optiques particulières, il est cependant très difficile d'identifier par ce biais les différentes variétés de serpentine. L'étude des textures peut néanmoins apporter des indications quant aux variétés structurales en présence. Deux types de textures caractéristiques sont récurrents dans les roches ultramafiques serpentinisées (e.g. O'Hanley, 1996).

- Les textures pseudomorphiques

On parle de texture pseudomorphique (Fig. I-38a, b, c, d) lorsque les caractéristiques texturales du protolithe sont préservées. Elles sont en général associées à une serpentinitisation statique, dans les domaines de stabilité de la lizardite et du chrysotile (e.g. Mével, 2003). Dans le cas d'une matrice dunitique par exemple, ou du moins en ne considérant que l'olivine, ce type de texture produit une maille, on parle alors texture maillée, de texture *mesh* (e.g. Rouméjon & Cannat, 2014). La serpentine et les autres produits de serpentinitisation comme la magnétite et la brucite sont localisés en bordure des grains d'olivine. Selon le taux de serpentinitisation, les reliques d'olivine formant les cœurs de maille sont plus ou moins conservées, elles sont intégralement remplacées par des phases de serpentine quand la serpentinitisation est totale. Même dans ce cas, l'aspect visuel maillé est renforcé par l'apparence parfois fibreuse des serpentinites en périphérie des reliques d'olivine (serpentinisées ou non). Cet aspect « fibreux » n'est pas nécessairement lié à la présence de chrysotile mais à des lamelles de lizardite empilées, on parle alors de lizardite en pseudo-colonnes (*pseudo-columnar lizardite*, Cressey, 1979 ; Rumori et al., 2004 ; Boudier et al., 2010 ; Rouméjon & Cannat,

2014). Si les conditions de serpentinisation sont constantes jusqu'à la transformation totale de l'olivine, le cœur de maille peut ne pas présenter de délimitation marquée avec les bordures, on parle alors de texture pseudomorphique en sablier (*hourglass*). La serpentinisation des pyroxènes peut également donner des textures pseudomorphiques appelées bastites. Elles sont la plupart du temps aisément reconnaissables du fait de la conservation des clivages du pyroxène initial malgré la serpentinisation (Fig. I-38c, d). D'après Viti et Mellini (1998), les bastites sont constituées de serpentines mal cristallisées. Que la serpentinisation soit complète ou non, la lizardite est généralement la variété la plus présente pour les textures pseudomorphiques. Elle y est souvent associée à du chrysotile ou de la serpentine polygonale. Par ailleurs, le chrysotile, reconnaissable par son aspect fibreux et des teintes de biréfringence parfois plus vives, est souvent présent sous forme de veines recoupant les mailles (Andreani, 2003) (Fig. I-38e, f).

- Les textures non-pseudomorphiques

Elles résultent d'une serpentinisation ayant totalement oblitéré la texture primaire. Elles sont caractérisées par l'interpénétration de lames de serpentine. La variété de serpentine dominante est l'antigorite pour ce genre de texture (O'Hanley, 1996) (Fig. I-38e, f).

En plus de l'étude des textures et toujours en microscopie optique classique, l'étude de l'aspect et des propriétés optiques des cristaux peut parfois permettre de distinguer les variétés structurales de serpentine en présence. Il est possible de distinguer les serpentines des minéraux primaires de par leur faible biréfringence en lumière polarisée analysée (Fig. I-38, LPA, teintes de polarisation du premier ordre) et leur faible relief et lumière naturelle et réfléchi. La biréfringence peut aussi être un facteur discriminant pour distinguer les variétés de serpentine fibreuses qui présentent généralement des teintes plus vives en LPA pouvant, bien que rarement, atteindre le second ordre (Andreani, 2003) (Fig. I-38e, f). Aussi, la structure cristalline fibreuse du chrysotile et de la serpentine polygonale est parfois perceptible, cela pouvant permettre de les différencier de la lizardite et de l'antigorite qui présentent un habitus cristallin en lamelles. Néanmoins, des confusions sont possibles. La lizardite en pseudo-colonnes d'aspect fibreux constituant souvent les bords de maille d'une texture pseudomorphique peut par exemple être facilement confondue avec du chrysotile ou de la serpentine polygonale. Il existe néanmoins des critères discriminants pour des cristaux de taille importante comme une extinction roulante pour les variétés fibreuses et des clivages parfait selon (001) et des angles  $2V$  entre les axes optiques différents pour la lizardite et l'antigorite.

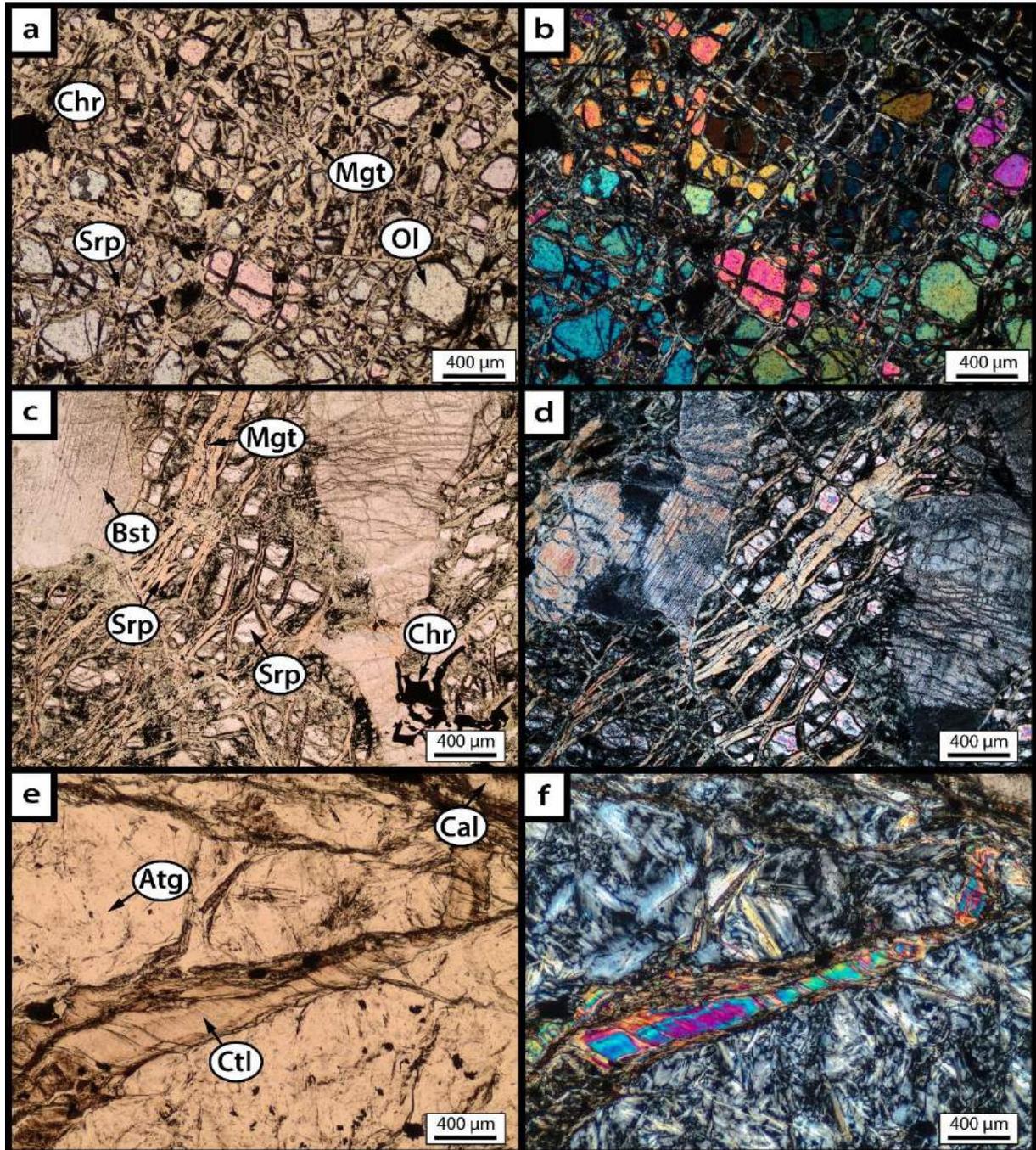


Figure I-38 : Photographies en microscopie optique en lumière naturelle (a, c, e) et polarisée analysée (b, d, f). (a, b) Dunite partiellement serpentinisée présentant une texture pseudomorphique de type maillée où la serpentine (Srp, probablement de la lizardite, associée à du chrysotile et de la serpentine polygonale) remplace partiellement les olivines (Ol) en bordure de grains. De la magnétite (Mgt) est associée à la serpentine en intergrains et des chromites (Chr) sont également présentes (massif de Sumail, ophiolite d'Oman). (c, d) Harzburgite intégralement serpentinisée présentant également une texture pseudomorphique. Deux bastites (Bst, ici anciens Opx) sont bien visibles de part et d'autre d'un îlot présentant une texture maillée (anciennement des olivines). Les variétés de serpentine en présence sont là aussi essentiellement de la lizardite, associée à du chrysotile. On note également la présence de magnétite à l'intergrain (Serra do Tapa, *Araguaia Belt*, Brésil). (e, f) Matrice antigoritique (Atg) présentant une texture non pseudomorphique et veine de chrysotile (Ctl) de type crack-seal (Andreani, 2003) associée à de la calcite (Cal), dans une harzburgite intégralement serpentinisée (Aït Ahmane, ophiolite de Bou Azzer, Maroc).

Cependant, de telles caractéristiques sont rarement observables. Les différentes variétés structurales de serpentine sont, de plus, souvent intimement associées dans la matrice serpentineuse. Ainsi, la discrimination des différentes variétés de serpentine en microscopie optique est délicate et les risques de mauvaises interprétations sont grands. C'est pourquoi il est souvent nécessaire d'utiliser des méthodes de caractérisation plus complexes comme la diffraction des rayons X, la microscopie électronique en transmission ou la spectroscopie Raman et infrarouge.

#### La diffraction des rayons X

Sensible à l'orientation des cristaux, la diffraction des rayons X peut permettre d'identifier les différentes variétés structurales de serpentine (Fig. I-39). Cette méthode utilise un faisceau de rayon X qui, lorsque qu'il rencontre une structure cristalline, est diffracté selon des directions spécifiques au matériel analysé.

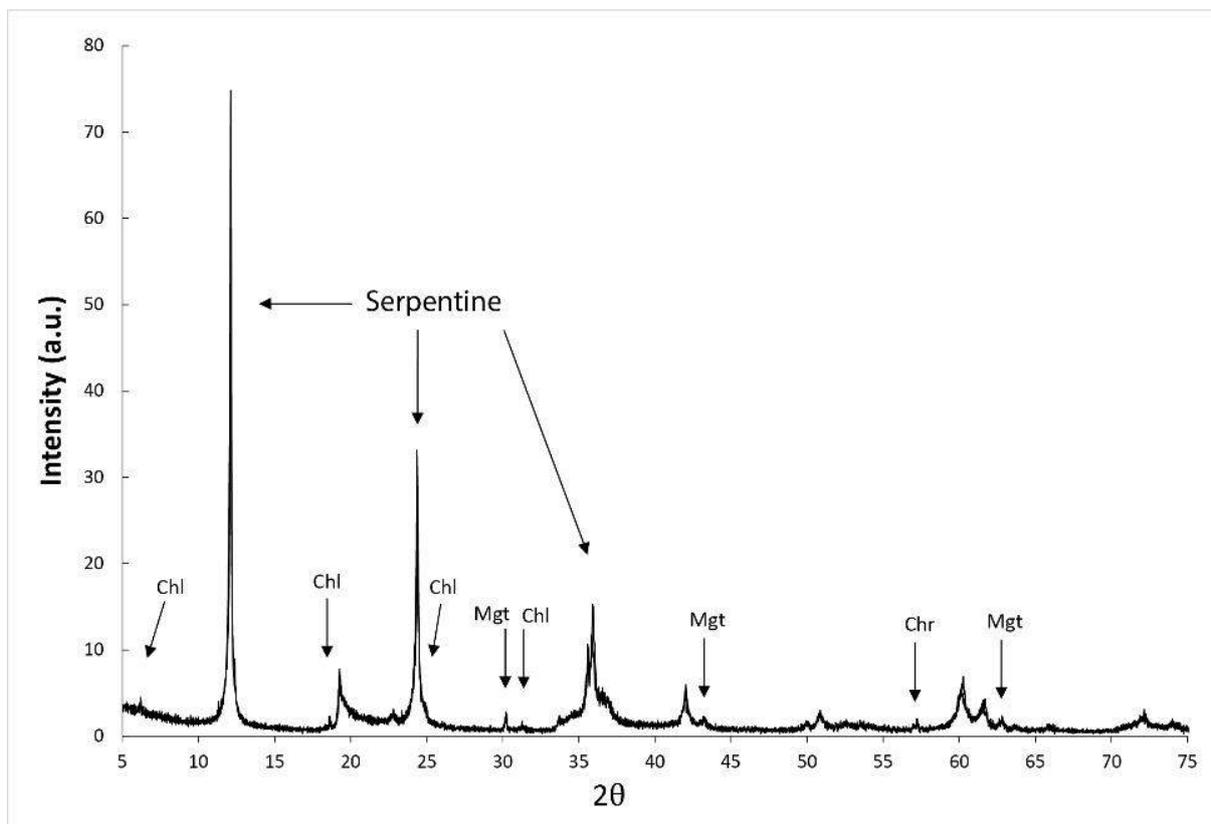


Figure I-39 : Exemple de diffractogramme pour une analyse de diffraction des rayons X réalisée sur une serpentinite de l'unité ultramafique d'Aït Ahmane (Ophiolite de Bou Azzer, Anti-Atlas, Maroc), permettant l'identification de lizardite et de chrysotile comme phases de serpentine et de chlorite (Chl), magnétite (Mgt) et chromite (Chr) comme phases accessoires (Hodel et al., 2017). Les pics de référence pour chaque espèce minérale sont disponibles sur la base de données *RRUFF.info*.

Les longueurs d'onde des rayons X diffractés sont directement dépendantes des caractéristiques cristallographiques des minéraux traversés, permettant ainsi leur identification (Fig. I-39). Cependant, la mesure se réalisant la plupart du temps sur des poudres, la proportion de chaque variété de serpentine et des autres minéraux composant la roche est moyennée. Cette méthode sur roche totale est donc plutôt qualitative et ne permet pas de caractériser finement les différentes variétés de serpentine *in-situ*. Il faut noter également que la similarité entre la structure de la lizardite et la structure en secteurs plans de la serpentine polygonale ne permet pas leur distinction par cette méthode. Cette technique demeure néanmoins largement utilisée pour identifier les différents produits de serpentinisation ou de déserpentinisation (e.g. Perrillat et al., 2005 ; Marcaillou et al., 2011 ; Schwartz et al., 2013).

#### La microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) est un des moyens les plus fiables pour identifier précisément les différentes variétés structurales de serpentine (e.g. Baronnet et al., 1994 ; Baronnet & Devouard, 1996 ; Auzende et al., 2002 ; Auzende, 2003 ; Andréani, 2003 ; Evans et al., 2013) (Fig. I-40).

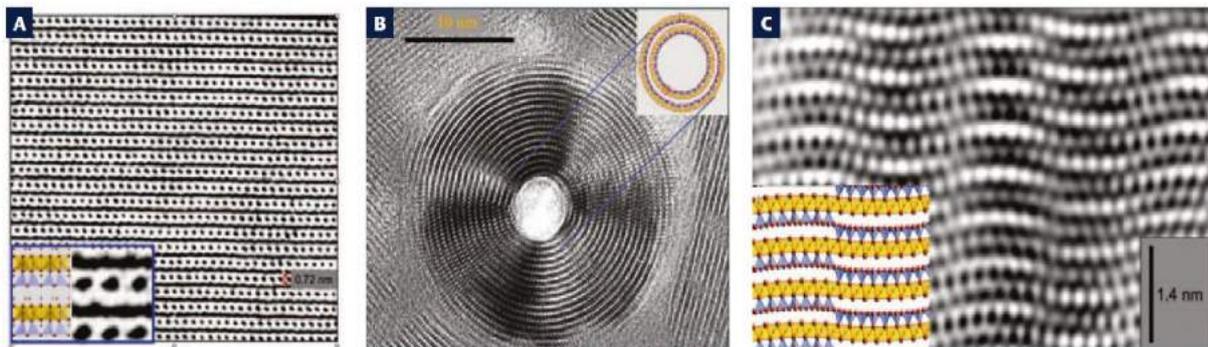


Figure I-40 : Exemple de photographies réalisées au MET permettant d'identifier avec certitude les différentes variétés structurales de serpentines. (a) Structure plane de la lizardite. Seuls les atomes de Mg et de Si sont visibles sur l'image produite. De par la faible distance entre les atomes de magnésium, ils apparaissent comme une bande sombre continue. Chaque paire d'atomes de Si apparaît comme une tache sombre. (b) Section d'un nanotube de chrysotile dont le cœur est vide. (c) Structure modulée de l'antigorite. Par Evans et al. (2013).

Cette méthode, assez lourde en termes de préparation, consiste à faire passer un faisceau d'électrons à travers un échantillon et d'en récupérer le faisceau transmis afin de construire une image bidimensionnelle de la structure du matériel traversé suivant une direction donnée. La résolution de quelques Å apportée par cette technique permet l'observation de la structure

cristalline de l'échantillon. La visualisation de l'organisation des feuillets des minéraux serpentiniteux rend ainsi possible leur identification.

#### La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman (basée sur l'effet Raman dont elle porte le nom, e.g. Smith et Dent, 2005) est basée sur les modes de vibration des liaisons chimiques d'un solide ou d'une solution lorsque qu'elles sont excitées par une source laser. Un faisceau de lumière monochromatique (laser) est envoyé sur l'échantillon, puis la lumière diffusée est analysée. Les variations d'énergie entre les photons incidents et les photons diffusés renseignent sur les niveaux énergétiques de vibration des liaisons excitées.

D'une analyse Raman résulte un spectre où figure en abscisse la fréquence des photons incidents et en ordonnée l'énergie correspondant aux vibrations des liaisons excitées (Fig. I-41). La fréquence de vibration d'une liaison est dépendante de sa force, des fréquences importantes traduisant des liaisons fortes et inversement. Ainsi, les liaisons de type (Si-O) vibrent à plus basse fréquence que les liaisons hydroxyles (O-H). Typiquement, pour les minéraux serpentiniteux, les modes de vibration s'étalent entre 150 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  pour les basses fréquences (liaison de type Si-O) et entre 3600 à 3750  $\text{cm}^{-1}$  pour les hautes fréquences (liaisons de type O-H). L'intensité des pics est directement liée au nombre de liaisons excitées pour les fréquences correspondantes. Les structures cristallines étant caractérisées par leurs liaisons chimiques, elles possèdent donc toute une signature Raman propre, permettant de les identifier.

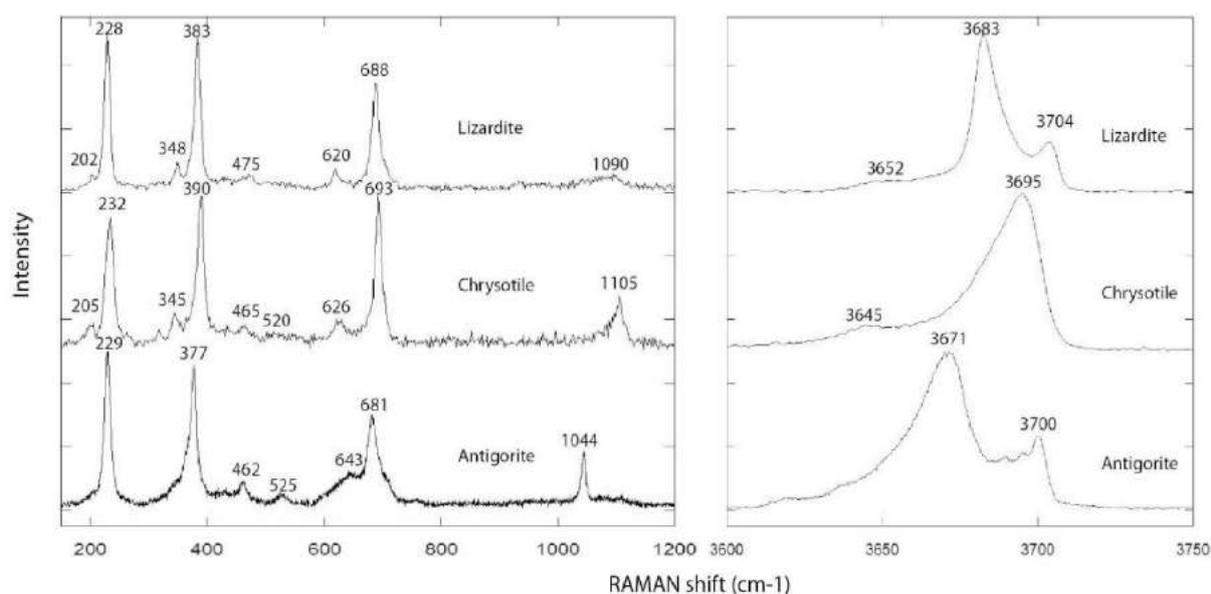


Figure I-41 : Spectres Raman caractéristiques des trois principales variétés de serpentine (chrysotile, lizardite, antigorite). Par Debret, (2013).

La spectrométrie Raman est une technique aujourd'hui très utilisée pour caractériser les différentes variétés de serpentine à partir d'une lame mince ou d'une section polie (e.g. Groppo et al. 2006 ; Debret, 2013 ; Schwartz et al., 2013). Les exemples de spectres de la Figure I-41 correspondent aux spectres propres à chacune des trois principales variétés de serpentine, la lizardite, le chrysotile et l'antigorite, et peuvent donc servir de références pour leur identification en spectroscopie Raman. Le tableau qui suit (Tabl. I-1) résume les principales fréquences caractéristiques de chacune de ces variétés.

Variété de serpentine	LIZARDITE			Serpentine fibreuses (CHRYSTILE ET SERP. POLYGONALE)					ANTIGORITE			
Pics majeur à basse fréquence (entre 150 et 1200 $\text{cm}^{-1}$ )	228	383	688	232	390	693			229	377	681	1044
Pics mineurs à basse fréquence (entre 150 et 1200 $\text{cm}^{-1}$ )	348	475	620	1090 (bombement)	345	465	520	626	1105 (pic marqué)	462	525	643
Pics majeur à haute fréquence (entre 3600 et 3750 $\text{cm}^{-1}$ )	3684		3704	3695					3671		3700	
Pics mineurs à haute fréquence (entre 3600 et 3750 $\text{cm}^{-1}$ )	3652 (potentiellement due à la présence de brucite, Pabst, 2009)			3645 (bombement)					-			

Tableau I-1 : Pics caractéristiques des trois principales variétés de serpentine en spectroscopie Raman (chrysotile, lizardite, antigorite, d'après Debret, 2013). Les pics notés en rouge sont particulièrement discriminants.

Les équipements modernes permettent aujourd'hui de réaliser des cartographies Raman des différentes variétés structurales de serpentine. En réalisant de nombreuses analyses resserrées sur une zone cible (taille de maille dépendante de la résolution désirée), il est possible, par interpolation, d'obtenir une carte de la distribution des différentes variétés de serpentine en présence (Petriglieri et al., 2015) (Fig. I-42).

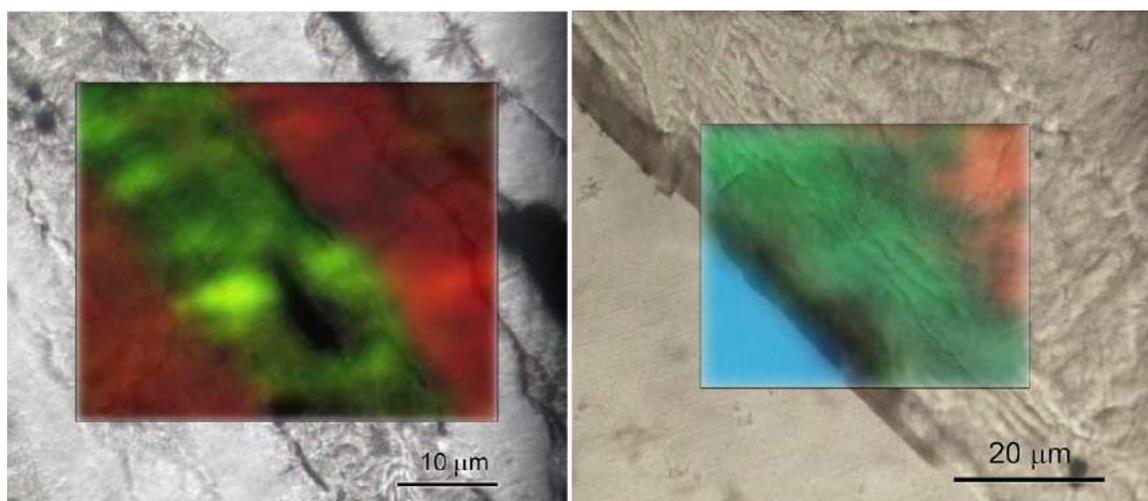


Figure I-42 : Exemple de cartographie Raman réalisée sur un échantillon de serpentinite naturelle. Apparaissent, en rouge, l'antigorite, en vert le chrysotile et en bleu la lizardite (Petriglieri et al., 2015).

Un problème récurrent pour l'analyse de matériaux poreux comme les serpentines sur lame mince est la contamination du signal par la colle servant à la confection de la lame. Il est donc important de mesurer la colle utilisée (en bord de lame par exemple) afin d'en identifier les pics caractéristiques et, ainsi, éviter les erreurs d'interprétation. Des analyses sur lames épaisses ou sur sections polies permettent de s'affranchir de ce problème.

La spectroscopie Raman présente les avantages d'être à la fois relativement précise (résolution de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ), non destructive, rapide et peu onéreuse. Pour ces raisons, cette technique est la plus utilisée pour identifier les différentes variétés structurales de serpentine.

### I.3.3. Serpentinisation : contextes géodynamiques associés

Les serpentines résultent comme vu précédemment de l'hydratation des silicates magnésiens (notamment olivines et pyroxènes). Ces minéraux sont les principaux constituants des roches ultramafiques, notamment des péridotites mantelliques. La réaction de serpentinisation a donc lieu lorsque ces roches du manteau entrent en contact avec des fluides hydratants, aboutissant si la réaction est complète à la formation de serpentinites. Plusieurs contextes peuvent être propices à l'hydratation des péridotites (Fig. I-43). Cette partie du manuscrit vise à les présenter ainsi qu'à décrire les principales caractéristiques pétrographiques et géochimiques des serpentinites associées.

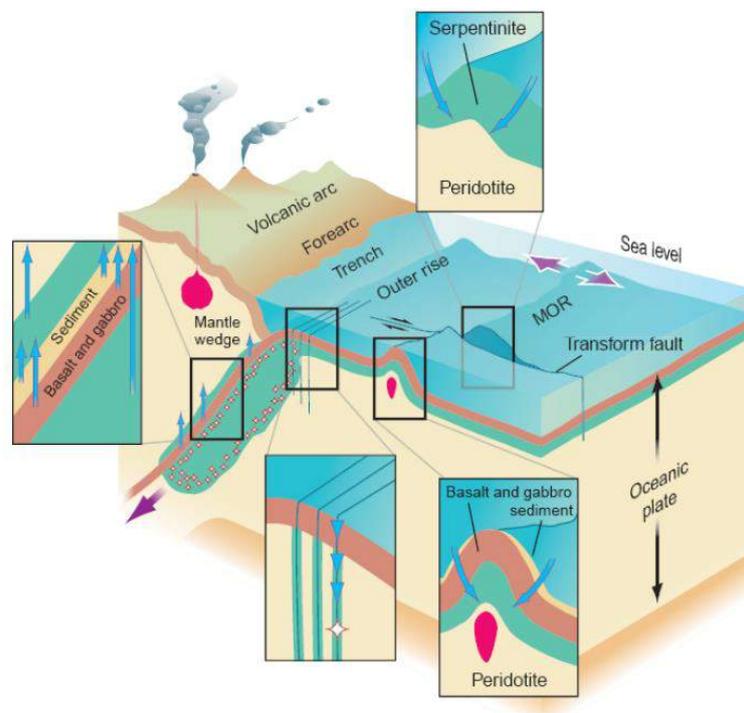


Figure I-43 : Représentation schématique des principaux contextes propices à la serpentinisation (Kerrick, 2002). De droite à gauche : Serpentinisation à l'axe des dorsales médio-océaniques, au niveau de failles transformantes. / Serpentinisation au niveau de champs hydrothermaux à l'axe des dorsales. / Serpentinisation via des failles normales associées à la flexure de la plaque plongeante au niveau des fosses de subduction. / Serpentinisation du coin mantellique par les fluides issus de la déshydratation de la plaque subduite en contexte de subduction.

#### I.3.3.1. Serpentinisation et serpentinites en contexte océanique

Les dorsales médio-océaniques, en particulier les dorsales lentes (dont les vitesses d'accrétion sont comprise entre 1 et 5 cm/an) comme la dorsale Médio-Atlantiques (Mid-Atlantic-Ridge, MAR) et la dorsale sud-ouest indienne (South-West Indian Ridge, SWIR), sont un des principaux lieux de serpentinisation en contexte divergent (e.g. Mével, 2003).

Caractérisée par une activité magmatique faible et épisodique, la section crustale de la lithosphère océanique qui s'y forme est fine et discontinue (Cf. partie I.2.1. *Structure de la lithosphère océanique*), permettant la mise à l'affleurement du manteau subocéanique (e.g. Cannat, 1993 ; Cannat et al., 2006 ; Guillot et al., 2015 ; Warren, 2016) (Fig. I-44a). De par la proximité entre les péridotites et le fluide hydratant (l'eau de mer), l'hydratation de ces dernières y est particulièrement importante et les taux de serpentinisation atteignent souvent des valeurs de l'ordre de 60 à 100% (Mével, 2003). De grandes unités structurales comme des ensembles de failles transformantes ou des décrochements de grande envergure, appelés mégamullion ou *oceanic core complex* (OCC, Fig. I-44b) constituent également des lieux privilégiés pour la pénétration des fluides en profondeur et la serpentinisation. Les dorsales rapides (dont la vitesse d'accrétion dépasse les 9 cm/an) comme la dorsale Est Pacifique sont quant à elles caractérisées par une activité volcanique intense et continue. La section crustale de 6 à 7 km en résultant n'a pas permis à ce jour d'observer des serpentinites dans ces contextes mis à part les cas de rares fenêtres tectoniques comme le *Hess Deep* (Mével & Stamoudi, 1996).

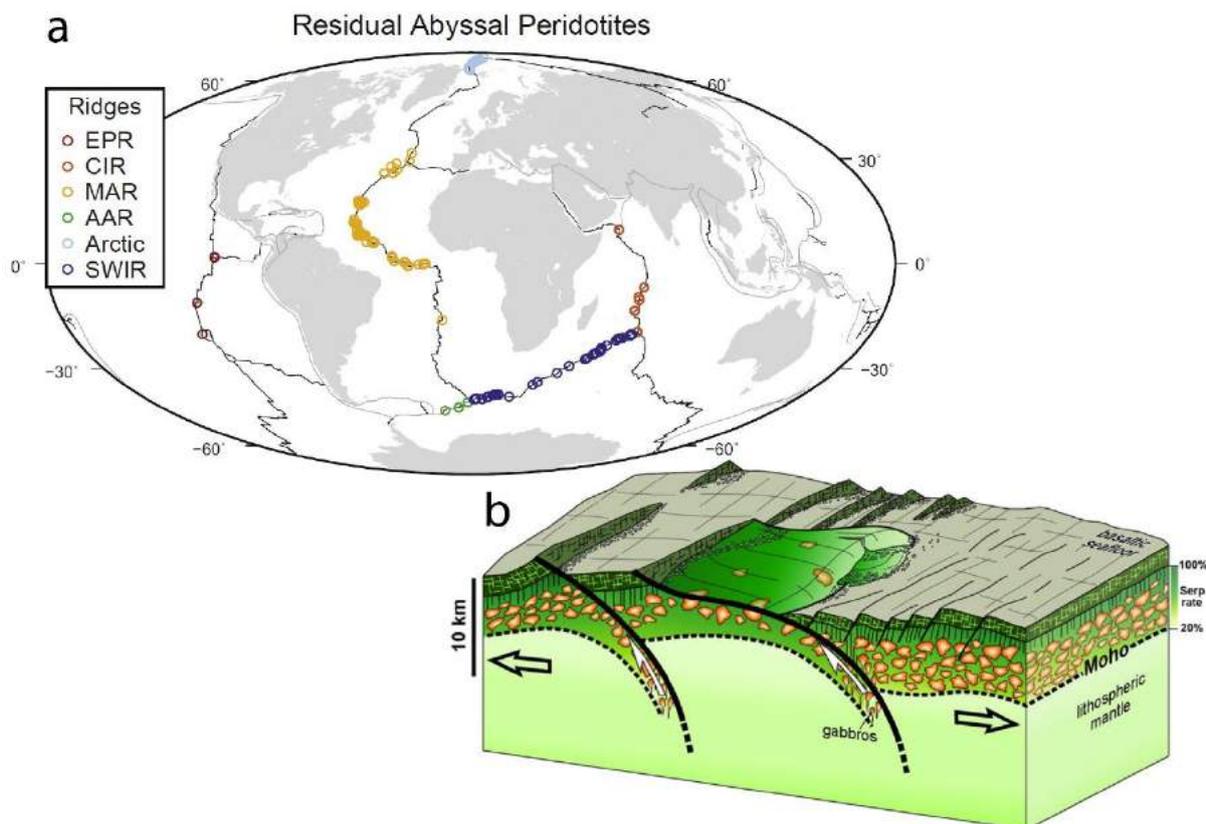


Figure I-44 : (a) Distribution des occurrences de péridotites abyssales recensées illustrant la dénudation importante du manteau au niveau des dorsales lentes. EPR correspond à la dorsale Est Pacifique (East Pacific Rise), CIR à la dorsale centre indienne, ride de Carlsberg (Central Indian Ridge), MAR à la dorsale médio-atlantique (Mid-Atlantic Ridge), AAR à la dorsale américano-antarctique (American -Antarctic Ridge), Arctic à la dorsale arctique et SWIR, à la dorsale sud-ouest indienne (South West Indian Ridge). Par Warren (2016). (b) Représentation schématique en 3 dimensions d'un oceanic core complex (OCC), ici l'*Atlantis massif*, situé à 30°N au niveau de la dorsale médio-atlantique. Par Guillot et al. (2015).

Les premières découvertes de serpentinites abyssales sont relatées par Hess (1962) puis Miyashiro et al. (1969) et Aumento & Loubat (1971). Elles ont depuis été largement observées et échantillonnées (dragages et carottages), notamment au niveau de dorsales lentes au sein desquelles elles peuvent représenter jusqu'à 25 % des lithologies affleurant sur le plancher océanique (e.g. Cannat et al., 2010). Les données sismiques suggèrent cependant que les serpentinites représentent probablement moins de 1 % de la lithosphère océanique produite au niveau des dorsales lentes (Carlson, 2001 ; Guillot et al., 2015).

Associés à ces dorsales lentes, des champs hydrothermaux installés au sein d'unités ultramafiques attestent de l'importance de l'activité hydrothermale générée par la mise en contact de l'eau de mer avec les péridotites mantelliques (Fig. I-45). Depuis la découverte de ces champs hydrothermaux comme celui de Logatchev (e.g. Batuyev et al., 1994 ; Bogdanov et al., 1995) situé à 14°45' N sur la dorsale médio-atlantique, et celui de Rainbow (e.g. German et al., 1996) situé lui aussi sur la dorsale atlantique (à 36°14' N), de nombreux champs hydrothermaux associés à des ultramafiques ont été identifiés (e.g. Barriga et al., 1998 ; Kelley et al., 2001 ; Beltenev et al., 2007 ; Melchert et al., 2008 ; Fouquet et al., 2010 ; Ondréas et al., 2012). Ces systèmes hydrothermaux peuvent être catégorisés en deux grandes classes selon la température des fluides de décharge (e.g. Andreani et al., 2014) :

- les sites de hautes températures comme Rainbow et Logatchev (dorsale médio-atlantique) qui sont caractérisés par des fluides chauds (300-400 °C), acides (pH <4) et très riches en métaux de transition (Fe, Mn, Ni, Zn, Co, etc.), en chlore et en soufre. Ces fluides sont évacués au niveau de cheminées sulfurées pouvant atteindre plusieurs mètres de haut. Le choc thermique induit par la rencontre de ces fluides avec l'eau de mer provoque une intense précipitation de microparticules métalliques formant un panache de fumée noire d'où leur appellation, fumeurs noirs (e.g. Lupton, 1995 ; Elderfield & Schultz, 1996 ; Douville et al., 2002 ; Schmidt et al., 2007 ; Andreani et al., 2014) (Fig. I-45),

- les sites de basses températures, impliquant des fluides à une température de l'ordre de 90 °C dont le pH est supérieur à 9. Nettement moins riches en métaux en chlore et en soufre que les fluides des systèmes de hautes températures, ils forment des panaches blanchâtres à transparents, évacués par des cheminées carbonatées. L'exemple le plus célèbre de ce type de champs hydrothermaux est Lost-City, sur le Massif Atlantis (dorsale médio-atlantique, e.g. Kelley et al., 2001, 2005 ; Früh-Green et al., 2003),

Dans un cas comme dans l'autre, la serpentinisation est un des processus majeur au sein de ces systèmes hydrothermaux. L'hydrogène libéré par la réaction impose de faibles fugacités en oxygène et influe fortement sur le pH. Lorsque ce dernier interagit avec des fluides riches en CO<sub>2</sub>, du méthane et des molécules plus complexes peuvent alors se former (réactions de Fisher-Tropsch, Sherwood-Lollar et al., 1993 ; Berndt et al., 1996 ; McCollom et Seewald, 2001 ; Proskurowski et al., 2008 ; Charlou et al., 2010). Ces réactions pouvant aboutir à la formation d'acides aminés, la serpentinisation et les réactions associées au sein de ces environnements hydrothermaux pourraient avoir joué un rôle prépondérant dans l'apparition de la vie sur Terre (Russell et al., 2010). Ces champs hydrothermaux associés à des serpentinites forment aujourd'hui des écosystèmes complexes (e.g. Kelley et al., 2005). Aussi, l'abondance de ces sites hydrothermaux dans les océans mondiaux et les concentrations considérables en métaux de transition, en soufre, en hydrogène et en méthane qu'ils rejettent en font des lieux influant significativement sur les échanges chimiques et thermiques entre les océans et la lithosphère (Andreani et al., 2014).

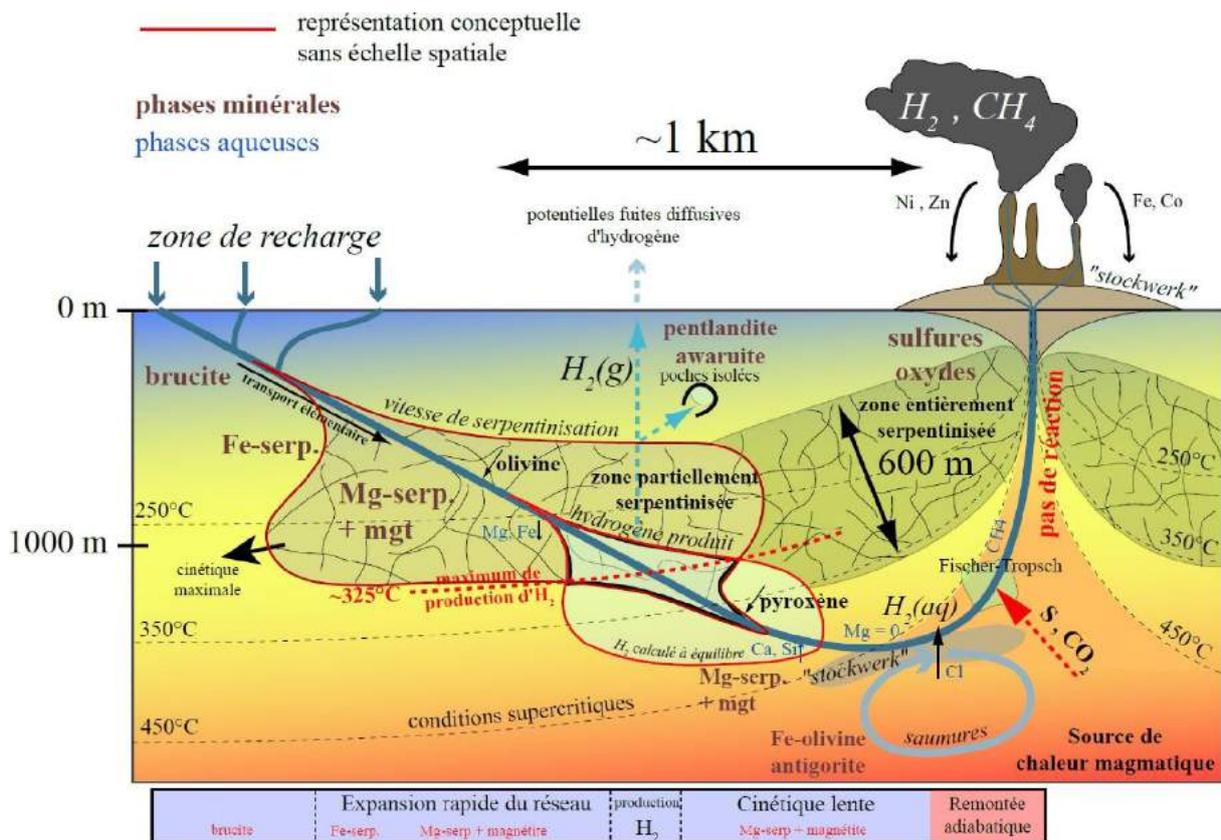


Figure I-45 : Représentation schématique d'un système hydrothermal de type fumeur noir présentant les différents processus ayant lieu le long de la boucle hydrothermale (trait bleu épais). Les flèches noires dirigées vers le bas qui précèdent le nom d'un minéral (olivine et pyroxène) indiquent sa dissolution. Les phases à l'équilibre apparaissent en marron clair et les espèces en solution sont indiquées en bleu. Lorsque que ces dernières sont précédées d'une flèche noire vers le bas, leur concentration diminue dans la solution et inversement, lorsqu'elles sont précédées d'une flèche vers le haut leur concentration augmente dans la solution. Par Marcaillou, (2012).

Bien qu'étant les plus documentées, les dorsales médio-océaniques, les structures associées (failles et OCCs) ainsi que les systèmes hydrothermaux abyssaux ne sont pas les seuls *loci* de serpentinitisation océanique. En effet, la découverte de serpentinites au niveau de la marge passive ibérique (*Iberia margin*, ODP Leg 103, Boillot et al., 1980) a montré que les dorsales lentes n'étaient pas les seuls endroits où les péridotites mantelliques pouvaient être mises à l'affleurement sur le plancher océanique. Depuis cette découverte, de nombreuses occurrences de serpentinites ont été rapportées au niveau des transitions océan-continent (*oceanic to continent transition*, OCT, e.g. Guillot et al., 2015) comme sur la marge de Newfoundland (jumelle ouest-atlantique de la marge ibérique, Tucholke et al., 2007) ou dans la partie centrale de la mer rouge (Bonatti et al., 1986). L'amincissement crustal est tel au niveau de ces marges passives hyperextendues (*hyperextended margins*, e.g. Sutra & Manatschal, 2012) que les roches mantelliques peuvent y être mises à l'affleurement et ainsi être serpentinisées en présence d'eau de mer (Fig. I-46). En s'appuyant sur des données sismiques, Minshull (2009) propose qu'environ 50 % des marges passives faiblement magmatiques sont constituées essentiellement de roches mantelliques serpentinisées.

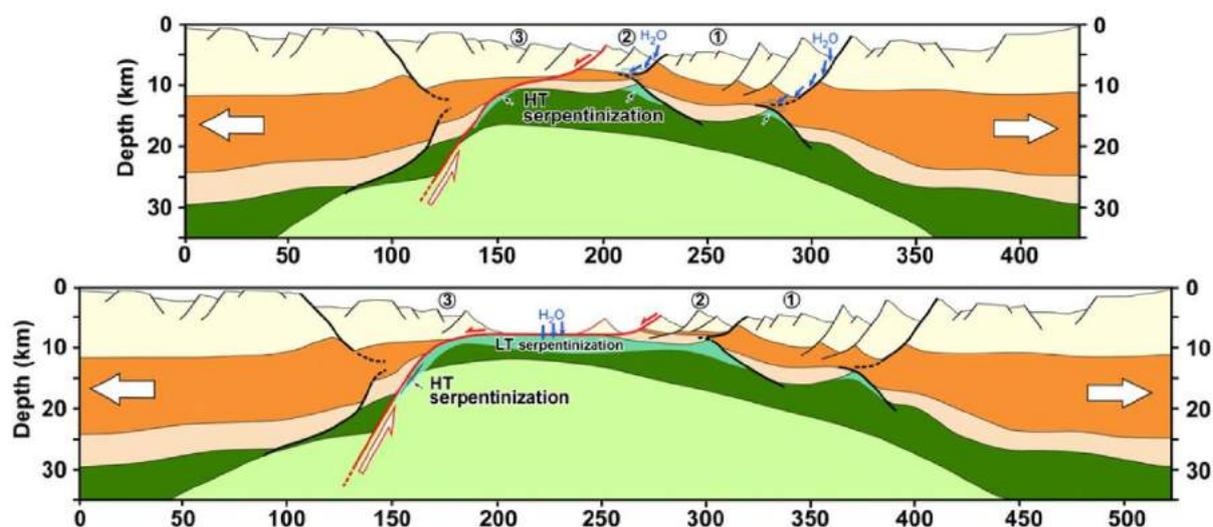


Figure I-46 : Schéma conceptuel de la formation d'une marge hyperextendue, ainsi que de la mise à l'affleurement et de la serpentinitisation des roches mantelliques associées. Par Guillot et al. (2015).

Les caractéristiques pétrographiques des serpentinites abyssales sont généralement similaires, qu'elles soient associées à des dorsales médio-océaniques ou à des marges passives hyperextendues. Dans ces contextes de serpentinitisation océanique, la serpentinitisation est essentiellement contrôlée par des fractures allant de la taille du grain à plusieurs mètres

(Andreani et al., 2007 ; Rouméjon & Cannat, 2014). Les serpentinites sont le plus souvent caractérisées par des textures pseudomorphiques (maillées ou en sablier, et bastites) reflétant une serpentinitisation statique (e.g. Aumento & Loubat, 1971 ; Wicks & Whittaker, 1977 ; O'Hanley, 1996 ; Mével, 2003). La variété de serpentine dominante est la lizardite, parfois associée à du chrysotile (notamment sous forme de veines, e.g. Andreani et al., 2007). L'antigorite est rarement observée dans les serpentinites abyssales où elle est généralement associée à des zones de cisaillements (e.g. Miyashiro et al., 1969 ; Mével, 2003). Ces variétés de serpentine observées s'accordent avec les résultats de mesures isotopiques (O et H notamment), qui témoignent de températures de serpentinitisation comprises entre 200 et 400 °C dans ces contextes (e.g. Hébert et al., 1990 ; Agrinier & Cannat, 1997), situant le front de serpentinitisation à une profondeur de 3 à 4 km le long de failles sous le plancher océanique (Andreani et al., 2007). Il n'est cependant pas exclu que des réactions de serpentinitisation puissent avoir lieu bien plus profondément (e.g. Escartin et al., 1997), jusqu'aux alentours de 8 km, profondeur maximale à laquelle de faibles vitesses sismiques potentiellement associables à la présence de serpentinites ont été rapportées à la dorsale médio-atlantique (Toomey et al., 1988 ; Tilmann et al., 2004).

Il sera abordé par la suite (*Cf. partie I.3.4. Magnétisme des serpentinites*) que dans certaines conditions, la serpentinitisation peut conduire à la formation de quantités importantes de magnétite (jusqu'à environ 8 wt. % de magnétite dans certaines serpentinites abyssales, Oufi et al., 2002 ; Klein et al., 2014 ; Maffione et al., 2014 ; Bonnemains et al., 2016 ; Fujii et al., 2016a). L'aimantation rémanente associée à cette production importante de magnétite pourrait contribuer de façon significative aux anomalies magnétiques marines (Nazarova, 1994 ; Dymant et al., 1997 ; Allerton and Tivey, 2001 ; Gee and Kent, 2007 ; Maffione et al., 2014). Les conditions propices à une production massive de magnétite peuvent être réunies au niveau des champs hydrothermaux évoqués précédemment, produisant localement de fortes anomalies magnétiques, en particulier au sein des systèmes de hautes températures (e.g. Szitkar et al., 2014). De par ce fait, des méthodes de prospection magnétique sont aujourd'hui utilisées pour rechercher ces systèmes hydrothermaux (Szitkar et al., 2014, 2017 ; Fujii et al., 2016b).

#### I.3.3.2. Chimie des serpentinites et serpentines abyssales

Comme évoqué précédemment, la réaction de serpentinitisation s'accompagne d'une baisse de densité marquée et d'une augmentation de volume importante (e.g. O'Hanley, 1996). Ceci est en accord avec l'idée dominante bien qu'encore débattue (Malvoisin, 2015) d'une

serpentinisation globalement isochimique en ce qui concerne les éléments majeurs à l'échelle de la roche totale (e.g. Coleman & Keith, 1971 ; O'Hanley, 1996 ; Deschamps et al., 2013, Cf. partie I.3.2.1. *Serpentinite et serpentinisation chimie des éléments majeurs*).

Concernant les terres rares (REE, *Rare Earth Elements*), leur comportement est variable au cours de la serpentinisation abyssale. L'essentiel des variations directement imputables à la serpentinisation concernent les terres rares légères (LREE, *Light Rare Earth Elements*), l'Eu, et dans une moindre mesure, les autres terres rares moyennes (MREE, *Medium Rare Earth Elements*), (e.g. Paulick et al., 2006 ; Kodolányi et al., 2012 ; Deschamps et al., 2013). Néanmoins, ces variations de concentrations en L-MREE ne sont pas systématiques et généralisables à la serpentinisation abyssale dans son ensemble. Il est souvent difficile en ce qui concerne les REE de différencier des signatures héritées de processus magmatiques *ante-serpentinisation* de celles directement liées à la réaction de serpentinisation.

Comme vu précédemment (Cf. partie I.3.1.1. *Processus de fusion partielle et de refertilisation*), les interactions magma/roche comme la percolation de magmas enrichis dans une péridotite résiduelle peuvent engendrer des enrichissements importants en LREE. Il est néanmoins possible de discriminer une signature ignée de ce type d'une signature hydrothermale à l'aide d'autres éléments traces incompatibles comme les HFSE (Nb, Ta, Zr, Hf, *High Field Strength Elements*) et le Th. Si ces éléments sont fréquemment enrichis lors de refertilisation magmatiques (e.g. Niu, 2004 ; Godard et al., 2008 ; Deschamps et al., 2013), les expériences de You et al. (1996) et Kogiso et al. (1997) ont montré que les HFSE demeuraient relativement immobiles lors des processus d'altération aqueuse à basse température comme la serpentinisation.

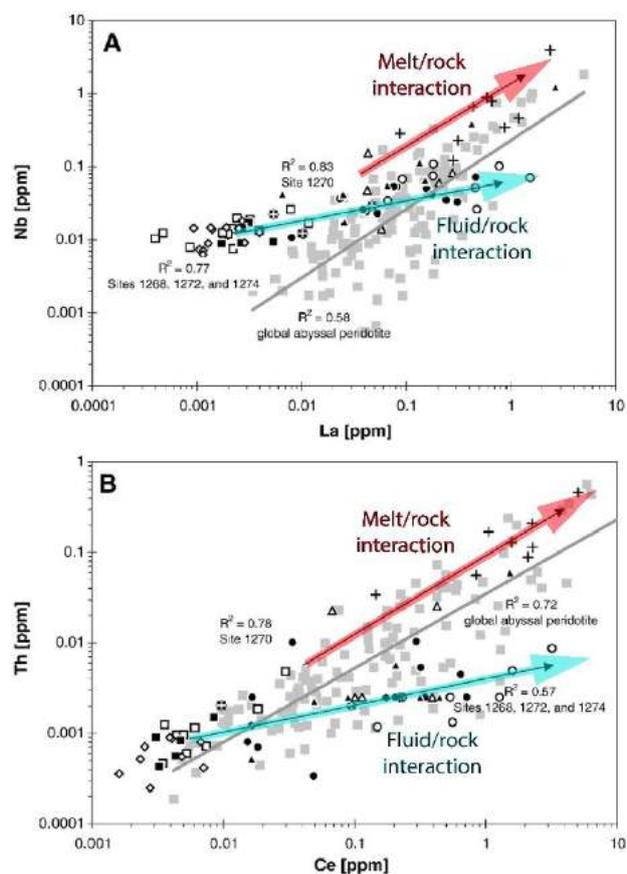


Figure I-47 : Tendances de variations des concentrations en HFSE (ici Nb en A et Th en B) et en LREE (ici La en A et Ce en B) dans des péridotites serpentinisées reflétant des interactions magma/roche (melt/rock) et des processus d'altération hydrothermale tel que la serpentinisation. Modifié de Paulick et al. (2006).

Ainsi, des enrichissements corrélés entre LREE et HFSE dans une serpentinite traduiront une interaction magma/roche antérieure à la serpentinisation, tandis qu'un enrichissement ne concernant que les LREE sera plutôt imputable à la serpentinisation, ou du moins à un métamorphisme hydraté (e.g. Niu, 2004 ; Paulick et al., 2006 ; Augustin et al., 2012 ; Deschamps et al., 2013) (Fig. I-47).

Les travaux de Paulick et al. (2006), tout comme ceux de Marques et al. (2006), Augustin et al. (2012) et Andreani et al. (2014) attestent que la serpentinisation en domaine océanique peut engendrer des enrichissements significatifs en LREE et en Eu (Fig. I-48). Cependant, la chimie des REE au cours de la serpentinisation semble fortement conditionnée par les caractéristiques physico-chimiques des fluides impliqués dans la réaction (température, pH,  $fO_2$ , etc., e.g. Paulick et al., 2006). En effet, les serpentinites enrichies en LREE et en Eu de ces travaux ont toutes pour point commun d'être issues de systèmes hydrothermaux abyssaux de type fumeur noir (ici Rainbow et Logatchev, Cf. partie précédente). Cette signature particulière est également caractéristique de la chimie des fluides hydrothermaux expulsés au niveau des cheminées des fumeurs noirs (e.g. Rainbow, Logatchev, Manus Bassin) (Fig. I-48).

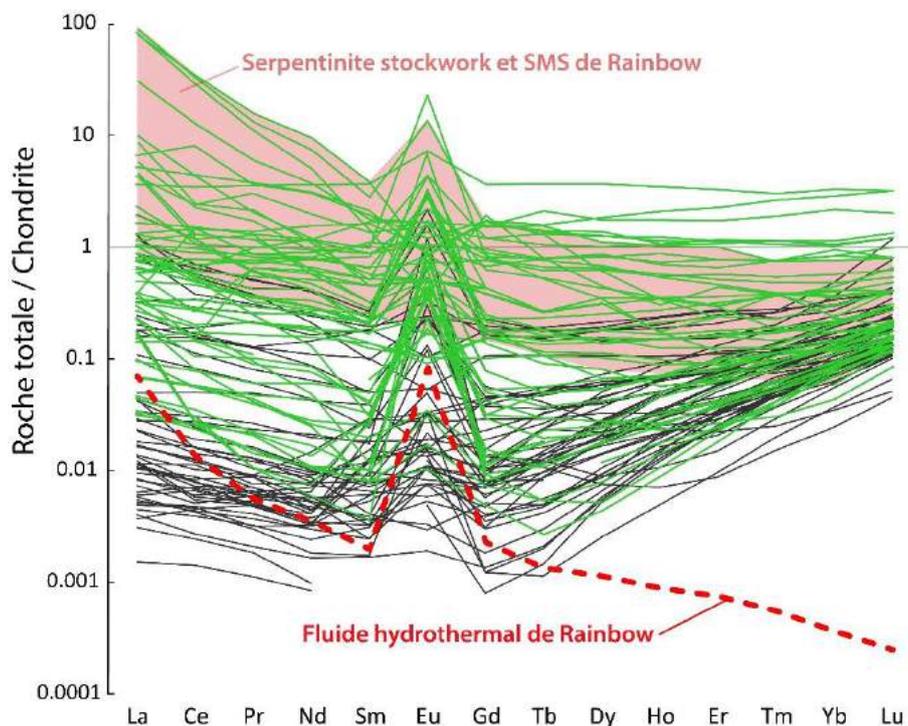


Figure I-48 : Compilation (réalisée dans le cadre de ce travail) des concentrations en REE des serpentinites abyssales. En noir sont représentées des serpentinites abyssales n'ayant pas de lien évident avec des systèmes hydrothermaux abyssaux (Paulick et al., 2006 ; Kodolányi et al., 2012). En vert sont représentés les spectres de serpentinites associées à des systèmes hydrothermaux de type fumeur noir (Marques et al., 2006 ; Paulick et al., 2006 ; Augustin et al., 2012 ; Andreani et al., 2014). Le champ rouge correspond aux serpentinites les plus hydrothermalisées, constituant le *stockwork* sulfuré (SMS, *semi massive stockwork*) du champ hydrothermal de Rainbow (Marques et al., 2006). La ligne rouge en pointillés correspond à la composition en REE du fluide hydrothermal de Rainbow (Douville et al., 2002).

La signature particulière de ces fluides a d'abord été interprétée comme étant le résultat d'interactions avec des roches mafiques riches en plagioclase (Klinkhammer et al., 1994 ; James et al., 1995 ; Douville et al., 1999). Cependant, des travaux plus récents proposent que ces enrichissements en LREE et en Eu reflètent plutôt des partitionnements à l'équilibre entre fluide et roches rencontrées, qu'elles soient riches ou non en plagioclase, ces partitionnements étant essentiellement contrôlés par les propriétés physico-chimiques du fluide (e.g. température, pH, concentration en ligands anioniques, conditions d'oxydo-réduction, etc., Douville et al., 2002 ; Allen & Seyfried, 2005 ; Craddock et al., 2010). Ces travaux mettent en évidence que les fortes concentrations en LREE et en Eu dans ces fluides sont attribuables à une mobilité accrue de ces éléments dans des fluides chauds, acides et riches en Cl (qui complexe les LREE), caractéristiques des environnements hydrothermaux abyssaux de type fumeur noir. A ces caractéristiques particulières sont également attribuées les très fortes concentrations en métaux de transition (Fe, Mn, Ni, Zn, etc.) dans ces fluides hydrothermaux, qui seraient mobilisés dans les ultramafiques par complexation avec le Cl à bas pH et haute température de la même manière que les LREE et l'Eu (Douville et al., 2002 ; Craddock et al., 2010 ; Seyfried et al., 2011 ; Andreani et al., 2014).

Les HREE (*Heavy Rare Earth Elements*) semblent quant à elles très peu affectées par la serpentinisation de par leur faible mobilité en phase aqueuse à basse température (e.g. Niu, 2004, Paulick et al., 2006 ; Godard et al., 2008). Les concentrations en HREE seront donc plutôt représentatives de la nature du protolithe ultramafique ou d'épisodes de refertilisation magmatiques que de processus de serpentinisation particuliers (e.g. Deschamps et al., 2013).

D'autre part, certains éléments traces comme les LILE (*Large Ion Lithophile Elements*) et FME (*Fluid Mobile Elements*) peuvent être incorporés dans les phases de serpentine lors de la serpentinisation. C'est notamment le cas du B, U, Pb, Sr, Ba, Cs, As et Sb (e.g. Andreani et al., 2009 ; Kodolányi et al., 2012 ; Boschi et al., 2013 ; Deschamps et al., 2013) (Fig. I-49 et Fig. I-50). Des éléments volatiles comme le S et le C et des halogènes comme le Cl et le F peuvent également être enrichis lors de la serpentinisation océanique (Orberger et al., 1999 ; Alt & Shanks, 2003 ; Delacour et al., 2008, Vils et al., 2008 ; Kodolányi et al., 2012 ; Boschi et al., 2013) (Fig. I-49 et Fig. 52).

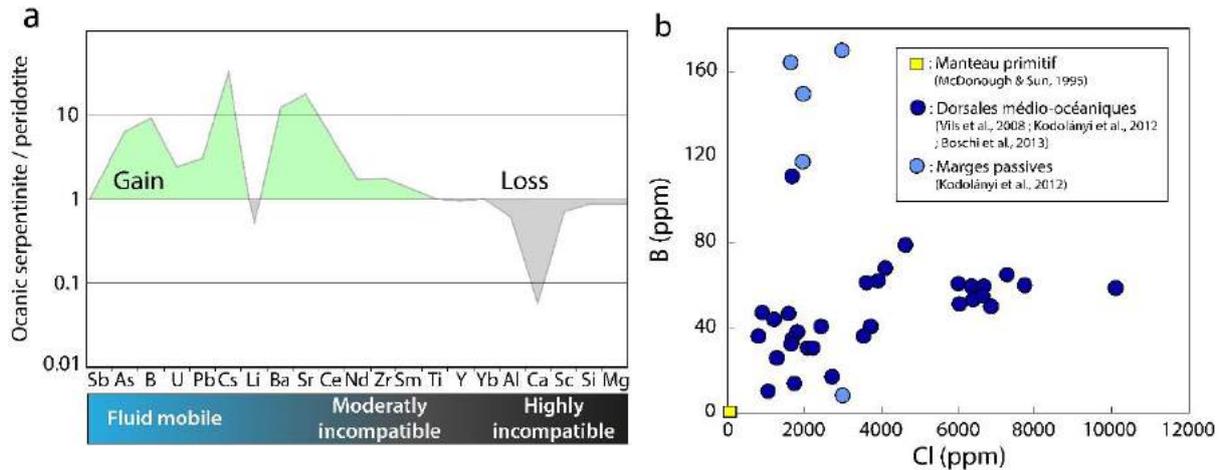


Figure I-49 : (a) Diagramme représentant la composition de serpentinites abyssales normalisées à la composition du protolithe péridotitique illustrant les gains et les pertes en certains éléments au cours de la serpentinisation en domaine océanique. D'après Andreani et al. (2009). (b) Variations des concentrations en Cl et B dans les serpentinites abyssales (compilation des données de Vils et al., 2008 ; Kodolányi et al., 2012 ; Boschi et al., 2013). A titre de comparaison, le manteau primitif est représenté en jaune (McDonough & Sun, 1995).

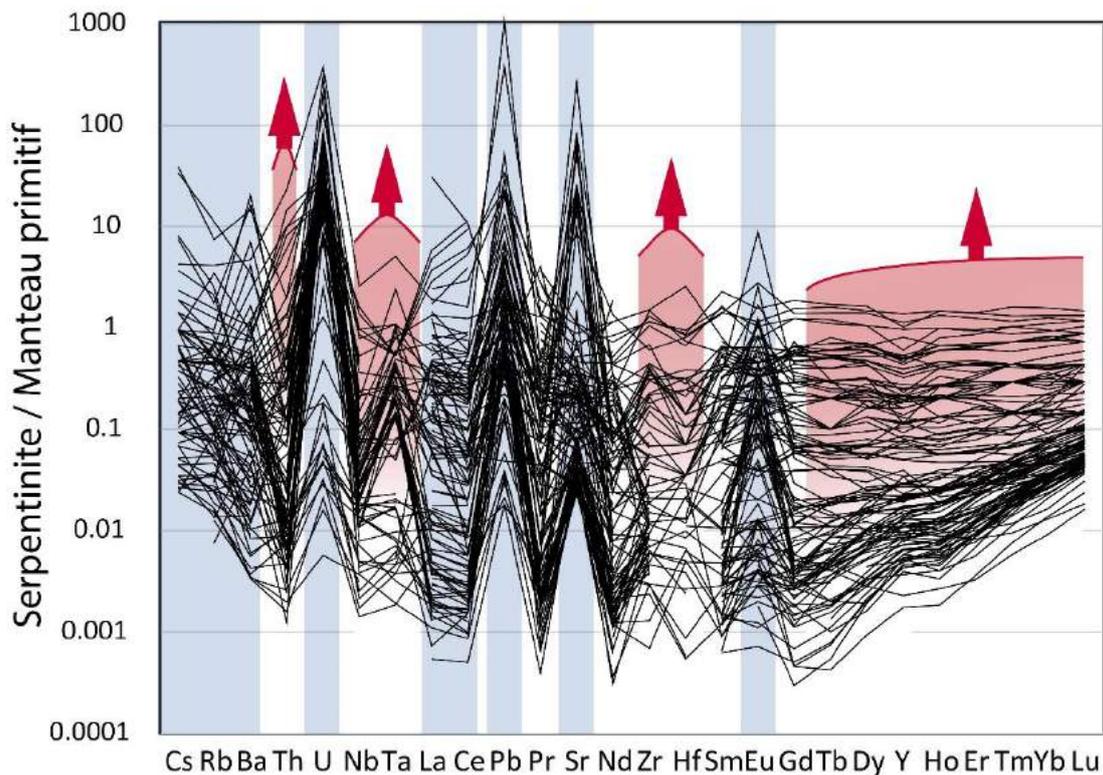


Figure I-50 : Spectres des concentrations en éléments traces normalisés au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) pour une compilation (réalisée dans le cadre de ce travail) de serpentinites abyssales (ici serpentinisées dans des contextes de dorsales médio-océaniques, Paulick et al., 2006 ; Augustin et al., 2012 ; Kodolányi et al., 2012 ; Boschi et al., 2013 ; Andreani et al., 2014). Les bandes bleues mettent en évidence les éléments pouvant être enrichis lors de la serpentinisation en domaine abyssale (Cs, Rb, Ba, U, LREE, Pb, Sr, EU). La plupart de ces éléments peuvent également être enrichis dans les péridotites (avant la serpentinisation donc) par des interactions magma/roche (refertilisation magmatique). Dans ce cas des éléments incompatibles tels que les HFSE, le Th et les HREE (surmontés par des flèches rouges) sont généralement eux aussi enrichis (Cf. Fig. I-47).

L'eau de mer étant riche en Cl (NaCl), les serpentinites abyssales sont généralement fortement enrichies en cet élément (Barnes & Sharp, 2006 ; Kodolányi et al., 2012 ; Boschi et al., 2013) (Fig. I-49b). En effet, si les roches ultramafiques non serpentinisées présentent généralement de très faibles concentrations en Cl (de l'ordre de 30–40 ppm, Stueber et al., 1968 ; Jambon et al., 1995), ces concentrations peuvent atteindre jusqu'à 0.5 wt. % de Cl dans les serpentinites abyssales (Barnes & Sharp, 2006, Boschi et al., 2013). Les analyses *in situ* de Kodolányi et al. (2012) et Debret et al. (2014a) attestent que le Cl est plus abondant dans les pseudomorphoses lizardite/chrysotile que dans l'antigorite.

Le bore (B) est le second élément le plus enrichi dans les serpentinites abyssales (Kodolányi et al., 2012) (Fig. I-49b), dans lesquelles il peut atteindre des concentrations en roche totale supérieures à 100 ppm, très élevées par rapport aux péridotites (0.06 ppm dans le manteau appauvri, Salters & Stracke, 2004 et 0.4 ppm dans le manteau primitif, McDonough & Sun, 1995), et à l'eau de mer (4-5 ppm, Li, 1982). Les concentrations en B n'excèdent jamais 200 à 300 ppm dans les minéraux serpentineux, laissant penser que le B y est progressivement incorporé jusqu'à un seuil de saturation (Vils et al., 2008 ; Pabst et al., 2011). Comme pour le Cl, les mesures *in situ* révèlent qu'il est préférentiellement intégré dans les pseudomorphoses lizardite/chrysotile que dans l'antigorite. Les travaux de Kodolányi et al. (2012) révèlent que les serpentinites des marges passives sont plus riches en B que celles issues de dorsales médio-océaniques (Fig. I-49b). En considérant que la serpentinitisation au niveau des marges passives a généralement lieu à plus basses températures (<250 °C pour les serpentinites de la marge Ibérique, Beard & Hopkinson, 2000 ; Skelton & Valley, 2000) que la serpentinitisation aux dorsales (souvent aux alentours de 350 °C, e.g. Hébert et al., 1990 ; Agrinier & Cannat, 1997), il propose donc, en accord avec les travaux de Bonnatti et al. (1984), une corrélation négative entre température de serpentinitisation et incorporation du B dans les minéraux serpentineux. Kodolányi et al. (2012) proposent également que la durée d'exposition roche/eau de mer, plus importante au niveau des marges passives, puisse aussi jouer un rôle dans l'incorporation accrue du B dans ces contextes. Souvent associés au B, Li et Be semblent quant à eux peu affectés par la réaction de serpentinitisation bien que le Li soit parfois abondant dans les serpentinites océaniques (e.g. Decitre et al., 2002 ; Agrinier et al., 2007). Leurs concentrations dans les minéraux serpentineux sont comparables à celles des minéraux primaires, attestant que les teneurs de ces éléments dans les serpentinites sont essentiellement contrôlées par celles du minéral hôte, ou par des processus *ante*-serpentinitisation comme des interactions magma/roche (Vils et al., 2008, 2011 ; Andreani et al., 2009 ; Kodolányi et al., 2012).

Le strontium (Sr) est également l'un des éléments les plus enrichis dans les serpentinites abyssales par rapport aux éléments de compatibilités similaires (entre 0.02 et 270 fois la concentration du manteau primitif, Stephens et al., 1997 ; Niu, 2004 ; Paulick et al., 2006 ; Deschamps et al., 2013) (Fig. I-49a et Fig. I-50). Il apparaît comme pouvant être influencé par la précipitation de carbonates au sein desquels il peut être abondant (e.g. Kodolányi et al., 2012). Les travaux de Kodolányi et al. (2012) témoignent cependant que les phases de serpentine peuvent également intégrer de grandes quantités de Sr (jusqu'à 21 ppm) et que ces teneurs *in situ* croissent linéairement avec les concentrations en roche totale pour des serpentinites dénuées de carbonates. Comme pour le B, les concentrations en Sr sont plus importantes dans les serpentinites issues des marges passives que celles issues des dorsales médio-océaniques (Kodolányi et al., 2012). Le Sr semble avoir un comportement très proche de celui du B lors de la serpentinitisation et les processus d'incorporation du Sr dans les serpentines semblent gouvernés par les mêmes mécanismes que ceux qui influencent l'incorporation du B dans ces phases (température, temps de résidence, Cf. paragraphe précédent sur le B, Kodolányi et al., 2012).

Les serpentinites abyssales présentent souvent une anomalie positive en U (e.g. Kodolányi et al., 2012 ; Deschamps et al., 2013) (Fig. I-50). De la même manière que les LREE, l'U peut être considérablement enrichi dans une péridotite par la percolation d'un magma basaltique dans la colonne mantellique (e.g. Niu, 2004 ; Deschamps et al., 2013). Une telle origine magmatique, *ante-serpentinisation* donc, se traduira par une corrélation positive entre les concentrations en U et HFSE, Th. De nombreuses études (e.g. Niu, 2004 ; Paulick et al., 2006 ; Augustin et al., 2012 ; Kodolányi et al., 2012, Boschi et al., 2013 ; Deschamps et al., 2013), ont montré qu'une serpentinitisation et/ou des processus d'altération impliquant de l'eau de mer pouvait également engendrer un enrichissement important en U, dont les concentrations peuvent atteindre plus de 100 fois la concentration du manteau primitif de McDonough & Sun, (1995). Les travaux de Kodolányi et al. (2012) montrent qu'en contexte abyssal, les serpentinites les plus superficielles (tranche de 60 m d'épaisseur sous le plancher océanique) sont les plus enrichies en U. L'altération des serpentinites à faible profondeur pourrait alors constituer un des mécanismes d'enrichissement des serpentinites en contexte abyssal, notamment par une incorporation importante de l'U dans les carbonates résultant de cette altération (e.g. jusqu'à 4.5 ppm d'U dans l'aragonite, Reeder et al., 2000 ; Kodolányi et al., 2012). Des processus d'altération en condition oxydantes sur le plancher océanique ont également été proposés, concernant l'enrichissement des serpentinites abyssales en U,

notamment par sorption de ce dernier sur des oxydes de fer (Arnold et al., 1998 ; Bach et al., 2003 ; Krawczyk-Bärsch et al., 2004). Néanmoins, des études mettent en évidence l'incorporation d'U dans des serpentines et des phases d'hydratation associées (e.g. trémolite, chlorite) à des températures importantes (<350 °C) attestant que l'enrichissement en U des serpentinites abyssales peut aussi avoir lieu lors de la serpentinitisation à proprement parlé, et qu'il n'est pas uniquement un phénomène d'altération en subsurface (Kelemen et al., 2007 ; Morishita et al., 2009 ; Augustin et al., 2012 ; Kodolányi et al., 2012). Deschamps et al., (2013) évoquent également l'influence possible de fluides ayant préalablement interagi avec des sédiments comme origine potentielle de l'enrichissement des serpentinites en U.

Le Pb est également quasiment systématiquement enrichi par rapport aux éléments de compatibilité équivalente dans les serpentinites abyssales (e.g. Kodolányi et al., 2012 ; Deschamps et al., 2013) (Fig. I-50). Comme les LREE et l'U, le Pb peut être considérablement enrichi dans les péridotites ayant été percolées par un magma basaltique dans la colonne mantellique (e.g. Niu, 2004 ; Godard et al., 2008 ; Deschamps et al., 2013). Des analyses *in situ* ont montré que les phases serpentineuses pouvaient être considérablement enrichies en Pb par rapport aux minéraux primaires (e.g. Kodolányi et al., 2012 ; Deschamps et al., 2013). Cependant, les concentrations en Pb élevées mesurées en *in situ* ne suffisent pas à expliquer les teneurs en roche totale. Deschamps et al. (2013) proposent que comme pour l'U et le Sr, le Pb puisse être concentré dans des carbonates, connus pour incorporer facilement le Pb (e.g. Olivier & Boyet, 2006). Les résultats de Kodolányi et al. (2012) révèlent cependant l'absence de corrélation positive entre le Pb et le Sr dans les serpentinites riches en carbonates issues de la dorsale médio-atlantique, attestant selon eux, que les carbonates ne sont pas les principaux porteurs du plomb dans les serpentinites. Ces auteurs proposent que les sulfures puissent eux aussi être enrichis en Pb. Qu'il s'agisse de l'U ou du Pb, la mobilité de ces éléments en phase aqueuse et le développement d'anomalies positives dans les serpentinites et les minéraux serpentineux pourraient, comme pour l'Eu, être partiellement influencés par leur valence, et donc par les conditions d'oxydo-réduction du milieu (e.g. Douville et al., 2002 ; Paulick et al., 2006 ; Morishita et al., 2009).

Cs, Rb, Ba, sont parfois eux aussi enrichis dans les serpentinites océaniques (Fig. I-50). Les concentrations plus importantes de ces LILE tant dans les minéraux serpentineux que dans les reliques de minéraux primaires attestent que leur incorporation se fait bien au cours de la serpentinitisation (e.g. Kodolányi et al., 2012). Debret (2013) propose que les serpentinites

enrichies en Cs et en Ba soient le produit de réactions de serpentinitisation impliquant des fluides ayant préalablement interagi avec des sédiments (Fig. I-51b).

L'As, et Sb sont eux aussi parfois enrichis dans les serpentinites abyssales (Andreani et al., 2009 ; Debret, 2013 ; Deschamps et al., 2013 ; Andreani et al., 2014) (Fig. I-49a et Fig. I-51). Comme le montrent les travaux de Debret (2013), dans certains cas, les concentrations en As et Sb dans les serpentinites semblent suivre celles des LILE évoquées dans le paragraphe précédent, tendant vers « un pôle sédiment » (Fig. I-51). Deschamps et al. (2013) proposent également qu'une serpentinitisation impliquant des fluides ayant interagi avec des sédiments riches en As puisse aboutir à la formation de serpentinites enrichies en As. D'autre part, des travaux portant sur des serpentinites plus ou moins hydrothermalisées du site de Rainbow (hydrothermalisme de type fumeur noir, Marques et al., 2007 ; Andreani et al., 2014) mettent en évidence de forts enrichissements en As et Sb dans ces serpentinites. D'autres études révèlent que les sulfures de ces sites hydrothermaux sont également particulièrement riches en As et en Sb (Fouquet et al., 2010 ; Evrard, 2012) (Fig. I-51). Les serpentinites et les sulfures issus de ces sites hydrothermaux ne présentent en revanche pas d'enrichissement significatif en LILE et définissent « un pôle hydrothermalisme » (Fig. I-51).

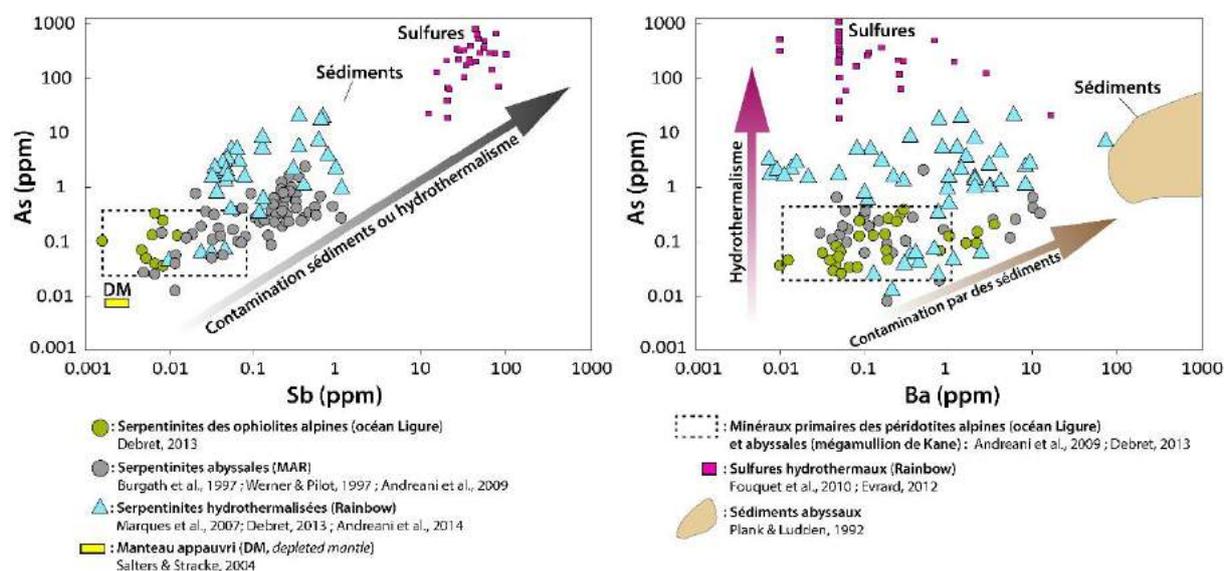


Figure I-51 : Compositions en As par rapport à celles en Sb et en Ba pour des serpentinites serpentinitisées en contexte abyssal. Mise en évidence des tendances d'enrichissement en ces éléments selon que le fluide de serpentinitisation soit hydrothermal ou qu'il ait interagi avec des sédiments. Modifié d'après Debret, (2013).

Le S peut également être fortement enrichi dans les serpentinites abyssales (e.g. Alt & Shanks, 2003 ; Delacour et al., 2008 ; Debret et al., 2014a). Originellement présent dans les péridotites sous la forme de sulfures, ces derniers peuvent être remobilisés lors de la

serpentinisation puis reprécipités sous forme de micro-sulfures dans les serpentinites, aux intergrains de textures maillées notamment (Alt & Shanks, 2003 ; Delacour et al., 2008 ; Klein & Bach, 2009). Cependant, les études révèlent que les enrichissements en S lors de la serpentinisation ne sont pas conditionnés par la présence de ces micro-sulfures et que le S peut être fortement incorporé dans les minéraux serpentineux (Delacour et al., 2008 ; Debret et al., 2014a) (Fig. I-52). Ces études attestent que comme pour le Cl et F, le S additionné aux serpentinites lors de la serpentinisation est principalement issu de l'eau de mer.

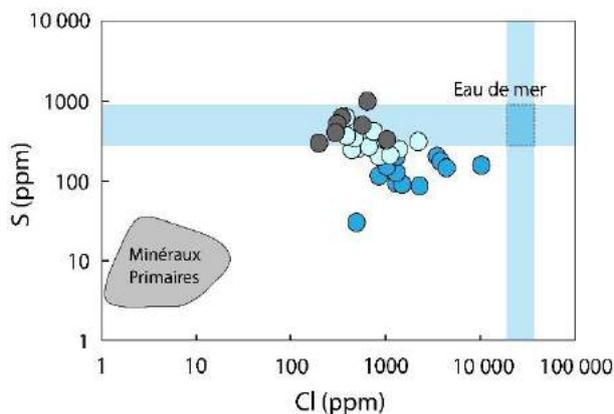


Figure I-52 : Concentrations en S et Cl dans des phases de serpentinites abyssales comparées à celles des minéraux primaires. Les cercles gris et bleu foncé correspondent à des échantillons issus de missions IOP (Orberger et al., 1999 ; Debret et al., 2014a) et les cercle bleu foncé correspond à des échantillons ophiolitiques (Lanzo, océan Ligure). D'après Debret et al. (2014a).

Ainsi, comme évoqué au long de cette partie, les serpentinites constituant en partie la lithosphère océanique peuvent être significativement enrichies en éléments mobiles en phase aqueuse comme Cl, B, U, Sr, Pb, As, Sb, Cs, Ba, F et S mais aussi dans certains cas en LREE et Eu. De par la tectonique des plaques, le devenir d'une section de lithosphère océanique est d'être subduite. La libération de ces éléments dans les fluides de déshydrations de la plaque plongeante pourrait donc influencer de manière significative la chimie du coin mantellique, et donc des magmas d'arc (e.g. Scambelluri et al., 2001a, 2001b, 2004 ; Barnes et al., 2008 ; Deschamps et al., 2013 ; Lafay et al., 2013 ; Debret et al., 2014a).

### I.3.3.3. Serpentinisation et serpentinites en zone de subduction

Depuis les études pionnières présumant la présence de phases hydratées le long du plan de Benioff (Wilson, 1954 ; Molnar & Oliver, 1969 ; Barazangi & Isacks, 1971), des études de terrain portant sur des paléo-zones de subduction ont mis en évidence des associations entre des roches de haute à ultra-haute pressions comme des éclogites et des serpentinites témoignant de leurs présence en profondeur dans les zones de subduction (e.g. Guillot et al., 2009). D'autres études récentes ont également montrées que les serpentinites étaient présentes au niveau de ces zones et qu'elles pourraient y jouer un rôle prépondérant tant rhéologiquement que chimiquement (e.g. Furukawa, 1993 ; Ulmer & Trommsdorff, 1995 ; Bostock et al., 2002 ;

Scambelluri et al., 2001a, 2001b, 2004; Hattori & Guillot, 2007 ; Savov et al., 2005, 2007, Vils et al. 2008, 2011 ; Deschamps et al., 2011, 2012, 2013 ; Pabst et al., 2011 ; Kodolányi et al. 2012 ; Lafay et al., 2013 ; Reynard, 2013 ; Debret et al., 2013, 2014a, 2014b, 2016a, 2016b ; Guillot et al., 2015 ; Martin et al., 2016) (Fig. I-53).

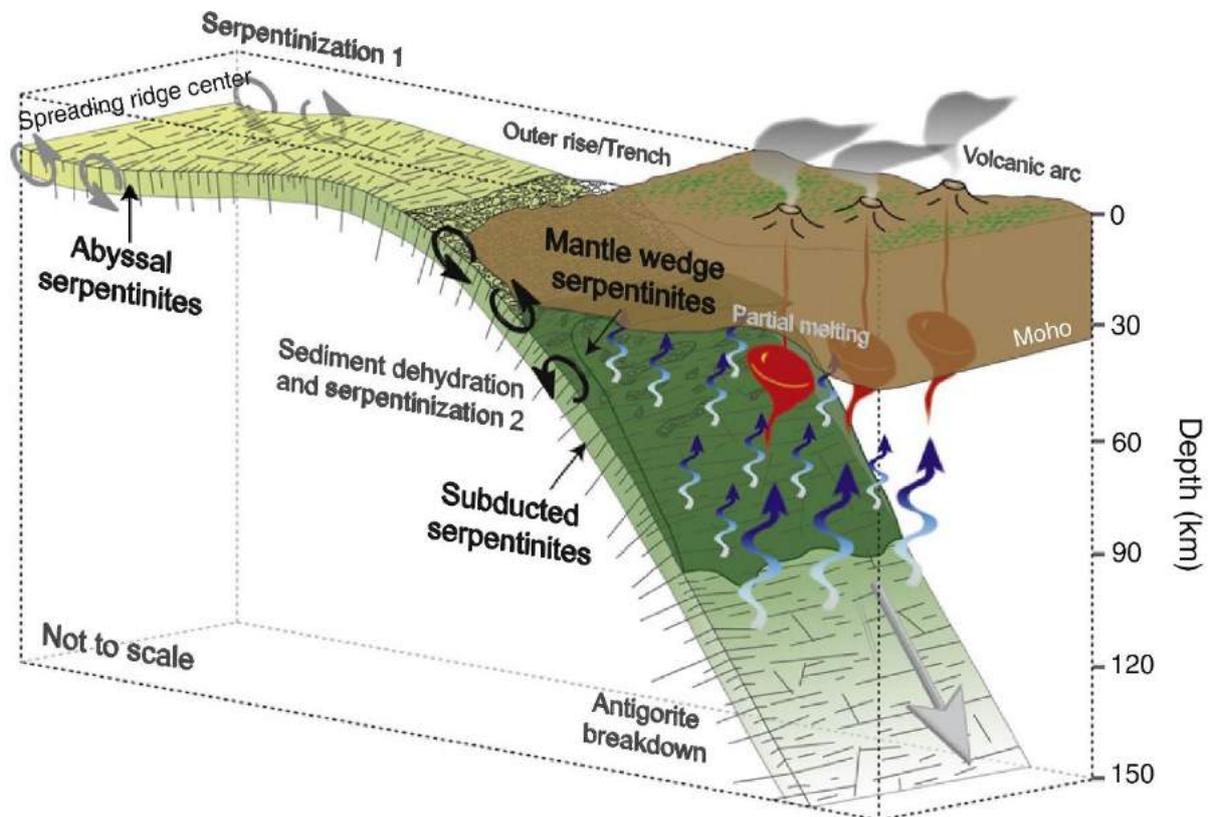


Figure I-53 : Représentation schématique illustrant le cadre géologique de la serpentinisation associé à la subduction et ses conséquences sur le magmatisme d'arc. Par Deschamps et al. (2013).

De par leur faible densité ( $\sim 2.6$ ), leur faible viscosité et leur faible module de cisaillement, les serpentinites permettent la lubrification du plan de subduction jusqu'à des profondeurs pouvant atteindre les 170 km (Ulmer & Trommsdorff, 1995 ; Wunder & Schreyer 1997 ; Guillot et al., 2000, 2001 ; Herman et al., 2000 ; Hilairet et al., 2007 ; Moore & Lockner, 2007 ; Reynard et al., 2007). Les serpentinites étant par définition riches en  $H_2O$ , leur déstabilisation en profondeur (déshydratations de l'antigorite aux alentours de  $650\text{ }^\circ\text{C}$  pour former de l'olivine, Cf. partie I.3.2.3. *Stabilité des serpentines*) est évoquée comme principal déclencheur de la fusion partielle des péridotites du coin mantellique (l'hydratation abaissant le solidus, e.g. Tatsumi et al., 1983 ; Tatsumi, 1986 ; Myers et al., 1985 ; Ulmer & Trommsdorff, 1995 ; Kamenetsky et al., 1997) (Fig. I-53).

La lithosphère océanique constituant la plaque plongeante est déjà potentiellement en partie serpentinisée (Cf. partie I.3.3.1. *Serpentinisation et serpentinites en contexte océanique*). Elle peut également être hydratée avant d'entrer en subduction via d'importantes failles accommodant la flexure de la plaque (Fig. I-53). Drainée le long de ces failles, l'eau de mer peut atteindre la partie supérieure du manteau lithosphérique permettant la serpentinitisation des péridotites le composant (Christensen & Ruff, 1988 ; Kerrick, 2002 ; Ranero et al., 2005). L'augmentation progressive des conditions de pression et de température au cours de l'enfoncement de la plaque plongeante conduit à la transformation des textures pseudomorphiques lizardite/chrysotile en textures non pseudomorphiques dominées par l'antigorite (pour des températures supérieures à 400°C, e.g. Evans, 2004 ; Schwartz et al., 2013). L'antigorite est par la suite déstabilisée en un assemblage chlorite, orthopyroxène et olivine à mesure que l'enfoncement se poursuit (Trommsdorff et al., 1998 ; Evans, 2004 ; Vils et al., 2011). Ces transformations, ainsi que l'enfouissement des basaltes et des sédiments associés aux ultramafiques, sont susceptibles de libérer d'importantes quantités de fluides aqueux dans le chenal de subduction (Soyer and Unsworth, 2006 ; Brasse et al., 2009 ; Matsuno et al., 2010 ; Wannamaker et al., 2009 ; Reynard et al., 2011), conduisant à l'hydratation des péridotites du coin mantellique sus-jacent (e.g. Schmidt & Poli, 1998 ; Hyndman et Peacock, 2003, Reynard et al., 2011 ; Reynard, 2013 ; Deschamps et al., 2012, 2013 ; Guillot et al., 2015).

De faibles vitesses en tomographie sismiques révèlent que cette hydratation des péridotites du coin mantellique aboutit lorsqu'elle a lieu dans le domaine de stabilité des serpentines (<650 °C) à la serpentinitisation du coin mantellique. (e.g. Bostock et al., 2002 ; Hyndman et Peacock, 2003 ; Kawakatsu & Watada, 2007) (Fig. I-53 et Fig. I-54).

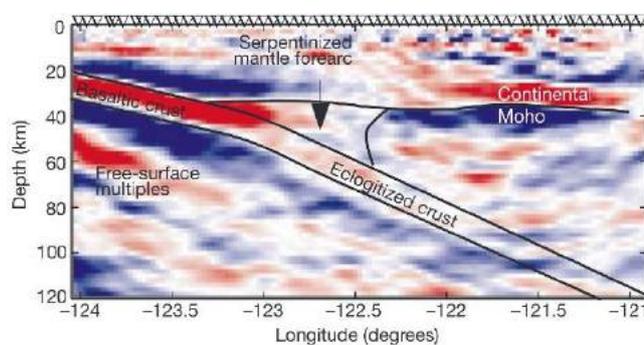


Figure I-54 : Profil de tomographie sismique interprété de la zone de subduction de Cascadia mettant en évidence la présence d'une zone serpentinisée dans le coin mantellique (Bostock et al., 2002).

Les serpentinites formées dans ces conditions de hautes pressions à des températures supérieures à 400 °C sont essentiellement composées d'antigorite (Evans, 2004 ; Schwartz et al., 2013). En s'appuyant sur les propriétés physiques des serpentinites, Reynard (2013) propose que cette zone soit serpentinisée à hauteur de 30 à 100 %. Ces estimations géophysiques sont cohérentes avec les études pétrologiques et géochimiques de Guillot et al. (2000) et Hattori et Guillot (2003, 2007), portant sur des serpentinites himalayennes, interprétées comme étant des

serpentinites issues du coin mantellique. Ces roches présentent en effet des taux de serpentinitisation importants, supérieurs à 60 %.

De par leur faible densité, la présence de serpentinites au niveau du coin mantellique à de fortes implications quant aux mécanismes d'exhumation en zone de subduction. La formation d'un chenal de faible densité associé à la serpentinitisation du coin mantellique peut en effet engendrer un mouvement ascendant responsable de la remontée de roches de haute pression comme les éclogites dans les paleo-zones de subduction (Schwartz et al., 2001 ; Gerya et al., 2002 ; Gorczyk et al., 2007 ; Hilairret et al., 2007 ; Guillot et al., 2009). Cette faible densité des serpentinites peut également engendrer leur remontée sous forme de diapirs de serpentinite comme ceux observés dans le bassin arrière-arc des Mariannes (e.g. Fryer et al., 1999).

Sur le terrain, des serpentinites associées à des zones de subduction ont pu être échantillonnées à plusieurs reprises qu'il s'agisse de serpentinites appartenant à la plaque plongeante ou de serpentinites du coin mantelliques (compilation dans Deschamps et al., 2013). Ces travaux ont permis de contraindre au mieux la pétrologie de ces roches particulières via des études pétrographiques et géochimiques.

#### I.3.3.4. Chimie des serpentinites et serpentines associées à la subduction

La chimie des serpentinites de la plaque plongeante est logiquement similaire à celle des serpentinites abyssales (Fig. I-55a). Elles présentent parfois comme ces dernières des évidences de refertilisations magmatiques (*ante*-serpentinitisation donc, et sans doute antérieure à la mise en subduction), caractérisées notamment par des enrichissements corrélés entre LREE et HSE (e.g. Deschamps et al., 2013). En revanche, les serpentinites de la plaque plongeante présentent des enrichissements significatifs en éléments mobiles (e.g. Deschamps et al., 2013). Des études récentes mettent en évidence que des interactions avec les sédiments du prisme d'accrétion ainsi que ceux entraînés dans le chenal de subduction peuvent engendrer d'importants enrichissements en ces éléments, notamment en LILE (Cs, Rb, Ba), en B, Li, As, Sb, Pb, et en LREE dans une moindre mesure (e.g. Deschamps et al., 2010, 2011, 2013 ; Debret, 2013 ; Debret et al., 2013, 2014a ; Lafay et al., 2013) (Fig. I-55a et Fig. I-56). En effet, ces éléments sont particulièrement abondants dans les sédiments, ainsi que dans les fluides de déshydratation de ces derniers (à basse température, <300 °C, e.g. Kogiso et al., 1997 ; Hattori and Guillot, 2003 ; Plank & Ludden, 1992 ; Plank et al., 2007 ; Lafay et al., 2013).

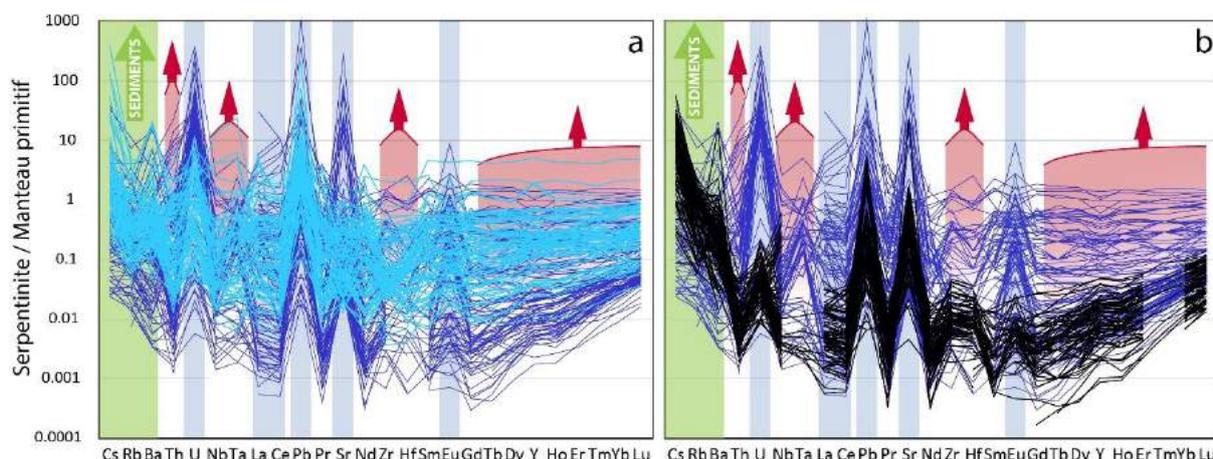


Figure I-55 : Spectres des concentrations en éléments traces normalisées au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) pour : (a) une compilation de serpentinites de la plaque plongeante (compilation de Deschamps et al. 2013, en bleu ciel) et de serpentinites abyssales (réalisée dans le cadre de ce travail, Paulick et al., 2006 ; Augustin et al., 2012 ; Kodolányi et al., 2012 ; Boschi et al., 2013 ; Andreani et al., 2014, en bleu foncé) ; pour (b) une compilation de serpentinites issues du coin mantellique (compilation de Deschamps et al. 2013, en noir) les serpentinites abyssales sont représentées en bleu à titre de comparaison. Les bandes bleues mettent en évidence les éléments pouvant être enrichis lors de la serpentinisation en domaine abyssal, ainsi que par les fluides de déshydratation des serpentinites de la plaque plongeante dans le coin mantellique. La plupart de ces éléments peuvent également être enrichis dans les péridotites (avant la serpentinisation donc) par des interactions magma/roche (refertilisations magmatiques). Dans ce cas des éléments incompatibles tels que les HFSE, le Th et les HREE (surmontés par des flèches rouges) sont généralement eux aussi enrichis (Cf. partie 1.3.3.2. *Chimie des serpentinites et serpentines abyssales*). La bande verte met en évidence les éléments enrichis lors d'interactions avec les sédiments du prisme d'accrétion et ceux entraînés dans le chenal de subduction (Cs, Rb, Ba).

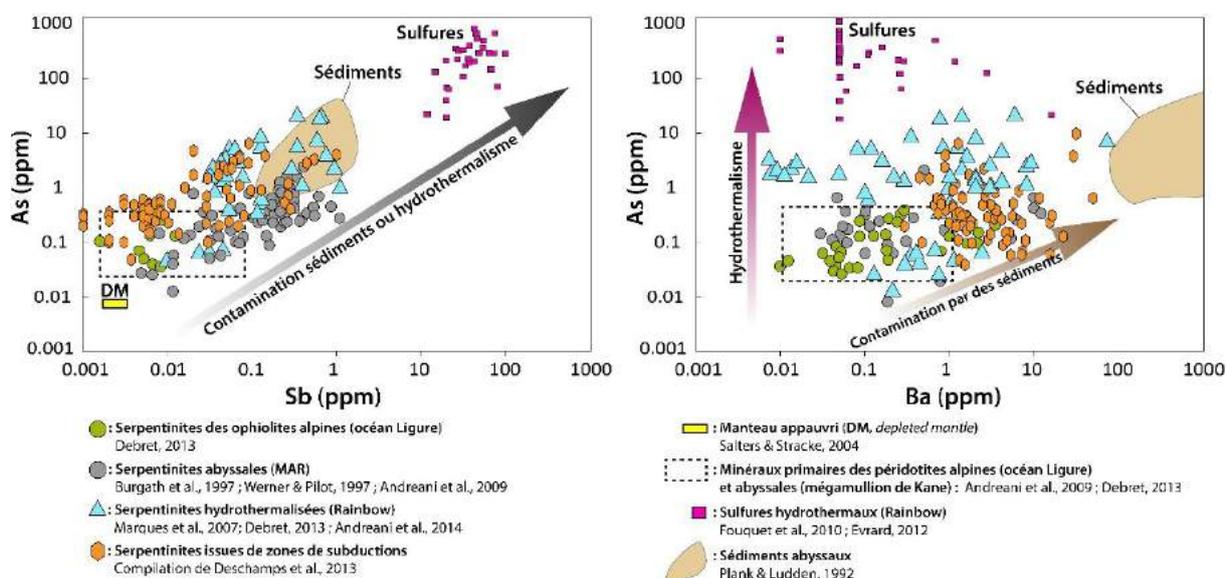


Figure I-56 : Concentrations en As par rapport à celles en Sb et en Ba pour des serpentinites serpentinisées en contexte abyssal et issues de zones de subduction. Mise en évidence des tendances d'enrichissements en ces éléments selon que les fluides impliqués soient des fluides hydrothermaux (en contexte abyssal, e.g. serpentinites de Rainbow, triangle bleu ciel) ou qu'il s'agisse d'un fluide associé à des interactions avec des sédiments ou à leur déshydratation, riches en LILE (ici, Ba). Modifié d'après Debret, (2013).

Les travaux de Debret (2013) et Lafay et al. (2013) mettent en évidence une diminution importante des concentrations en ces mêmes éléments mobiles (Cs, Rb, Ba, B, Li, As, Sb et Pb) lors de l'antigoritisation de la plaque plongeante (Fig. I-57). Ces résultats, en accord avec d'autres études (e.g. Savov et al., 2005, 2007 ; Deschamps et al., 2010 ; Vils et al. 2011), suggèrent que les fluides produits lors de la transition lizardite/antigorite au cours de l'enfoncement de la plaque plongeante sont enrichis en ces éléments. Lorsque ces fluides enrichis en FME les atteignent, ils métasomatisent les péridotites du coin mantellique sus-jacent. Les serpentinites résultant de ce métasomatisme sont donc logiquement significativement enrichies en Cs, Rb, Ba, B, Li, As, Sb, Pb et Sr (e.g. Savov et al., 2005, 2007 ; Kodolányi et al., 2012 ; Deschamps et al., 2013) (Fig. I-55b et I-55). Les serpentinites de la plaque plongeante semblent donc transporter les éléments mobiles issus des sédiments, incorporés dans les premiers kilomètres de la subduction (ainsi que ceux incorporés lors de l'histoire abyssale des serpentinites), jusqu'au coin mantellique plus en profondeur (c'est le *trap-and-release system* de Lafay et al., 2013) (Fig. I-57).

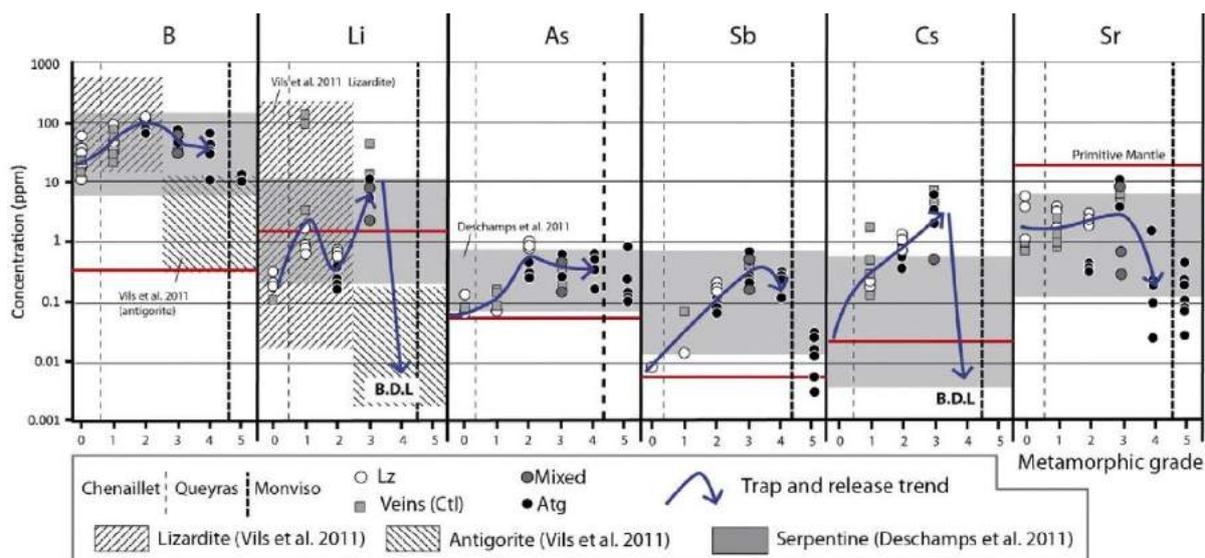


Figure I-57 : Concentrations en FME (B, Li, As, Sb, Cs et Sr) dans les phases de serpentine pour des échantillons de serpentinites échantillonnés le long du gradient métamorphique alpin (Chenaillet, Queyras, Viso). Illustration du *trap-and-release system* de Lafay et al. (2013) : incorporation des FME dans les serpentines au cours de premiers kilomètres de l'enfoncement de la plaque plongeante puis du relargage de ces éléments lors de l'antigoritisation plus en profondeur. Par Lafay et al. (2013).

Aussi, les travaux de Debret et al. (2014a) sur le comportement du F, du Cl et du S lors du métamorphisme prograde affectant la plaque plongeante mettent en évidence une diminution de l'ordre de 50 % des concentrations en ces éléments au cours de la transition lizardite/antigorite (Fig. I-58). Ces éléments volatiles, préalablement enrichis dans les serpentinites lors de la serpentinitisation océanique sont alors libérés dans le coin mantellique.

Les péridotites et les serpentinites du coin mantellique sont alors enrichies en F, Cl, S au cours de la subduction.

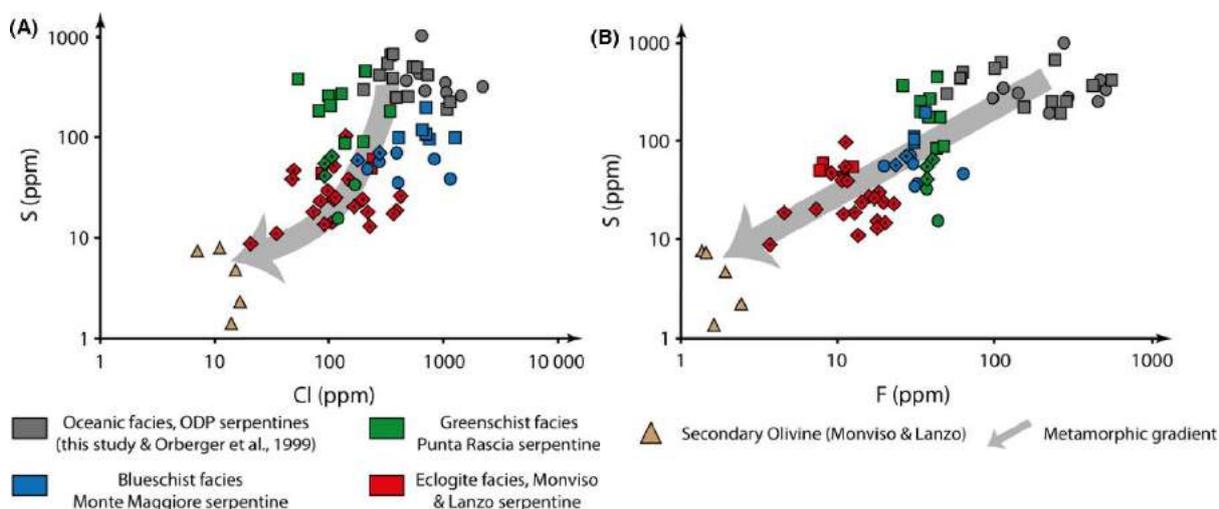


Figure I-58 : Concentrations en S, Cl et F dans les polymorphes de serpentine et les olivines secondaires montrant l'évolution de ces concentrations durant le métamorphisme prograde affectant les serpentinites de la plaque plongeante depuis leur formation en contexte océanique jusqu'à leur déshydratation en faciès éclogitique. (a) S vs. Cl. (b) S vs. F. Les carrés correspondent aux textures maillées, les cercles aux bastites et les diamants pointés aux antigorites. Par Debret et al. (2014a).

Enfin, les études de Scambelluri et al. (2001a, 2001b, 2004) mettent en évidence que les fluides relâchés lors de la déshydratation de l'antigorite (*antigorite break-down*) sont également enrichis en B, Li, Cs, Rb, Sr, Pb ainsi qu'en éléments alcalins, et appauvris en HFSE (Fig. I-59). Ces résultats sont en accord avec les travaux de Debret (2013), qui montrent que les olivines secondaires sont moins riches en B, Sb, Cs, Ba, Rb et en L-MREE que l'antigorite prograde. Cela atteste que ces éléments mobiles sont une nouvelle fois transférés vers le coin mantellique lors de la déshydratation de la plaque plongeante (Fig. I-59).

Ainsi, toutes ces études montrent que des fluides riches en Cs, Rb, Ba, Sr, B, Li, As, Sb, Pb, Sr, F, Cl et S et en LREE sont relâchés depuis la plaque plongeante vers le coin mantellique tout au long du plan de subduction. La serpentinitisation du coin mantellique en résultant aboutit logiquement à la formation de serpentinites enrichies en ces éléments (Fig. I-55b et Fig. I-56). Les serpentinites du coin mantellique se distinguent aussi par des concentrations généralement très basses en HREE, en HFSE, ainsi qu'en d'autres éléments fortement incompatibles comme le Ti et l'Al (Fig. I-55b et Fig. I-59). Ces très basses concentrations ne sont pas en rapport avec la serpentinitisation mais reflètent comme développé précédemment (*Cf.* partie I.2.2.2. *Classification des ophiolites* et partie I.3.1.4. *Les péridotites en contexte de subduction*) un protolithe péridotitique hautement réfractaire, résidu d'une fusion partielle (hydratée) importante, ou multiple de par la mise en place du système de subduction dans une lithosphère

océanique déjà existante (e.g. Ishii et al., 1992 ; Parkinson & Pearce, 1998 ; Bizimis et al., 2000 ; Parman & Grove, 2004 ; Ulrich et al., 2010 ; Uysal et al., 2012, 2015).

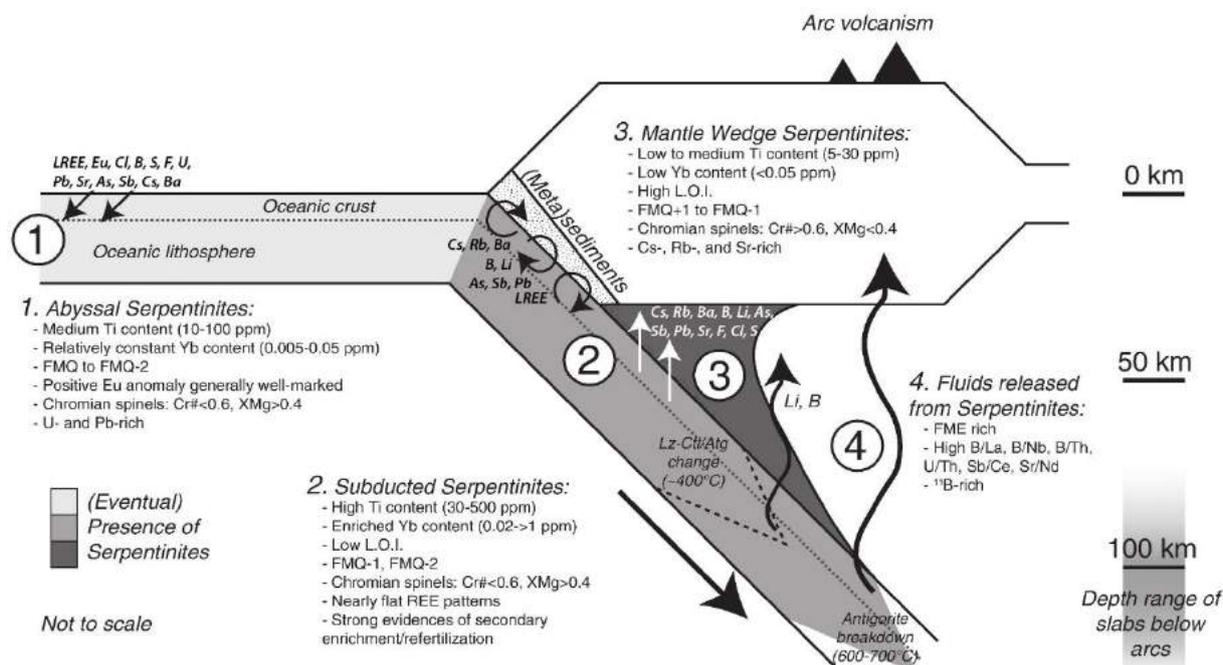


Figure I-59 : Coupe schématique d'une zone de subduction présentant les principales caractéristiques géochimiques des serpentinites associées aux différents contextes de serpentinisation (abyssale, de plaque plongeante et de coin mantellique). Par Deschamps et al. (2013). Les échanges géochimiques en liens avec la serpentinisation sont représentés par des flèches noires et blanches et ont été actualisés d'après les travaux de Debret, (2013) et Lafay et al. (2013).

### I.3.3.5. Le magmatisme d'arc

A l'aplomb des zones de subduction, le magmatisme d'arc est produit par la fusion partielle des péridotites métasomatisées et enrichies en éléments mobiles du coin mantellique (Fig. I-53 et Fig. I-59). L'hydratation en profondeur de ces péridotites par les fluides aqueux, libérés lors de la déstabilisation de l'antigorite de la plaque plongeante, a pour effet d'abaisser leur solidus. La fusion de ces dernières est ainsi rendue possible malgré des températures inférieures à leur solidus anhydre (Tatsumi et al., 1983 ; Tatsumi, 1986 ; Myers et al., 1985 ; Ulmer & Trommsdorff, 1995 ; Kamenetsky et al., 1997) (Fig. I-53). Connue pour son caractère explosif, le volcanisme d'arc doit cette caractéristique à des laves très hydratées (entre 0.5 et 8 wt. % de H<sub>2</sub>O, Wallace, 2005) et riches en élément volatiles (S, F et Cl, Straub & Layne, 2003 ; Le Voyer et al., 2010 ; Bouvier et al., 2010 ; Métrich & Mandeville, 2010).

Des études géochimiques sur les magmas d'arc montrent d'importants enrichissements de ces derniers en LILE (Cs, Rb, Ba, Sr) ainsi qu'en LREE, en U et en Th, couplés à des anomalies négatives en HFSE (Fig. I-60). Cette signature caractéristique (*slab fluid signature*,

Cf. partie I.2.2.2. *Classification des ophiolites*), est considérée comme l’empreinte géochimique des magmas générés en contexte de subduction. Elle est aujourd’hui interprétée comme résultant de la décharge de ces éléments dans le coin mantellique lors de la déshydratation des serpentinites et des sédiments de la plaque plongeante (Pearce, 1982 ; Hawkesworth et al., 1991a, 1991b, 1993a, 1993b ; McCulloch & Gamble, 1991 ; Pearce & Peate, 1995 ; Keppler, 1996 ; Peate et al., 1997 ; Plank & Langmuir, 1998 ; Stern, 2002 ; Plank, 2005 ; Pearce et al., 2005). Aussi, la richesse des laves en éléments volatiles qui confère au volcanisme d’arc ses propriétés explosives est probablement au moins partiellement héritée des serpentinites du coin mantellique enrichies en ces éléments (Fischer & Marty, 2005 ; Debret et al., 2014a).

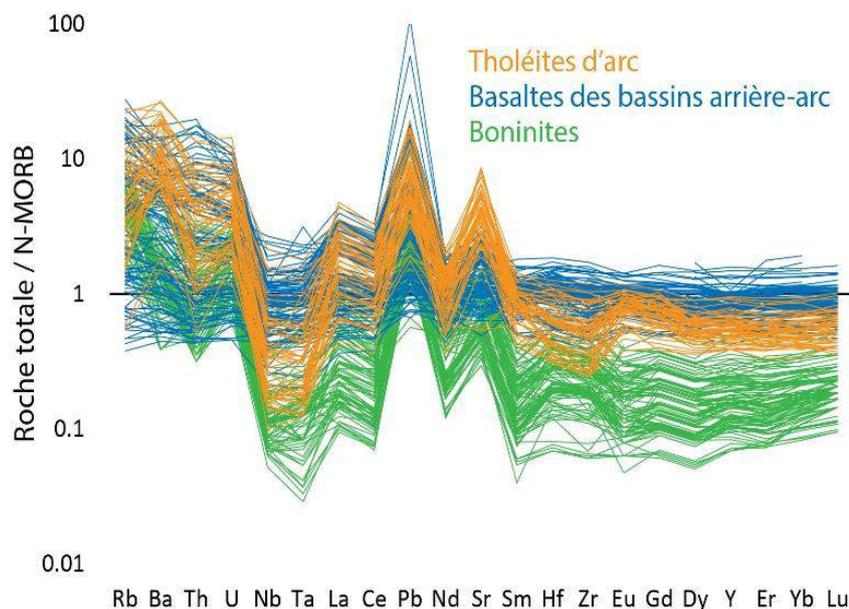


Figure I-60 : Compilation réalisée dans le cadre de ce travail des concentrations en éléments traces pour les trois types de basaltes associés aux zones de subductions normalisées au N-MORB (basalte généré au niveau des dorsales médio-océaniques, Hoffman et al., 1988). Tholéites d’arc (IAT, *Island Arc Tholeites*, Peate et al., 1997 ; Pearce et al., 2005 ; Escuder-Viruete et al., 2006, 2010), basaltes des bassins arrière-arc (BABB, *Back Arc Basin Basalts*, Shinjo et al., 1999 ; Fretzdorff et al., 2002 ; Pearce et al., 2005 ; Tian et al., 2008), Boninites (concentrations de référence issues de la base de données Georoc, <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc>).

### I.3.4. Magnétisme des serpentinites

#### I.3.4.1. Magnétite et serpentinitisation

Comme brièvement évoqué précédemment, la magnétite est un minéral ubiquiste dans les serpentinites. Le comportement du fer et la formation de la magnétite au cours de la serpentinitisation restent néanmoins partiellement incompris. Il est communément admis et observé que la réaction de serpentinitisation s'accompagne d'une oxydation partielle du fer ferreux des ferromagnésiens, couplée à une production d'hydrogène par réduction de l'eau (Neal and Stanger, 1983; Abrajano et al., 1990; Charlou et al., 2002, Malvoisin et al., 2012). Ceci est en effet visible sur la Figure I-61 qui présente une compilation des données existantes des rapports  $Fe^{3+}/Fe^{Total}$  en fonction du taux de serpentinitisation pour différents contextes de serpentinitisation (Debret et al., 2014b ; Klein et al., 2014 ; Bonnemains et al. 2016).

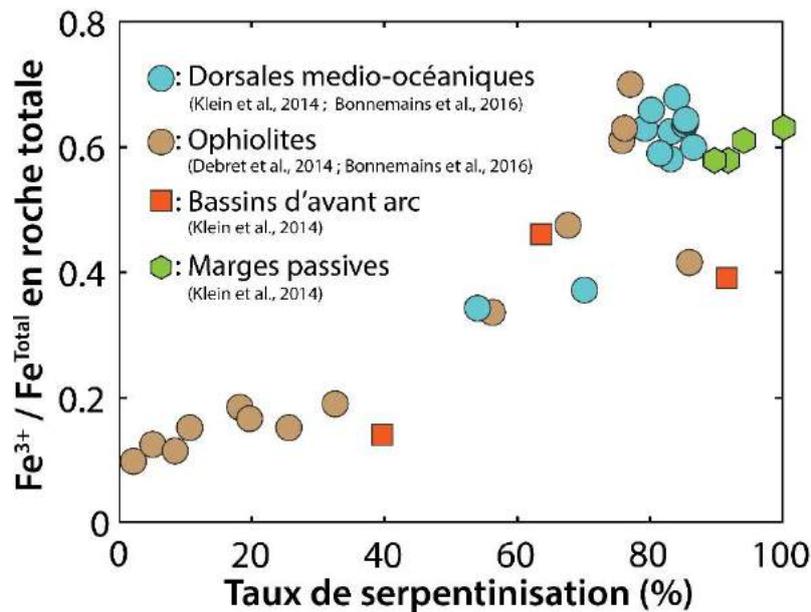
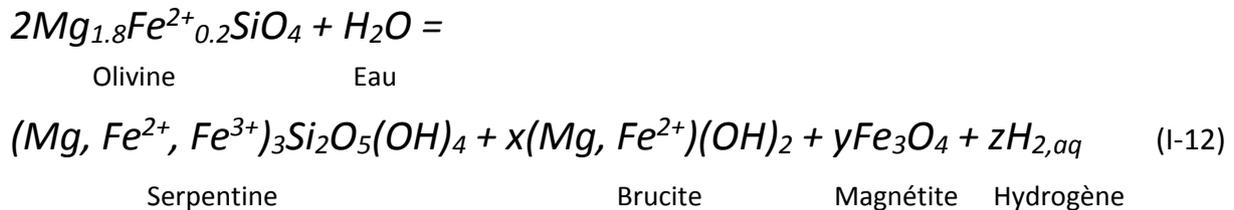


Figure I-61 : Évolution du rapport  $Fe^{3+}/Fe^{Total}$  en roche totale avec le taux de serpentinitisation attestant de l'oxydation du fer au cours de la serpentinitisation. Les valeurs sont issues de Debret et al. (2014b), Klein et al. (2014), Bonnemains et al. (2016).

La réaction d'oxydoréduction peut s'écrire sous la forme des deux demi-équations suivantes :



Le fer ferrique produit lors de cette réaction participe en partie à la formation de la magnétite mais est aussi incorporé dans la serpentine (e.g. Klein et al. 2009, Marcaillou et al. 2011, Malvoisin, 2013). La réaction de serpentinisation de l'olivine peut alors s'écrire ainsi (Malvoisin, 2013) :



X, y et z sont les coefficients stœchiométriques dépendants de la répartition du fer dans les produits de la réaction. Cependant, les réactions spécifiques contrôlant la distribution et la valence du fer originellement contenu dans les minéraux primaires (olivine, pyroxène et spinelle) parmi les divers minéraux secondaires (serpentine, magnétite, brucite, chlorite, talc, etc.) sont complexes et font encore débat (Evans et al., 2008, 2010 ; Frost et al., 2013 ; Klein et al., 2009, 2014).

Parmi ces réactions, les processus de formation de la magnétite questionnent encore. La majorité des études s'intéressant aux propriétés magnétiques des péridotites serpentinisées et des serpentinites ont été menées sur des échantillons abyssaux, issus des dorsales médio-océaniques (Oufi et al. 2002 ; Kelemen et al. 2004 ; Klein et al., 2014 ; Maffione et al., 2014, Bonnemaïn et al. 2016, Fujii et al. 2016a). La plupart de ces travaux mettent en évidence une corrélation positive entre le taux de serpentinisation et la susceptibilité magnétique (directement liée à la teneur en magnétite) des péridotites et serpentinites étudiées. Comme on peut le voir sur la compilation ci-dessous (Fig. I-62), la susceptibilité magnétique augmente souvent significativement avec le taux de serpentinisation.

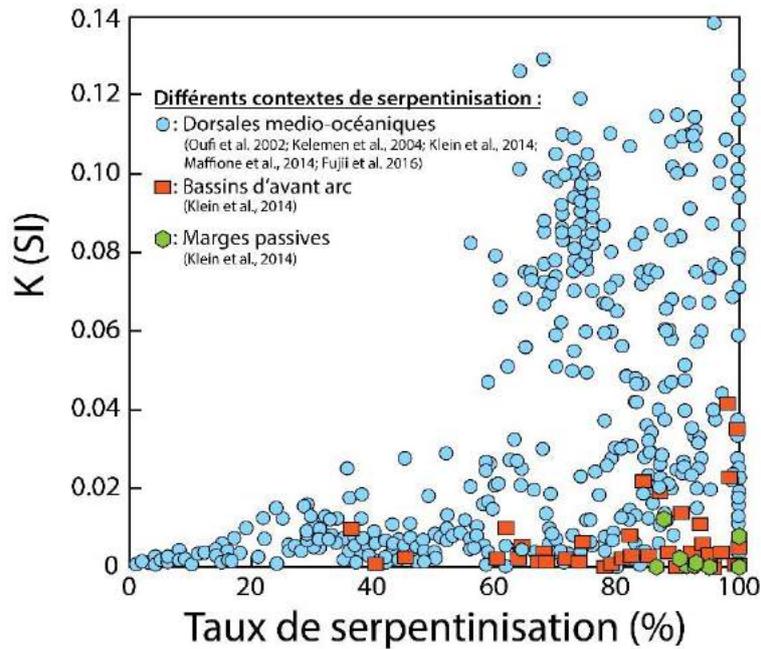


Figure I-62 : Compilation des mesures de susceptibilité magnétique représentées en fonction du taux de serpentinisation pour des péridotites serpentinisées dans différents contextes (marge passive, ride médio-océanique, zone d'avant arc).

On remarque cependant que nombre de serpentinites intégralement serpentinisées présentent de faibles teneurs en magnétite, notamment pour des serpentinites issues de marges passives ou de bassins d'avant arc, mais aussi de dorsales médio-océaniques (e.g. Klein et al., 2014 ; Bonnemains et al., 2016) (Fig. I-62 et Fig. I-63).

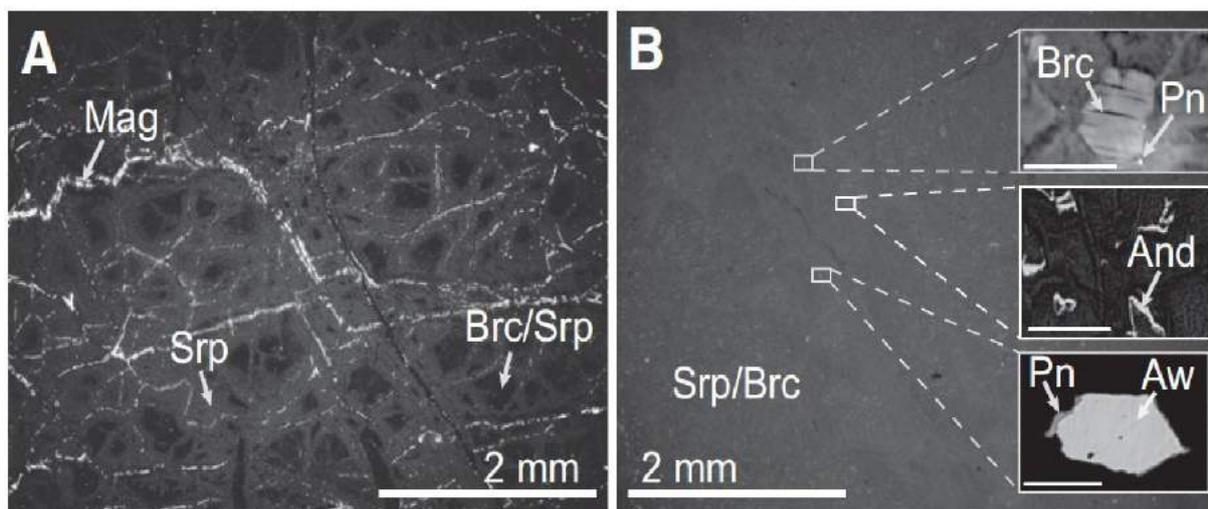


Figure I-63 : (a, b) Images de microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés (a) d'une serpentinite riche en magnétite (environ 6 wt. %) échantillonnée à la dorsale médio-atlantique (ODP Leg 153, MARK area) et (b) d'une serpentinite pauvre en magnétite (moins de 0.1 wt. %) échantillonnée au niveau de la marge ibérique (ODP Leg 173, Iberia margin). Concernant les abréviations, Mag correspond à la magnétite, Srp à la serpentine, Brc à la brucite, And à l'andradite, Pn à la pentlandite et Aw à l'awaruite. Par Klein et al. (2014).

Ces différences indiquent que la répartition du fer dans les minéraux secondaires au cours de la réaction de serpentinisation peut varier, et qu'elle n'est pas uniquement dépendante du taux de serpentinisation. Plusieurs paramètres tels que la composition du protolithe, le rapport eau/roche, la température et la chimie du fluide, contrôlent en effet la distribution et la valence du fer au cours de la serpentinisation et donc la production de magnétite. Il apparaît par exemple évident que la serpentinisation d'une olivine purement magnésienne (pôle pur forstérite) ne permettra pas la formation de magnétite (Martin et Fyfe, 1970).

Les modèles numériques de Klein et al. (2009) montrent que la production de magnétite lors de la serpentinisation peut être limitée par un rapport eau/roche trop important (excédant les 40, Fig. I-64a). Les concentrations en fer dans les produits de réaction et la concentration en fer ferrique dans la serpentine apparaissent également comme étant très dépendantes du rapport eau/roche (Fig. I-64b). Il est important de noter que ces concentrations sont inversement proportionnelles à l'abondance de magnétite formée, attestant d'une balance dans la distribution du fer entre magnétite et phases hydratées au cours de la serpentinisation.

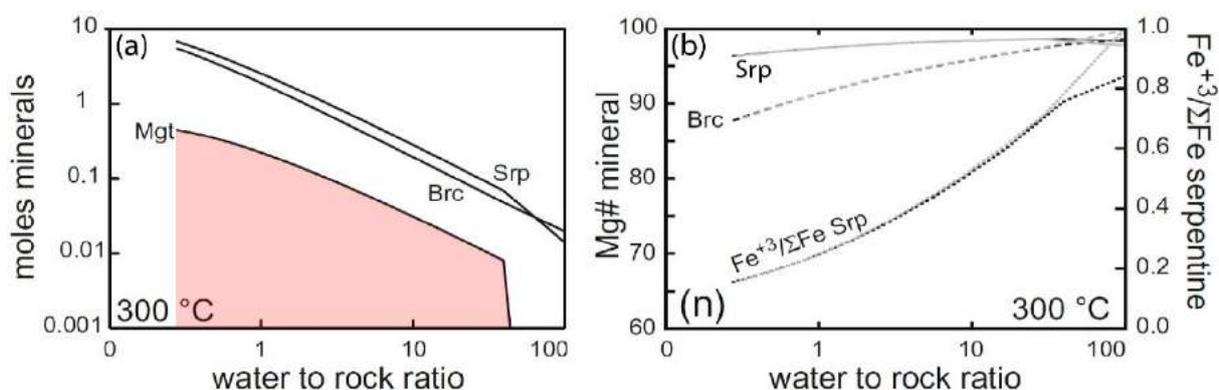


Figure I-64 : Évolution en fonction du rapport eau/roche (a) des concentrations des différents produits de serpentinisation et (b) de la quantité de fer ( $Mg\# = Mg/(Mg+Fe)$ ) dans ces produits, et de la quantité de fer ferrique dans la serpentine pour le cas simple de la serpentinisation d'un protolithe dunitique (Fo90) à 300°C. D'après Klein et al. (2009).

La température exerce également un rôle fondamental sur la répartition du fer dans les produits de serpentinisation (Fig. I-65). Moody montre en 1976 que la magnétite se forme essentiellement lors de réactions de serpentinisation à haute température, entre 300 et 360 °C. Pour des températures plus basses, Seyfried et al. (2007) montrent, que lors d'une serpentinisation à 200 °C, l'intégralité du fer est alors intégrée à la serpentine et la brucite. Pour des températures supérieures à 400 °C (donc dans le champ de stabilité de l'antigorite), la réaction de serpentinisation produit également très peu de magnétite (Evans, 2010). Ces

observations sont confirmées par les modélisations numériques de Klein et al. (2009) attestant que la serpentinisation produit de la magnétite de manière significative pour des températures comprises entre 200 et 300 °C, avec une production maximale autour de 300 °C (Fig. I-65a).

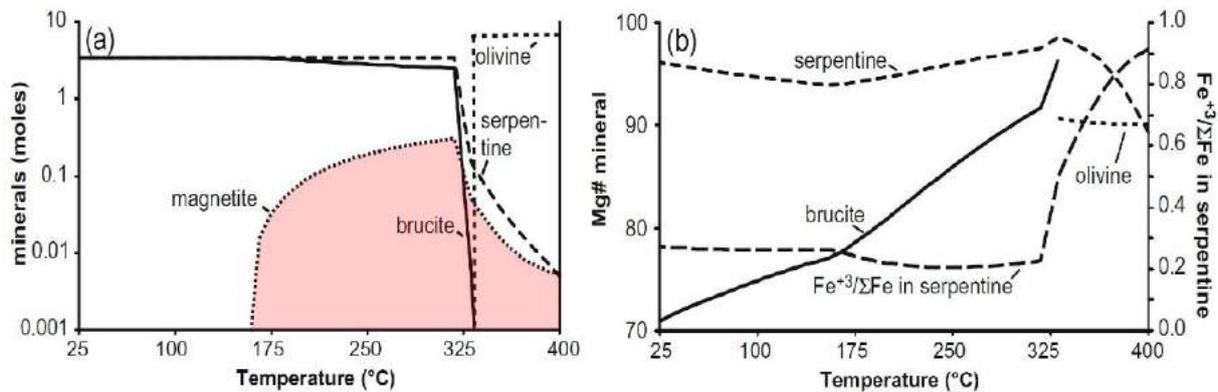


Figure I-65 : Évolution en fonction de la température (a) des concentrations des différents produits de serpentinisation et (b) de la quantité de fer ( $Mg\# = Mg/(Mg+Fe)$ ) dans ces produits, et de la quantité de fer ferrique dans la serpentinite pour le cas simple d'un protolithe dunitique (Fo90) serpentinisé à 500 bars. D'après Klein et al. (2009).

Dans le même sens, de récentes études sur des échantillons naturels confirment que la quantité de magnétite produite lors de la serpentinisation est intimement liée à la température (Klein et al., 2014 ; Bonnemains et al., 2016). Klein et al. (2014) proposent que le fer ferrique rendu disponible par l'oxydation du fer ferreux des minéraux primaires soit plus difficilement incorporé dans la serpentine et autres phases hydratées pour des températures de serpentinisation importantes, comprises entre 200 et 300 °C. Ainsi, pour des températures de cet ordre, le fer est principalement précipité sous forme de magnétite la rendant abondante. Pour des températures plus basses, la serpentine et la brucite incorporent plus facilement le fer ( $Mg\#$  faible, Fig. I-65b), aboutissant à des serpentinites pauvres en magnétite (Fig. I-65a).

Cette balance de la distribution du fer entre magnétite à haute température et phases hydratées à basse température est confirmée par les travaux de Bonnemains et al. (2016). Ils mettent en évidence que pour des serpentinites fortement magnétiques résultant d'une serpentinisation haute température ( $200 < T < 350$  °C) au niveau d'une dorsale médio-océanique, les minéraux serpenteux sont pauvres en fer (entre 1.5 et 5 wt. % environ, Fig. I-66). A l'inverse, dans le cas d'une serpentinisation à basse température ( $< 200$  °C, ici des serpentinites ophiolitiques), les phases de serpentine sont riches en fer (entre 5 et 9 wt. % environ) et la serpentinite est faiblement magnétique (Fig. I-66).

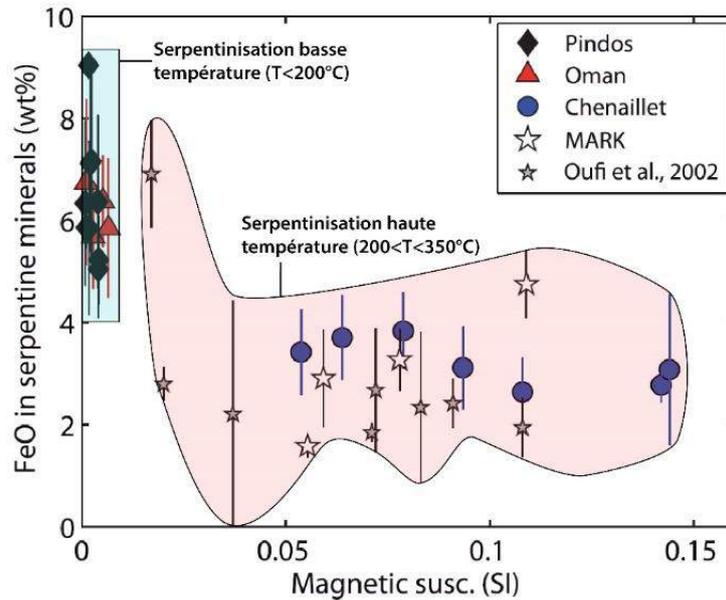


Figure I-66 : Concentrations en  $\text{FeO}_{\text{Total}}$  dans les phases serpentineuses par rapport à la susceptibilité magnétique des serpentinites en roche totale pour différents contextes de serpentinisation (ophiolitique pour Pindos et Oman, et abyssale pour les serpentinites de l'ophiolite du Chenaillet et de la dorsale médio-atlantique). Selon les auteurs de cette figure (Bonnemains et al., 2016), les différences de répartition du fer observées ici selon les contextes sont liées à des différences de température de serpentinisation. D'après Bonnemains et al. (2016).

En termes de valence, Klein et al. (2014) montre que la proportion de fer ferrique dans les serpentinites (en roche totale donc) est identique (de l'ordre de 65 %) quel que soit la température de serpentinisation. Cela atteste qu'il y a dans tous les cas oxydation d'une partie du fer ferreux des minéraux primaires, et donc que la production d'hydrogène lors de la serpentinisation, bien que moindre à basse température, n'est pas uniquement liée à la production de magnétite (Klein et al., 2014).

La dépendance de la production de magnétite au taux de serpentinisation, au rapport eau/roche, à la chimie du protolithe et surtout à la température au cours de la serpentinisation fait de l'abondance de magnétite un indicateur de plus à considérer dans l'étude des serpentinites.

#### I.3.4.2. Minéralogie magnétique des serpentinites

La production de magnétite associée à la réaction de serpentinisation induit des modifications importantes des propriétés magnétiques des péridotites et des serpentinites. Les variations de ces propriétés et paramètres magnétiques apportent des informations capitales concernant les processus impliquant le fer durant la serpentinisation, notamment l'état d'oxydo-réduction, la température et le rapport eau roche (e.g.. Toft et al., 1990 ; Oufi et al., 2002 ; Klein et al., 2014 ; Maffione et al., 2014 ; Bonnemains et al., 2016, Fujii et al., 2016a). Ces propriétés

magnétiques sont également utilisées aujourd'hui en cartographie sous-marine, pour traquer les OCC (*Oceanic Core Complex*, e.g. Maffione et al., 2014 ; Fujii et al., 2016a) ou les champs hydrothermaux abyssaux (Szitkar et al., 2014, 2017 ; Fujii et al., 2016b), du fait des importantes anomalies magnétiques qu'ils génèrent sur le plancher océanique (Fig. I-67). Enfin, les travaux de Malvoisin et al. (2012) montrent que l'approche magnétique constitue un outil puissant pour suivre (*monitoring*) les expériences visant à comprendre la cinétique de la réaction de serpentinisation et la production d'hydrogène associée. Ainsi, en complément des approches pétrographiques et géochimiques classiques, l'étude des propriétés magnétiques des serpentinites constitue un outil de premier ordre pour l'étude de ces roches.

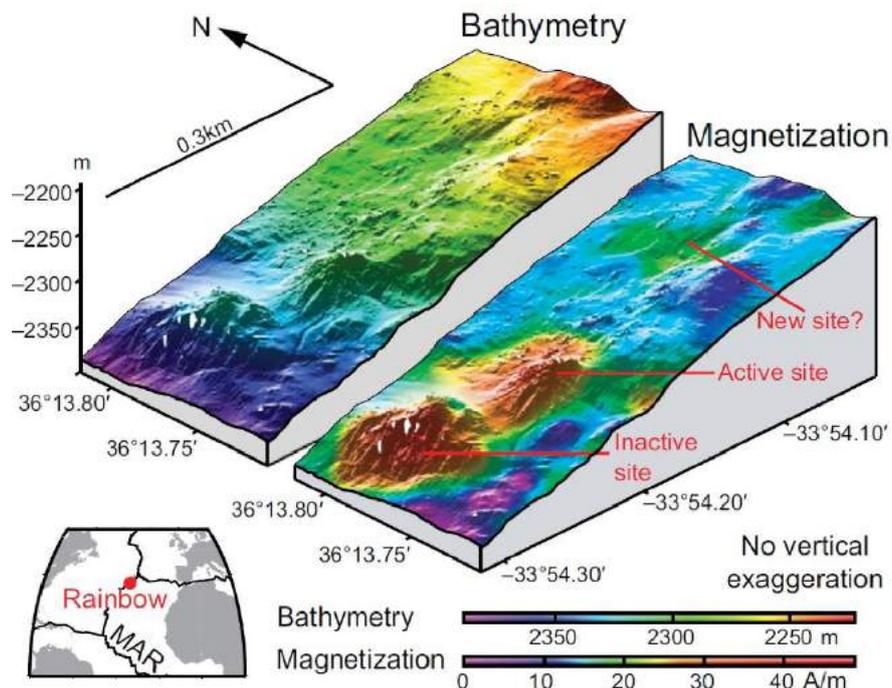


Figure I-67 : Exemple de cartographie magnétique du site hydrothermal de Rainbow (comparée à la bathymétrie). Les sites hydrothermaux sont caractérisés par de fortes anomalies positives de l'aimantation. Par Szitkar et al. (2014).

#### *Magnétisme et oxydes de fer associés dans les serpentinites*

Lorsqu'on applique un champ magnétique ( $H$ ) à un échantillon, ce dernier acquiert une aimantation ( $M$ ). Cette aimantation est relative au moment magnétique ( $m$  en  $A.m^2$ ) induit par le mouvement des charges électroniques ( $M = \frac{m}{\text{masse ou volume}}$ ). La réponse de cet échantillon au champ magnétique appliqué définit sa susceptibilité magnétique  $K$  ou  $\chi$  selon que l'on normalise le moment par rapport au volume ou à la masse de l'échantillon, avec  $\chi = \frac{Mi}{H}$ . Les minéraux ayant des configurations électroniques différentes, ils ne répondent pas tous de la

même manière lorsqu'un champ leur est appliqué, ce qui leur confère des propriétés magnétiques différentes. On distingue notamment (Fig. I-68) :

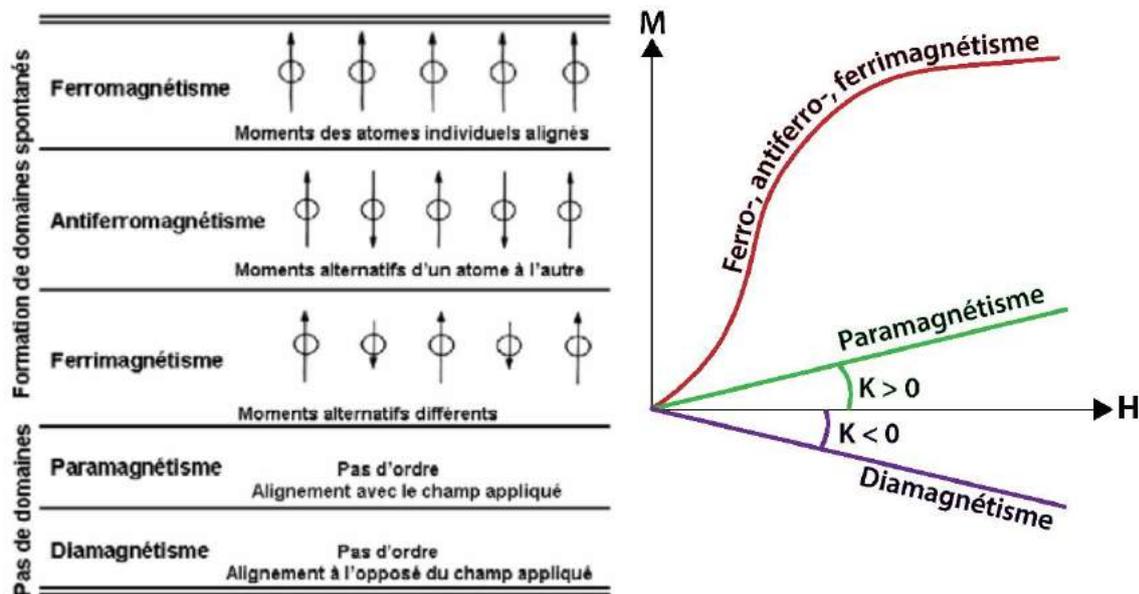


Figure I-68 : À droite, les différents types de comportements magnétiques par Rosensweig, (1985). À gauche, évolution de l'aimantation (M) lors de l'application d'un champ magnétique pour les différents types d'états magnétiques. D'après Malvoisin (2013).

- Les minéraux diamagnétiques (la plupart des minéraux non ferreux/ferriques le sont, e.g. feldspaths, quartz, calcite). Lorsqu'un champ est appliqué à ces minéraux, la direction de l'aimantation induite est opposée à celle du champ magnétique appliqué (Fig. I-68). Ils sont caractérisés par des susceptibilités magnétiques très faibles et négatives.
- Les minéraux paramagnétiques (la plupart des minéraux ferreux/ferriques le sont, e.g. olivine, pyroxène, serpentine, chlorite). Lorsqu'un champ leur est appliqué, l'aimantation induite est de même direction que le champ. Leur susceptibilité magnétique positive est faible (Fig. I-68).
- Les minéraux ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques (e.g. Butler, 1992). Ces minéraux, comme la magnétite, l'hématite, la maghémite et l'ilménite, ont des réponses bien plus fortes aux champs appliqués, et donc des susceptibilités magnétiques également bien plus fortes (Fig. I-69). De ce fait, lorsqu'ils sont présents, ils oblitèrent souvent les propriétés magnétiques des autres minéraux (diamagnétiques et paramagnétiques, notamment olivine, pyroxène et serpentine dans les serpentinites).

Les minéraux ferromagnétiques sont fréquemment rencontrés dans les serpentinites. Comme évoqué précédemment, la magnétite ( $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}_2\text{O}_4$ ), formée suite à l'oxydation du fer ferreux des ferromagnésiens lors de la serpentinisation, est ubiquiste dans les serpentinites où elle est généralement l'oxyde de fer le plus représenté (jusqu'à 8 wt. % de la roche totale, Oufi et al., 2002 ; Klein et al., 2014 ; Maffione et al., 2014 ; Bonnemains et al., 2016 ; Fujii et al., 2016a). En conditions oxydantes, l'altération de la magnétite à basse température peut aboutir à la formation de maghémite ( $\gamma\text{-Fe}^{3+}_2\text{O}_3$ ), d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}^{3+}_2\text{O}_3$ ) ou de goethite ( $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ ). Aussi, l'altération des spinelles en conditions hydrothermales (e.g. Marques et al., 2007), ou lors d'un épisode métamorphique (e.g. Barnes, 2000 ; Mellini et al., 2005 ; Saumur & Hattori, 2013) peut produire des oxydes Fe-Cr magnétiques (chromite, ferritchromite et magnétite chromifère, Ziemniak and Castelli, 2003 ; Kadzialko-Hofmokl et al., 2008 ; Horen et al., 2014) (Fig. I-69). Le moment magnétique et la température de Curie (grandeur détaillée par la suite) de ces phases d'altération croissent avec leur teneur en Fe (Fig. I-69).

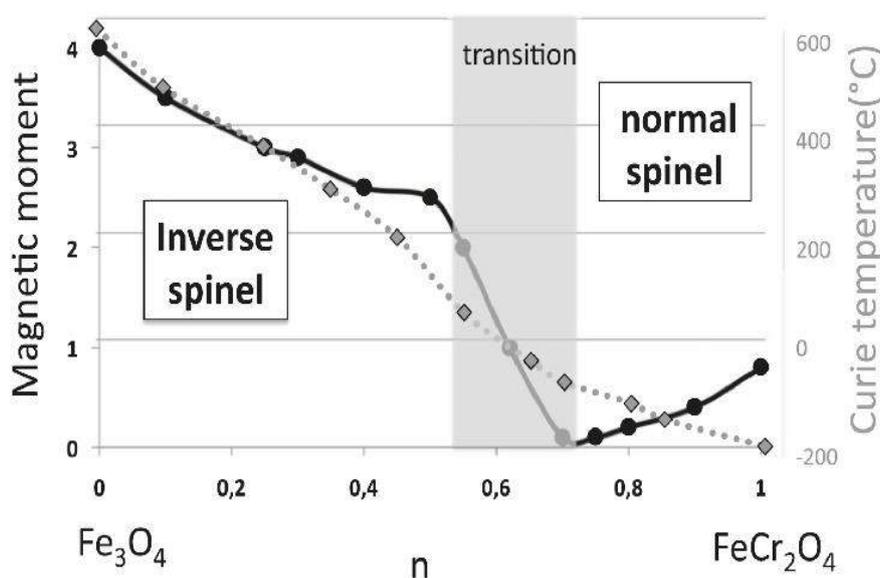


Figure I-69 : Moment magnétique (courbe noire) et températures de Curie (décrites par la suite, courbe grise) pour la série des spinelles de type  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}_{1-n}\text{Cr}_n)_2\text{O}_4$  entre le pôle chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $n=1$ ) et le pôle magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $n=0$ ). Ferritchromite et magnétite chromifère sont des intermédiaires entre ces deux pôles purs. Par Horen et al. (2014), d'après Dunlop & Ozdemir, (1997) ; Ziemniak & Castelli, (2003) ; Kadzialko-Hofmokl et al. (2008).

Il est souvent très difficile de distinguer ces différents oxydes de fer optiquement (la magnétite, la maghémite, l'hématite ou la goethite). De plus, ces derniers diffèrent essentiellement par la valence des atomes de Fe dans leur structure, les analyses géochimiques *in situ* ne permettent pas non plus de les différencier. De la même manière que pour les

différentes variétés de serpentines, la spectroscopie Raman peut permettre l'identification ponctuelle des différents oxydes magnétiques (Ohtsuka et al., 1986 ; De Faria et al., 1997 ; Sousa et al., 2000 ; compilation dans Debret, 2013). Les mesures magnétiques constituent alors un outil puissant pour identifier, caractériser et même quantifier l'abondance de ces différents oxydes de fer dans les serpentinites.

#### *Caractérisation des oxydes magnétiques en présence dans les serpentinites*

##### - Thermomagnétisme et température de Curie

Chaque oxyde magnétique présente des propriétés magnétiques différentes. Parmi ces propriétés, la température de Curie (ou de Néel, e.g. hématite) correspond à la température à partir de laquelle un minéral magnétique perd son aimantation. Au-dessus de sa température de Curie, le minéral magnétique en question adopte un état magnétiquement désordonné dit paramagnétique. Cet état est réversible, le minéral retrouve ses propriétés ferromagnétiques dès lors que la température est à nouveau inférieure à sa température de Curie. Son ancienne aimantation est en revanche perdue et le minéral fixe l'aimantation ambiante lors de son refroidissement. Les mesures de susceptibilité magnétique en chauffe permettent d'identifier les différents oxydes magnétiques en présence dans un échantillon (Fig. I-70). Elles consistent à chauffer progressivement un échantillon (généralement de la température ambiante à une température de 700 °C) en mesurant la susceptibilité magnétique de ce dernier au cours de la chauffe et du refroidissement. Lorsque des oxydes magnétiques sont présents dans l'échantillon, ils perdent leur aimantation quand la température dépasse leur température de Curie. Cela se traduit par des baisses soudaines de la susceptibilité magnétique pour des températures précises, permettant d'identifier les oxydes magnétiques présents.

La température de Curie de la magnétite est de 580 °C (Dunlop et Özdemir, 1997) (Fig. I-70), et celle de la maghémite varie entre 590 et 675 °C (Dunlop et Özdemir, 1997 ; Gehring et al., 2009). La température de Néel de l'hématite est de 675 °C (Dunlop et Özdemir, 1997). Dunlop et Özdemir (1997) montrent que la maghémite peut se transformer en hématite au cours de la chauffe à partir de 300 °C, il en résulte une baisse importante de la susceptibilité magnétique.

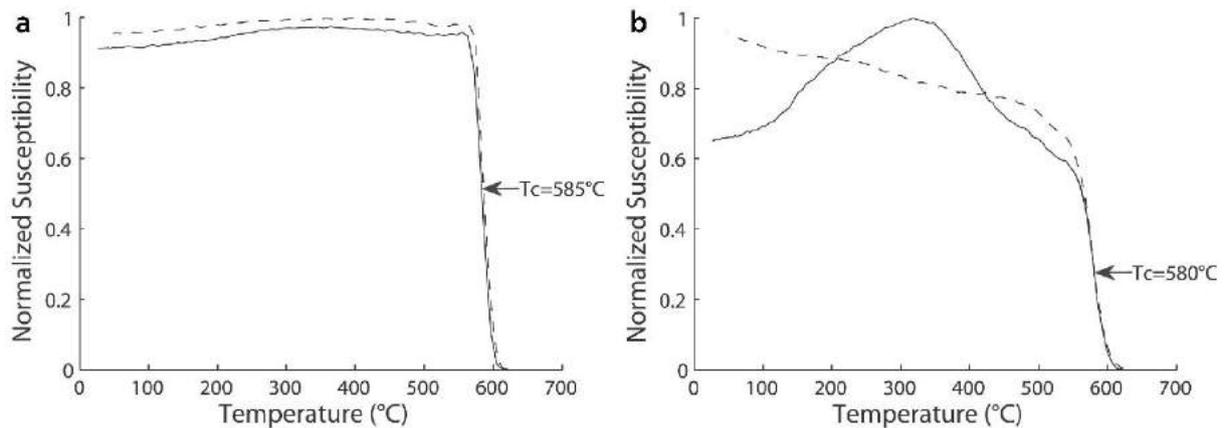


Figure I-70 : Exemple de courbes thermomagnétiques attestant que la magnétite est le principal porteur de l'aimantation dans les serpentinites (a) une serpentinite de la dorsale médio-atlantique (b) une serpentinite de l'ophiolite d'Oman. Par Bonnemains et al. (2016).

Ainsi par la mise en évidence des points de Curie des différentes phases ferromagnétiques, il est possible de les identifier. D'autres paramètres, comme l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) et la coercivité ( $H_c$ ) des minéraux magnétiques en présence, peuvent permettre leur identification et leur caractérisation. Ils sont détaillés par la suite (Fig. I-71 et Tabl. I-2).

#### - Cycles et paramètres d'hystérésis, $M_s$ , $M_{rs}$ , $H_c$ , $H_{cr}$

Un cycle d'hystérésis consiste à appliquer un champ ( $H$ ) à un échantillon puis à l'inverser tout en mesurant la réponse en aimantation ( $M$ ) de l'échantillon. En début de cycle, l'aimantation croît avec le champ (point 1, Fig. I-71). Le coefficient directeur de cette fonction croissante initiale correspond à la susceptibilité magnétique de l'échantillon ( $K$ , Fig. I-71). Le champ continue de croître et l'acquisition de l'aimantation se poursuit jusqu'à la saturation ( $M_s$ , point 2, Fig. I-71). Le champ décroît ensuite.

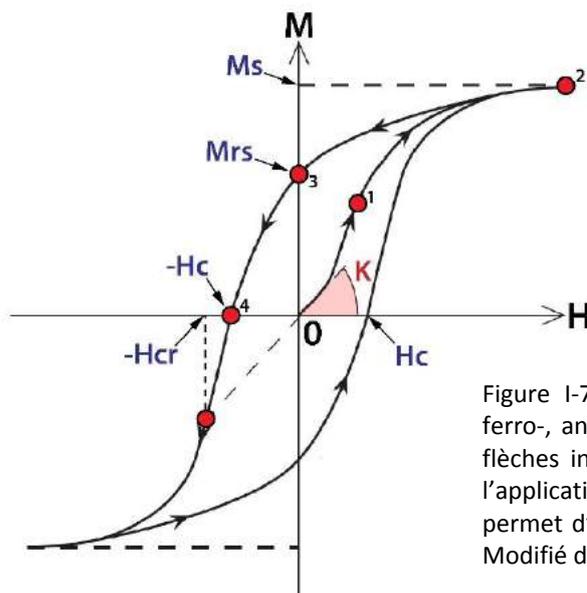


Figure I-71 : Cycle d'hystérésis caractéristique d'un minéral, ferro-, antiferro- ou ferrimagnétique comme la magnétite. Les flèches indiquent le chemin suivi par l'aimantation  $M$  lors de l'application d'un champ  $H$  et de son inversion. Cette mesure permet d'obtenir les paramètres d'hystérésis ( $M$ ,  $M_s$ ,  $H_c$ ,  $H_{cr}$ ). Modifié d'après Butler (1992).

Lorsque que ce dernier est à nouveau nul, une aimantation rémanente est présente (Mrs, point 3, Fig. I-71). Tandis que le champ s'inverse, l'aimantation continue de décroître jusqu'à être nulle pour une valeur de champ correspondant à la coercivité de l'échantillon mesuré (Hc, point 4, Fig. I-71). La valeur de coercivité rémanente correspond au champ à appliquer pour qu'il n'existe plus d'aimantation rémanente une fois que le champ n'est plus appliqué. Les paramètres acquis lors de ce type d'acquisition sont appelés paramètres d'hystérésis (Ms, Mrs, Hc, Hcr).

Minéral	Formule	Densité	Ms (Am <sup>2</sup> /kg)	Hc <sub>Max</sub> (T)	Tc (°C)
Magnétite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5.18	90-92	0.3	580
Maghémite	β-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.9	70-80	0.3	590-675
Hématite	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.26	0.4	1.5-5	675
Goethite	α-FeO(OH)	4.27	<1	>5	120

Tableau I-2 : Récapitulatif des propriétés magnétiques (ici Ms, Hc et Tc) des principaux oxydes de fer présents dans les serpentinites. D'après Özdemir & Banerjee (1984), Dunlop & Özdemir (1997).

#### - Abondance de magnétite : susceptibilité et aimantation à saturation

Comme évoqué précédemment, la magnétite est de loin le minéral ferromagnétique le plus représenté dans les serpentinites. Dans le cas d'une serpentinite n'ayant pas subi d'épisode d'altération important entraînant l'oxydation de la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) en maghémite (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), hématite (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou en goethite (α-FeO(OH)), sa susceptibilité magnétique est alors directement liée à la quantité de magnétite qu'elle contient. Si la susceptibilité magnétique renseigne sur la quantité de magnétite en présence, la valeur d'aimantation à saturation permet une quantification précise de cette abondance (en wt. % de magnétite). Cette valeur (m) généralement comprise entre 0 et 8 wt. % (Oufi et al., 2002 ; Klein et al., 2014 ; Maffione et al., 2014 ; Bonnemains et al., 2016 ; Fujii et al., 2016a) (Fig. I-72) peut être facilement obtenue à partir de l'aimantation à saturation de la magnétite pure selon la réaction suivante (e.g. Oufi et al., 2002 ; Maffione et al., 2014) :

$$m = \frac{MS_{\text{échantillon}}}{MS_{\text{magnétite pure}}} \times 100, \text{ avec } MS_{\text{magnétite pure}} = 92 \text{ A.m}^2/\text{kg} \quad (\text{I-13})$$

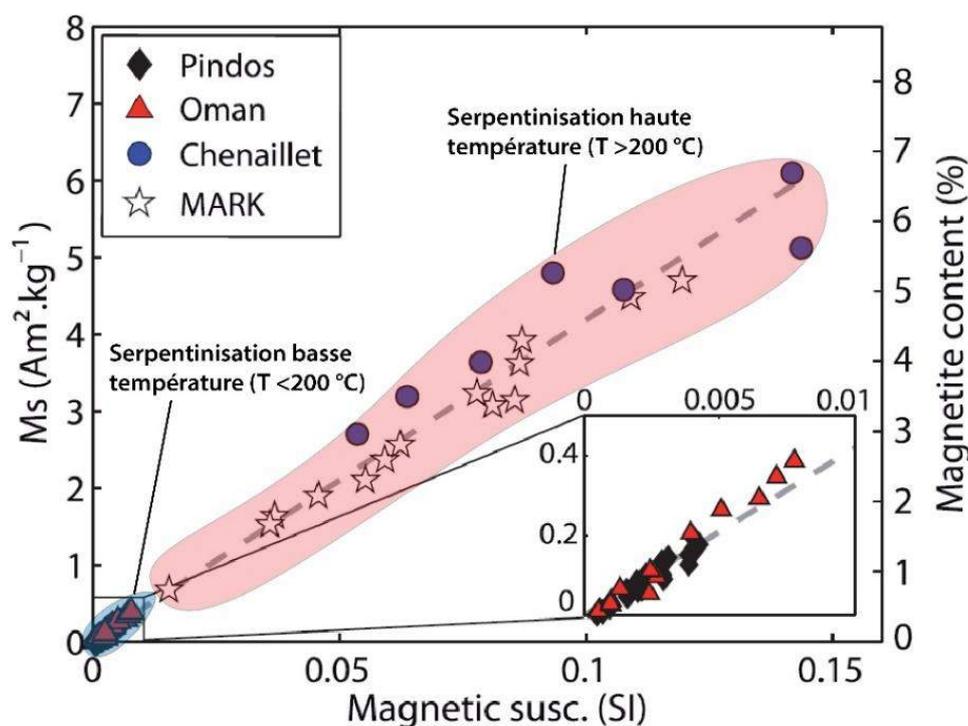


Figure I-72 : Représentation graphique de l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) et de l'abondance de magnétite par rapport à la susceptibilité magnétique pour des serpentinites issues de contextes géodynamiques différents, impliquant des températures de serpentinisation différentes (basses en domaine ophiolitique pour les serpentinites de Pindos et Oman, et hautes en domaine abyssal pour les serpentinites de l'ophiolite du Chenaillet et de la dorsale médio-atlantique). Modifié d'après Bonnemains et al. (2016).

Cette abondance de magnétite ( $m$ ) dans une serpentinite peut ainsi renseigner sur la température de serpentinisation (e.g. pour  $m$  proche de 0,  $T < 200$  °C et pour  $1 < m < 8$  wt. %,  $200 < T < 350$  °C, e.g. Klein et al. 2014 ; Bonnemains et al. 2016) (Fig. I-72). Elle peut ainsi, couplée à l'observation des textures et à la chimie, renseigner sur le contexte de serpentinisation du protolithe ultramafique (Fig. I-72).

Par ailleurs, Debret et al. (2014b) mettent en évidence une diminution de l'abondance de magnétite lors de l'antigoritisation des serpentinites de la plaque plongeante en contexte de subduction (Fig. I-73a). Leurs observations révèlent qu'une dissolution de la magnétite initialement présente à l'intergrain des textures maillées, a lieu lors du métamorphisme prograde et de l'antigoritisation. Cette diminution de l'abondance de magnétite n'est pas accompagnée d'une diminution des concentrations en  $Fe_{Total}$  dans les serpentinites mais d'une réduction et d'une incorporation de ce dernier dans les phases de serpentines, les olivines et les enstatites secondaires (Debret 2013 ; Schwartz et al., 2013 ; Debret et al., 2014b) (Fig. I-73b).

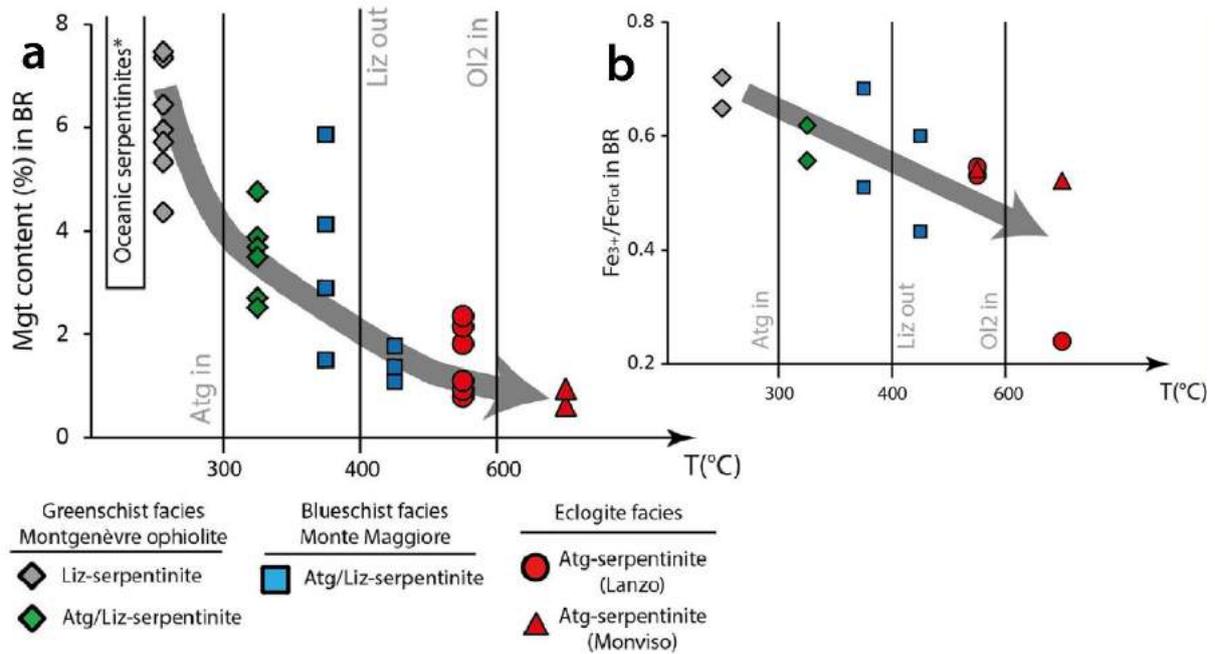


Figure I-73 : Diagrammes présentant l'évolution de (a) l'abondance de magnétite et (b) le rapport  $Fe^{3+}/Fe^{Total}$  en roche totale en fonction de la température pour des serpentinites échantillonnées le long du gradient métamorphique associé à la subduction de la plaque plongeante. Par Debret et al. (2014b).

- Tailles et populations de grains
  - Diagramme de Day (Day et al. 1977)

Les paramètres d'hystérésis permettent également d'estimer la taille des grains magnétiques. En effet, les propriétés magnétiques d'un grain de magnétite varient selon sa taille. À partir d'une certaine taille ( $<15 \mu\text{m}$ , Evans, 1972), plusieurs domaines magnétiques se forment au sein d'un même grain, afin de minimiser l'énergie libre du minéral. Les murs entre les domaines (parois de Block) étant moins stables que les limites de grains, les grains multidomaines (MD, *multidomains*, d'une taille allant de  $15 \mu\text{m}$  à plusieurs millimètres), sont magnétiquement moins stables et retiennent moins l'aimantation que les grains mono-domaine (SD, *single-domain*, d'une taille inférieure à  $0.08 \mu\text{m}$ , Dunlop & Özdemir, 1997) et pseudo-mono-domaine (PSD, *pseudo-single-domains*, d'une taille comprise entre  $0.08$  et  $15 \mu\text{m}$ , Dunlop & Özdemir, 1997). Ainsi, une augmentation de la taille des grains de magnétite se traduit par une augmentation du rapport  $H_{cr}/H_c$  et une diminution du rapport  $M_{rs}/M_s$  (Day et al., 1977, Dunlop et al. 2002a, b) (Fig. I-74).

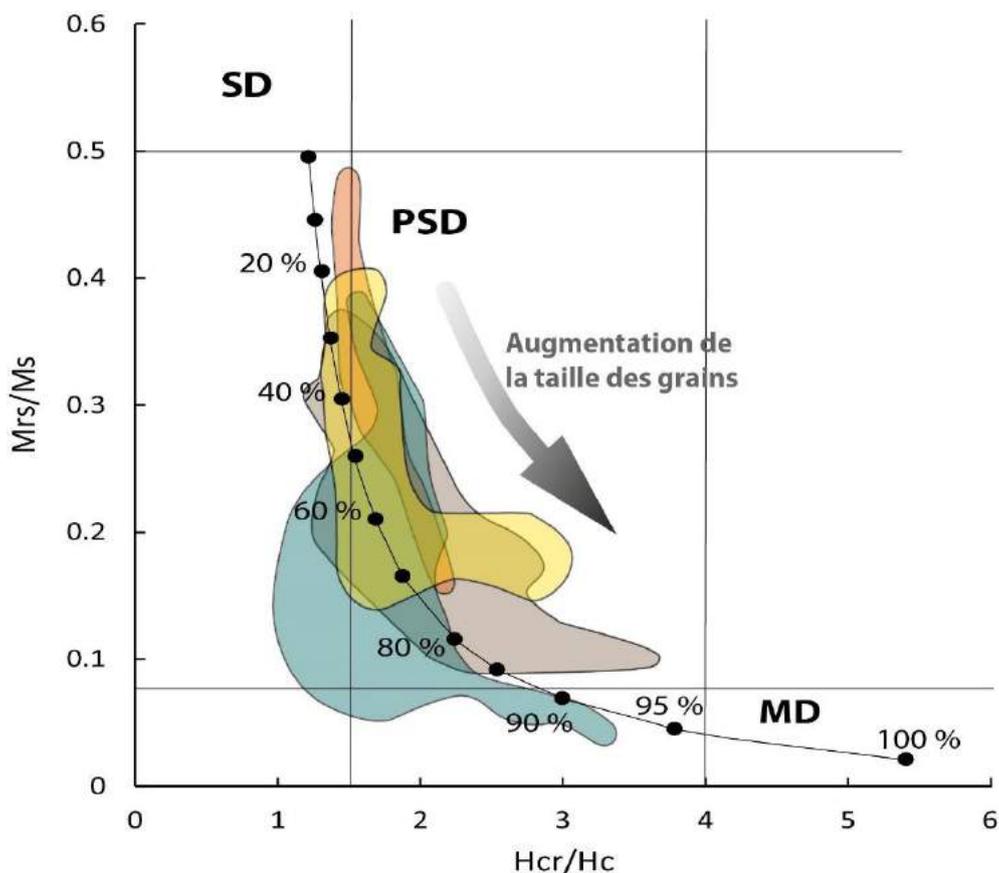


Figure I-74 : Digramme de Day (Day et al. 1977) présentant la variation des rapports Mrs/Ms et Hcr/Hc. Les trois types de grains sont représentés, SD, PSD et MD, ainsi qu'une courbe de mélange théorique entre grains SD et MD (Dunlop et al, 2002b). Les champs de couleurs correspondent à une compilation de données pour des serpentinites et péridotites serpentinisées : en bleu, Oufi et al. (2002) ; en marron, Fujii et al. (2016a) ; en rouge, Maffione et al. (2014) ; en jaune, Bonnemains et al. (2016).

Les données compilées de la Figure I-74 attestent d'une gamme de variation assez large de la taille des grains de magnétite dans les serpentinites. Ces variations restent cependant restreintes au champ des grains de type PSD. En effet, les grains SD et PSD ne sont généralement pas observés dans les serpentinites (Oufi et al., 2002 ; Maffione et al., 2014 ; Bonnemains et al., 2016 ; Fujii et al., 2016a). Maffione et al. (2014) observent une augmentation de la taille des grains avec le taux de serpentinitisation laissant penser que les grains de magnétite croissent au cours de la réaction de serpentinitisation. Cependant, Fujii et al. (2016a) n'observent pas cette tendance hormis pour certains échantillons peu serpentinisés pour lesquels ils détectent la présence de grains particuliers en raison de leur très petite taille. Appelés grains super para magnétiques (SP), ces grains d'une taille nanométrique (Dunlop et al., 2002a) ont également été rapportés par Maffione et al. (2014). Ils pourraient correspondre aux premiers grains formés à l'initiation de la serpentinitisation (Maffione et al., 2014 ; Fujii et al., 2016a). Ces grains particuliers sont cependant rarement identifiés dans les serpentinites.

Dans le cas d'échantillons intégralement serpentinisés, Debret (2013) décrit une augmentation de la taille des grains lors de la transition lizardite/antigorite le long du gradient métamorphique évoqué précédemment (gradient de la Figure I-73). Ses observations révèlent que cette augmentation de la taille des grains est liée à la dissolution des grains de magnétite aux intergrains de la texture maillée, et à la formation d'agrégats de magnétite sous la forme de grains grossiers de plusieurs dizaines de microns au niveau des anciens pyroxènes et spinelles.

Ainsi, les paramètres d'hystérésis et le diagramme de Day permettent une première estimation de la taille moyenne des grains. Ils ne permettent pas en revanche de distinguer d'éventuelles populations de grains magnétiques de tailles ou de coercivités différentes au sein d'un même échantillon. Les acquisitions de courbes d'aimantation rémanente isotherme (IRM, pour *Isotherm Remanent Magnetisation*) ainsi que des FORCs (*first order reversal curves*) sont utilisés pour identifier ces différentes populations.

- **IRM : *Isothermal Remanent Magnetization***

L'acquisition d'IRM permet l'obtention des spectres de coercivités propres à chaque population de phases magnétiques (Dunlop, 1983 ; Dunlop & Özdemir, 1997 ; Peters & Thompson, 1998 ; Symons & Cioppa, 2000 ; Kruiver et al., 2001). L'IRM est générée par l'application d'un champ continu à température constante pendant une durée de quelques centaines de millisecondes à quelques secondes. Une courbe d'IRM (Fig. I-75, courbe noire) s'obtient en incrémentant l'intensité du champ appliqué, tout en mesurant l'aimantation de l'échantillon, et ce jusqu'à saturation. La courbe obtenue est caractérisée par deux paramètres : l'aimantation de saturation (SIRM, *Saturation Isothermal Remanence Magnetization*) et  $H_s$ , qui correspond au champ à appliquer pour atteindre la saturation ou s'en approcher le plus possible. La saturation est atteinte rapidement pour des minéraux de faible coercivité (comme la magnétite,  $H_s$  autour de 0.3 T, Fig. I-75a, courbe noire). Pour des oxydes plus coercitifs, comme l'hématite ou la goethite, le champ à appliquer pour amener l'échantillon à saturation est bien plus fort ( $H_s$  de l'ordre de 1.5 T pour l'hématite, Fig. I-75b, courbe noire, et plus de 50 T pour la goethite).

Si plusieurs populations de grains de tailles et donc de coercivités différentes ou d'oxydes différents sont présentes, leurs contributions s'additionnent et influencent l'aspect de la courbe d'IRM produite (Fig. I-75, courbes noires). La déconvolution des courbes d'IRM (e.g. Kruiver et al., 2001, Maxbauer et al., 2016) peut permettre de faire apparaître ces différentes composantes sous la forme de gaussiennes, chacune définie par : une valeur de SIRM, relative

à la contribution de cette composante à l'aimantation ; une valeur  $B_{1/2}$  correspondant à la coercivité des phases de cette composante ; et une valeur  $D_p$  relative à la dispersion de la population au sein de cette composante (Fig. I-75). Ainsi, si deux phases magnétiques de coercivités différentes sont présentes au sein d'un échantillon comme de la magnétite et de l'hématite par exemple, deux composantes bien distinctes seront observables, une de faible coercivité pour la magnétite, et une de forte coercivité pour l'hématite (Fig. I-75b).

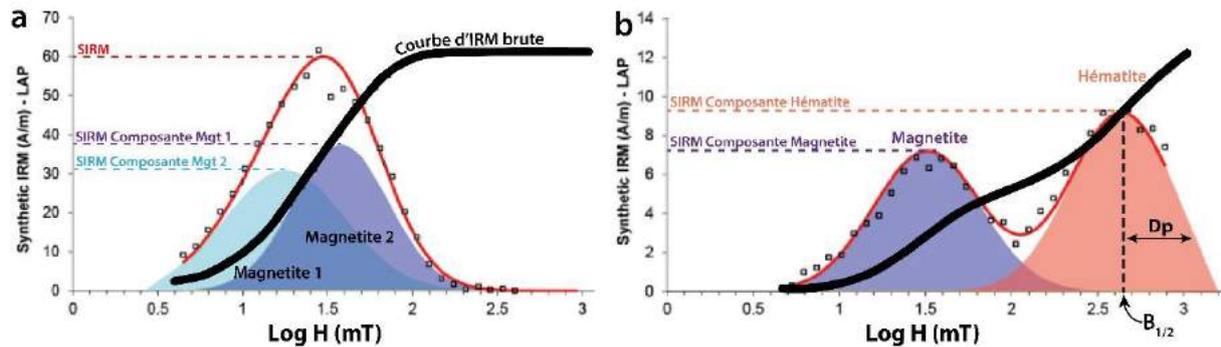


Figure I-75 : Exemple de courbes d'IRM et de leur traitement (CLG, *cumulative log-gaussian*, Kruiver et al., 2001) pour (a) une andésite présentant deux composantes de magnétite différentes. La magnétite 1, de plus faible coercivité, correspond sans doute à une population de grains plus gros que ceux de la composante magnétite 2. (b) Une ignimbrite présentant une composante magnétite et une composante hématite. Les paramètres SIRM,  $B_{1/2}$  et  $D_p$  sont représentés. Modifié d'après Antonio et al. (2017).

Contrairement aux mesures de susceptibilité magnétique en chauffe, l'acquisition de courbes d'IRM n'est pas destructive et n'est pas susceptible d'induire des créations ou des transformations des phases magnétiques. Ainsi, les courbes d'IRM constituent la méthode la plus adaptée pour l'identification des différentes populations de grains et/ou de porteurs différents dans les serpentinites.

#### ▪ FORCs : *First Order Remanence Curves*

Les diagrammes de FORC sont réalisés à partir d'une suite de mesures de cycles d'hystérésis partiels appelés *first-order reversal curves* (e.g. Mayergoyz, 1986, Roberts et al., 2000, Harrison & Fienberg, 2008) (Fig. I-76b). Les serpentinites étant des roches fortement magnétiques, une centaine de cycles suffit généralement pour obtenir un rapport signal/bruit acceptable (e.g. Maffione et al., 2014 ; Fujii et al., 2016a) (Fig. I-76b). Le traitement de ces cycles dans des logiciels comme FORCinel (Harrison & Fienberg, 2008) ou VariFORC (Egli, 2013) permettent l'obtention de diagrammes de FORC (Fig. I-76a).

Comme les courbes d'IRM, ils sont également utilisés pour caractériser la coercivité ( $H_c$  représentée en abscisse, Fig. I-76a), et la distribution des tailles de grains des minéraux magnétiques dans les serpentinites (e.g. Maffione et al., 2014 ; Fujii et al., 2016a) (Fig. I-76).

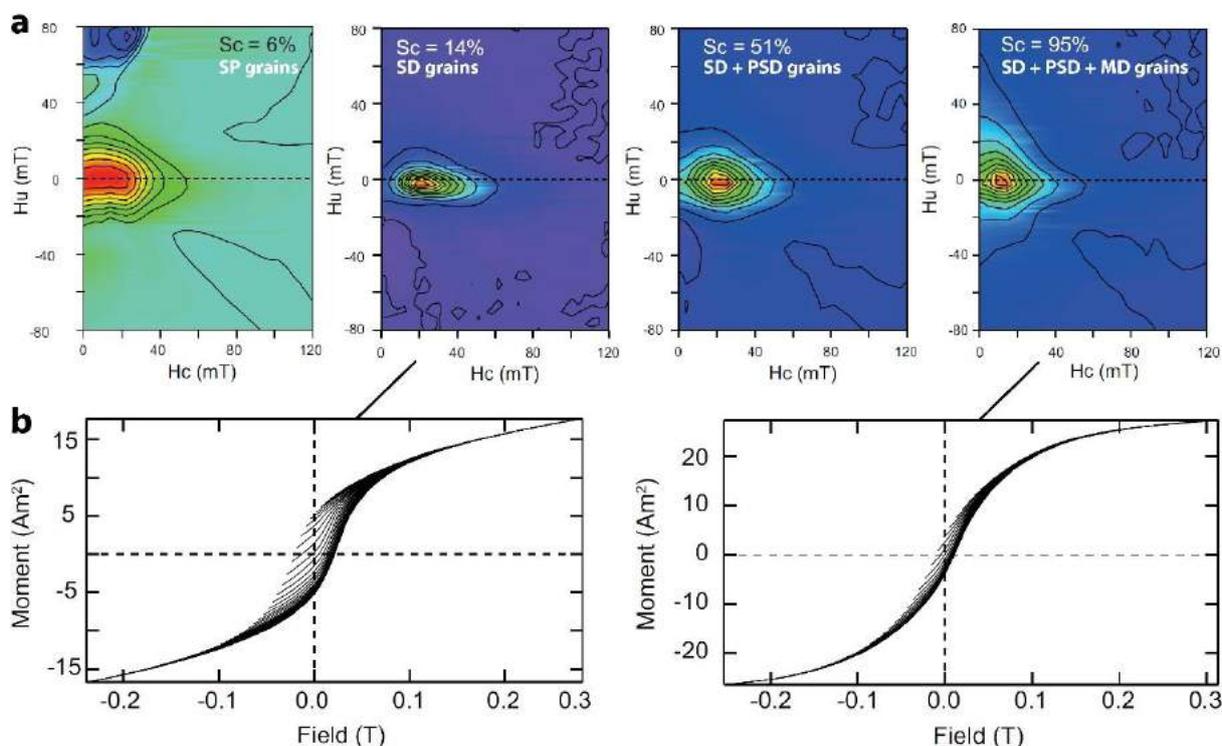


Figure I-76 : (a) Exemple de diagrammes de FORC réalisés sur des péridotites serpentinisées (taux de serpentinisation  $Sc$ , compris entre 6 et 51 %) et une serpentinite ( $Sc = 95\%$ ) illustrant une croissance de la taille des grains de magnétite au cours de la serpentinisation. (b) Exemple de cycles d'hystérésis partiels mesurés. Modifié d'après Maffione et al. (2014).

Les travaux de Maffione et al., (2014) représentés sur la Figure I-76 révèlent : (1) la présence de grains super-para magnétiques dans les péridotites les moins serpentinisées (en accord avec les observations de Fujii et al., 2016a) puis, (2) une baisse progressive de la coercivité des phases magnétiques dans les péridotites au cours de la serpentinisation, avec des grains essentiellement SD et PSD dans les péridotites serpentinisées puis l'apparition de grains MD dans les échantillons intégralement serpentinisés (décalage du signal vers des valeurs de coercivité  $H_c$  plus basses, Fig. I-76a). Comme évoqué précédemment, si les résultats de Maffione et al. (2014) attestent d'une augmentation de la taille des grains de magnétite au cours de la serpentinisation, les travaux de Fujii et al. (2016b), également basés sur des mesures d'IRM et de FORC, révèlent au contraire une tendance à la diminution de la taille des grains au cours de la réaction. Cela atteste que les processus de formation et de cristallisation de la magnétite lors de la serpentinisation sont complexes et demeurent aujourd'hui relativement incompris.

## CHAPITRE II : Les ophiolites néoprotérozoïques de l'Anti-Atlas (Maroc)



*Haut-Atlas vu depuis la séquence ophiolitique de Khzama dans l'Anti-Atlas marocain*



## II.1. Contexte géologique : Anti-Atlas, suture panafricaine et ophiolites associées

Situé au Sud du Haut-Atlas, l'Anti-Atlas se présente sous la forme d'un vaste bombement anticlinal orienté ENE-WSW en bordure du craton Ouest Africain (*West African Craton*, WAC, Fig. II-1). Ce bombement d'origine thermique, interprété comme étant lié à la remontée de la limite lithosphère/asthénosphère, est daté au Néogène (Missenard et al., 2006 ; Malusà et al., 2007). L'érosion induite par ce soulèvement récent a permis la mise à l'affleurement du socle précambrien au sein de fenêtres discontinues, communément appelées boutonnières (ou *inliers* en anglais, Fig. II-1). Ces boutonnières sont alignées selon l'axe de la chaîne et limitées par les terrains sédimentaires fini-précambriens à paléozoïques discordants. L'Anti-Atlas est structuré par deux failles majeures : la faille Sud Atlasique au Nord (*South Atlas Fault*, SAF, Fig. II-1) et l'Accident Majeur de l'Anti-Atlas au Sud (*Anti-Atlas Major Fault*, AAMF) recoupant transversalement la chaîne (Fig. II-1). Les boutonnières précambriennes de l'Anti-Atlas constituent des fenêtres ouvertes sur le cycle orogénique panafricain. De nombreuses études portant sur le socle précambrien mis à l'affleurement au niveau de ces dernières ont permis de reconstituer l'histoire géologique de l'orogénèse panafricaine dans l'Anti-Atlas (e.g. Choubert, 1963 ; Choubert et Faure-Muret, 1970 ; Leblanc, 1975 ; Aït Malek et al., 1998 ; Admou, 2000 ; Hefferan et al., 2000, 2014 ; Fekkak et al., 2001 ; Thomas et al., 2002, 2004 ; Inglis et al., 2004 ; Gasquet et al., 2005, 2008 ; Walsh et al., 2012).

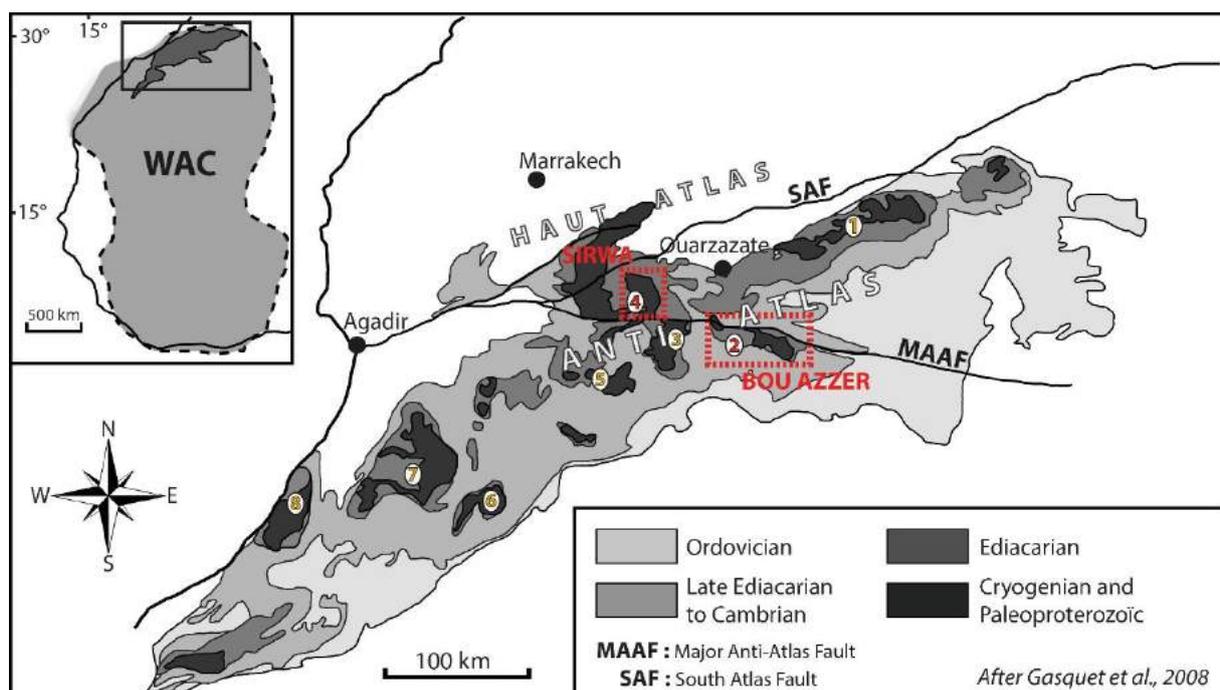


Figure II-1 : Carte géologique schématique de l'Anti-Atlas et des différentes boutonnières précambriennes : (1) le massif du Sahgro, (2) **la boutonnière de Bou Azzer**, (3) la boutonnière de Zenaga, (4) **la boutonnière du Sirwa**, (5) la boutonnière d'Ighrem-Izazen-Iguerda, (6) la boutonnière de Tagragra d'Akka, (7) la boutonnière de Kerdous et (8) la boutonnière d'Ifni. Cette carte est redessinée d'après les travaux de Gasquet et al. (2005, 2008).

### II.1.1. La bordure nord du craton Ouest Africain

Les roches les plus anciennes de la chaîne anti-atlasique sont paléoprotérozoïques à mésoprotérozoïques. Datées entre 2.30 et 1.38 Ga, elles constituent la bordure nord du craton Ouest Africain (Aït Malek et al., 1998 ; Chalot-Prat et al., 2001 ; Thomas et al., 2002 ; Barbey et al., 2004 ; Gasquet et al., 2004 ; Kouyaté et al., 2013 ; El Bahat et al., 2013 ; Ikenne et al., 2017). Le socle paléoprotérozoïque comprend essentiellement des schistes, des paragneiss et des orthogneiss, intensément déformés et métamorphisés lors de l'orogénèse éburéenne (~2 Ga), et ultérieurement lors de l'orogénèse panafricaine (Ennih et al. 2001). Plusieurs suites intrusives basaltiques à doléritiques recoupent ce socle paléoprotérozoïque témoignant de plusieurs épisodes tectoniques extensifs (i.e. 2.03 Ga, 1.70 Ga et 1.35 Ga ; e.g., Aït Malek et al., 1998 ; Thomas et al., 2002 ; Barbey et al., 2004 ; Gasquet et al., 2004 ; Kouyaté et al., 2013 ; Ikenne et al., 2017). Ces derniers suggèrent que la bordure nord du craton a pu être impliquée dans la fragmentation de plusieurs supercontinents avant l'orogénèse panafricaine (Kouyaté et al., 2013 ; El Bahat et al., 2013). Affleurant principalement dans les boutonnières de Kerdous et de Zenaga (Fig. II-1), cet assemblage stabilisé forme la bordure Nord du Craton Ouest Africain, bordure sur laquelle se sont déposées et/ou obductées les séries panafricaines d'âge néoprotérozoïque dont les deux ophiolites faisant l'objet de cette étude (e.g. Leblanc, 1975, 1981 ; Chabane, 1991 ; El Boukhari et al., 1992).

### II.1.2. L'orogénèse panafricaine dans l'Anti-Atlas

Thomas et al. (2004) proposent une nomenclature encore utilisée aujourd'hui subdivisant les terrains panafricains marocains en deux « Supergroupes » lithostratigraphiques : le Supergroupe de l'Anti-Atlas (800-650 Ma) retraçant la phase d'océanisation et de fermeture du domaine océanique, et le Supergroupe de Ouarzazate (615-550 Ma) qui regroupe lui les roches issues du magmatisme et des phases de dépôts associés à la période tardi- à post-orogénique. L'histoire panafricaine enregistrée au sein des boutonnières de l'Anti-Atlas peut être décomposée chronologiquement en trois phases majeures, correspondant aux différentes étapes d'un cycle de Wilson.

### II.1.2.1. Ouverture du domaine océanique (1000-800 Ma)

L'histoire panafricaine de l'Anti-Atlas commence par l'ouverture d'un domaine océanique au sein du socle cratonique se matérialisant par la formation d'une marge passive en bordure du craton Ouest Africain. Les dépôts sédimentaires associés consistent en un ensemble de dépôts de plateforme constitué de métapellites dolomitiques (*black shales*), de calcaires à stromatolithes, de grés et de quartzites, reposant en discordance sur les terrains paléoprotérozoïques (Série de Plateforme de Tachdamt-Bleida, Choubert, 1963; Choubert and Faure-Muret, 1970; Leblanc, 1975, 1981). Ces dépôts de plateforme ainsi que le socle paléoprotérozoïque sont recoupés par un ensemble de dykes et des sills gabbroïques à basaltiques, caractérisés par une signature tholéitique continentale (e.g. Leblanc, 1975 ; Thomas et al., 2004 ; Alvaro et al., 2014). Ces roches mafiques intrusives, datées entre 850 et 885 Ma par Kouyaté et al. (2013) dans les boutonnières de Zenaga et d'Iguerda (Fig. II-1), sont interprétées comme étant liées à l'activité de rifting du craton Ouest Africain. Bien qu'encore, mal contraint dans le temps cet épisode de rifting incluant les dépôts des séries de plateforme et l'intrusion des dykes basiques est aujourd'hui considéré comme étant probablement d'âge Tonien et s'étalant entre 1000 et 850 Ga (e.g. Gasquet et al., 2008 ; Walsh et al., 2012). Présent sur l'ensemble du pourtour du craton Ouest Africain, ce magmatisme basique est généralement attribué à une phase de *rifting* entre un continent « inconnu » et le craton Ouest Africain, correspondant à plus grande échelle au démantèlement du supercontinent Rodinia (e.g. Thomas et al., 2004 ; Gasquet et al., 2008).

### II.1.2.2. Systèmes d'arcs insulaires et ophiolites associées (760-640 Ma)

Les deux ophiolites faisant l'objet de cette étude appartiennent au Groupe de Bou Azzer défini par Thomas et al. (2004) comme l'ensemble des roches ignées produites par l'activité d'une zone de subduction intra-océanique (au sein du domaine océanique précédemment évoqué), ainsi que les dépôts sédimentaires pélagiques associés. Bien contrainte dans le temps, cette activité magmatique intra-océanique s'étale de 760 à 640 Ma (Cryogénien, e.g. Samson et al., 2004 ; D'Lemos et al., 2006 ; El Hadi et al., 2010 ; Walsh et al., 2012 ; Blein et al., 2014 ; Triantafyllou, 2016 ; Triantafyllou et al., 2016). Les unités composant le Groupe de Bou Azzer ont été démembrées, accrétées puis obductées sur la bordure du Craton Ouest Africain. Elles constituent aujourd'hui une paléosuture océanique orientée NW-SE affleurant principalement

au sein des boutonnières précambriennes de Bou Azzer et du Sirwa, dans l'Anti-Atlas central (Fig. II-2).

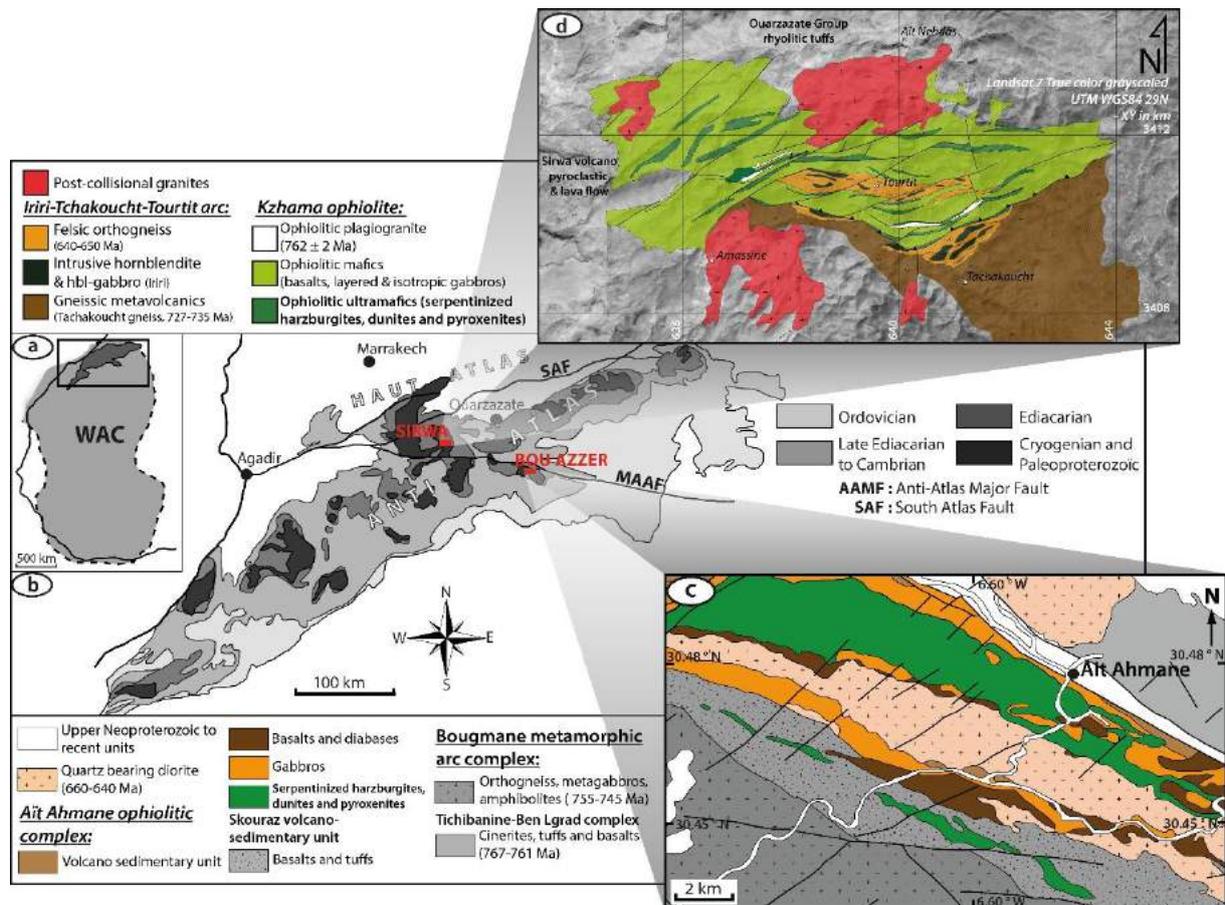


Figure II-2 : (a et b) Cartes contextuelles et géologiques schématiques de l'Anti-Atlas redessinées d'après les travaux de Gasquet et al. (2005, 2008). (c) Carte géologique simplifiée de la séquence ophiolitique d'Aït Ahmane et des unités plutono-métamorphiques (notamment le complexe d'arc intra-océanique de Bougmane, Triantafyllou, 2016) et volcano-sédimentaires associées au sein de la boutonnière de Bou Azzer. D'après Admou et al. (2013). Les âges pour le complexe de Tichibanine-Ben Lgrad sont de Admou et al. (2013). Ceux du complexe de Bougmane de D'Lemos et al. (2006), Hefferan et al. (2014) et Blein et al. (2014). Les âges des plutons de diorite quartzique sont de Inglis et al. (2005), El Hadi et al. (2010) et Walsh et al. (2012). (d) Carte géologique simplifiée de la boutonnière du Sirwa par Triantafyllou (2016) représentant les unités ophiolitiques de Khzama ainsi que les roches plutoniques constituant l'arc intra-océanique fossile d'Iriri-Tachakoucht-Tourtit (Triantafyllou et al., 2016). L'âge du plagiogranite ophiolitique de Khzama est issu de Samson et al. (2004) et les âges des roches du complexe d'arc d'Iriri-Tachakoucht-Tourtit de Triantafyllou et al. (2016).

#### *La boutonnière de Bou Azzer-El Graara : séquence ophiolitique d'Aït Ahmane*

La boutonnière de Bou Azzer-El Graara (Fig. II-2) consiste en une dépression d'environ 60 km de long et 10 km de large constituée de plusieurs blocs tectonisés et empilés, interprétés comme étant les reliques d'un système de subduction intra-océanique néoprotozoïque (e.g. Bodinier et al., 1984 ; Saquaque et al., 1989 ; Hefferan et al., 2002; Bousquet et al., 2008 ; Triantafyllou, 2016). La boutonnière est bordée et délimitée par les sédiments volcano-clastiques ediacariens du Supergroupe de Ouarzazate et les formations sédimentaires

adoudouniennes (fini-Ediacarien à Cambrien précoce) montrant localement des contacts discordants avec le socle Cryogénien (Leblanc, 1981). L'ensemble tectono-métamorphique néoprotérozoïque de la boutonnière de Bou Azzer peut être décomposé en trois grands ensembles.

- **Les complexes plutono-métamorphiques, un paléo-arc intra-océanique.** Ces complexes formant une bande discontinue le long de la frontière Sud de la boutonnière affleurent principalement au sein des complexes de Bougmane (Fig. II-2c) et de Tazigzaout (hors de la zone couverte par la carte Fig. II-2c). Ces complexes hautement métamorphisés sont composés d'orthogneiss de composition mafique (amphibolite) et felsique (gneiss ocellé granitique et granodioritique) (voir étude détaillée dans Triantafyllou, 2016). Datées entre 755 et 745 Ma, elles constituent les roches les plus anciennes de la boutonnière (D'Lemos et al., 2006 ; Hefferan et al., 2014 ; Blein et al., 2014). Ces roches gneissiques sont étroitement associées à des magmas intrusifs hornblenditiques, gabbroïques, granodioritiques et granitiques (datés entre 710 et 690 Ma, D'Lemos et al., 2006 ; El Hadi et al., 2010 ; Triantafyllou, 2016). Les études géochimiques et isotopiques de D'Lemos et al, (2006) sur le complexe de Tazigzaout et de Triantafyllou (2016) sur le complexe de Bougmane ont mis en évidence que l'ensemble de ces roches sont le produit de l'activité magmatique polyphasée d'un système d'arc volcanique en domaine intra-océanique (Fig. II-3).
- **La séquence ophiolitique d'Aït Ahmane (objet de cette étude).** Cette unité ophiolitique décrite en détail pour la première fois par Leblanc (1975) consiste en un assemblage ophiolitique fortement tectonisé et démembré affleurant au cœur de la boutonnière de Bou Azzer (Fig. II-2). La section mantellique est la plus représentée (~70 % de la séquence, Fig. II-2). Cette dernière est essentiellement constituée de harzburgites à spinelles associées à de rares lentilles dunitiques toutes deux intégralement serpentinisées. Ces lithologies résiduelles largement dominantes sont associées à de rares occurrences de pyroxénites et de *pods* de chromite. Les unités mafiques, moins représentées, sont principalement des gabbros (lités et isotropes). De rares dykes et massifs basaltiques sont interprétés comme étant les reliques du complexe filonien et des laves en coussins (pillow lavas) concluent ponctuellement la séquence ophiolitique démembrée (Leblanc, 1975, 1981). Le continuum de la séquence ophiolitique n'est jamais préservé et les contacts entre les diverses unités sont systématiquement

tectoniques. La signature géochimique de ces basaltes (notamment leur faible teneur en Ti et en Zr) indique une affinité avec une zone de subduction (ophiolite de supra-subduction ou *supra-subduction zone ophiolite*, *SSZ ophiolite*, Cf. partie I.2.2.2 *Classification des ophiolites*, Bodinier et al., 1984 ; Naidoo et al., 1991). Ainsi, le contexte avancé quant à la genèse de cette portion de lithosphère océanique est un bassin marginal en extension en domaine arrière-arc (Bodinier et al., 1984) ou avant-arc (Naidoo et al., 1991). En considérant une subduction vers le Nord, aujourd'hui plutôt consensuelle (El Hadi et al., 2010 ; Walsh et al., 2012 ; Blein et al., 2014 ; Hefferan et al., 2014), la prise en considération des récents travaux de Triantafyllou (2016), mettant en évidence la nature d'arc intra-océanique des complexes de Bougmane et Tazigzaout, semble plutôt indiquer un contexte d'arrière-arc (Fig. II-2 et Fig. II-3). Les seuls travaux portant sur les ultramafiques réalisés à ce jour dans le but de contraindre le contexte de formation de cette lithosphère océanique portent sur la chimie des spinelles chromifères partiellement préservés dans les serpentinites (Ahmed et al., 2005, 2009). Ces derniers sont en accord avec l'hypothèse d'une lithosphère associée à une zone de subduction ( $Cr\# = Cr/(Cr+Al)$  très élevés et  $Mg\# = Mg/(Mg+Fe^{2+})$  bas dans les spinelles indiquant de forts taux de fusion, incompatibles avec une fusion anhydre au niveau d'une dorsale médio-océanique. L'âge de cette section de lithosphère océanique fait encore débat et aucun âge protolithique n'est disponible la concernant. El Hadi et al. (2010) ont récemment proposé un âge de  $697 \pm 6$  Ma pour une roche gabbroïque appartenant au complexe de Bougmane alors interprété comme appartenant à la séquence ophiolitique. Néanmoins, ces roches sont géographiquement déconnectées du complexe ophiolitique et sont aujourd'hui interprétées comme appartenant à la racine du complexe d'arc de Bougmane (Triantafyllou et al., 2016). Ainsi leur âge n'est pas représentatif de celui de l'ophiolite.

- **Les plutons syn-tectoniques dioritiques à granodioritiques.** De nombreux granitoïdes affleurent dans l'ensemble de la boutonnière. Ils prennent la forme de corps magmatiques allongés sur un axe NW-SE, qui correspond à la direction principale des structures panafricaines héritées. Ces plutons contiennent de nombreuses enclaves mafiques, probablement issues de la séquence ophiolitique qu'ils recoupent (Inglis et al., 2005, Fig. II-2c). Ils sont caractérisés par une signature géochimique d'arc et un  $\epsilon Nd$  compris entre +4.9 et +7.5 attestant de leur mise en place en domaine intra-océanique

(Beraaouz et al., 2004). Leur âge de mise en place est bien contraint entre 660 et 640 Ma (Inglis et al., 2005 ; El Hadi et al., 2010 ; Walsh et al., 2012 ; Blein et al., 2014).

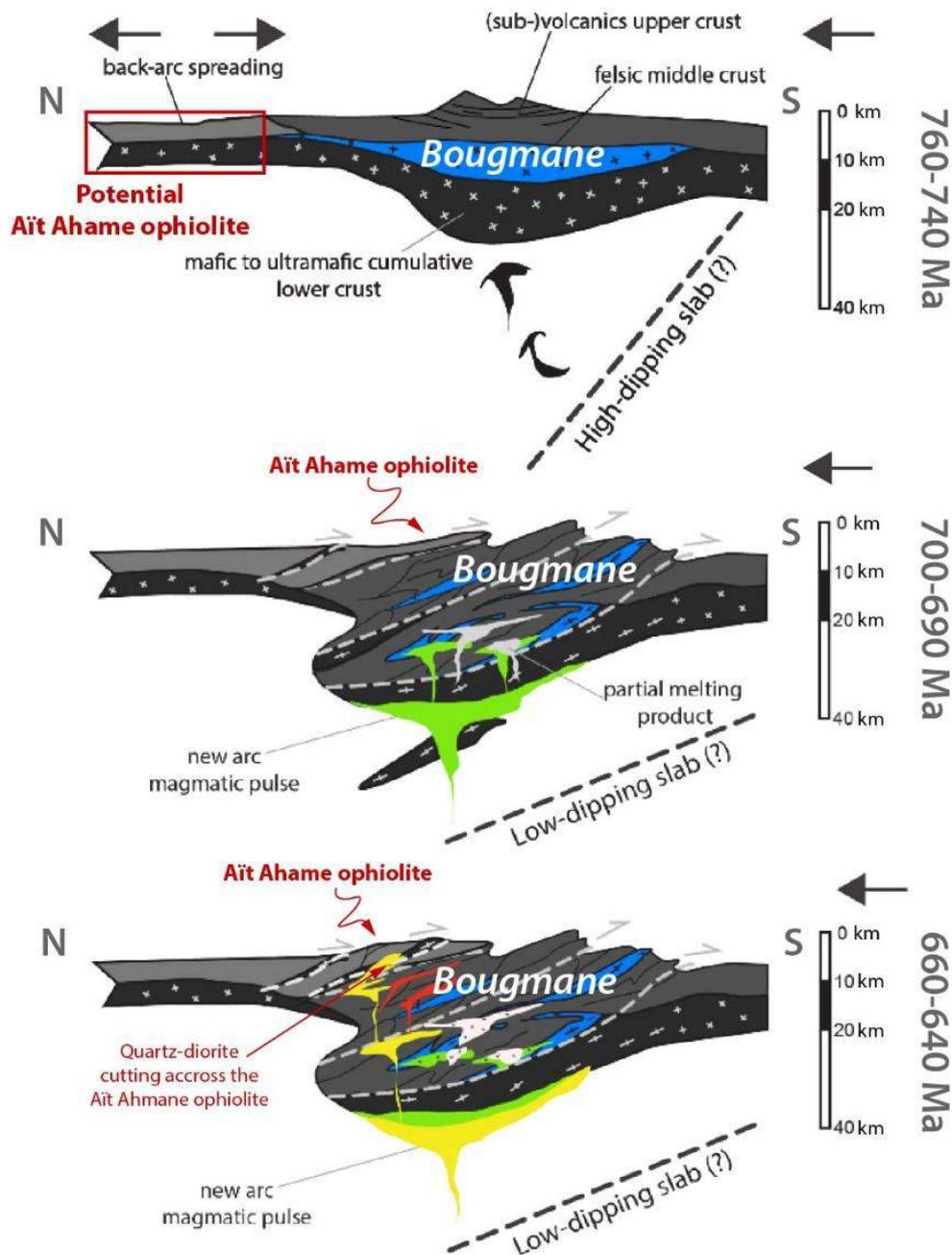


Figure II-3 : Modèle schématique de l'évolution du complexe d'arc océanique de Bougmane modifié d'après Triantafyllou (2016). Les modifications concernent la localisation probable de l'ophiolite d'Aït Ahmane dans ce modèle.

#### *La boutonnière du Sirwa : complexe ophiolitique de Khzama*

À une centaine de kilomètres à l'Ouest, la boutonnière du Sirwa est interprétée comme étant le prolongement de la boutonnière de Bou Azzer (e.g. Thomas et al., 2004 ; El Hadi et al., 2010 ; Triantafyllou, 2016) (Fig. II-2). Les deux principaux complexes affleurant au sein cette boutonnière attestent comme à Bou Azzer d'une forte activité magmatique en domaine intra-

océanique au Cryogénien. Ces deux complexes sont le complexe d'arc intra-océanique d'Iriri-Tachakoucht-Tourtit (e.g. Triantafyllou et al., 2016) au Sud et le complexe ophiolitique de Khzama au Nord (e.g. Chabane, 1991 ; El Boukhari et al., 1992 ; Samson et al., 2004).

- **Le complexe d'arc intra-océanique d'Iriri-Tachakoucht-Tourtit.** Le complexe d'Iriri-Tachakoucht-Tourtit est constitué de gneiss de composition andésitique à dacitique (Formation de Tachakoucht), intrudés par des magmas hornblenditiques et des dykes de gabbros à hornblende (intrusions basiques d'Iriri). Le contact entre ces corps intrusifs et l'encaissant gneissique consiste en des horizons leucocrates, produits de la fusion partielle de l'encaissant (*Felsic orthogneiss* sur la carte de la Figure II-2d). Les gneiss de la formation de Tachakoucht donnent un âge protolithique compris entre  $735 \pm 7$  Ma et  $725 \pm 7$  Ma (Triantafyllou et al., 2016). Les horizons leucocrates produits au sein de ces derniers par la fusion partielle induite par les intrusions d'Iriri donnent quant à eux un âge plus jeune, compris entre  $651 \pm 5$  Ma et  $641 \pm 5$  Ma (auréoles métamorphiques des zircons, Triantafyllou et al., 2016). Tout comme le complexe de Bougmene dans la boutonnière de Bou Azzer, le complexe d'Iriri-Tachakoucht-Tourtit apparaît comme étant le produit de plusieurs épisodes magmatiques successifs présentant une signature géochimique d'arc formé en domaine océanique (Thomas et al., 2002 ; Triantafyllou et al. 2016) (Fig. II-4).
  
- **Le complexe ophiolitique de Khzama (objet de cette étude).** Au Nord de la boutonnière du Sirwa, le complexe ophiolitique de Khzama (Chabane, 1991 ; El Boukhari et al., 1992) est charrié sur le complexe d'Iriri-Tachakoucht-Tourtit précédemment décrit via un accident précoce à vergence Sud (Fig. II-4). L'essentiel de la séquence consiste en des roches métagabbroïques associées à divers amas metabasaltiques interprétés comme étant la partie filonienne de la séquence (El Boukhari et al., 1992 ; Admou & Juteau, 1998) (Fig. II-2d). Les unités ultramafiques sont assez peu représentées et consistent en de fines lentilles de harzburgites et dunites à spinelles intégralement serpentinisées, parfois associées à des pyroxénites mieux préservées (Fig. II-2). Les contacts entre les différents termes ophiolitiques sont systématiquement tectoniques. La géochimie des roches metabasaltiques de l'ophiolite de Khzama témoigne d'une affinité avec la zone de subduction et l'arc intraocéanique d'Iriri-Tachakoucht-Tourtit (El Boukhari et al., 1992). Aucune étude portant sur les roches ultramafiques n'a été menée à ce jour. Contrairement à la séquence ophiolitique d'Aït Ahmane, la formation de la lithosphère

océanique de Khzama a pu être datée à  $762 \pm 2$  Ma sur des dykes de plagiogranite ophiolitique associés aux ultramafiques (Samson et al., 2004).

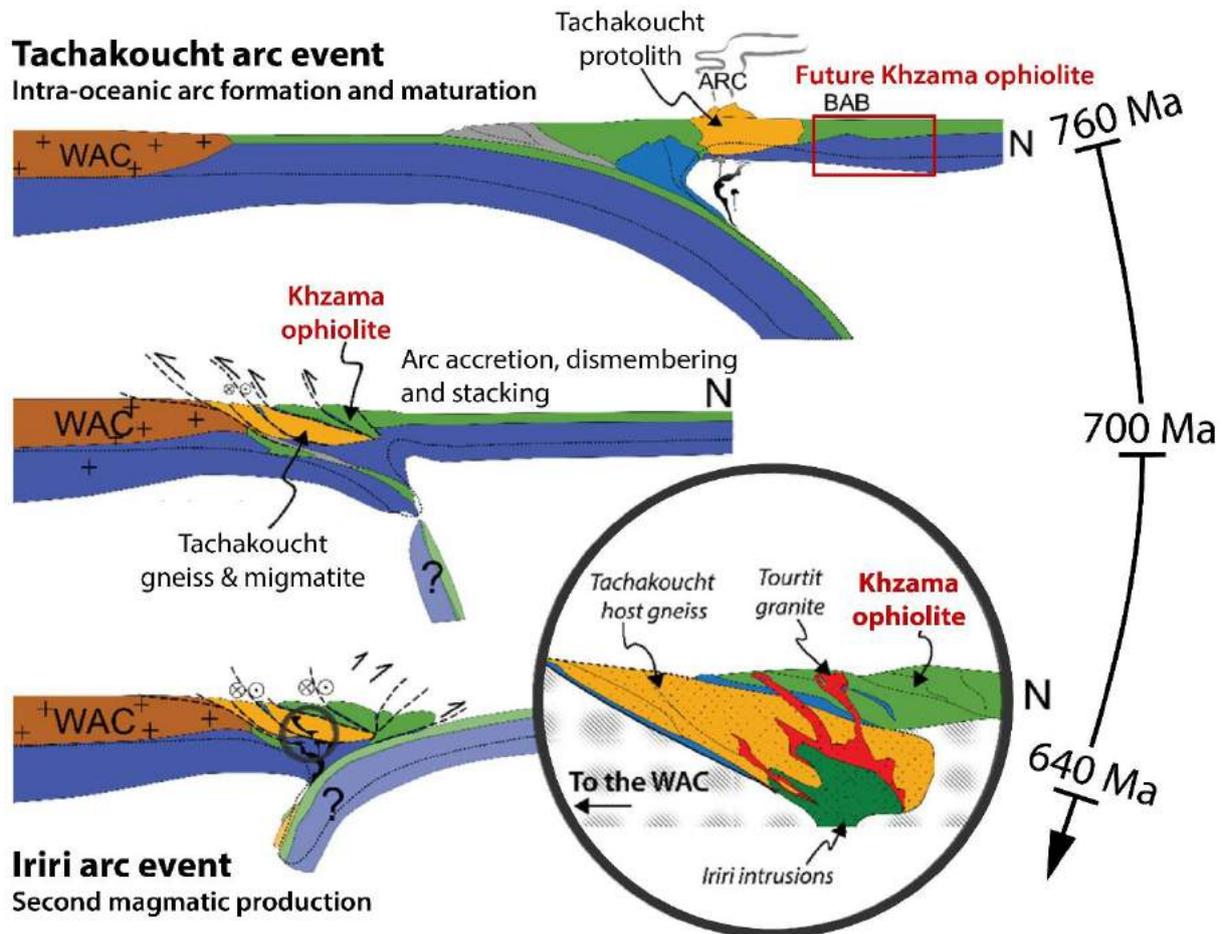


Figure II-4 : Modèle schématique de l'évolution du complexe d'arc océanique d'Iriri-Tachakoucht-Tourtit, modifié d'après Triantafyllou (2016). BAB : bassin arrière arc, *back arc basin* ; WAC : craton Ouest Africain, *West African Craton*.

### II.1.2.3. Fermeture du domaine océanique, magmatisme et sédimentation (630-545 Ma)

La fermeture du bassin océanique, la fin de l'empilement et l'obduction des arcs intra-océaniques et des ophiolites cryogéniennes sont accompagnées par plusieurs phases de magmatisme et de dépôts volcano-sédimentaires à l'Ediacarien. La mise en place d'un régime de relaxation post-orogénique transtensif (Thomas et al., 2004 ; Ennih & Liégeois, 2008 ; Gasquet et al., 2008) est associée à une activité magmatique post-collisionnelle intense et à une phase de dépôt dans des bassins en *pull-apart* (Pouclet et al., 2007 ; Walsh et al., 2012 ; Alvaro et al., 2014 ; Belkacim et al., 2016). Les dépôts volcano-sédimentaires associés sont subdivisés en trois groupes : (1) le Groupe du Saghro (630-610 Ma), (2) le Groupe de Bou Salda (610-580 Ma) et (3) le Groupe de Ouarzazate (580-545 Ma).

## II.2. Serpentinites des ophiolites de Khzama et d'Aït Ahmane, vestiges d'un bassin arrière-arc panafricain ?

### II.2.1. Problématique et objectifs de l'étude

Les récents travaux de Triantafyllou et al. (2016) et Triantafyllou (2016) attestent que l'ensemble des lithologies composant le complexe d'Iriri-Tachakoucht-Tourtit (associé à l'ophiolite de Khzama dans la boutonnière du Sirwa) ainsi que ceux de Tazigzaout et de Bougmane (associés à l'ophiolite d'Aït Ahmane dans la boutonnière de Bou Azzer) sont issus de l'activité d'un arc intra-océanique entre 760 et 640 Ma. Ces auteurs ont également mis en évidence, sur la base d'arguments géochronologiques et géochimiques, une probable évolution magmatique commune de ces complexes, qui semblent être les reliques d'un même système d'arc intra-océanique formé au Cryogénien. Sur la base des précédents travaux portant sur les ophiolites de Khzama et d'Aït Ahmane et de leurs observations concernant les interactions tectono-magmatiques entre ces ophiolites et les complexes d'arc précédemment évoqués, Triantafyllou et al. (2016) et Triantafyllou (2016) proposent un modèle géodynamique prévoyant l'empilement des séquences ophiolitiques d'arrière-arc sur la zone d'arc, en domaine intra-océanique (Fig. II.3 et Fig. II.4). Ainsi, les ophiolites de Khzama et d'Aït Ahmane pourraient être deux sections de lithosphère océanique générées au sein d'un même bassin arrière-arc, dans un domaine océanique en bordure du craton Ouest Africain au Cryogénien.

Les unités ophiolitiques de Khzama et d'Aït Ahmane ont déjà fait l'objet de nombreuses études visant à contraindre la genèse de ces portions de lithosphère océanique (e.g. Leblanc, 1975, 1981 ; Bodinier et al., 1984 ; Naidoo et al., 1991 ; Chabane, 1991 ; El Boukhari et al., 1992 ; Admou & Juteau, 1998 ; Ahmed et al., 2005, 2009 ; Gahlan et al., 2006). Ces études, portant essentiellement sur les roches basaltiques de ces ophiolites, attestent bien d'un lien de ces dernières avec une zone de subduction. Cependant, hormis les travaux d'Ahmed et al. (2005, 2009) portant sur la chimie des spinelles des roches mantelliques de l'ophiolite d'Aït Ahmane qui tendent à confirmer cette hypothèse, aucune étude géochimique complète n'a été réalisée sur les roches ultramafiques de ces deux ophiolites potentiellement « jumelles » à ce jour.

Fort de ce constat, cette partie portant sur les roches ultramafiques des complexes ophiolitiques de Khzama et d'Aït Ahmane a pour objectifs :

- de décrire pétrographiquement les serpentinites de ces deux complexes ophiolitiques afin de contraindre leur protolithe et l'histoire de la serpentinisation de ces roches
- de caractériser et de comparer leurs signatures géochimiques afin de contextualiser leur genèse et de valider leur lien communément admis avec la zone de subduction anti-atlasique associée aux complexes d'arc.

## II.2.2. Méthodes

### II.2.2.1. Pétrographie

Les lames minces des serpentinites de Khzama et d'Aït Ahmane (écailles Nord et Sud) ont été observées en microscopie optique, en lumière transmise et réfléchi. Les images en électrons rétrodiffusés (BSE, *back-scattered electrons*) et les cartographies multi-élémentaires ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage JEOL JSM-6360LV, couplé à un système EDS (*electron dispersive system*) opérant à 20 kV au laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (France), ainsi qu'avec une microsonde électronique JEOL JXA-8230 opérant à 20 kV, à l'*Universidade Federal de Ouro Preto* (Brésil). Les analyses de spectroscopie Raman ont été réalisées au Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de l'Université de Nantes (France), sur un Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR Evolution. Un laser Argon d'une longueur d'onde de 514 nm et d'une puissance de 50 mW focalisé à travers une optique x 50 a été utilisé pour l'excitation. Le diamètre du faisceau était de 1.5  $\mu\text{m}$  et la durée d'acquisition de 180 s, divisée en trois cycles de mesures. Le signal était dispersé par une grille de 1800 lignes/mm. La correction de la ligne de base a été réalisée à l'aide du logiciel CrystalSleuth. Les cartographies Raman ont été réalisées en interpolant des mesures ponctuelles à l'aide d'un script Python basé sur le pic de l'antigorite à 3670  $\text{cm}^{-1}$ .

### II.2.2.2. Chimie minérale des spinelles chromifères

Les compositions chimiques des spinelles chromifères ont été déterminées à l'aide d'une microsonde électronique Cameca SXFive au Centre de Micro Caractérisation Raymond Castaing (Université Toulouse III, Paul Sabatier) et d'une autre microsonde électronique JEOL JXA-8230 au Laboratoire de Microanalyses de l'*Universidade Federal de Ouro Preto* (Brésil). Sur la Cameca SXFive, les conditions analytiques étaient un voltage de 15kV et une intensité de 20 nA. La taille du point d'analyse est d'environ 4  $\mu\text{m}$ . Les standards utilisés sont : l'albite (Na), le corindon (Al), la périclase (Mg), la sanidine (K), la wollastonite (Ca, Si), la pyrophanite

(Mn, Ti), l'hématite (Fe), la chromite (Cr) le NiO (Ni), la sphalérite (Zn), la tugtupite (Cl), la barite (Ba) et le topaze (F). Les limites de détections sont de 0.01 wt. %. Sur la JEOL JXA-8230, les conditions analytiques étaient un voltage de 15kV et une intensité de 20 nA. La taille du point d'analyse est d'environ 5 µm. Les standards utilisés sont : l'anorthoclase (Na), l'olivine (Mg), le corindon (Al), le microcline (K), le quartz (Si), la Cu-augite (Ca), l'ilménite (Mn, Ti), l'almandin (Fe), la chromite (Cr), le standard Glass-Rhyolitic IR-X (Ni), la gahnite (Zn), la scapolite (Cl), la barite (Ba) et le CaF<sub>2</sub> (F). Les limites de détections sont de 0.01 wt. %. Les concentrations en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été calculées suivant les compositions stœchiométriques du système spinelle (Droop, 1987).

### II.2.2.3. Géochimie des éléments majeurs et traces en roche totale

Les concentrations en éléments majeurs ont été obtenues par fusion alcaline et analyse de fluorescence des rayons X (XRF, *X-ray fluorescence*) au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (Nancy, France) suivant le protocole de Carignan et al. (2001). Après une minéralisation par voie acide suivant le protocole de Ionov et al. (1992), les concentrations en éléments traces ont été mesurées sur un Agilent 7700x ICP-MS au laboratoire Géosciences Montpellier (Université Montpellier 2, France). L'Indium et le Bismuth ont été utilisés comme standards internes. La qualité des mesures a été contrôlée via la mesure des standards BEN (basalte) et UBN (serpentinite).

### II.2.3. Les serpentinites de Khzama (boutonnière du Sirwa)

L'ophiolite de Khzama se situe au Nord de la boutonnière du Sirwa (Chabane, 1991 ; El Boukhari et al., 1992). Cette dernière est charriée sur le complexe d'arc d'Iriri-Tachakoucht via un accident précoce à vergence sud (Fig. II-5).

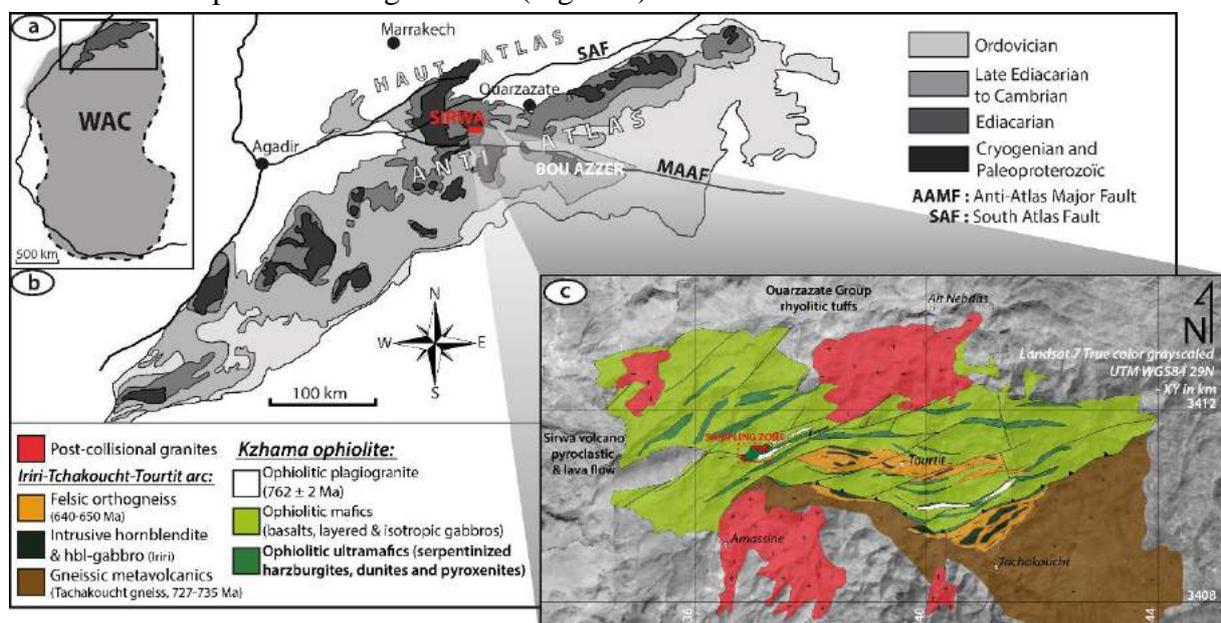


Figure II-5 : (a et b) Cartes contextuelles et géologiques schématiques de l'Anti-Atlas redessinées d'après les travaux de Gasquet et al. (2005, 2008). (c) Carte géologique simplifiée de la boutonnière du Sirwa par Triantafyllou (2016) représentant les unités ophiolitiques de Khzama ainsi que les roches plutoniques constituant l'arc intra-océanique fossile d'Iriri-Tachakoucht-Tourtit (Triantafyllou et al., 2016). L'âge du plagiogranite ophiolitique de Khzama est issu de Samson et al. (2004) et les âges des roches du complexe d'arc d'Iriri-Tachakoucht-Tourtit de Triantafyllou et al. (2016). La zone d'échantillonnage des serpentinites est représentée par le cadre rouge en pointillés.

L'essentiel de la séquence consiste en des roches métagabbroïques associées à divers amas metabasaltiques interprétés comme étant la partie filonienne de la séquence (El Boukhari et al., 1992 ; Admou & Juteau, 1998) (Fig. II-5). Les unités ultramafiques sont assez peu représentées et consistent en de fines lentilles de harzburgites et dunites à spinelles intégralement serpentinisées, parfois associées à des pyroxénites mieux préservées (Chabane, 1991 ; El Boukhari et al., 1992) (Fig. II-5). Les contacts entre les différents termes ophiolitiques sont systématiquement faillés. La géochimie des roches métabasaltiques associées aux ultramafiques indique une affinité avec la zone de subduction et l'arc intraocéanique d'Iriri-Tachakoucht-Tourtit (El Boukhari *et al.*, 1992) (Fig. II-4). Contrairement à la séquence ophiolitique d'Aït Ahmane, la formation de la lithosphère océanique de Khzama a pu être datée sur des dykes de plagiogranite ophiolitique datés à  $762 \pm 2$  Ma (Samson et al., 2004).

#### II.2.3.1. Pétrographie des serpentinites de Khzama

Les serpentinites de Khzama ont été échantillonnées au sein de l'une des principales lentilles ultramafiques de l'ophiolite, au Nord du village d'Amassine (Fig. II-5). Elles sont toutes intégralement serpentinisées, mis à part les pyroxénites qui sont peu affectées par la serpentinitisation. Les observations microscopiques et les analyses Raman révèlent que la texture primaire du protolithe péridotitique est la plupart du temps complètement oblitérée par des lamelles d'antigorite non orientées, attestant d'une serpentinitisation à haute température ( $>350$  °C, Mével, 2003 ; Evans, 2004 ; Schwartz et al., 2013) (Fig. II-6 et Fig. II-7). Quelques reliques de pyroxènes (bastites) sont parfois reconnaissables par une conservation des clivages originaux, souvent soulignés par de la magnétite. Une matrice uniforme plus sombre (en LNPA comme en LPA) entre les lamelles d'antigorite est composée d'un assemblage lizardite/chrysotile (Fig. II-6 et Fig. II-7). Cet assemblage constitue souvent la majeure partie des rares bastites préservées de l'antigoritisation non pseudomorphique affectant la plus part des échantillons (Fig. II-6a, b). Cette texture non pseudomorphique rend hasardeuse, et même la plupart du temps complètement impossible, l'estimation des proportions modales des différents minéraux constituant initialement le protolithe péridotitique. La matrice lizarditique

(assemblage lizardite/chrysotile) prend parfois la forme de « nodules » de plusieurs centaines de microns (Fig. II-6d).

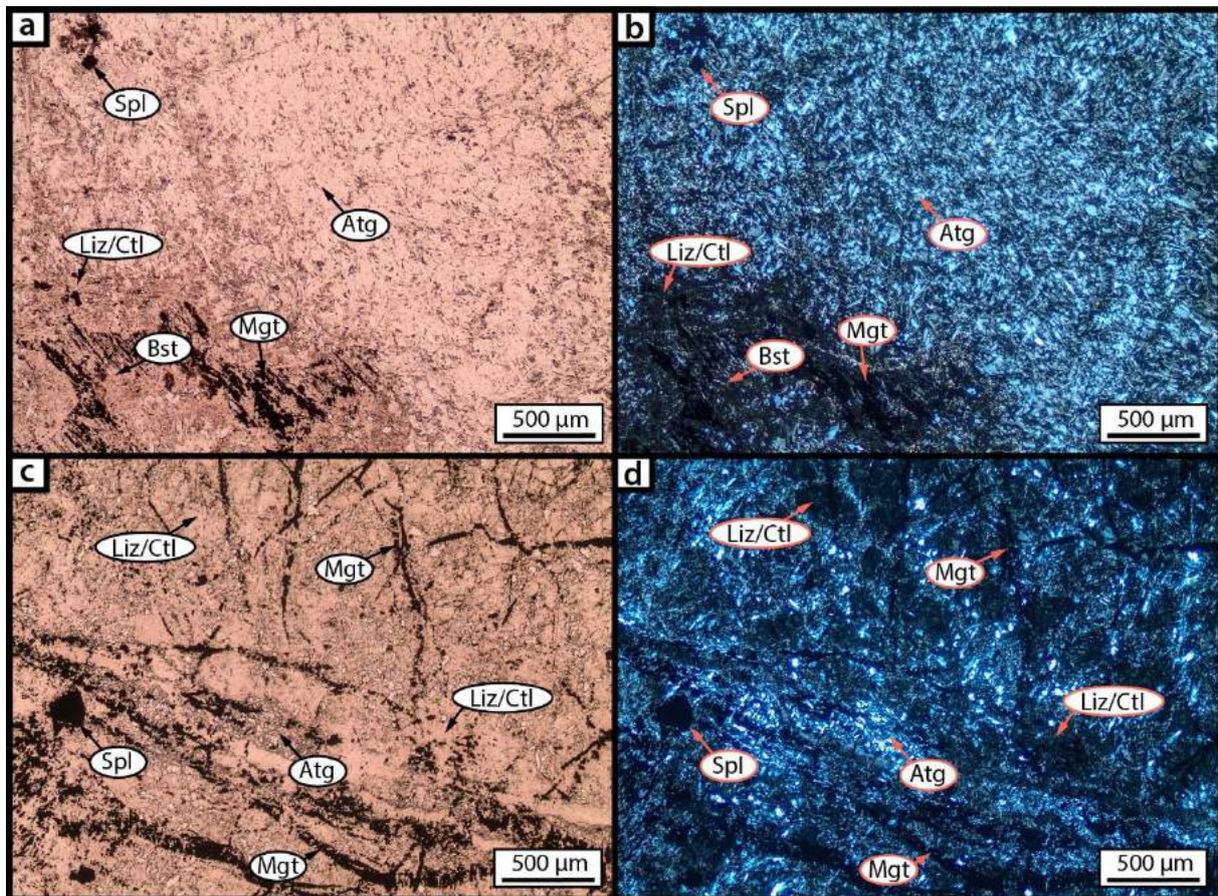


Figure II-6 : Microphotographies présentant (a) une serpentinite principalement composée de lamelles d'antigorite, observée en LPNA et (b) la même vue en LPA. (c) Une serpentinite riche en magnétite où les lamelles d'antigorite sont moins abondantes et la matrice lizarditique (assemblage lizardite/chrysotile) plus représentée, observée en LPNA et (d) la même zone observée en LPA. Les abréviations correspondent à : Spl : spinelle chromifère, Atg : antigorite, Liz : lizardite, Ctl : chrysotile, Mgt : magnétite et Bst : bastite.

Ces nodules semblent indiquer que l'assemblage lizardite/chrysotile est précoce, et que l'antigoritisation est plus tardive, cette dernière oblitérant plus ou moins une première serpentinisation à plus basse température (<350 °C, e.g. Schwartz et al., 2013). Des veines tardives de chrysotile recoupent parfois l'ensemble des textures, leur épaisseur varie de quelques dizaines de microns à près d'un centimètre.

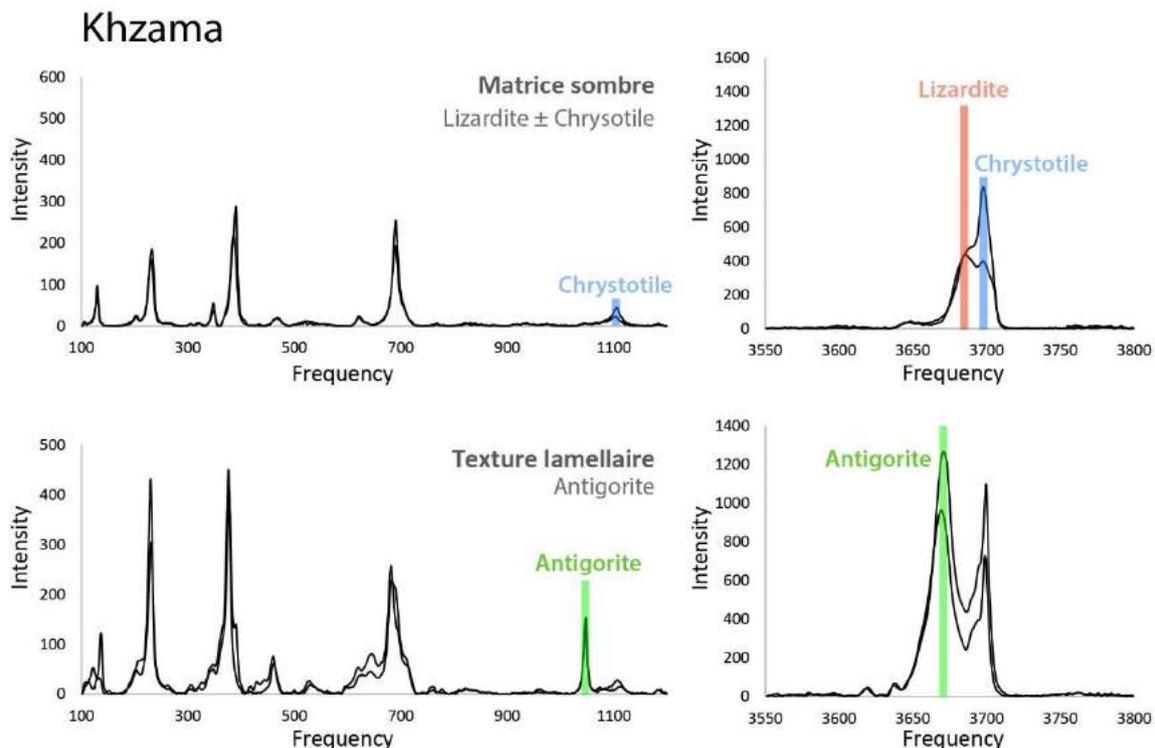


Figure II-7 : Spectre Raman de la matrice lizarditique composée d'un mélange de lizardite et de chrysotile et des lamelles d'antigorite.

Les minéraux opaques (Fig. II-6d) sont essentiellement de la magnétite, produite par l'oxydation du fer ferreux de l'olivine et du pyroxène lors de la réaction de serpentinisation (e.g. Oufi et al. 2002 ; Klein et al., 2009), et des spinelles chromifères. L'abondance de magnétite est très variable d'un échantillon à un autre. Elle est généralement peu présente dans les serpentinites constituées principalement d'antigorite (Fig. II-6a) et peut-être abondante dans les échantillons dominés par la matrice lizardite/chrysotile, au sein desquels elle est souvent distribuée selon un réseau de veines, pouvant correspondre aux reliques d'une texture maillée antérieure (Fig. II-6a, c). Les spinelles sont les seuls minéraux primaires préservés (Fig. II-8). Ils sont très peu altérés, très peu fracturés et souvent subautomorphes. Leur altération se limite à de fines auréoles de magnétite, bien distinctes des cœurs homogènes de spinelle chromifère.

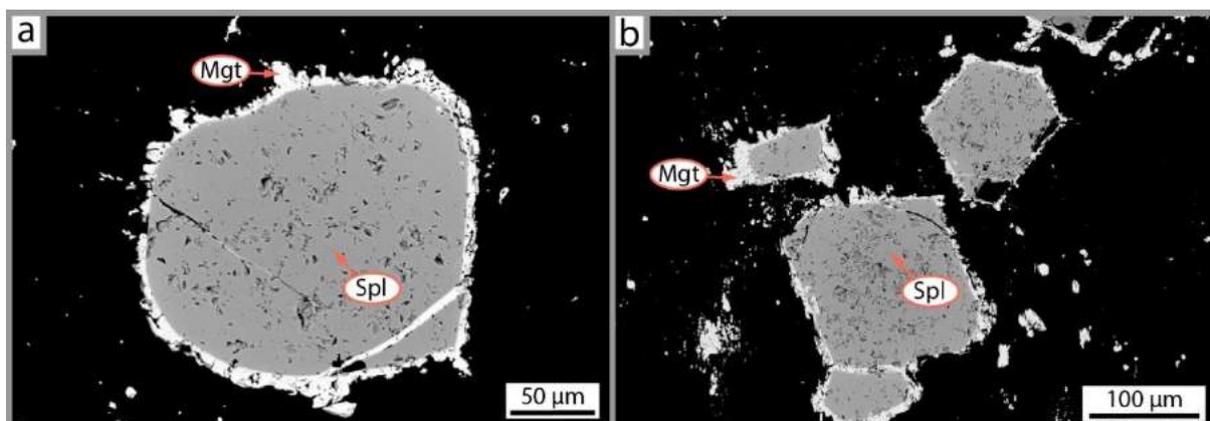


Figure II-8 : Images au microscope électronique à balayage, en électrons rétrodiffusés (BSE), de grains de spinelle chromifère dans des serpentinites du complexe ophiolitique de Khzama. Les abréviations désignent : Spl : spinelle chromifère, Mgt : magnétite.

### II.2.3.2. Géochimie des serpentinites de Khzama

#### Chimie minérale : les spinelles chromifères

Les concentrations en éléments majeurs mesurées pour les cœurs des spinelles chromifères de l'unité ophiolitique de Khzama sont fournies en Annexe 1 de ce manuscrit.

La chimie des spinelles est communément utilisée en première approximation du taux de fusion partielle enduré par un résidu péridotitique (e.g. Dick & Bullen, 1984 ; Ishii et al., 1992 ; Arai, 1994 ; Parkinson & Pearce, 1998) ainsi que pour mettre en évidence d'éventuelles interactions magma/roche (e.g. Pearce et al., 2000). Les cœurs homogènes des spinelles des serpentinites de l'ophiolite de Khzama sont caractérisés par des Cr# [Cr# = Cr/(Cr+Al)] très élevés, compris entre 0.69 et 0.77 et variant peu d'un échantillon à un autre (Fig. II-9a). Inversement, ils présentent des Mg# bas, compris entre 0.26 et 0.47 (Fig. II-9a). Ces rapports de concentrations reflètent des taux de fusion extrêmes ( $f > 30\%$ ), uniquement observés dans le cas de fusions hydratées et/ou multiples dans des contextes de subduction, et jamais en contexte de dorsale médio-océanique (e.g. Dick & Bullen, 1984 ; Ishii et al., 1992 ; Arai, 1994, Parkinson & Pearce, 1998 ; Warren, 2016).

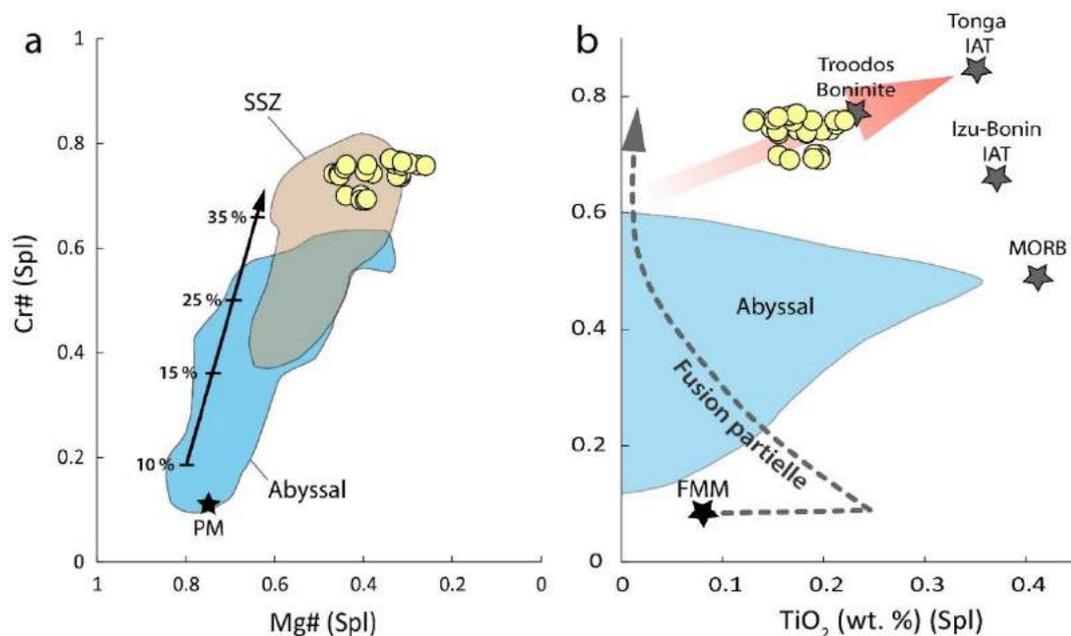


Figure II-9 : (a) Diagramme binaire représentant le Cr# des spinelles en fonction de leur Mg# (25 grains dans 4 échantillons). Les champs de référence sont de Warren, (2016) pour le domaine abyssal et d'Ishii et al. (1992) et Parkinson & Pearce, (1998) pour les péridotites associées à des zones de subduction (SSZ, *supra-subduction zone*), la tendance d'évolution de ces rapports avec la fusion partielle est de Arai, (1994). (b) Diagramme binaire représentant le Cr# des spinelles en fonction de la teneur en TiO<sub>2</sub> (wt. %), d'après Pearce et al. (2000).

Les cœurs des spinelles chromifères de l'ophiolite de Khzama sont tous enrichis en  $\text{TiO}_2$  (0.13-0.22 wt. %) par rapport aux concentrations attendues pour de tels taux de fusion partielle (Cr# élevés, Pearce et al., 2000) (Fig. II-9b). Le Ti est fortement incompatible au cours des processus de fusion partielle. La concentration en  $\text{TiO}_2$  est donc sensée décroître drastiquement dans les phases résiduelles au cours de la fusion partielle (e.g. Pearce et al., 2000 ; Choi et al., 2008). Ainsi, les enrichissements en  $\text{TiO}_2$  dans les spinelles des péridotites appauvries ne pouvant résulter de la fusion partielle, ils sont interprétés comme étant la signature géochimique d'interactions magma/roches (Pearce et al., 2000). Les concentrations importantes en  $\text{TiO}_2$  des spinelles de Khzama indiquent ici des interactions avec des magmas d'arc résultant d'une fusion hydratée (boninites ou tholéiites d'arc, Pearce et al., 2000) (Fig. II-9b), témoignant là aussi d'un lien entre les péridotites de Khzama et une zone de subduction.

#### *Concentrations en éléments majeurs en roche totale*

Les concentrations en éléments majeurs mesurées pour les serpentinites de Khzama sont fournies en Annexe 3 de ce manuscrit.

Les serpentinites du complexe ophiolitique de Khzama présentent des valeurs de perte au feu élevées (L.O.I., *loss on ignition*), comprises entre 11.28 et 12.67 wt. %, compatibles avec une serpentinisation complète. Toutes les concentrations en éléments majeurs mesurées en roche totale ont été normalisées sur une base anhydre, afin de permettre les comparaisons avec les données disponibles dans la littérature pour des péridotites présentant des degrés de serpentinisation variables (Fig. II-10 et Fig. II-11).

Dans un diagramme binaire opposant le rapport  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  au rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , la plupart des échantillons de serpentinites de Khzama se situent graphiquement légèrement sous le *mantle array* (Hart & Zindler, 1986 ; Jagoutz et al., 1979) (Fig. II-10). Cette caractéristique est commune à une grande partie des serpentinites et péridotites serpentinisées de la littérature (Fig. II-10). Elle est expliquée soit par une perte en Mg lors d'une altération basse température sur le plancher océanique (Snow et Dick, 1995 ; Niu, 2004), soit par addition de Si lors de la serpentinisation impliquant des fluides hydrothermaux riches en Si (Bach et al., 2004 ; Paulick et al., 2006 ; Boschi et al., 2008 ; Harvey et al., 2014 ; Malvoisin, 2015).

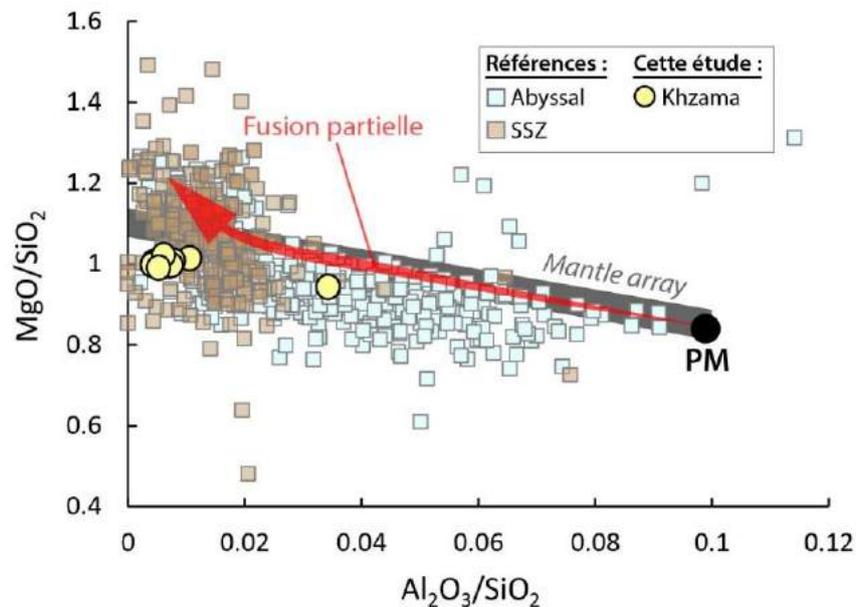


Figure II-10 : Diagramme binaire représentant le rapport  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  et le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  pour les serpentinites de l'ophiolite de Khzama. A titre de comparaison, une compilation réalisée dans le cadre de ce travail représente les valeurs de ces rapports pour les péridotites et les serpentinites abyssales (en bleu) et pour les péridotites et serpentinites associées à une zone de subduction (en marron). Les données concernant les péridotites et serpentinites abyssales sont issues de Snow & Dick (1995), Casey et al. (1997), Niu (2004), Paulick et al. (2006), Godard et al. (2008), Augustin et al. (2012), Boschi et al. (2013), Andreani et al. (2014), Chen et al. (2015). Les données pour les péridotites et serpentinites associées à des zones de subduction (interprétées comme étant issues du coin mantellique et non de la plaque subduite) sont quant à elles issues de Ishii et al. (1992), Parkinson & Pearce (1998), Pearce et al. (2000), Savov et al. (2005, 2007), Marchesi et al. (2006, 2009), Kodolányi et al. (2012). Les valeurs pour le manteau primitif (PM) sont de McDonough & Sun (1995).

Mis à part un échantillon (SH03), les serpentinites de Khzama présentent des rapports  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  très bas, compris entre 0.004 et 0.01 et des rapports  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  compris entre 0.99 et 1.02 (Fig. II-10). Ces valeurs, en particulier les très faibles rapports  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , confirment le caractère hautement réfractaire du protolithe de ces serpentinites. Ces résultats s'accordent avec le caractère harzburgitique et dunitique des serpentinites décrites dans la littérature pour ce massif ophiolitique (probablement moins antigoritisées et permettant une description pétrographique plus avancée, Chabane, 1991 ; El Boukhari et al., 1992). Ces rapports  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  très bas sont également en accord avec la chimie des spinelles chromifères indiquant de forts taux de fusion partielle en lien avec une zone de subduction (Fig. II-9).

Toujours en mettant de côté l'échantillon SH03, les serpentinites de Khzama présentent de très faibles teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , comprises entre 0.18 et 0.48 wt. % et des concentrations plus variables en MgO, comprises entre 42.61 et 45.63 wt. % (Fig. II-11a). Ces concentrations en MgO plus basses que celles prédites par le modèle de Niu, (1997) pourraient refléter des pertes en magnésium lors d'une altération basse température (e.g. Snow & Dick, 1995 ; Niu, 2004)

(Fig. I-11a). La teneur en  $\text{FeO}_{\text{total}}$  des serpentinites de Khzama varie fortement, entre 7.31 et 13.72 wt. %, les serpentinites riches en magnétite évoquées précédemment (Fig. II-6c) étant clairement plus riches en fer que le reste des serpentinites échantillonnées (Fig. II-11b).

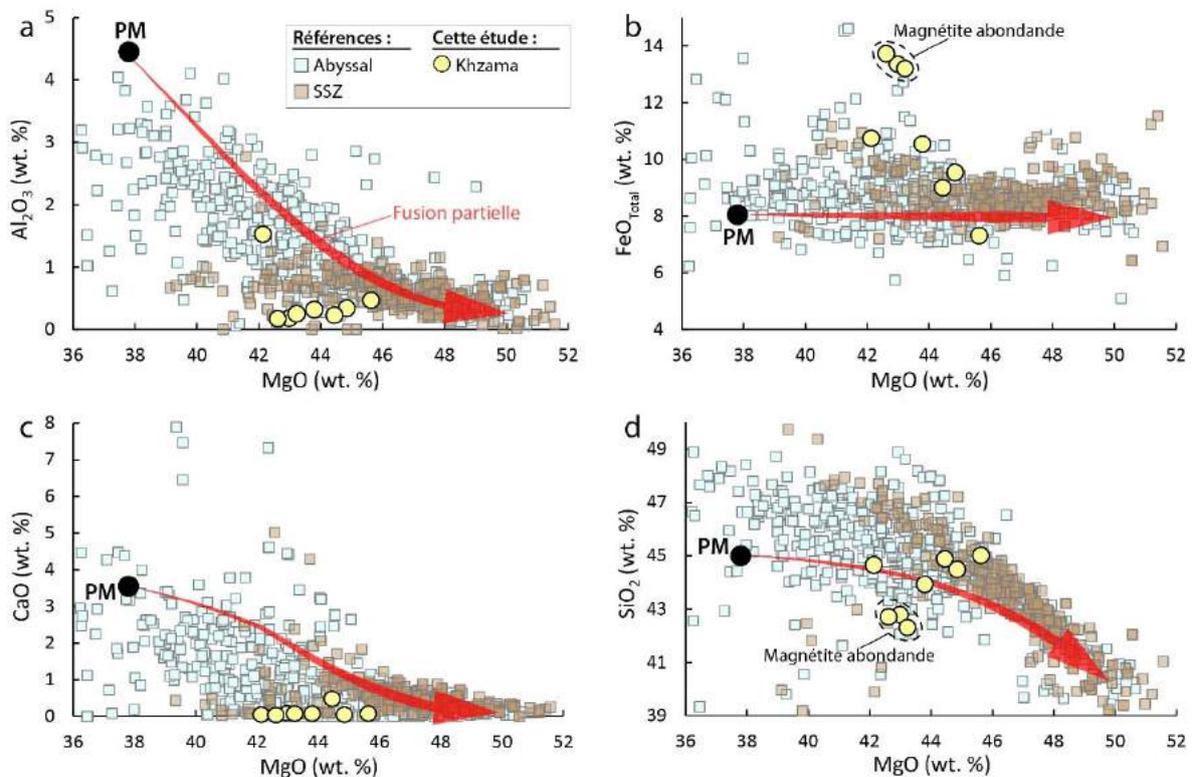


Figure II-11 : Diagrammes binaires représentant les concentrations en éléments majeurs des serpentinites de Khzama par rapport à leur concentration en MgO (wt. %). La compilation utilisée pour les péridotites et serpentinites abyssales et les péridotites et serpentinites associées à une zone de subduction est la même que celle présentée Figure II-10. Les valeurs pour le manteau primitif (PM) sont de McDonough & Sun (1995). Les tendances d'évolution des compositions au cours de la fusion partielle sont issues de Niu, (1997).

Le CaO est connu pour être le seul élément fortement affecté par la serpentinisation en roche totale (Miyashiro et al., 1969 ; Coleman & Keith, 1971 ; Janecky & Seyfried, 1986 ; Palandri & Reed, 2004 ; Iyer et al., 2008). Les concentrations en CaO dans les serpentinites sont donc à considérer avec précaution et les teneurs très basses en CaO dans les serpentinites de Khzama (0.03-0.47 wt. %, Fig. II-11c) sont sans doute partiellement influencées par la serpentinisation. Les échantillons riches en magnétite se distinguent également par des teneurs en  $\text{SiO}_2$  plus basses que le reste de l'échantillonnage (respectivement 42.31-42.78 contre 43.93-45.00 wt. %, Fig. II-11d).

#### *Concentrations en éléments traces en roche totale*

Les concentrations en éléments traces mesurées pour les serpentinites de Khzama sont fournies en Annexe 3 de ce manuscrit.

En roche totale, les serpentinites du complexe ophiolitique de Khzama présentent de très faibles concentrations en éléments traces incompatibles comme le Ti et Yb (respectivement 14.34-64.25 ppm et 0.009-0.03 pmm, Fig. II-12), représentatives d'un fort taux de fusion partielle enduré par leur protolithe, comme suggéré par les résultats précédents (Fig. II-9 et Fig. II-10 et Fig. II-11).

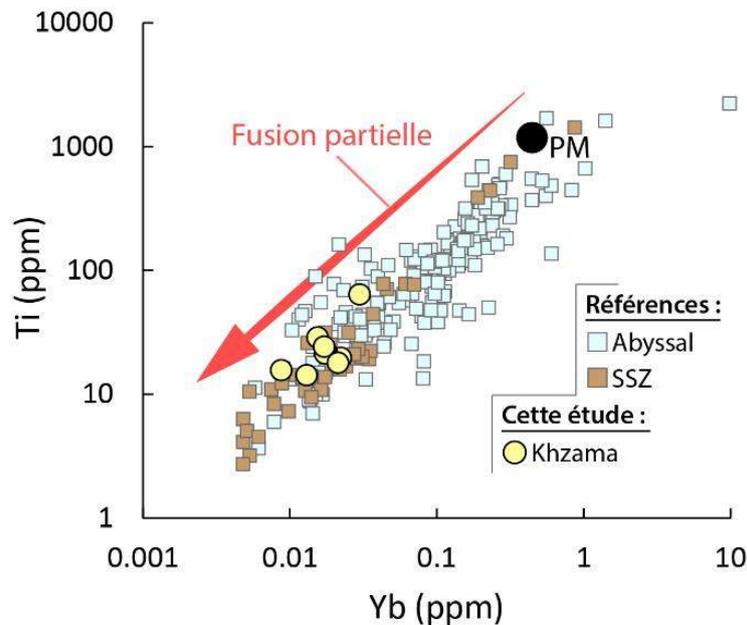


Figure II-12 : Diagramme binaire représentant les concentrations en Ti (ppm) par rapports aux concentrations en Yb (ppm) des serpentinites de l'ophiolite de Khzama. De la même manière que pour les Figures II-10 et II-11, une compilation des concentrations en éléments traces de péridotites et serpentinites abyssales et associées à des zones de subduction est représentée à titre de comparaison. Les données concernant les péridotites abyssales sont issues de Niu (2004), Paulick et al. (2006), Godard et al. (2008), Chen et al. (2015) et les données concernant les péridotites associées à des zones de subduction de Parkinson & Pearce (1998), Pearce et al. (2000), Kodolányi et al. (2012). Les valeurs pour le manteau primitif (PM) sont de McDonough & Sun (1995).

Elles sont également caractérisées par de faibles concentrations en terres rares (REE, *rare earth elements*,  $\Sigma$ REE allant de 0.19 à 0.69 ppm, Fig. II-13). Ces concentrations, bien inférieures aux valeurs chondritiques, sont caractéristiques des péridotites résiduelles ayant endurées de forts taux de fusion partielle, notamment en contexte de subduction (Fig. II-13). Elles affichent des spectres de REE légèrement concaves (*U-shaped pattern*), caractérisés par des concentrations en terres rares légères (LREE, *light rare earth elements*) et en terres rares lourdes HREE (*heavy rare earth elements*) légèrement supérieures à celles des terres rares intermédiaires (MREE, *medium rare earth elements*). Une légère anomalie positive en Eu ( $Eu/Eu^*=1.54-5.10$  fois la chondrite) est toujours observée (Fig. II-13a). Les spectres de concentrations en éléments traces normalisés au manteau primitif révèlent des concentrations en HSFE (*high field strenght elements*, Nb, Ta, Zr, Hf) similaires à celles des REE avoisinantes comme en attestent les faibles rapports  $(La/Nb)_N$  et  $(Nd/Zr)_N$ , respectivement compris entre

1.50-8.74 et 0.43-6.43 fois les valeurs du manteau primitif (Fig. II-13b). Par ailleurs, ces spectres multi-élémentaires sont relativement plats, mis à part une forte anomalie positive en Pb (rapport Pb/Ce compris entre 6.80 et 4467 x PM, Fig. II-13b) et une autre, plus variable et modérée, en U (U/Th compris entre 2.77 et 157.2 x PM, Fig. II-13b).

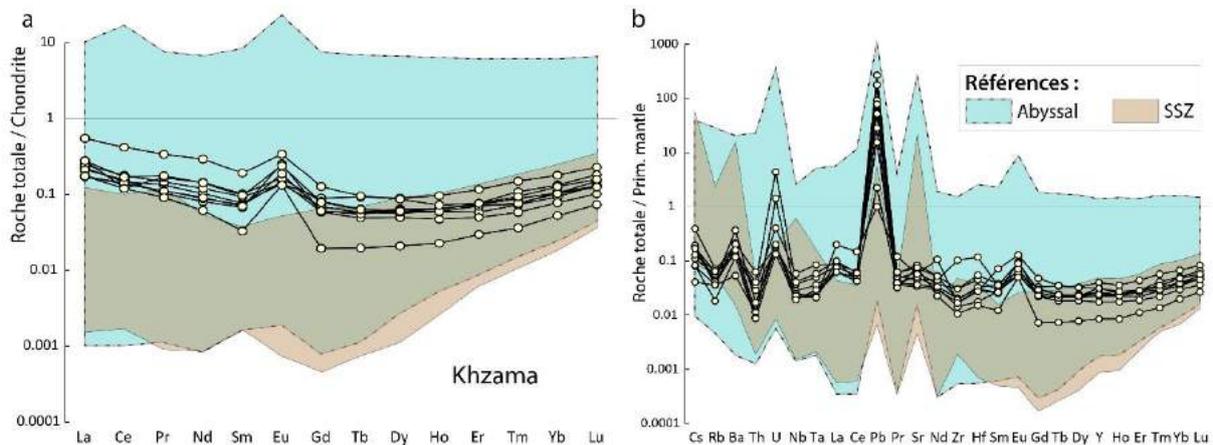


Figure II-13 : Diagrammes (a) des concentrations en REE normalisées à la chondrite et (b) des concentrations en éléments traces normalisées au manteau primitif. Le champ pour le domaine abyssal correspond aux données compilées de Niu (2004), Paulick et al. (2006), Godard et al. (2008), Augustin et al. (2012), Boschi et al. (2013), Andreani et al. (2014), Chen et al. (2015) et les données concernant les péridotites associées à des zones de subduction de Parkinson & Pearce (1998), Pearce et al. (2000), Savov et al. (2005, 2007), Kodolányi et al. (2012). Les valeurs pour la chondrite sont de Barrat et al. (2012) et pour le manteau primitif de McDonough & Sun (1995).

La fusion partielle engendrant un appauvrissement des éléments les plus incompatibles par rapport aux éléments plus compatibles (notamment des LREE par rapport au HREE) dans le résidu de fusion, une roche purement résiduelle est sensée être fortement appauvrie en LREE et MREE par rapport au HREE. Il paraît alors improbable qu'un unique épisode de fusion partielle aussi important que celui endurés par les péridotites de Khzama ( $f > 30\%$ ) soit à l'origine de leurs spectres de REE concaves (e.g. Navon & Stolper, 1987 ; Takazawa et al., 1992 ; Vernières et al., 1997 ; Godard et al., 2000). Des spectres de REE concaves similaires ont souvent été rapportés pour des péridotites et des serpentinites ophiolitiques fortement appauvries issues de contextes de subduction (Prinzhofer & Allègre, 1985 ; Gruau et al., 1998 ; Dubois-Cote et al., 2005 ; Barth et al., 2008 ; Ulrich et al., 2010 ; Uysal et al., 2012, 2015, 2016). Il est aujourd'hui admis que ce caractère hautement réfractaire et ces spectres concaves résultent d'une ou plusieurs fusion(s) hydratée(s), associée(s) à des processus de refertilisation magmatique impliquant des magmas d'arc ou des fluides riches en LREE dans le coin mantellique (Bizimis et al., 2000 ; Barth et al., 2008 ; Ulrich et al., 2010 ; Uysal et al., 2012, 2015, 2016). Concernant les serpentinites de Khzama, les concentrations importantes de  $\text{TiO}_2$

couplées aux Cr# élevés (Fig. II-9) dans les spinelles chromifères indiquent des interactions entre ces péridotites résiduelles et des magmas d'arc tel que des boninites ou des tholéiites d'arc (IAT, *island arc tholeiites*, e.g. Pearce et al., 2000). De plus, les HFSE, qui sont immobiles en phase aqueuse (You et al., 1996 ; Kogiso et al., 1997 ; Niu, 2004 ; Paulick et al., 2006), présentent des concentrations similaires à celles des REE avoisinantes (Fig. II-13b), attestant qu'un processus magmatique est à l'origine des enrichissements en LREE. Des travaux de modélisation débutés dans le cadre de ce travail semblent indiquer qu'une forte fusion hydratée (ou une seconde fusion hydratée d'une lithosphère de type MOR, *mid-ocean ridge*, déjà appauvrie, e.g. Bizimis et al., 2000 ; Ulrich et al., 2010 ; Uysal et al., 2012, 2015, 2016), combinée à des processus de refertilisation faisant intervenir des magmas d'arc (e.g. Eiler et al., 2000, 2007 ; Uysal et al., 2012, 2015), soit à même de reproduire les spectres de terres rares des serpentinites de Khzama.

#### II.2.4. Les serpentinites des unités ultramafiques d'Aït Ahmane

Décrite en détail pour la première fois par Leblanc (1975), la séquence ophiolitique d'Aït Ahmane constitue le principal affleurement de roches ultramafiques et mafiques associées (bien que tectoniquement) de la boutonnière de Bou Azzer (Fig. II-14).

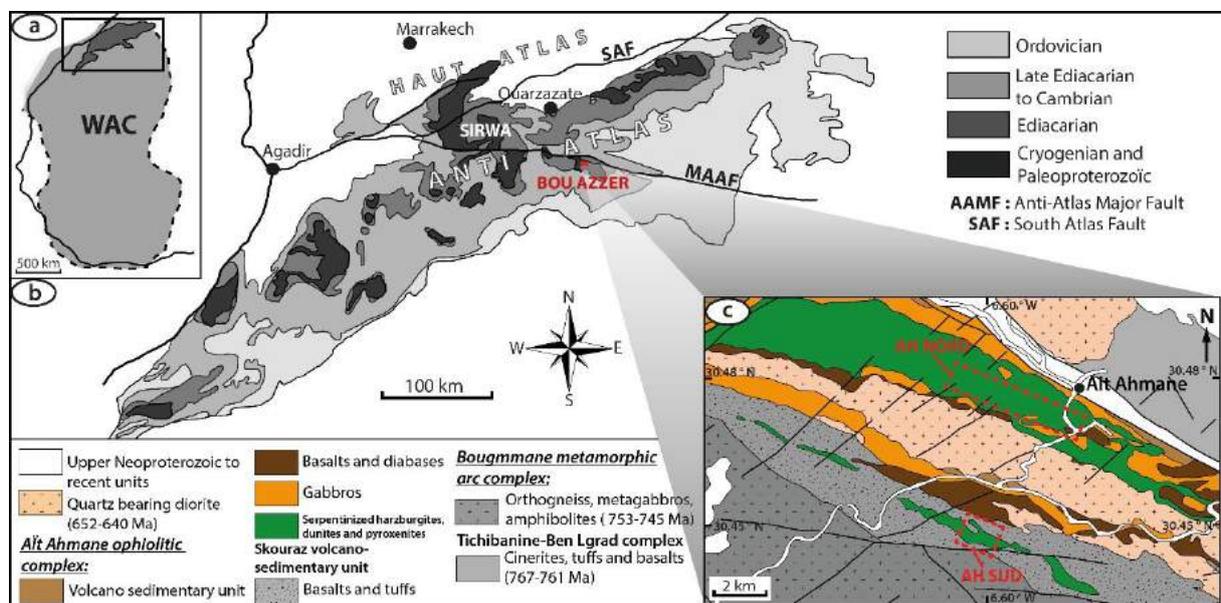


Figure II-14 : (a et b) Cartes contextuelles et géologiques schématisiques de l'Anti-Atlas redessinées d'après les travaux de Gasquet et al. (2005, 2008). (c) Carte géologique simplifiée de la séquence ophiolitique d'Aït Ahmane et des unités plutono-métamorphiques (notamment le complexe d'arc intra-océanique de Bougmane, Triantafyllou, 2016) et volcano-sédimentaires associées au sein de la boutonnière de Bou Azzer. D'après Admou et al. (2013). Les âges pour le complexe de Tichibanine-Ben Lgrad sont de Admou et al. (2013). Ceux du complexe de Bougmane de D'Lemos et al. (2006), Hefferan et al. (2014) et Blein et al. (2014). Les âges des plutons de diorites quartziques sont de Inglis et al. (2005), El Hadi et al. (2010) et Walsh et al. (2012). Les deux zones d'échantillonnage (i.e. l'unité ultramafique d'Aït Ahmane Nord et l'unité ultramafique d'Aït Ahmane Sud) sont délimitées sur la carte par des cadres en pointillés rouges.

Les roches mafiques de la séquence ophiolitique d'Aït Ahmane sont principalement des gabbros (lités et isotropes, Fig. II-15b) tectoniquement associés à des massifs basaltiques interprétés comme étant les reliques du complexe filonien (Leblanc, 1975, 1981). Des laves en coussins concluent ponctuellement la séquence ophiolitique démembrée (Leblanc, 1975, 1981). La signature géochimique des basaltes (notamment leur faible teneur en Ti et en Zr) indique une affinité avec une zone de subduction (ophiolite de supra-subduction, *SSZ ophiolite*, Bodinier et al., 1984 ; Naidoo et al., 1991). Ainsi, le contexte avancé concernant la genèse de cette portion de lithosphère océanique est un bassin marginal en extension, en domaine arrière-arc (Bodinier et al., 1984) ou avant-arc (Naidoo et al., 1991). En considérant une subduction vers le Nord (Soulaïmani et al., 2006 ; El Hadi et al., 2010 ; Walsh et al., 2012 ; Blein et al., 2014 ; Hefferan et al., 2014), la prise en considération des travaux de Triantafyllou (2016) mettant en évidence la nature d'arc intra-océanique des complexes de Bougmane (Fig. II-14c) et de Tazigzaout, semble plutôt indiquer un contexte d'arrière-arc.

La section mantellique de la séquence d'Aït Ahmane (Fig. II-14c) est essentiellement constituée de harzburgites à spinelles associées à de rares lentilles dunitiques, toutes deux intégralement serpentinisées (Leblanc, 1975). Ces lithologies résiduelles largement dominantes sont associées à de rares occurrences de pyroxénites et de pods de chromite. Ce travail porte sur les serpentinites de deux unités ultramafiques distinctes à proximité du village d'Aït Ahmane :

- l'unité ultramafique d'Aït Ahmane Nord (Fig. II-14c et Fig. II-15a), situé au Nord de l'intrusion dioritique d'Aït Ahmane. Elle constitue le principal affleurement de serpentinite (Fig. II-15c et Fig. II-16) de la boutonnière de Bou-Azzer,
- l'unité ultramafique d'Aït Ahmane Sud, qui consiste en une fine écaille démembrée de serpentinite (Fig. II-14c et II-15d) affleurant au sein du complexe volcano-sédimentaire de Skouraz, à proximité immédiate du complexe d'arc de Bougmane (Fig. II-14c).

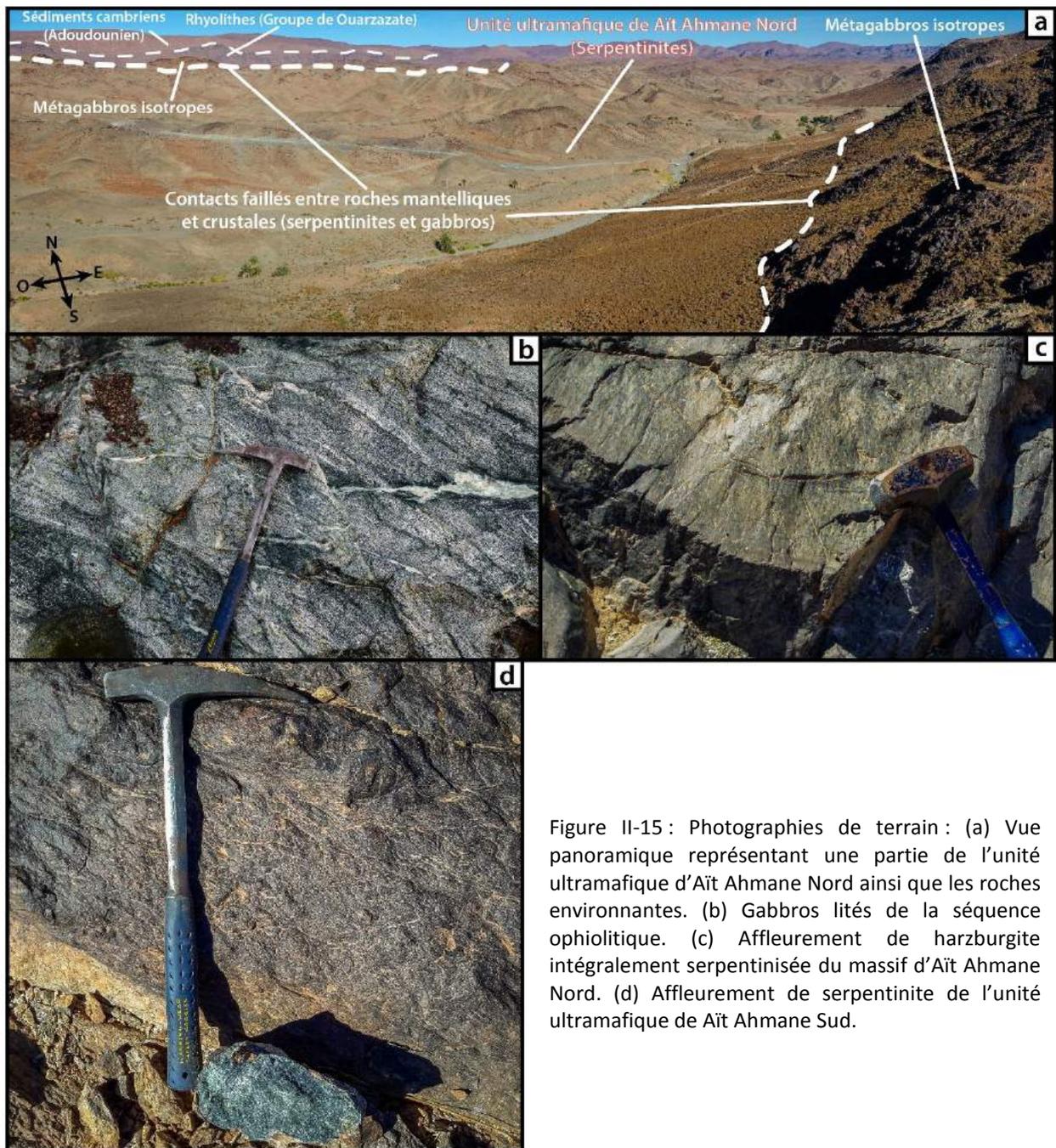


Figure II-15 : Photographies de terrain : (a) Vue panoramique représentant une partie de l'unité ultramafique d'Aït Ahmane Nord ainsi que les roches environnantes. (b) Gabbros lités de la séquence ophiolitique. (c) Affleurement de harzburgite intégralement serpentinisée du massif d'Aït Ahmane Nord. (d) Affleurement de serpentinite de l'unité ultramafique de Aït Ahmane Sud.

L'unité ultramafique d'Aït Ahmane Nord présente la particularité de comporter de larges zones de circulations de fluides, au sein desquelles les serpentinites abritent des veines de magnétite massives pouvant atteindre 5 centimètres d'épaisseur (Fig. II-16). Déjà décrites par Leblanc (1975) puis par Gahlan et al. (2006), ces veines de magnétite sont, en raison de leur taille et leur pureté, des objets géologiques uniques.

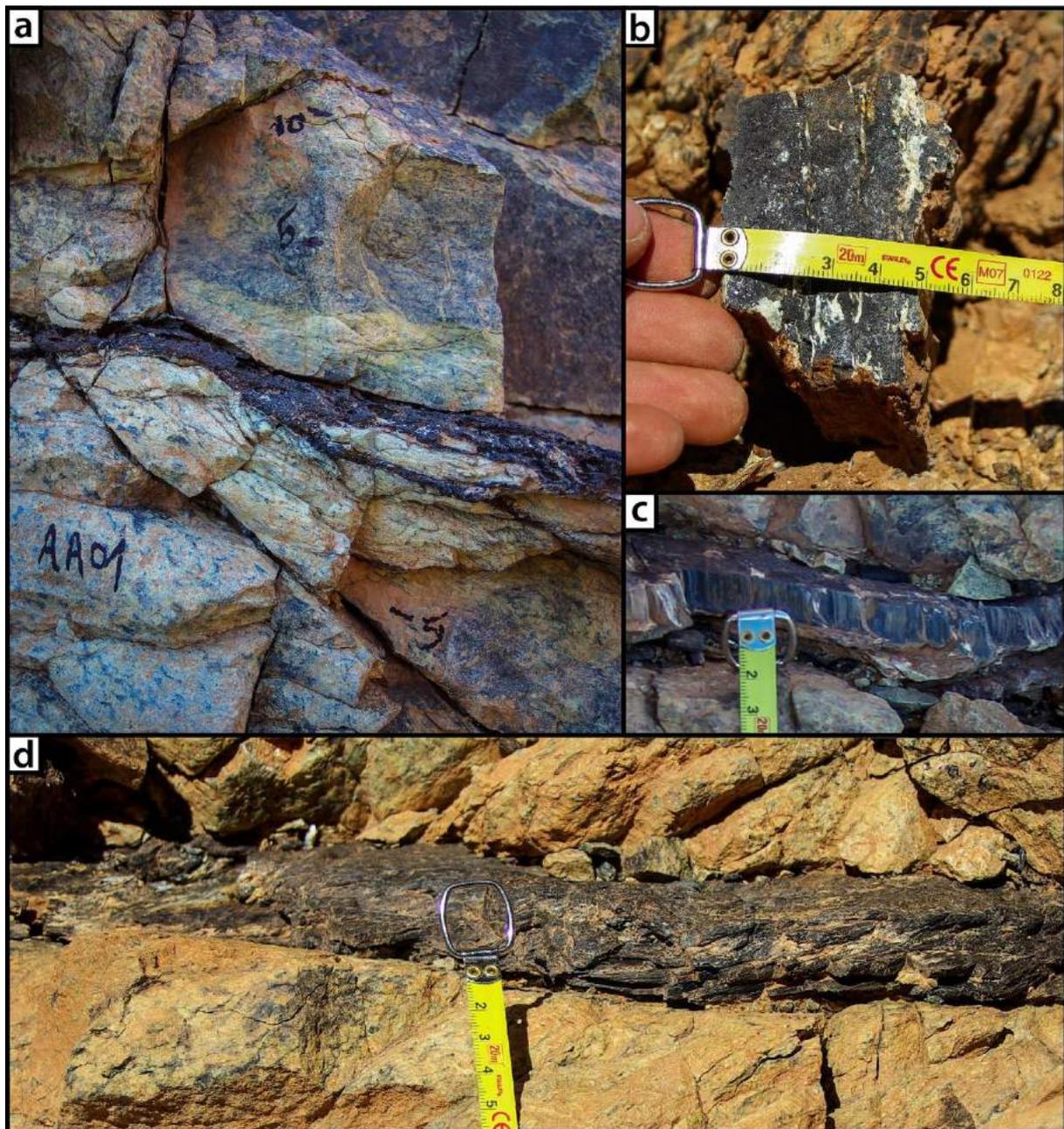


Figure II-16 : Photographies de terrain des veines de magnétite massives et pluricentimétriques des serpentinites de l'unité ultramafique de Aït Ahmane Nord: (a) Exemple de veine de magnétite dans des serpentinites hydrothermalisées, notez l'éponte marquée dans les serpentinites au contact (b) Exemple de veine massive (c) Exemple de veine fibreuse présentant une fabrique sigmoïdale (d) Autre veine de magnétite d'apparence fibreuse dans des serpentinites hydrothermalisées.

Ces veines de magnétite ainsi que les serpentinites les abritant font l'objet d'une partie à part entière de ce manuscrit (Cf. partie II.3. *Veine de magnétite et serpentinites du massif d'Aït Ahmane Nord : reliques d'une importante activité hydrothermale, implications pour la chimie des océans au Néoprotérozoïque*).

## II.2.4.1. Pétrographie des serpentinites d'Aït Ahmane

*Serpentinites d'Aït Ahmane Nord*

Les serpentinites de l'unité ultramafique d'Aït Ahmane Nord sont essentiellement des métaharzburgites, associées à de rares lentilles dunitiques et pods de chromite. Elles présentent généralement une texture pseudomorphique maillée (*mesh*) riche en magnétite (Fig. II-17a et Fig. 19a, b). Les analyses Raman révèlent que les cœurs de maille sont constitués d'un assemblage lizardite/chrysotile, tandis que les intergrains sont composés de lizardite (Fig. II-18). Les orthopyroxènes (représentant entre 10 et 20 % de la composition modale des harzburgites) sont également intégralement serpentinisés et forment des bastites au sein desquelles les anciens clivages des pyroxènes initiaux sont préservés, souvent soulignés par de la magnétite (Fig. II-17a, b). Ce type de texture pseudomorphique lizardite/chrysotile est caractéristique d'une serpentinisation relativement statique impliquant des températures inférieures à 350 °C, température à partir de laquelle l'antigorite devient la variété de serpentine dominante (e.g. Mével, 2003 ; Evans, 2004 ; Schwartz et al., 2013). L'abondance de magnétite tend à indiquer une température de serpentinisation supérieure à 200 °C (e.g. Klein et al., 2014 ; Bonnemains et al., 2016).

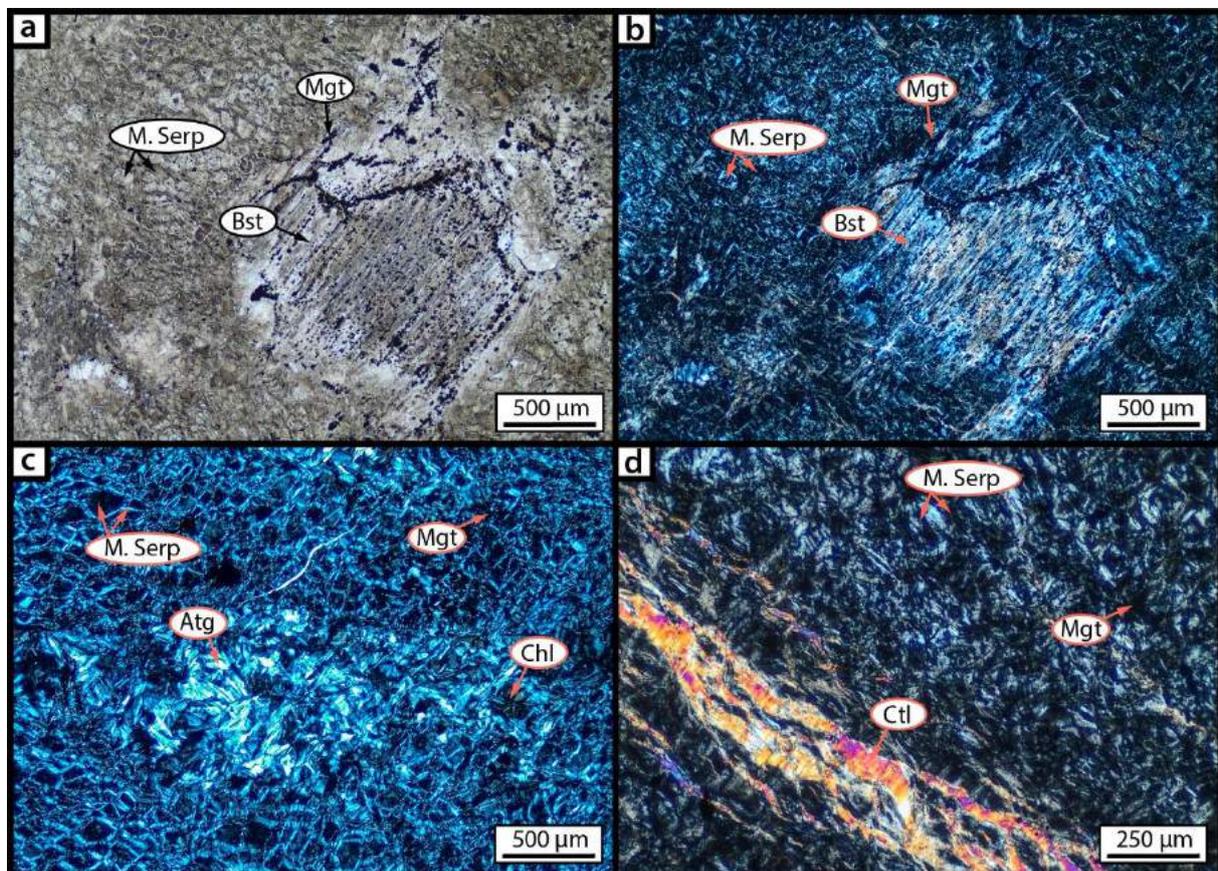


Figure II-17 : Microphotographies d'échantillons de serpentinites provenant d'Aït Ahmane Nord présentant (a) un exemple de harzburgite intégralement serpentinisée observée en LPNA présentant une texture maillée (mesh) aussi qu'une bastite (Opx serpentinisé). Les cœurs de maille sont composés d'un assemblage lizardite chrysotile et les intergrains de lizardite. (b) la même vue en LPA ; (c) la texture maillée d'une dunite intégralement serpentinisée présentant des patches alliant lames d'antigorite et chlorite, observée en LPA et (d) un exemple de veine fibreuse de chrysotile recoupant une texture maillée, observée en LPA. Les abréviations correspondent à : M. Serp : texture maillée de serpentine après olivine, Mgt : magnétite, Bst : bastite, Atg : antigorite, Chl : Chlorite, Ctl : chrysotile.

Localement, la texture maillée est recoupée par des veines de chrysotile (Fig. II-17d). Aussi, certains échantillons présentent des patches constitués de lamelles interpénétrées d'antigorite (parfois associée à de la chlorite) oblitérant la texture maillée (Fig. II-17c). Ces occurrences d'antigorite, d'apparence plus tardives que la texture maillée initiale, pourraient résulter du métamorphisme associé à l'obduction des unités ophiolitiques, de manière similaire à aux patches d'antigorite décrits par Schwartz et al. (2013) et Lafay et al. (2013) dans les serpentinites du Queyras (Alpes françaises). L'antigorite apparait aussi sous la forme de rares veines de plusieurs centimètres d'épaisseur qui diffèrent des serpentinites encaissantes par leur aspect cristallin et leur couleur vert clair.

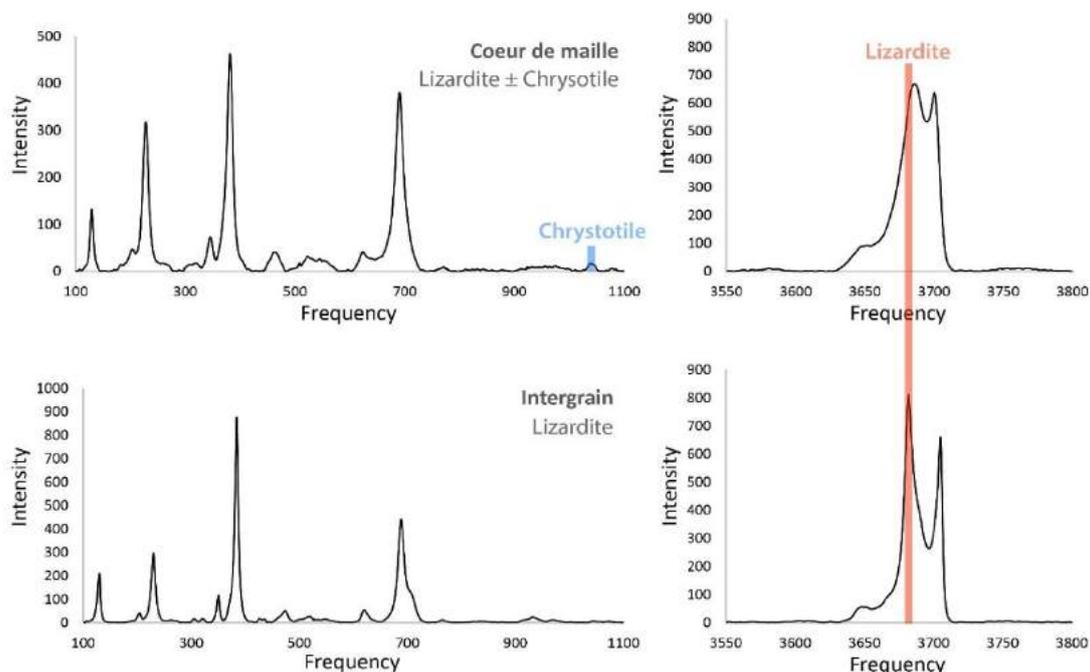


Figure II-18 : Spectres Raman caractéristiques des cœurs de grains de la texture maillée qui sont composés d'un mélange de lizardite et de chrysotile et bordures de grains qui sont constituées de lizardite.

Les minéraux opaques les plus représentés sont la magnétite, les spinelles chromifères et les sulfures (parfois très présents). La magnétite, généralement abondante, est concentrée en bordure de grains de la texture maillée (Fig. II-19a, b) et au sein des bastites (Fig. II-18a, b).

Les spinelles chromifères constituent la seule phase primaires préservée, au moins partiellement. Les autres minéraux accessoires sont la chlorite, la stichtite ainsi que de rares veines ou patches de carbonates. La chlorite est généralement associée aux spinelles chromifères lorsqu'ils sont altérés en ferritchromite et en magnétite chromifère (Fig. II-20) et, plus rarement, aux bastites et aux patches d'antigorites (Fig. II-17c). La stichtite, un carbonate de magnésium hydraté, est souvent associée aux spinelles les moins altérés (Fig. II-20).

Les serpentinites abritant les veines de magnétite présentent des caractéristiques pétrographiques particulières. Si comme évoqué précédemment, les serpentinites de l'unité ultramafique d'Aït Ahmane Nord présentent généralement une texture maillée et sont riches en magnétite (Fig. II-19a, b), les serpentinites abritant les veines de magnétite sont nettement moins riches en magnétite et présentent des textures de plus en plus déstabilisées à proximité des veines (Fig. II-19c, d, e, f).

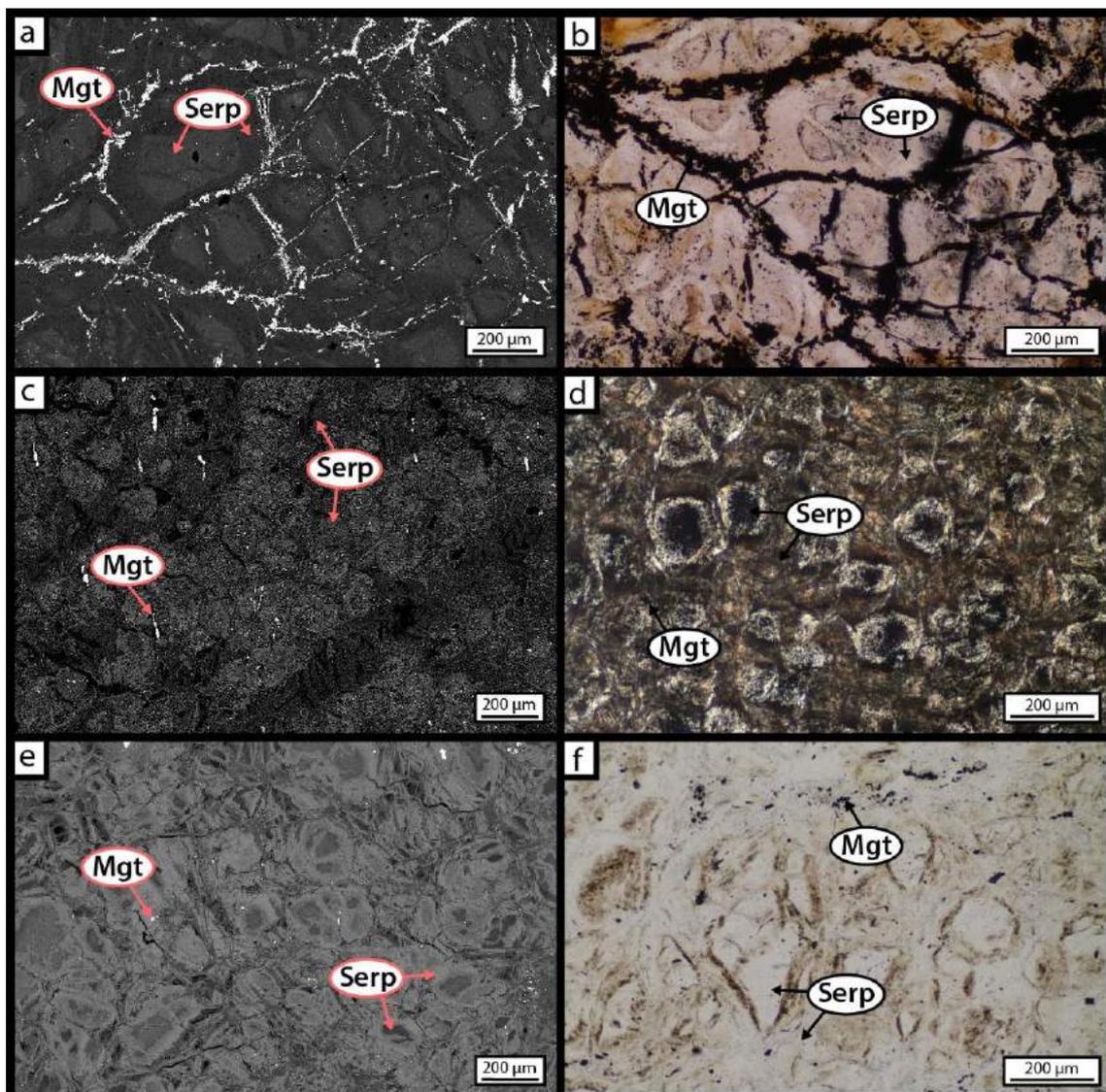


Figure II-19 : (a, c, e) Images en électrons rétrodiffusés et (b, d, f) microphotographies en LPNA illustrant la déstabilisation de la texture maillée et la diminution d'abondance de magnétite dans les serpentinites abritant les veines de magnétite. (a, b) Serpentinite présentant une texture maillée riche en magnétite caractéristique des serpentinites d'Aït Ahmane Nord. (c,d) Serpentinite altérée à proximité d'une veine de magnétite massive présentant une texture maillée déstabilisée (toujours constituée de lizardite et de chrysotile) et beaucoup moins riche en magnétite. (e, f) Serpentinite en contact direct avec une veine (éponte plus claire, Fig. II-16a) représentative du stade ultime d'altération des serpentinites associées à ces veines. Les abréviations correspondent à : Serp : serpentine et Mgt : magnétite.

Les spinelles chromifères sont également fortement altérés en ferritchromite et en magnétite chromifère (environ 15 à 10 wt. % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) dans les serpentinites abritant les veines de magnétite (Fig. II-20). Cette altération des spinelles est décrite en détail dans Hodel et al. (2017) intégré à la partie II.3, ainsi que dans le Chapitre IV.

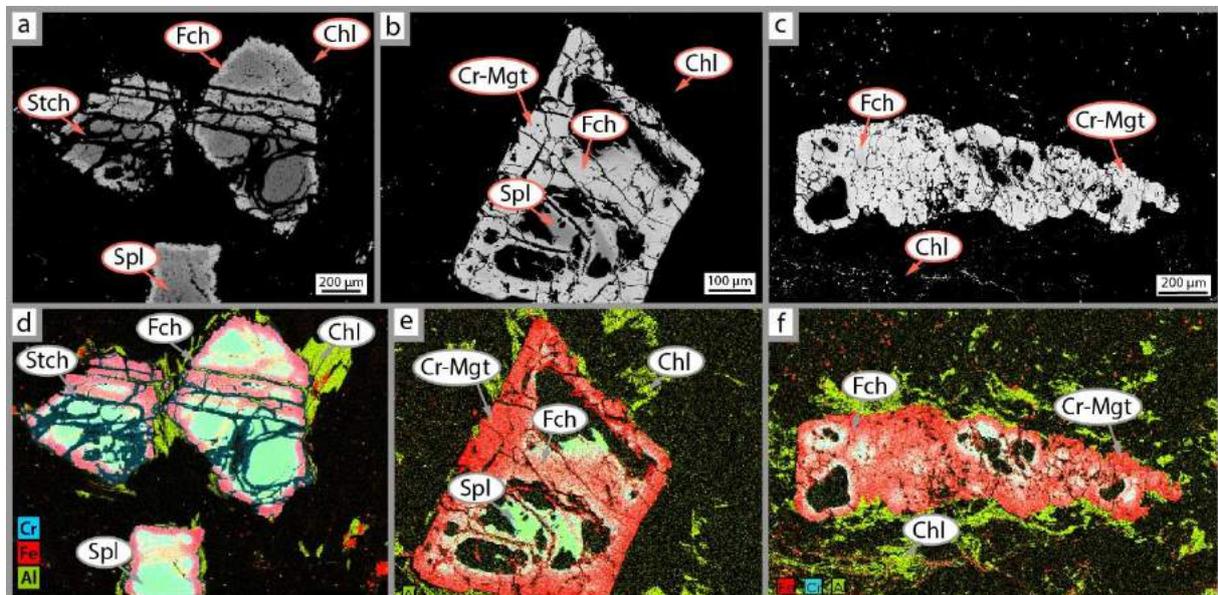


Figure II-20 : (a, b, c) Images en électrons rétrodiffusés (BSE, *back-scattered electrons*) et (d, e, f) cartographies multi-élémentaires réalisées au microscope électronique à balayage, illustrant l'altération des spinelles chromifères en ferritchromite et en magnétite chromifère dans les serpentinites abritant les veines de magnétite. (a, d) Exemple de spinelles peu altérés caractéristiques des serpentinites d'Aït Ahmane Nord. (b, c) Spinelle altéré en ferritchromite et magnétite chromifère dans une serpentinite altérée à proximité d'une veine de magnétite massive (même échantillon que sur la Figure II-19c et d). (e, f) Spinelle chromifère quasiment intégralement remplacé par de la ferritchromite et de la magnétite chromifère dans une serpentinite en contact direct avec une veine (éponte plus claire, Fig. II-16a, même échantillon que sur la Figure II-19e, f). Les abréviations correspondent à : Stch : stichtite, Spl : spinelle chromifère, Fch : ferritchromite, Cr-Mgt : magnétite chromifère (15-10 wt. % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et Chl : chlorite.

Comme précédemment évoqué, les veines de magnétite d'Aït Ahmane Nord ainsi que l'altération des serpentinites et des spinelles chromifères associée et les processus hydrothermaux impliqués seront développés en détail par la suite (*Cf.* Partie II.3).

*Serpentinites d'Aït Ahmane Sud*

Contrairement aux serpentinites du massif Nord, les serpentinites de l'écaïlle ultramafique d'Aït Ahmane Sud (Fig. II-14c) présentent une texture non pseudomorphique rendant impossible l'estimation des proportions modales des différents minéraux constituant initialement le protolithe péridotitique (Fig. II-21). Elles sont essentiellement constituées d'une matrice claire formée de lames d'antigorite (pouvant atteindre 1 mm) et de « nodules » plus sombres d'une taille généralement comprise entre 0.5 et 4 mm. Les observations microscopiques ainsi que les analyses et cartographies Raman réalisées révèlent que ces nodules sombres sont constitués de lizardite (Fig. II-22), associée à des lames d'antigorite moins développées (<300  $\mu\text{m}$ , Fig. II-21c, d) que celles constituant la matrice antigoritique claire entourant les nodules. Des nodules similaires, bien que moins marqués, ont été observés dans les serpentinites de Khzama dans le cadre de ce travail (Fig.II-6d).

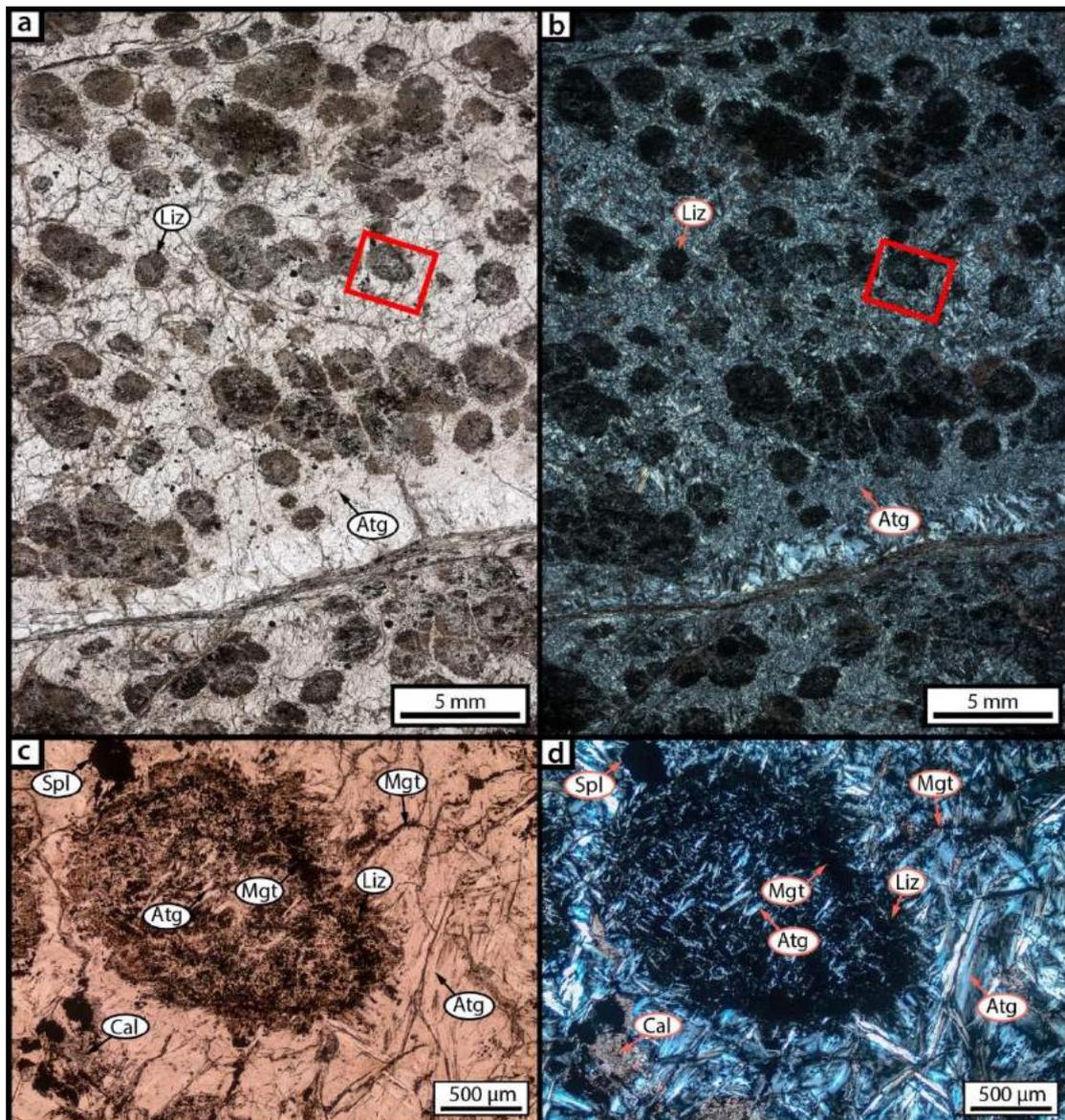


Figure II-21 : (a, b) Scans haute résolution d'une portion de lame mince d'une serpentinite d'Aït Ahmane Sud (a) en LPNA et (b) en LPA. (c, d) Microphotographie d'un « nodule » de lizardite riche en magnétite au sein de la matrice antigoritique plus claire (c) en LPNA et (d) en LPA. Le cadre rouge sur les scans correspond à la zone couverte par les microphotographies. Les abréviations correspondent à : Liz : lizardite, Atg : Antigorite, Spl : spinelle chromifère, Mgt : magnétite, Cal : calcite.

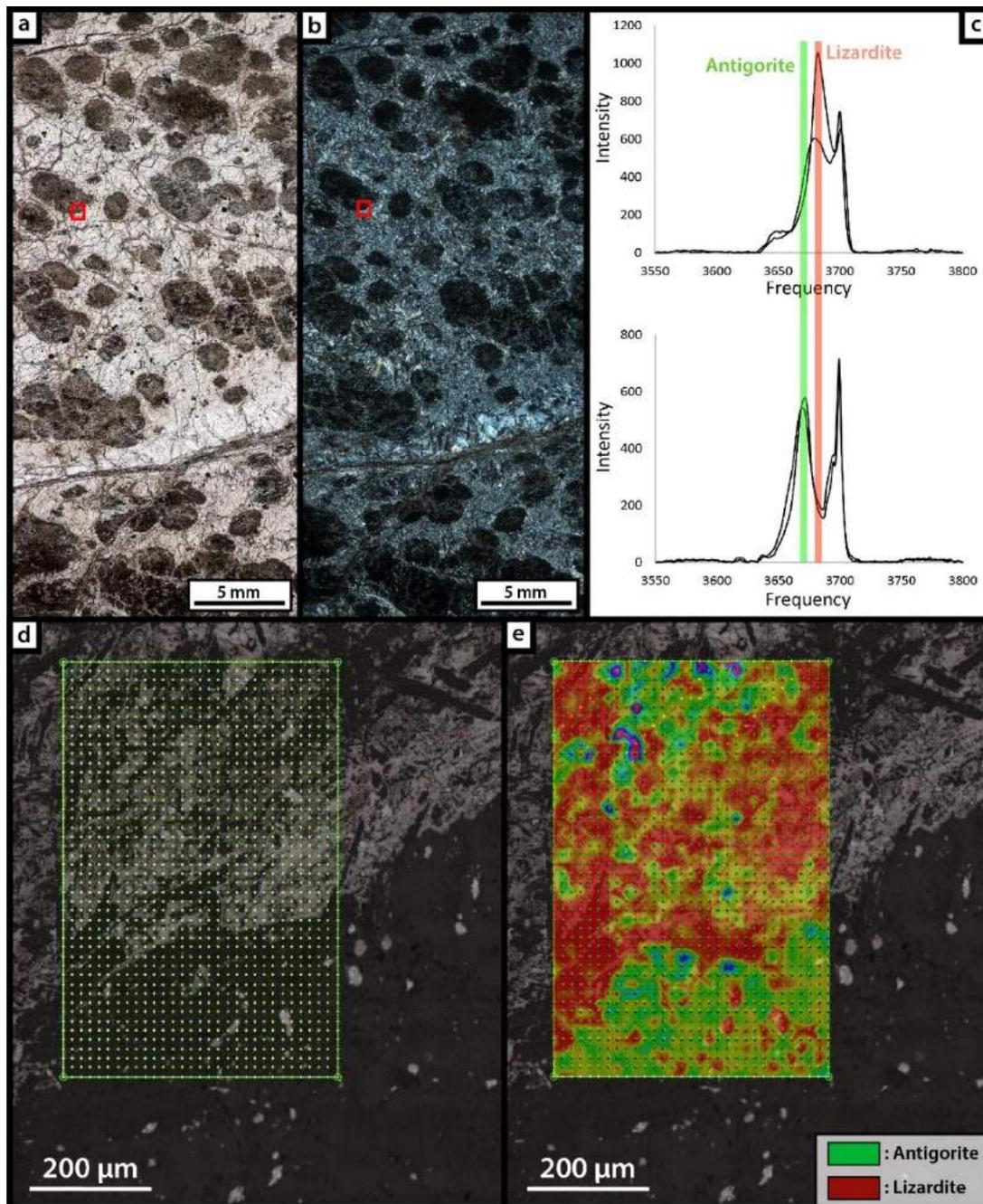


Figure II-22 : (a, b) Mêmes scans haute résolution que ceux de la Figure II-21a, b. (c) Spectre de Raman hautes fréquences de la lizardite ( $\pm$  chrysotile) de la serpentine constituant les nodules et de l'antigorite constituant la matrice antigoritique utilisé pour réaliser la cartographie Raman qui suit. (d) Zone cible de la cartographie Raman réalisée comprenant dans sa partie supérieure une portion d'un nodule de lizardite (ici en clair) et dans sa partie inférieure la matrice antigoritique (ici plus foncée). Chaque point contenu dans le cadre vert a fait l'objet d'une analyse Raman. Les résultats ponctuels obtenus ont ensuite été extrapolés pour obtenir une cartographie des différents polymorphes en présence (ici script basé sur l'intensité du pic de l'antigorite à 3670  $\text{cm}^{-1}$  réalisé par A. Triantafyllou). (e) Cartographie Raman obtenue après traitement permettant d'observer la distribution de l'antigorite et de la lizardite au sein des nodules. Le cadre rouge sur les scans correspond à la zone cartographiée.

Comme pour les serpentinites de Khzama, la préservation de ces nodules de lizardite semble indiquer que l'antigoritisation des serpentinites d'Aït Ahmane Sud fait suite à un premier épisode de serpentinisation à plus basse température (<350 °C, dans le domaine de stabilité de la lizardite, e.g. Evans, 2004 ; Schwartz et al., 2013).

Les carbonates sont abondants dans les serpentinites d'Aït Ahmane Sud. La calcite y est fréquemment associée à du chrysotile dans des veines tardives ou forme des patches dans la matrice antigoritique (Fig. II-21d).

Les minéraux opaques (Fig. II-21) consistent en de la magnétite et des spinelles chromifères. La magnétite est essentiellement concentrée au sein des nodules de lizardite et est parfois présente entre les lames d'antigorite de la matrice. Les spinelles chromifères sont les seuls minéraux primaires préservés. Contrairement aux spinelles des serpentinites d'Aït Ahmane Nord, ils sont très peu altérés et souvent subautomorphes (Fig. II-23). Comme pour les serpentinites de Khzama, leur altération se limite à de fines auréoles de magnétite et de ferritchromite, bien distinctes des cœurs homogènes de spinelles chromifères (Fig. II-23).

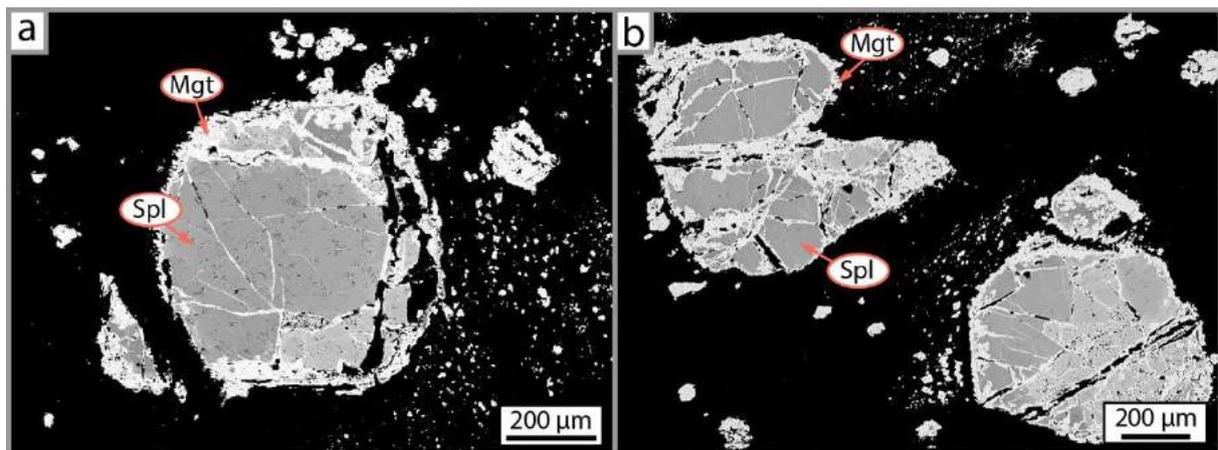


Figure II-23 : Images au microscope électronique à balayage, en électrons rétrodiffusés (BSE), de grains de spinelles chromifères dans des serpentinites de l'échelle ultramafique d'Aït Ahmane Nord. Les abréviations désignent : Spl : spinelle chromifère, Mgt : magnétite.

#### II.2.4.2. Géochimie des serpentinites d'Aït Ahmane

##### *Chimie minérale : les spinelles chromifères*

Les concentrations en éléments majeurs mesurées dans les cœurs des spinelles chromifères des serpentinites d'Aït Ahmane Sud sont fournies en Annexe 2 de ce manuscrit. Celles des spinelles d'Aït Ahmane Nord sont données en Appendix 1 de Hodel et al. (2017), intégré à la partie II.3.

Les cœurs homogènes des spinelles chromifères des serpentinites d'Aït Ahmane Nord présentent des Cr# très élevés, compris entre 0.67 et 0.78 et variant peu d'un échantillon à un autre (Fig. II-24a). Inversement, ils présentent des Mg# bas, compris entre 0.034 et 0.50 (Fig. II-24a). Ces valeurs sont très similaires aux Cr# et au Mg# des spinelles des serpentinites de Khzama (respectivement 0.69-0.77 et 0.26-0.47, Fig. II-9). Les spinelles chromifères des serpentinites d'Aït Ahmane Sud présentent des Cr# plus variables (compris entre 0.47 et 0.79) et des Mg# compris entre 0.49 et 0.73, indiquant des taux de fusion plus variables, bien que toujours très élevés (Fig. II-24a). Comme dans le cas des serpentinites de Khzama, ces rapports de concentrations reflètent des taux de fusion extrêmes ( $f > 25\%$ ), compatibles avec l'hypothèse d'une lithosphère générée dans un contexte de subduction (e.g. Dick & Bullen, 1984 ; Ishii et al., 1992 ; Arai, 1994 ; Parkinson & Pearce, 1998 ; Warren ; 2016).

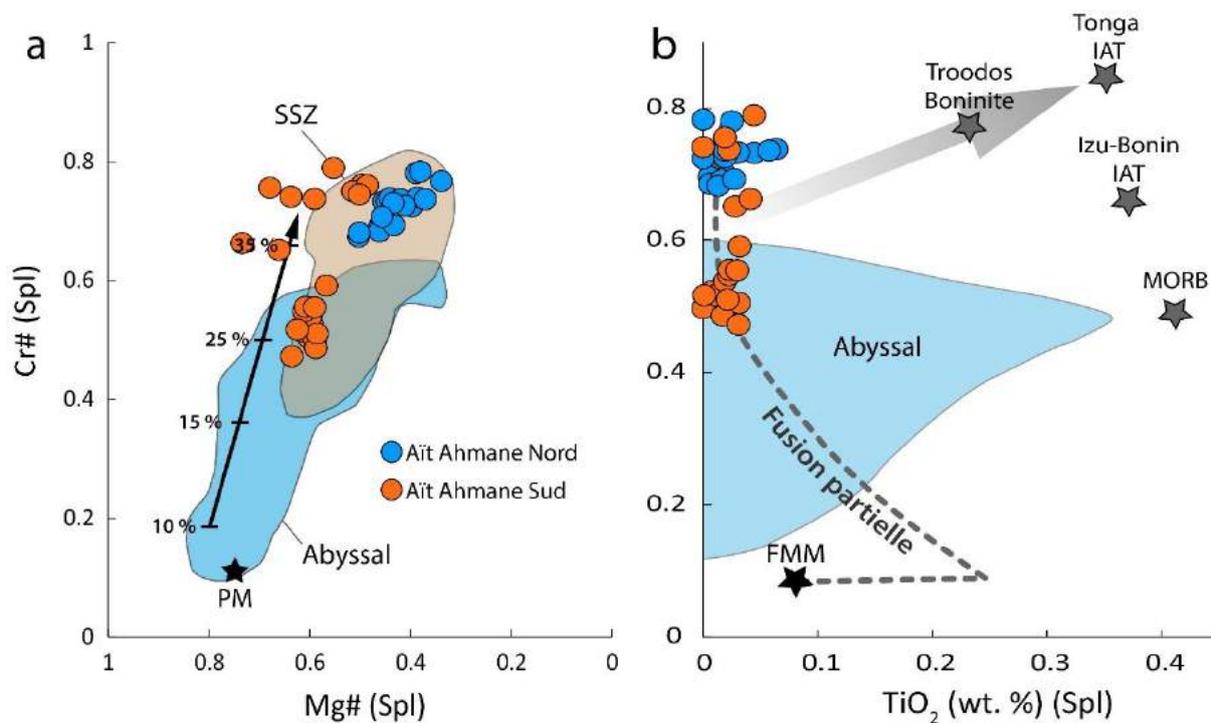


Figure II-24 : (a) Diagramme binaire représentant le Cr# des spinelles chromifères des serpentinites d'Aït Ahmane en fonction de leur Mg# (50 grains dans 11 échantillons). Les champs de référence sont de Warren, (2016) pour le domaine abyssal et d'Ishii et al. (1992) et Parkinson & Pearce, (1998) pour les péridotites associées à des zones de subduction (SSZ, *supra-subduction zone*), la tendance d'évolution de ces rapports avec la fusion partielle est de Arai, (1994). (b) Diagramme binaire représentant le Cr# des spinelles en fonction de leur teneur en TiO<sub>2</sub> (wt. %), d'après Pearce et al. (2000).

Contrairement aux spinelles chromifères des serpentinites de Khzama, les cœurs des spinelles des unités ultramafiques d'Aït Ahmane ne présentent pas d'enrichissement significatif en TiO<sub>2</sub> (0.00-0.64 wt. %) par rapport aux concentrations attendues pour les Cr# mesurés. Cela reflète sans doute moins d'interactions magma/roche pendant ou précédant la fusion partielle (Pearce et al., 2000) (Fig. 23b).

### Concentrations en éléments majeurs en roche totale

Les concentrations en éléments majeurs mesurées pour les serpentinites d'Aït Ahmane Sud sont fournies en Annexe 4 de ce manuscrit. Celles mesurées pour les serpentinites d'Aït Ahmane Nord sont données en Appendix 1 de Hodel et al. soumis, intégré à la partie II.3.

Les serpentinites d'Aït Ahmane Nord présentent des valeurs de perte au feu élevées (L.O.I., *loss on ignition*), comprises entre 12.43 et 13.88 wt. %. Les serpentinites d'Aït Ahmane Sud affichent des valeurs plus variables, comprises entre 11.84 et 17.87 wt. %. Dans un cas comme dans l'autre, ces valeurs élevées sont compatibles avec une serpentinisation intégrale. Comme pour les serpentinites de Khzama, toutes les concentrations en éléments majeurs mesurées en roche totale ont été normalisées sur une base anhydre, afin de permettre les comparaisons avec les données disponibles dans la littérature pour des péridotites présentant des degrés de serpentinisation variables (Fig. II-25 et Fig. II-26).

Les serpentinites d'Aït Ahmane se situent graphiquement légèrement sous le *mantle array* dans un diagramme binaire opposant le rapport  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  au rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (Jagoutz et al., 1979 ; Hart & Zindler, 1986, Fig. II-25). Comme évoqué précédemment, cette caractéristique est communément interprétée comme étant due soit à une perte en Mg lors d'une altération basse température sur le plancher océanique (Snow & Dick, 1995 ; Niu, 2004), soit à un enrichissement en Si lors d'une serpentinisation impliquant des fluides hydrothermaux riches en Si (Bach et al., 2004 ; Paulick et al., 2006 ; Boschi et al., 2008 ; Harvey et al., 2014 ; Malvoisin, 2015).

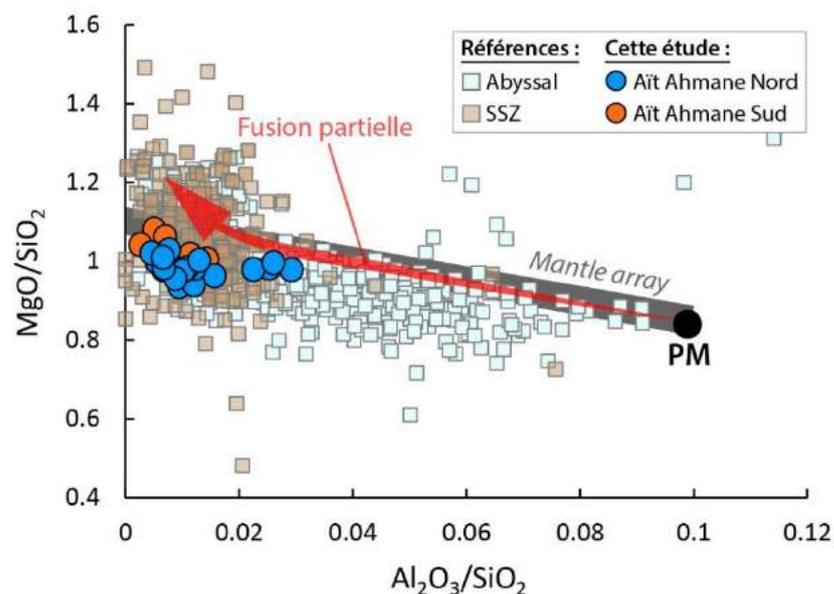


Figure II-25 : Diagramme binaire représentant le rapport  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  et le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  pour les serpentinites des unités ultramafiques d'Aït Ahmane. La compilation des serpentinites et péridotites abyssales et SSZ est la même que celle utilisée pour la Figure II-10. Les valeurs pour le manteau primitif (PM) sont de McDonough & Sun (1995).

Les serpentinites des unités ultramafiques d'Aït Ahmane (Nord et Sud) présentent des rapports  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  bas à très bas compris entre 0.003 et 0.029, comparables à ceux des serpentinites de l'ophiolite de Khzama (Fig. II-26 et Fig. II-10). Elles présentent également des rapports  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  similaires, compris entre 0.94 et 1.08 (Fig. II-26 et Fig. II-10). Ces valeurs sont représentatives d'un protolithe hautement appauvri, en accord avec la chimie des spinelles chromifères (Cr# élevés et Mg# bas, Fig. II-24). Quatre échantillons des serpentinites provenant d'Aït Ahmane Nord se distinguent par des  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  plus élevés (Fig. II-25). Cela traduit sans doute un protolithe légèrement plus fertile, bien qu'aucune différence pétrographique n'ait été mise en évidence concernant ces échantillons.

Les serpentinites d'Aït Ahmane sont pauvres en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.20-0.73 wt. % pour l'essentiel des échantillons et 0.99-1.29 wt. % pour les échantillons plus fertiles d'Aït Ahmane Nord, Fig. II-26a). Elles présentent une large gamme de concentrations en MgO, comprises entre 41.61 et 47.30 wt. %, pouvant refléter comme dans le cas des serpentinites de Khzama, des pertes en magnésium lors d'une altération à basse température (Snow & Dick, 1995 ; Niu, 2004). Leurs teneurs en  $\text{FeO}_{\text{total}}$  varient fortement, en particulier pour les serpentinites d'Aït Ahmane Nord pour lesquelles elles sont comprises entre 4.93 et 12.01 wt. %. Ces concentrations en  $\text{FeO}_{\text{total}}$  sont comprises entre 6.32 et 10.22 wt. % pour les serpentinites d'Aït Ahmane Sud (Fig. II-26b). Il sera abordé par la suite que les concentrations en  $\text{FeO}_{\text{total}}$  dans les serpentinites d'Aït Ahmane Nord apparaissent comme étant fortement liées aux processus hydrothermaux à l'origine des veines de magnétite.

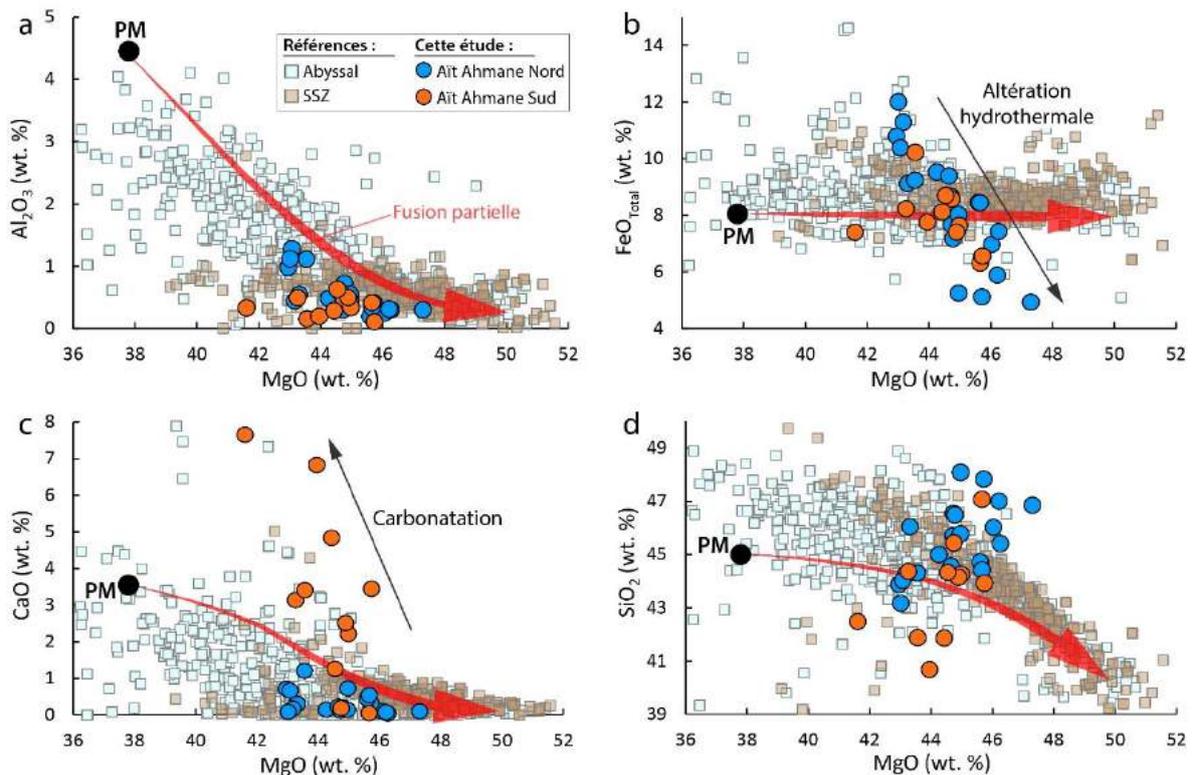


Figure II-26 : Diagrammes binaires représentant les concentrations en éléments majeurs des serpentinites d'Aït Ahmane Nord et Sud par rapport à leur concentration en MgO (wt. %). La compilation utilisée pour les péridotites et serpentinites abyssales et celles associées à une zone de subduction est la même que celle présentée Figure II-10. Les valeurs pour le manteau primitif (PM) sont de McDonough & Sun (1995). Les tendances d'évolution des compositions au cours de la fusion partielle sont issues de Niu, (1997).

La carbonatation importante des serpentinites antigoritisées d'Aït Ahmane Sud (Fig. II-21d) se traduit par des concentrations en CaO très élevées (comprises entre 0.04 et 7.64 wt. %, Fig. II-26c), bien supérieures à celle du manteau primitif (McDonough & Sun, 1995). Les serpentinites d'Aït Ahmane Nord présentent des concentrations comprises entre 0.03 et 1.20 wt. %, cohérentes avec leur nature harzburgitique et dunitique, bien que potentiellement influencées par la serpentinisation (diminution des concentrations en CaO, Miyashiro et al., 1969 ; Coleman & Keith, 1971 ; Janecky & Seyfried, 1986 ; Palandri & Reed, 2004 ; Iyer et al., 2008), et la carbonatation (augmentation des concentrations en CaO). Les concentrations en SiO<sub>2</sub> sont également très variables (comprises entre 43.17 et 48.08 wt. %, Fig. II-26d) reflétant des processus hydrothermaux qui seront abordés par la suite (e.g. Malvoisin, 2015).

#### Concentrations en éléments traces en roche totale

Les concentrations en éléments traces mesurées pour les serpentinites d'Aït Ahmane Sud sont fournies en Annexe 4 de ce manuscrit. Celles mesurées pour les serpentinites d'Aït Ahmane Nord sont données en Appendix 1 de Hodel et al. soumis, intégré à la partie II.3.

Comme les serpentinites de Khzama, les serpentinites d'Aït Ahmane sont caractérisées par de très faibles teneurs en éléments traces incompatibles (e.g. Ti : 2.94-41.70 ppm et Yb : 0.006-0.052 ppm, Fig. II-27). Ces faibles concentrations sont cohérentes avec les forts taux de fusion partielle indiqués par la chimie des spinelles (Fig. II-24) et compatibles avec l'hypothèse d'une lithosphère générée dans un contexte de subduction (Fig. II-27).

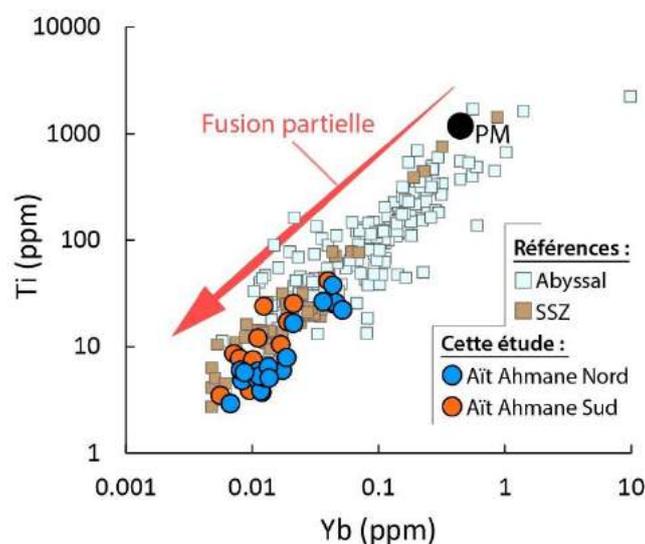


Figure II-27 : Diagramme binaire représentant les concentrations en Ti (ppm) par rapport aux concentrations en Yb (ppm) des serpentinites des unités ultramafiques d'Aït Ahmane. La compilation utilisée pour les péridotites et serpentinites abyssales et celles issues de zone de subduction est la même pour la Figure II-12. Les valeurs du manteau primitif (PM) sont de McDonough & Sun (1995).

Les serpentinites les plus riches en Ti et en Yb d'Aït Ahmane Nord (Ti : 22.17-37.92 ppm et Yb : 0.036-0.052 ppm, Fig. II-27), correspondent logiquement aux échantillons présentant des concentrations en  $Al_2O_3$  plus importantes que le reste des serpentinites de cette unité (Fig. II-26a).

Les serpentinites de Aït Ahmane Sud présentent des concentrations variables et basses en REE ( $\sum REE = 0.045-0.69$  ppm, Fig. II-28a). Elles affichent des spectres de REE plats à légèrement concaves (*U-shaped*), hormis pour un échantillon présentant de forts enrichissements en LREE et en Eu et un échantillon présentant de forts enrichissements en LREE et MREE (Fig. 28a). Mis à part ces deux échantillons, les concentrations en HFSE sont similaires à celles des REE avoisinantes, comme en attestent les faibles rapports  $(La/Nb)_N$  et  $(Nd/Zr)_N$ , respectivement compris entre 0.64-6.33 et 1.09-8.42 fois les valeurs du manteau primitif (Fig. II-28b). Les spectres de concentrations en éléments traces normalisés au manteau primitif révèlent des anomalies positives en Ba, U, Pb et Sr (Fig. II-28b).

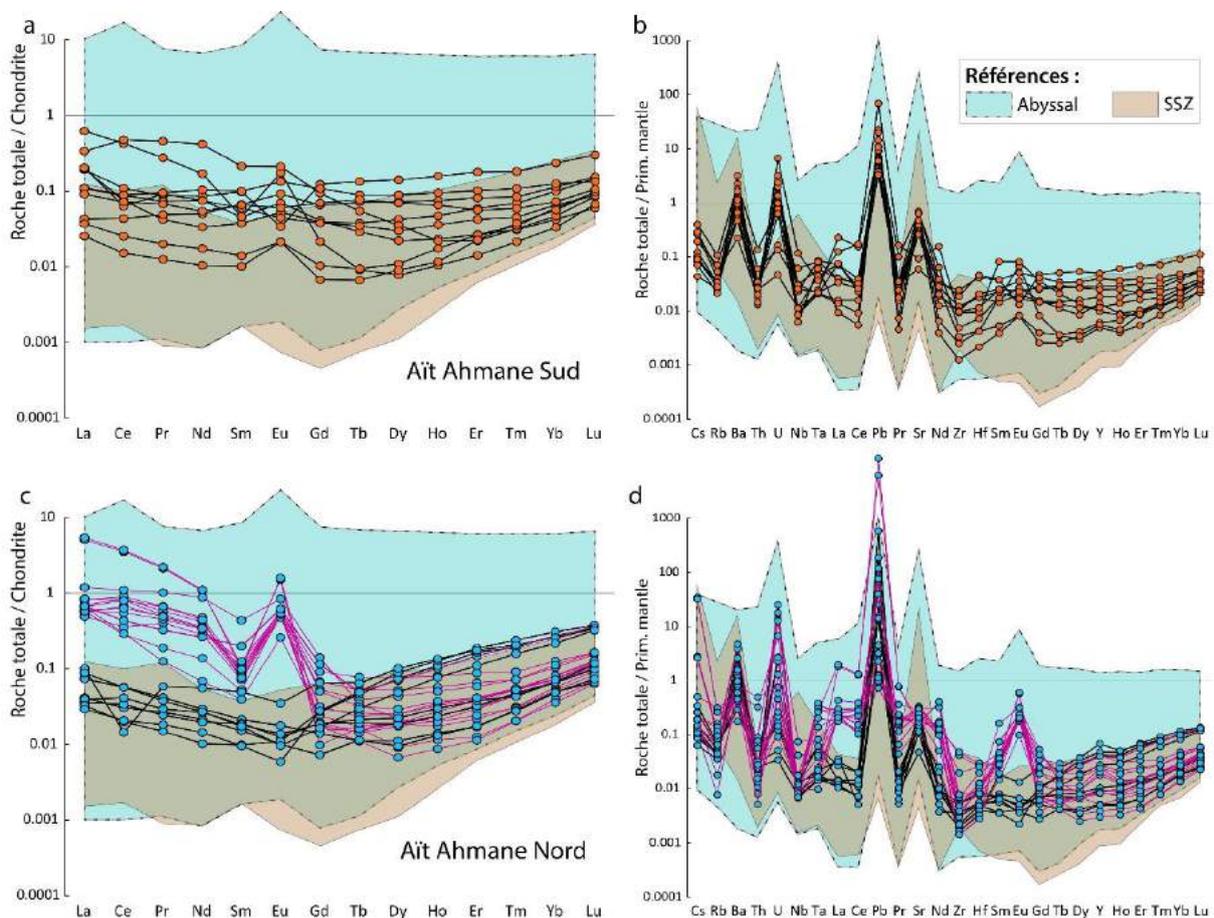


Figure II-28 : Diagrammes (a, c) des concentrations en REE normalisées à la chondrite des serpentinites d'Aït Ahmane Sud et Nord, (b, d) des concentrations en éléments traces normalisées au manteau primitif des serpentinites d'Aït Ahmane Sud et Nord. La compilation utilisées pour les peridotites et serpentinites abyssales et celles associées à des zones de subduction est la même que pour la Figure II-13. Les valeurs pour la chondrite sont de Barrat et al. (2012) et pour le manteau primitif de McDonough & Sun (1995).

Ces spectres plats et concaves témoignent comme pour les serpentinites de Khzama, d'interactions magma/roche postdatant ou contemporaines du ou des processus de fusion partielle ayant affecté le protolithe des serpentinites d'Aït Ahmane Sud (e.g. Navon & Stolper, 1987; Takazawa et al., 1992 ; Vernières et al., 1997 ; Godard et al., 2000 ; Niu, 2004 ; Ulrich et al., 2010 ; Uysal et al., 2011, 2015, 2016 ; Warren, 2016). Cette hypothèse est confortée par l'absence de fractionnement majeur entre les LREE et les HFSE (Fig. II-28b), attestant bien d'un processus magmatique plutôt qu'hydrothermal (e.g. You et al., 1996 ; Niu, 2004 ; Paulick et al., 2006).

Concernant les serpentinites d'Aït Ahmane Nord, la majorité d'entre elles affichent des concentrations variables bien que très basses en HREE ( $\sum\text{HREE} = \text{Er} + \text{Tm} + \text{Yb} + \text{Lu} = 0.010\text{-}0.042$  ppm), similaires à celles des serpentinites de Aït Ahmane Sud, et présentent des spectres de HREE concaves (Fig. II-28c). Les serpentinites d'Aït Ahmane Nord les plus riches en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en Ti et en Yb se distinguent également des autres par des spectres de HREE convexes et des concentrations en HREE plus élevées ( $\sum\text{HREE} = 0.066\text{-}0.098$  ppm, Fig. II-28c). Comme pour les serpentinites d'Aït Ahmane Sud, les spectres de concentrations en éléments traces normalisées au manteau primitif révèlent des anomalies positives en Ba, U, Pb (Fig. II-28d).

Une grande partie des serpentinites d'Aït Ahmane Nord, dont toutes celles échantillonnées à proximité de veines de magnétite, présentent des spectres de REE très particuliers (en rose sur la Figure II-28c). Ces derniers sont caractérisés par de forts enrichissements en LREE (le rapport  $[\text{La}/\text{Yb}]_N$  atteignant 152.03 fois la chondrite) corrélés à de forts enrichissements en Eu (le rapport  $[\text{Eu}/\text{Eu}^*]_N$  atteignant 27.43 fois la chondrite). Ces enrichissements en LREE (et en Eu) ne s'accompagnent pas d'enrichissement en HFSE comme en attestent les très forts rapports  $(\text{La}/\text{Nb})_N$  et  $(\text{Nd}/\text{Zr})_N$  atteignant respectivement 157.16 et 127.52 fois les valeurs du manteau primitif (Fig. II-28d). Ce fractionnement très important entre LREE et HFSE atteste du caractère hydrothermal de cette signature (e.g. Niu, 2004 ; Paulick et al., 2006). Cette dernière n'est pas propre à un des groupes précédemment évoqués et affecte des serpentinites des deux groupes (spectres de HREE concaves et convexes).

Les serpentinites ne présentant pas cette signature hydrothermale particulière sont caractérisées par de faibles concentrations en REE ( $\Sigma\text{REE} = 0.062\text{-}0.208$  ppm, Fig. II-28a). Comme les serpentinites de Khzama et d'Aït Ahmane Sud, elles présentent des spectres concaves et de faibles rapports  $(\text{La/Nb})_N$  compris entre 0.80-5.28 fois les valeurs du manteau primitif, témoignant d'interactions magma/roche postdatant ou contemporaines du ou des processus de fusion partielle (e.g. Navon & Stolper, 1987 ; Takazawa et al., 1992 ; Vernières et al., 1997 ; Godard et al., 2000 ; Niu, 2004 ; Ulrich et al., 2010 ; Uysal et al., 2011, 2015, 2016 ; Warren, 2016).

Les travaux de modélisation débutés dans le cadre de ce travail fournissent des résultats provisoires similaires pour les serpentinites des trois massifs (i.e. Khzama, Aït Ahmane Sud et les serpentinites d'Aït Ahmane Nord ne présentant pas de signature hydrothermale marquée). Ces premiers modèles semblent indiquer qu'une forte fusion hydratée (ou une seconde fusion hydratée d'une lithosphère de type MOR, mid-ocean ridge, déjà appauvrie, e.g. Bizimis et al., 2000 ; Ulrich et al., 2010 ; Uysal et al., 2012, 2015, 2016) combinée à des processus de refertilisation faisant intervenir des magmas d'arc (e.g. Eiler et al., 2000, 2007 ; Uysal et al., 2012, 2015) soit à même de reproduire les spectres de terres rares de ces serpentinites.

#### II.2.5. Protolithe et serpentinitisation des serpentinites de Khzama et d'Aït Ahmane

Dans le cas des serpentinites d'Aït Ahmane comme dans le cas de celles du Sirwa, les Cr# très élevés et les Mg# bas dans les spinelles chromifères ainsi que les concentrations très basses en éléments incompatibles comme Al, Ti et en HREE en roche totale attestent d'un protolithe hautement réfractaire, ayant enduré des processus de fusion extrêmes ( $25 < f < 40$  %). De tels taux de fusion ne sont pas compatibles avec une fusion anhydre au niveau d'une dorsale médio-océanique (e.g. McKenzie et Bickle, 1988 ; Plank & Langmuir, 1992 ; Herzberg, 2004). Ils ne sont permis que par des processus de fusion hydratée (e.g. Dick & Bullen, 1984 ; Ishii et al., 1992 ; Arai, 1994 ; Parkinson & Pearce, 1998 ; Bizimis et al., 2000 ; Ulrich et al., 2010 ; Uysal et al., 2012, 2015, 2016) et/ou multiples (e.g. Bizimis et al., 2000 ; Ulrich et al., 2010 ; Uysal et al., 2012) propres aux contextes de subduction. Les serpentinites de Khzama comme celles d'Aït Ahmane Nord et Sud présentent, comme la majorité des péridotites et serpentinites échantillonnées à travers le monde, des concentrations en LREE incompatibles avec les taux de fusion endurés. Ces enrichissements en LREE généralement corrélés avec les HFSE (hormis dans le cas des serpentinites d'Aït Ahmane Nord présentant une forte signature hydrothermale), indiquent des processus de refertilisation magmatiques contemporains ou postérieurs au(x)

processus de fusion partielle. Bien que les travaux de modélisation ne soient pas finalisés, les premiers modèles semblent indiquer qu'une forte fusion hydratée (ou une seconde fusion hydratée d'une lithosphère de type MOR, déjà appauvrie, e.g. Bizimis et al., 2000 ; Ulrich et al., 2010 ; Uysal et al., 2012, 2015, 2016) combinée à des processus de refertilisation faisant intervenir des magmas d'arc (e.g. Eiler et al., 2000, 2007 ; Uysal et al., 2012, 2015) soit à même de reproduire les spectres de terres rares de ces serpentinites.

Ces résultats confirment l'affinité des sections ophiolitiques de Khzama et d'Aït Ahmane avec la paléosubduction anti-atlasique déjà suggérée par les précédents travaux portant sur la chimie des roches basiques (Bodinier et al., 1984 ; Naidoo et al., 1991 ; El Boukhari et al., 1992). Ainsi, le contexte précédemment évoqué d'un centre d'accrétion arrière-arc associé à un complexe d'arc intraocéanique (760-640 Ma), représenté dans la boutonnière de Khzama par le complexe d'Iriri-Tachakoucht-Tourtit, et dans la boutonnière de Bou Azzer par le complexe de Bougmane (Triantafyllou et al., 2016, Triantafyllou, 2016) apparaît valide.

Les serpentinites de Khzama et d'Aït Ahmane Sud sont essentiellement constituées d'antigorite, indiquant une serpentinitisation haute température (>350 °C, e.g. Evans, 2004 ; Schwartz et al., 2013). Néanmoins, si l'antigorite est largement dominante, elle est souvent associée à des assemblages lizardite/chrysotile prenant notamment la forme de « nodules » partiellement préservés de l'antigoritisation (Fig. II-6 et Fig. II-21). Ces textures semblent indiquer au moins deux épisodes de serpentinitisation :

- un premier à des températures inférieures à 350 °C aboutissant à la formation d'assemblages lizardite/chrysotile (e.g. Evans, 2004 ; Schwartz et al., 2013), possiblement en contexte océanique (ici bassin arrière-arc),
- un second à des températures supérieures aboutissant au remplacement de ces assemblages par des lames interpénétrées d'antigorite, oblitérant toutes éventuelles textures pseudomorphiques antérieures, possiblement lors de l'obduction des séquences ophiolitiques.

Les serpentinites d'Aït Ahmane Nord présentent quant à elles une texture pseudomorphique maillée (*mesh*) constituée essentiellement de lizardite et d'assemblages lizardite/chrysotile, souvent interprétée comme résultant d'une serpentinitisation statique à des températures inférieures à 350 °C en domaine océanique (e.g. Mével, 2003 ; Evans, 2004 ; Schwartz et al., 2013). Les rares patches et veines d'antigorite observés pourraient être

l'empreinte du métamorphisme associé à l'obduction, bien moins marquées que pour les serpentinites de l'échelle Sud et de Khzama.

Si des processus magmatiques permettent d'expliquer les enrichissements en LREE (spectres de REE plats à légèrement concaves) pour la plupart des serpentinites échantillonnées au sein des trois massifs, ils ne peuvent pas expliquer les forts enrichissements corrélés en LREE et en Eu dans les serpentinites d'Aït Ahmane Nord (en rose, Fig. II-28c, d). En effet, contrairement aux serpentinites des deux autres massifs, les enrichissements en LREE des serpentinites d'Aït Ahmane Nord ne sont pas accompagnés d'enrichissements en HSFE, indiquant une origine hydrothermale (Fig. II-28c, d et Fig. II-29a, d). L'enrichissement en LREE (quantifié par le rapport La/Yb normalisé au manteau primitif, Fig. II-29), affectant les serpentinites d'Aït Ahmane Nord, est également fortement corrélé avec les concentrations en  $\text{SiO}_2$  de ces dernières (Fig. II-29b). Cela pourrait indiquer l'intervention de fluides hydrothermaux riches en silice, comme ceux décrits par Malvoisin et al. (2015).

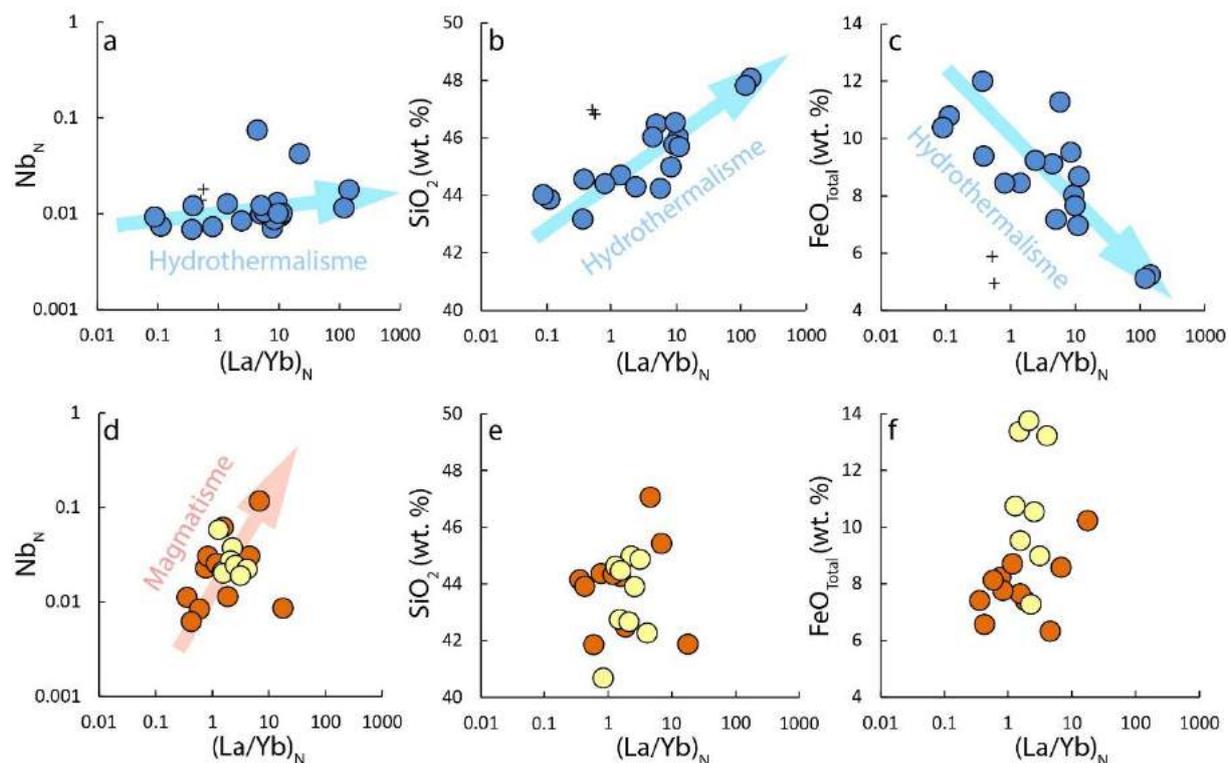


Figure II-29 : Diagrammes des concentrations en Nb (normalisées au manteau primitif), en  $\text{SiO}_2$  et en  $\text{FeO}_{\text{Total}}$  par rapport au rapport La/Yb (normalisé au manteau primitif) dans (a, b, c) les serpentinites d'Aït Ahmane Nord, les croix noires correspondent à des veines d'antigorite et (d, e, f) dans les serpentinites de Khzama en jaune et Aït Ahmane Nord en orange. Les valeurs du manteau primitif sont de McDonough & Sun (1995).

Cette signature hydrothermale affecte particulièrement les serpentinites abritant les veines de magnétite massives. Cela atteste d'un lien possible entre cet épisode hydrothermal et la formation de ces veines. Il apparaît de plus une forte corrélation négative entre les

concentrations en  $\text{FeO}_{\text{Total}}$  dans les serpentinites et l'intensité de l'enrichissement en LREE (Fig. II-29c). Ceci témoigne d'une forte influence de cet hydrothermalisme sur les concentrations en fer dans les serpentinites. Le fer contenu dans les serpentinite étant une source potentielle pour les veines de magnétite, cet épisode hydrothermal pourrait avoir joué un rôle majeur dans la genèse de ces veines uniques. La formation de ces veines, l'altération des serpentinites et le type d'hydrothermalisme associé font l'objet de la partie qui suit.

II.3. Veines de magnétite et serpentinites du massif d'Aït Ahmane Nord : reliques d'une importante activité hydrothermale, implications pour la chimie des océans au Néoprotérozoïque.

II.3.1. Genèse des veines et contexte géologique potentiel

Cette partie est constituée d'un article publié dans la revue *Precambrian Research* (<https://doi.org/10.1016/j.precamres.2017.08.005>) intitulé :

***“Unusual massive magnetite veins and highly altered Cr-spinels as relics of a Cl-rich acidic hydrothermal event in Neoproterozoic serpentinites (Bou Azzer ophiolite, Anti-Atlas, Morocco)”***, par F. Hodel, M. Macouin, A. Triantafyllou, J. Carlut, J. Berger, S. Rousse, N. Ennih, R.I.F. Trindade.



# Unusual massive magnetite veins and highly altered Cr-spinels as relics of a Cl-rich acidic hydrothermal event in Neoproterozoic serpentinites (Bou Azzer ophiolite, Anti-Atlas, Morocco)

F. Hodel<sup>a,f,\*</sup>, M. Macouin<sup>a</sup>, A. Triantafyllou<sup>b,c</sup>, J. Carlut<sup>d</sup>, J. Berger<sup>a</sup>, S. Rousse<sup>a</sup>, N. Ennih<sup>e</sup>, R.I.F. Trindade<sup>f</sup>

<sup>a</sup> Géosciences Environnement Toulouse, OMP, Univ. Toulouse III, CNRS, IRD, 31400 Toulouse, France

<sup>b</sup> Department of Fundamental & Applied Geology – Mining Geology, Univ. de Mons, 7000 Mons, Belgium

<sup>c</sup> Laboratoire de Planétologie et Géodynamique, UMR-CNRS 6112, Univ. de Nantes, 44322 Nantes, France

<sup>d</sup> Institut de Physique du Globe de Paris, Univ. Paris Diderot, UMR 7154 CNRS, 75238 Paris, France

<sup>e</sup> Univ. Chouaib Doukkali, Faculté des Sciences, Département de Géologie, EGGPG, 24000 El Jadida, Morocco

<sup>f</sup> Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Univ. de São Paulo, 05508-900 São Paulo, Brazil

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Neoproterozoic  
Serpentinite  
Hydrothermalism  
Magnetite  
Cr-Spinel  
Ophiolite

## ABSTRACT

If magnetite is a common serpentinization product, centimetric, massive and pure magnetite veins are rarely observed in serpentinites. Unique example, in the Aït Ahmane ultramafic unit (Bou Azzer Neoproterozoic ophiolite, Anti-Atlas, Morocco) allows to assess the hydrothermal processes that prevailed at the ending Precambrian. In this study, rock magnetism, petrography, mineral and bulk chemistry are combined to assess iron behavior in these meta-ultramafics, in order to constrain the serpentinites alteration and magnetite veins formation processes.

Very high Cr#, low Mg#, high Fe<sup>3+</sup># and low Ti content of Cr-spinels cores reflect a supra-subduction zone origin for the Aït Ahmane serpentinites precursor. Typical lizardite/chrysotile pseudomorphic texture in fresh serpentinites reveals an initial oceanic-like serpentinization, involving temperature < 350 °C while the abundance of magnetite (up to 10.14 wt%) in these unaltered serpentinites attests of a relatively high serpentinization temperature > 200 °C. Magnetic measurements reveal a lower magnetite content in hydrothermalized serpentinites hosting the magnetite veins, with lowest values (down to 0.58 wt%) for bleached serpentinites constituting the wall rock of the veins. These magnetic data are consistent with bulk rock chemistry showing a lower total iron content in hydrothermalized serpentinites. Hysteresis parameters and thermomagnetic measurements denote a magnetic grains size that increases with the alteration, associated with the emergence of a new magnetic phase (Cr-magnetite) produced by Cr-spinels alteration. A new proxy, based on thermomagnetic measurements, the CrM/M ratio, provides a quantification of its contribution to the magnetic susceptibility. Mineral chemistry allowed to identify the Cr-spinels alteration sequence and reveals an important chlorine enrichment in serpentine phases from hydrothermalized serpentinites.

These results suggest that a Cl-rich acidic hydrothermal event involving temperatures below 350 °C produced an intense magnetite leaching in the host serpentinite and an advanced Cr-spinels alteration to ferritchromite and Cr-magnetite. Iron provided by this leaching have led to the formation of unique magnetite veins in the Aït Ahmane ultramafic unit. Two different settings are proposed for the hydrothermal event: (1) a continental hydrothermal system as advanced for the Co-Ni-As ores in the Bou Azzer inlier or (2) an oceanic black smoker type hydrothermal vent field on the Neoproterozoic seafloor.

## 1. Introduction

Precambrian ophiolites (see a compilation in Furnes et al., 2015) are the only remains of the ancient oceanic lithosphere and related

metamorphic and hydrothermal processes affecting it, such as serpentinization (e.g. O'Hanley, 1996; Mével, 2003). If the geodynamical context in the Neoproterozoic such as the presence and subsequent dislocation of Rodinia supercontinent have been evoked to explain the

\* Corresponding author at: Géosciences Environnement Toulouse, OMP, Univ. Toulouse III, CNRS, IRD, 31400 Toulouse, France.  
E-mail address: [florent.hodel@hotmail.fr](mailto:florent.hodel@hotmail.fr) (F. Hodel).

occurrence of global glaciations and the second rise of oxygen (Donnadieu et al., 2004; Macouin et al., 2015; Gernon et al., 2016; Lee et al., 2016), the contribution of ocean-floor formation and hydrothermal processes to the drastic changes of the geo-biosphere occurring during this time period received little attention.

Serpentinization and associated hydrothermal alteration processes have shown their influence on the geo-biosphere, notably by their relation to carbon sequestration (e.g., Seifritz, 1990; Lackner et al., 1995; Kelemen and Matter, 2008), H<sub>2</sub> production and life emergence (Corliss et al., 1981; Charlou et al., 2002; Früh-Green et al., 2004; Sleep et al., 2004; Kelley et al., 2005; Russell and Arndt, 2005; McCollom and Bach, 2009; Evans, 2010; Muntener, 2010; Ménez et al., 2012). In the same way, hydrothermal vents are often evoked as a habitat for ecosystems as well as iron providers, especially during the Precambrian (e.g. Kump and Seyfried, 2005). Hydrothermal vents have been also advanced in some hypothesis related to banded-iron formations deposition (Kump and Seyfried, 2005; Johnson et al., 2008; Yanhe et al., 2014). Both serpentinization and hydrothermal activity appear to play an important role in the iron cycle. Indeed, magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) is a notable serpentinization product (Toft et al., 1990; Oufi et al., 2002; Bach et al., 2006; Beard et al., 2009; Klein et al., 2009, 2014; Evans, 2010; Maffione et al., 2014; Bonnemains et al., 2016), and its abundance can provide constraints on temperature and H<sub>2</sub> production (Seyfried et al., 2007; Klein et al., 2009, 2014; Malvoisin et al., 2012a, 2012b; Bonnemains et al., 2016). During serpentinization, magnetite first crystallized in the serpentine mesh rims following iron oxidation related to olivine serpentinization (e.g., Klein et al., 2009; McCollom and Bach, 2009; Rouméjon et al., 2015). Small grains of magnetite (< 1 μm) outline serpentinizing microfractures and generally concentrate to form a polygonal pattern surrounding the mesh cells (e.g. Rouméjon et al., 2015). Volume increase due to serpentinization could also open fractures where serpentine and/or brucite precipitate in association with magnetite forming microveins (Andreani et al., 2007; Beard et al., 2009).

If magnetite is ubiquitous in serpentinized peridotites, major serpentinites hosted magnetite ores are rare. The only exploited one in the world is the Cogne magnetite ore (Aosta Valley, Western Italian Alps). Carbonin et al. (2015) described the mineral associations of Cogne, including serpentinites rich in magnetite (79.1 wt% FeO<sub>tot</sub>), calcite, andradite/hydroandradite and diopside, as a product of Ca metasomatism at 300–360 °C conveyed by C-O-H saturated fluids. They evoked a fluid/rock interaction on the Tethyan seafloor in a hydrothermal vent field setting.

In this study, we focus on unique pluri-centimetric and massive magnetite veins in the Neoproterozoic Aït Ahmane serpentinized peridotites, part of the Bou Azzer Neoproterozoic ophiolite (Moroccan Anti-Atlas; Leblanc, 1975; Gahlan et al., 2006; Ahmed et al., 2009a, 2009b), in order to identify a possible hydrothermal origin for the magnetite veins. To investigate this ultramafic unit, we used magnetic methods that have proven their potential to track magnetite in serpentinized ultramafics (Toft et al., 1990; Oufi et al., 2002; Bach et al., 2006; Malvoisin et al., 2012b; Maffione et al., 2014; Bonnemains et al., 2016; Fujii et al., 2016a). These results are combined with mineral chemistry and petrographical observations to constrain the formation processes of magnetite veins as well as the nature of the associated fluid. The study of such unusual massive magnetite veins provides new insights in the geological setting and the type of hydrothermalism associated to the evolution of the Neoproterozoic exhumed lithospheric mantle.

## 2. Geological setting and sampling

The Aït Ahmane ultramafic unit is located in the Bou Azzer-El Graara Window (also called the Bou Azzer inlier) and belongs to the central part of the Anti-Atlas orogenic belt, in southern Morocco, between the High-Atlas Mountains to the north and the Sahara desert to the south. It consists in a Pan African orogenic belt along the northern edge of the Eburnean West African Craton (WAC), (Fig. 1.a).

Anti-Atlas Precambrian basements are exposed in several inliers (e.g., Bou-Azzer, Zenaga, Sirwa, Saghro) along two major fault zones: the South Atlas Fault and the Anti-Atlas Major Fault (Gasquet et al., 2005). The Bou Azzer inlier forms a 60 × 10 km depression, made of several stacked tectonic blocks interpreted as dismembered parts of a Neoproterozoic oceanic supra-subduction zone system (e.g. Saquaquet et al., 1989; Hefferan et al., 2002; Bousquet et al., 2008). These units are moulded along the Anti-Atlas Major Fault (AAMF; Fig. 1.b), surrounded and locally topped by unconformable Ediacaran volcanoclastic deposits of the Ouarzazate Supergroup and late Ediacaran to Early Cambrian clastic sediments (Leblanc, 1981). The Bou Azzer inlier consists in (Fig. 1.c):

- (i) A highly tectonized ophiolitic assemblage forming the core of the Bou Azzer inlier. It mainly comprises upper-mantle peridotites (including Aït Ahmane ultramafic unit studied here), mafic and ultramafic metacumulates (e.g. metapyroxenite, layered metagabbro), mafic dykes swarm, meta-basaltic sheeted dykes, pillow lavas in a smaller extent and associated volcano-sedimentary sequences (Leblanc, 1975, 1981; Bodinier et al., 1984; Naidoo et al., 1991; Hefferan et al., 2002; Gasquet et al., 2005, 2008; Bousquet et al., 2008).
- (ii) Several polymetamorphic complexes (760–690 Ma) cropping out to the south and the north of the ophiolitic sequence. These are made of basic to acid metavolcanic rocks (i.e. the Tichibanine-Ben Lgrad complex) and metaplutonic units (i.e. the Bougmame complex; D'lemos et al., 2006; Blein et al., 2014; Triantafyllou, 2016).
- (iii) Intrusive syn-tectonic dioritic to granodioritic plutons that mainly crosscut the ophiolitic units. Their emplacements were dated (U-Pb on zircons) between 660 and 640 Ma (Inglis et al., 2005; El Hadi et al., 2010; Walsh et al., 2012; Blein et al., 2014).

The Aït Ahmane ultramafic unit is located in the central part of the Bou Azzer inlier and represents the mantle section of the ophiolitic sequence (Fig. 1.c). Although extensive literature exists on this Proterozoic ophiolite, its age and geodynamic evolution remains unclear and debated. It was first considered as remnants of oceanic lithosphere by Leblanc (1975). The first geochemical data obtained on the metabasalts (Bodinier et al., 1984) pointed to a back-arc setting (formerly referred as marginal basin) while more recent analyses were interpreted as a fore-arc signature (Naidoo et al., 1991; Ahmed et al. 2005; Ahmed et al., 2009a,b). A 697 Ma age has been published for this ophiolite (El Hadi et al., 2010) but the sample dated by these authors is a garnet-bearing metagabbro that belongs to the lower crust of the southern Bougmame arc complex (Triantafyllou, 2016). To date, the only valid age for ophiolitic rocks from the Anti-Atlas belt has been obtained by Samson et al. (2004) on a very similar ophiolitic complex in the Sirwa window where U-Pb zircon dating on plagiogranite yielded an age of 762 Ma.

The Bou Azzer ophiolite is also well known for Co-Ni-As (± Ag ± Au) deposits that are often found near the contact between the 660 and 640 Ma diorites and the ophiolitic serpentinites. Radiometric dating and geological field arguments suggest that the ophiolite was subjected to several hydrothermal alteration phases of between the Cambrian and the Triassic (Bouabdellah et al., 2016 and references therein).

The Aït Ahmane ultramafic unit is dominated by fully or almost fully serpentinized harzburgites, disseminated dunite lenses and chromite pods. The largest serpentinite outcrop is located next to the Aït Ahmane locality. It hosts, metric to decametric hydrothermally altered circulation zones containing pluri-centimetric wide stout and fibrous magnetite veins (Leblanc, 1975; Gahlan et al., 2006; Fig. 2.a).

Samples were collected in this area (Fig. 1.c). Below, the terms hydrothermally altered serpentinites and dark fresh serpentinites will respectively refer to altered serpentinites from these circulation zones and the unaffected or weakly affected ones respectively.

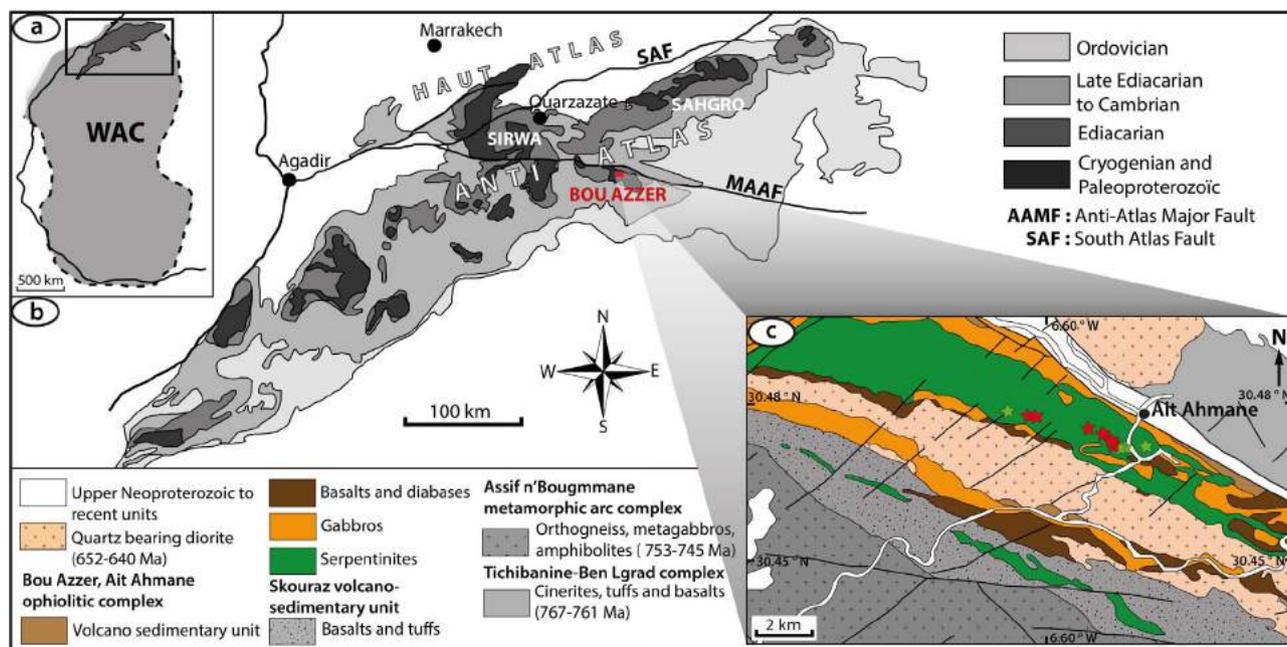


Fig. 1. (a) Schematic map of Anti-Atlas belt location, at the north of the West African Craton (WAC). (b) Schematic map of the Anti-Atlas belt showing the main Precambrian units and structures (Gasquet et al., 2008). (c) Simplified geological map (Admou et al., 2013) of the studied ophiolitic massif (Ait Ahmane area, Bou Azzer ophiolite) and sampling location of serpentinite samples. Red stars correspond to dark fresh serpentinites and the green ones are hydrothermally altered serpentinites. Ages for Tichibanine-Ben Lgrad complex are from (Admou et al., 2013), for Assif n'Bougmmame complex from D'lemos et al., 2006 and Admou et al. (2013), for intrusive diorite from (Ingliš et al., 2005). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

### 3. Analytical methods

#### 3.1. Mineralogy and petrography

Thin sections of serpentinites (17 samples) and magnetite veins (4 samples) were examined by transmitted and reflected light microscopy. Back-scattered electrons (BSE) images were obtained with a JEOL instrument (JSM-6360LV) at the GET laboratory (Toulouse, France) operating at 20 kV with an Electron Dispersive System (EDS) that allows an *in situ* qualitative characterization of the chemical composition and

elemental mapping. Qualitative X-Ray powder Diffraction (XRD) analysis were performed at the GET laboratory (Toulouse, France) using a Bruker D8 Advance apparatus to discriminate serpentine variety and accessory minerals. Every serpentinite sample was powdered and scanned from 2 to 80 °2θ with a step size of 0.02 °2θ and a counting time of 2 s per step.

#### 3.2. *In situ* mineral and bulk rock chemistry

Mineral composition of serpentine phases and Cr-spinels (11 grains

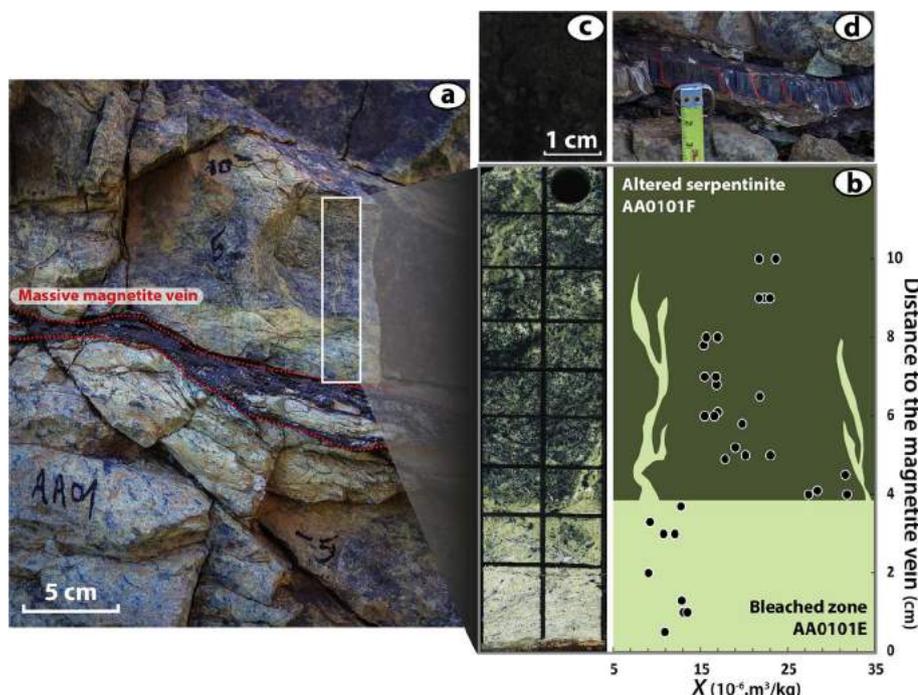


Fig. 2. (a) Typical fibrous magnetite vein in hydrothermally altered serpentinites (here meta-harzburgite). (b) Polished section of the wall-rock and high resolution  $\chi$  measurement in serpentinites. Note the presence of a well-marked clearer bleached wall rock (sample AA0101E) in the serpentinites. The grid and the hole (7 mm of diameter) correspond to the high resolution sampling realized for magnetic analysis. The greenish part corresponds to the sample AA0101F and the paler one to the sample AA0101E. The increase of susceptibility in the sample AA0101F next to the sample AA0101E is due to a millimetric and dismembered magnetite vein and to the accumulation of magnetite forming clusters. (c) Example of dark fresh serpentinite sample (AH14). (d) Example of fibrous magnetite vein showing SC-fabric.

on 3 selected samples) were determined with a Cameca SXFive electron microprobe (*Centre de Micro-Characterisation Raimond Castaing, Université Paul Sabatier Toulouse, France*). The operating conditions were: accelerating voltage 15 kV; beam current 20 nA for spinel and 10 nA for serpentine phases. Analysed surface is around  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ . The following standards were used: albite (Na), periclase (Mg), corundum (Al), sanidine (K), wollastonite (Ca, Si), pyrophanite (Mn, Ti), hematite (Fe),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Cr) NiO (Ni), sphalerite (Zn), tugtupite (Cl), barite (Ba) and topaze (F). Detection limits are estimated to be 0.01 wt% for each element. The  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content was determined assuming stoichiometric compositions (Droop, 1987). Bulk rock chemistry of 4 magnetite veins (2 fibrous and 2 stout veins) and 3 serpentinite samples were obtained by alkaline fusion and ICP-MS analysis for trace elements and ICP-OES for major elements (SARM, Nancy, France) following the protocol established by Carignan et al. (2001).

### 3.2. Magnetic analysis

Thermomagnetic measurements were performed on 13 powdered samples to identify the nature of the magnetic carriers using an AGICO KLY-3 kappabridge coupled with an AGICO CS-3 heating unit (GET, Toulouse, France; USPMag, Sao Paulo, Brazil). High-temperature experiments were performed by measuring magnetic susceptibility (K) continuously during a complete heating-cooling cycle between 20 °C to 700 °C with a heating rate of 14 °C/min under controlled atmosphere (Ar). Curie temperatures were determined using the Petrovský and Kapička (2006) method. Data were treated using the Cureval 8.0.1 software provided by AGICO.

Hysteresis loops, first order reversal curves (FORC) diagrams and isothermal remanent magnetization (IRM) acquisitions were performed to characterize the intrinsic magnetic behavior of 31 serpentinite samples (comprising high resolution sampling on samples AA0101E, AA0101F and MH01). Hysteresis parameters, FORC and IRM acquisitions were obtained using a vibrating sample magnetometer (VSM, Princeton Measurements Corporation at the IGP (Paris, France) and at the USPMag (Sao Paulo, Brazil). Mass specific magnetic susceptibility ( $\chi$ ) was calculated for each sample from the hysteresis loop initial slope and further confirmed by additional measurements on an AGICO KLY-3 kappabridge. IRM acquisitions were treated with the Maxummix software proposed by Maxbauer et al. (2016) (see also, Kruiver et al., 2001; Heslop et al., 2002). The magnetic components were chosen to obtain the best fit with the total IRM acquisition using the fewest possible numbers of components. These components are characterized by the saturation isothermal remanent magnetization (SIRM), the peak field ( $B_{1/2}$ ) at which half of the SIRM is reached, and the dispersion (Dp) of its corresponding cumulative lognormal distribution. FORC diagrams were realized to better constrain mixtures and magnetostatic interactions. For each sample, 200 FORCs were measured with an averaging time of 200 ms and a waiting time before successive measurements of 1 s. FORC diagrams were processed using the FORCinel v3.0 software (Harrison and Feinberg, 2008) with an average smoothing factor (SF) of 6 (Roberts et al., 2000) after correction of the paramagnetic slope.

Frequency-dependent susceptibility determinations were also performed to identify the eventual presence of super-para-magnetic grains. Magnetic susceptibility of all the samples was measured (on at least 2 specimens for each) at 976 Hz and 3904 Hz using an AGICO MFK-1 multi-frequency kappabridge (IPRA, Pau, France).

## 4. Results

### 4.1. Petrography and chemistry

#### 4.1.1. Ait Ahmane serpentinites

All the investigated samples are fully serpentinitized. Lizardite is the most abundant serpentine polymorph according to petrographic observations and XRD analysis (Fig. 3). Brucite was not identified.

Chrysotile essentially occurs in secondary fibrous veins cutting across the mesh and at the intergrains of two lizardite grains formed after olivine crystals. Antigorite is rare and only occurs in a metadunite sample (sample AA02) forming typical patches (e.g. Schwartz et al., 2013) or as scarce centimetric crystalline veins. There is no micro-textural evidence of retrograde replacement of a primary antigorite by lizardite.

Chlorite, carbonates (calcite and stichtite), sulfides, Cr-spinels and magnetite are the only accessory minerals identified. Stichtite appears around the less altered Cr-spinels (Mg-rich phase in Cr-spinels fractures, Fig. 4.a). Chlorite (Mg-rich clinocllore) occurs both in the bastitic texture of ancient pyroxene forming small stacked sheets and around altered Cr-spinels (Fig. 4.a, c, e). Calcite is present in few serpentinite samples forming small late veins cutting across both mesh and chrysotile veins or patches.

Serpentinites of the Ait Ahmane ultramafic unit can be categorized in three groups according to their macroscopic aspects and petrographical features. (1) Dark brown serpentinites constitute the unaltered part of the unit (Fig. 2.c). (2) Important metric to decametric zones of greenish altered serpentinites cut across the Ait Ahmane ultramafic unit (Fig. 2.a, b). These greenish serpentinites are often foliated, highly fractured and host both pure chrysotile and massive magnetite centimetric veins (Leblanc, 1975; Gahlan et al., 2006). (3) The contact between the host serpentinite and magnetite veins is characterized by a paler serpentinite that we call bleached serpentinite.

In dark fresh serpentinites, olivine and pyroxene (orthopyroxene) are completely replaced by mesh textured serpentine and bastite (about 10% in modal proportion) respectively (Fig. 5. a, b). Spinel is the only primary mineral preserved. Hydrothermally altered greenish serpentinites show a moderately disturbed mesh texture where intergrain is more developed between mesh cores (Fig. 5.d).

Chlorite is ubiquitous in these samples. Bleached serpentinites forming the wall rock of magnetite veins appear macroscopically paler and highly foliated. Microscopically, the mesh is completely erased in these bleached zones (Fig. 5.f). These paler serpentinites are also present in some magnetite veins forming small lenses. They are interpreted as small chunks of the host serpentinite trapped in magnetite veins during their formation. In fibrous magnetite veins, we also identified small veins and clusters of serpentine (co-precipitated with the magnetite, Gahlan et al., 2006) associated with some carbonates.

Chemical variations occur locally in altered serpentinites hosting the massive magnetite veins (i.e. greenish and bleached serpentinites). Serpentine phases are slightly depleted in Si and Mg (down to 38.68 wt %  $\text{SiO}_2$  and 34.65 wt% MgO while mean values in serpentine phases from fresh serpentinites are 42.75 wt%  $\text{SiO}_2$  and 39.41 wt% MgO; Fig. 6). Serpentine phases of these altered serpentinites are highly enriched in Cl (up to 0.31 wt% Cl) with regard to fresh unaffected serpentinites (maximum value of 0.06 wt% Cl; Fig. 6). Total iron content in different serpentine phases is also higher than in unaffected serpentinites (up to 7.05 wt%  $\text{FeO}_{\text{tot}}$ , mean value in unaffected sample is 3.18 wt%  $\text{FeO}_{\text{tot}}$ ; Fig. 6). This iron enrichment in serpentine phases of hydrothermalized samples is not observable in bulk rock analysis. Rather, bulk rock major elements analysis of the three selected samples for microprobe analysis reveal a gradual depletion in  $\text{FeO}_{\text{tot}}$  from the fresh serpentinites toward the magnetite vein (Table 1).

#### 4.1.2. Magnetite

In dark fresh serpentinites, magnetite occurs as small grains often forming small clusters or veinlets in the serpentine matrix. It occurs essentially at the intergrains of the mesh and along the bastite cleavages, as commonly reported in the literature (e.g., Maffione et al., 2014; Rouméjon and Cannat, 2014; Rouméjon et al., 2015; Bonnemains et al., 2016), (Fig. 5). This magnetite produced during the early serpentinization reactions is nearly pure with very low Cr contents ( $< 2$  wt %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; Fig. 4.g).

Hydrothermally altered serpentinites host massive pluri-centimetric

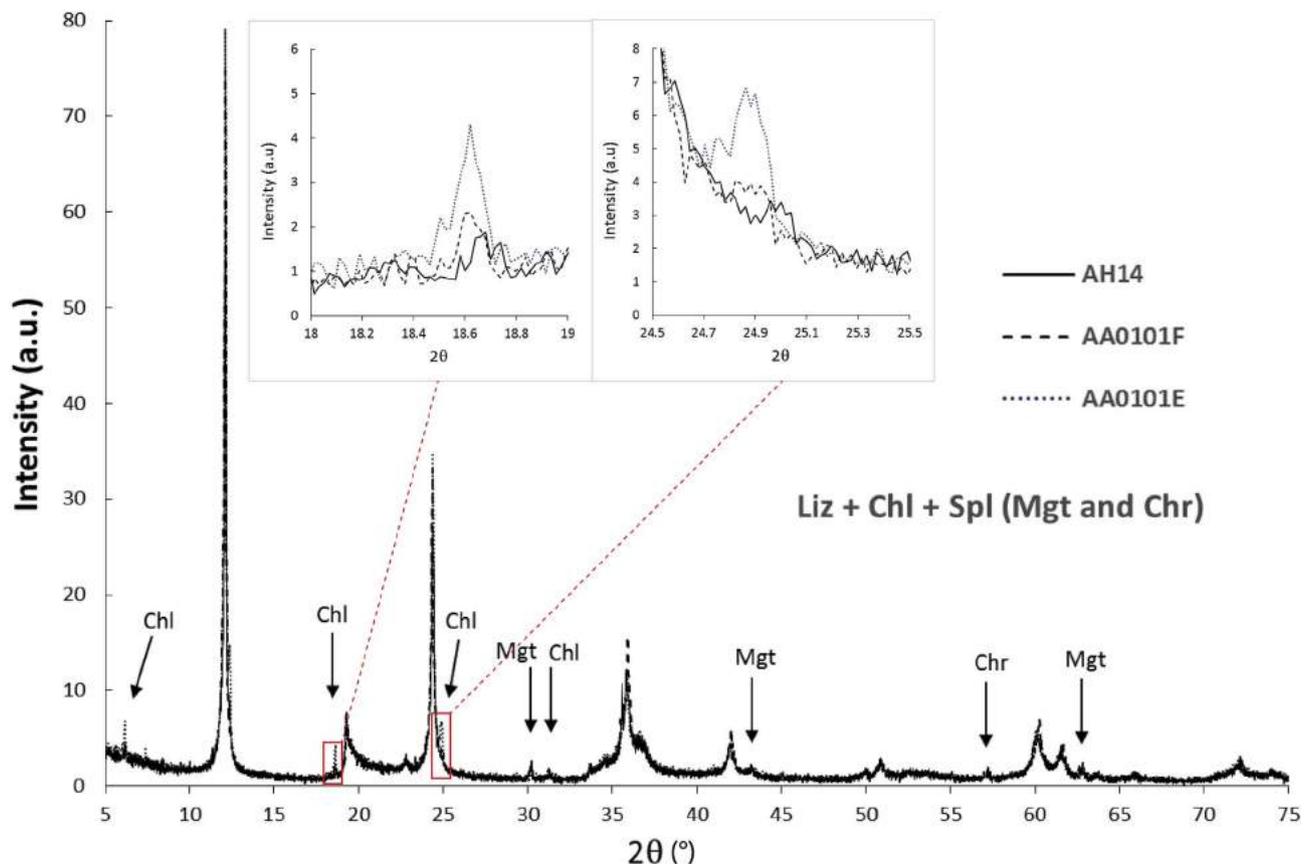


Fig. 3. Bulk-rock X-Ray diffraction (XRD) spectra of three selected samples (AH14, AA0101F and AA0101E). Lizardite (and perhaps chrysotile) are the only serpentine polymorphs represented. Antigorite and other high temperature accessory minerals such as tremolite, talc or cummingtonite are absent or under detection limits. (Chl) corresponds to chlorite, (Mgt) to magnetite and (Chr) to Cr-spinel. Note the greater abundance of clinochlore (Chl) for the two hydrothermally altered samples (particularly in AA0101E).

(up to 5 cm) veins of almost pure magnetite (Leblanc, 1975; Gahlan et al., 2006; Fig. 2). Two types of veins (fibrous and stout) can be encountered but they do not exhibit any specific chemical signature (Table 1), contrary to what Gahlan et al. (2006) have proposed. Based on in situ analysis these authors stated that fibrous veins were Ni and Co-rich and stout veins were almost Ni-free and Co-poor. Our bulk-rock chemistry of the magnetite veins reveals high and variable concentrations of Ni (5064–11,130 ppm, Table 1) and a high and constant concentrations of Co (612–802 ppm, Table 1), independently of the stout or fibrous character of the veins. The magnetite is chromium free in both types of veins (Table 1). A SC-fabric is often noticeable in fibrous veins (Fig. 2.d; Leblanc, 1975; Gahlan et al., 2006). This is in agreement with the foliation observed in the serpentinite wall rocks. These veins sometimes exhibit a polyphased growth marked by different textures or fibers orientations.

In altered serpentinites, magnetite is generally absent at the inter-grain of the disturbed mesh (Fig. 5.c, e), contrary to what is observed in fresh serpentinites (Fig. 5.a). Nearly pure magnetite is nevertheless present along bastites cleavages and in the serpentine matrix forming millimetric connected clusters that evoke the shape of a hydrographic network. These clusters are typically observed at the interface between samples AA0101F and AA0101E (Fig. 2.a, b). In the bleached serpentinite forming the wall rock of a magnetite vein (Fig. 2.a, b), nearly pure magnetite is almost absent and only appears as scarce small grains aligned in the foliation (Fig. 5.e, f). In hydrothermalized serpentinites the advanced Cr-spinels alteration produced a Cr-rich magnetite.

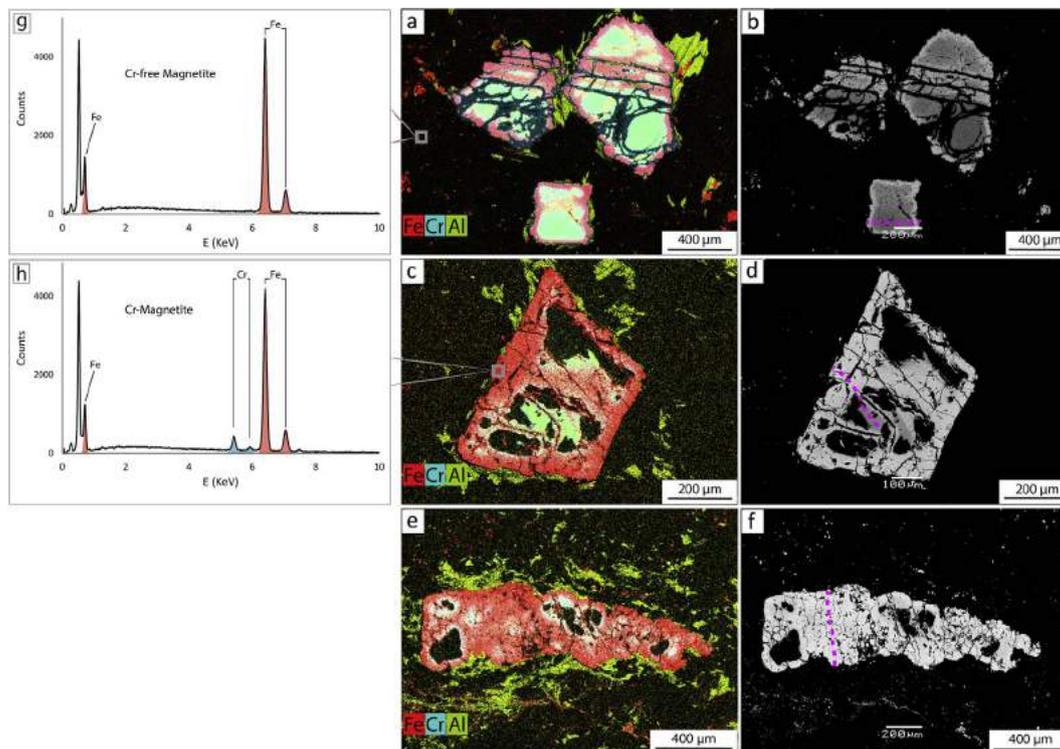
#### 4.1.3. Cr-Spinels

Cr-spinels represent about 1 vol% of the serpentinites. Generally, they are fractured. They appear opaque in transmitted light and partially dark brown in the freshest serpentinites. As reported by Saumur

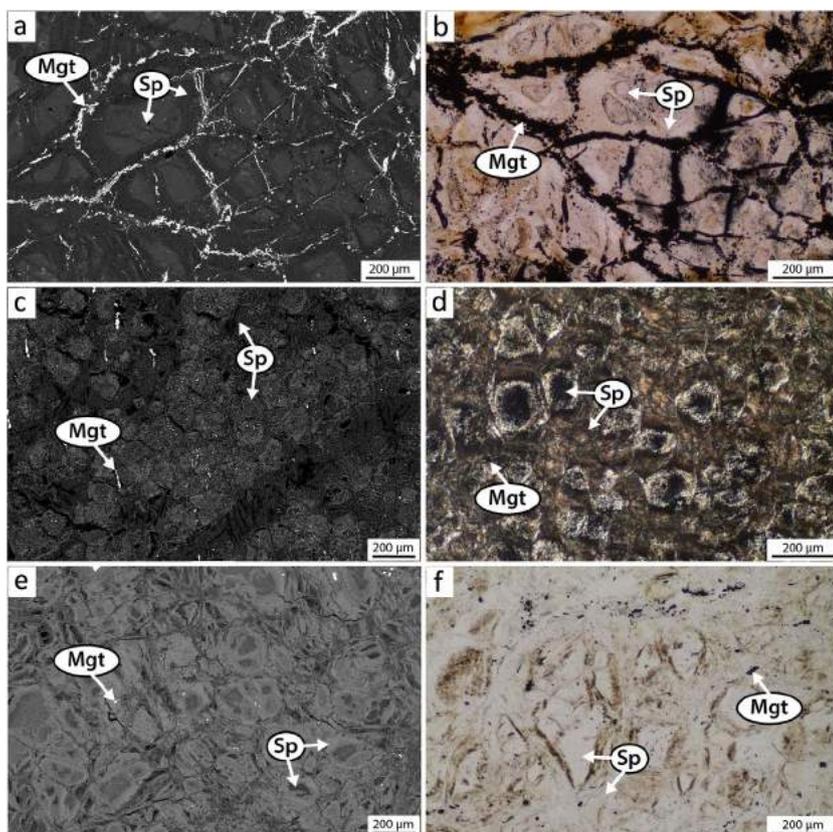
and Hattori (2013), the spinels opacity appears to be directly correlated with their  $\text{Fe}^{3+}$  content. Colored parts correspond to the fresh unaltered cores. For almost all the samples observed in reflected light and in back-scattered electrons (BSE, except sample AH18), a typical Cr-spinels zonation is observable (e.g., Barnes, 2000; Mellini et al., 2005; González-Jiménez et al., 2009; Merlini et al., 2009; Saumur and Hattori, 2013) and an alteration sequence can be established.

Cores compositions are homogenous in each sample. They are characterized by high Cr# [i.e. atomic ratios  $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$ ] of 0.67–0.74 and low Mg# [i.e. atomic ratios  $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ ] of 0.37–0.51. These values are characteristic of high partial melting degrees and plot in the field of supra-subduction zone (SSZ) peridotites (Fig. 7.a). These results are in agreement with those obtained in the same area by Ahmed et al. (2005, 2009a). Low  $\text{Fe}^{3+}$  values (i.e. atomic  $\text{Fe}^{3+}/(\text{Cr} + \text{Al} + \text{Fe}^{3+})$ ) ranging from 0.02 and 0.10) are in agreement with this petrogenetic assessment and also plot in the field of SSZ peridotites (e.g., Ishii et al., 1992; Fig. 7.a). Extremely low Ti content of the spinels cores (< 0.07 wt%  $\text{TiO}_2$ ; Fig. 7.b) along with a highly depleted nature of the initial peridotite attest of the primary origin of these values (Saumur and Hattori, 2013). In all analyzed samples, the same core to rims trends are observed regarding Cr#, Mg# and  $\text{Fe}^{3+}$ #. The more the alteration is important, the more the Cr# and  $\text{Fe}^{3+}$ # increase (Cr# from 0.67 to 1;  $\text{Fe}^{3+}$ # from 0.02 to 0.93) and the Mg# decreases (from 0.51 to 0.02; Fig. 7.a).

In fresh dark brown serpentinites, Cr-spinels are generally less altered. These Cr-spinels are characterized by important primary cores, aureoled by brighter rims in BSE (Fig. 4.b). This is principally due to an important increase of  $\text{Fe}^{3+}$  content accompanied by a  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  decrease from core to rims (Fig. 8). Only a slight increase of the  $\text{Fe}^{2+}$  is observed from cores to rims. Plotted in a trivalent cations triangular diagram, brighter rims fall in the field of ferritchromite (Fig. 9;



**Fig. 4.** (b, d, f) Back-scattered electrons (BSE) images and (a, c, e) elemental distribution maps (Fe in red, Al in green and Cr in blue) for three characteristic samples of the different Cr-spinels alteration grades in the Ait Ahmane serpentinites. (a, b) A dark fresh unaltered serpentinites sample (AH14). (c, d, e, f) The two hydrothermally altered samples next to the magnetite vein presented in Fig. 2, (AA0101F and AA0101E). Al-rich greenish phases correspond to clinocllore blades surrounding the Cr-spinels. Pink transects on BSE images correspond to the microprobe profiles represented in Fig. 8. (g, h) Two energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) spectra on the right exhibit the difference of Cr content between (g) small Cr-free serpentinization induced magnetite grains (in the mesh) and (h) Cr-magnetite produced by Cr-Spinels alteration. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



**Fig. 5.** (a, c, e) Back-scattered electrons (BSE) images of the lizardite/chrysotile serpentine matrix (Sp) of samples shown in Fig. 4, which allow to see the differences of magnetite (Mgt) abundance and distribution: (a) sample AH18, (b) sample AA0101F and (c) sample AA0101E. (b, d, f) Transmitted-light images of serpentine matrix from the same samples denoting the increase in mesh destabilization from: (b) a fresh serpentinite (sample AH18), to the two next alteration grades, (d) sample AA0101F and (f) sample AA0101E.

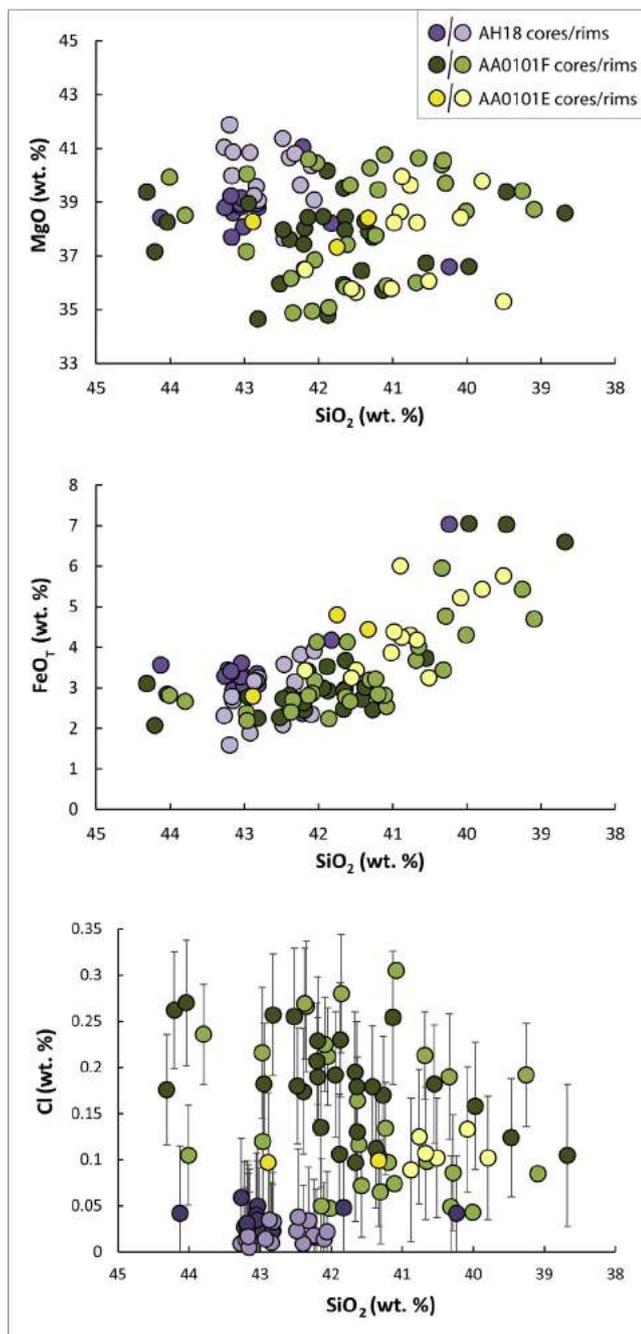


Fig. 6. In-situ major elements chemistry of serpentine phases of fresh serpentinite (sample AH18) and hydrothermalized serpentinites next to a magnetite vein (samples AA0101F and AA0101E). Data in [Supplementary Material](#).

Saumur and Hattori, 2013 and references therein).

In hydrothermalized zones, Cr-spinels are much more altered. Cores are smaller and ferritchromite rims are more developed (Fig. 4.c. d). The  $\text{Cr}^{3+}$  content decreases until it reaches about 10 wt% of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . The  $\text{Fe}^{3+}$  content increases up to a total iron content of 87 wt% of  $\text{FeO}_{\text{tot}}$ . These external rims plot in the field of Cr-magnetite (Fig. 9; Saumur and Hattori, 2013 and references therein).

In bleached serpentinites constituting the wall rock of magnetite veins, primary cores are totally absent and the Cr-spinels are integrally replaced by ferritchromite and essentially Cr-magnetite (Figs. 4.e. f and 9).

Zn, Ni and Mn are also affected by the chromite alteration process (Figs. 7.b and 8). Cr-spinels cores of the Ait Ahmane serpentinites are Zn-rich (0.31–0.81 wt% ZnO) with Zn content decreasing from cores to

rims. Cr-magnetite is Zn-poor and Mn-rich in hydrothermalized zones (up to 5.41 wt% MnO). Ni is low in cores (0–0.095 wt% NiO) and increases from core to rim up to 0.93 wt% NiO in Cr-magnetite.

#### 4.1.4. Clinocllore and Stichtite

Stichtite coronae often surrounded less altered Cr-spinels (Figs. 4.a, and 13). Stichtite, a Cr-bearing layered Mg-hydroxycarbonate, is commonly observed as a pseudomorphic alteration phase around Cr-spinels altered under low greenschist metamorphic facies (e.g., Barnes, 2000). Stichtite is completely absent around more altered Cr-spinels.

Cr-rich clinocllore occurs as subhedral blades (0.43–2.12 wt%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) around all the Cr-spinels observed in this study. They overprint the mesh-textured serpentine minerals and therefore, postdate the serpentinization. Clinocllore amount appears to be dependent of the Cr-spinels alteration degree. Next to the less altered Cr-spinels, it is only present in the form of isolated crystals (Fig. 4.a). In hydrothermally altered serpentinites, it almost forms a complete aureole (Fig. 4.e).

## 4.2. Magnetic carriers and properties

### 4.2.1. Magnetic susceptibility and magnetization saturation

Mass magnetic susceptibility ( $\chi$ ) values of Ait Ahmane serpentinites range from 9.22 to 59.96  $10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ . Magnetic susceptibility appears linearly correlated with saturation magnetization ( $M_s$ ; Fig. 10), linking  $\chi$  and magnetite content (expressed in wt. %:  $m = M_{s_{\text{sample}}}/M_{s_{\text{Mgt}}} \times 100$  with  $M_{s_{\text{Mgt}}} = 92 \text{ A.m}^2/\text{kg}$ ; Oufi et al., 2002; Malvoisin et al., 2012b; Maffione et al., 2014). A linear relation between  $\chi$  and the magnetite content can be formulated ( $m = 0.13 \chi 10^{-6} - 0.17$ ). For Ait Ahmane serpentinites, this magnetite content varies from 0.58 wt% for hydrothermalized serpentinites to 10.14 wt% for fresh ones (Fig. 10).

Greenish hydrothermalized serpentinites, hosting magnetite and chrysotile veins, generally show lower  $\chi$  than fresh serpentinites (Fig. 10). Locally, high-resolution sampling realized in the wall rock of a magnetite vein (i.e. samples AA0101F and AA0101E; Fig. 2.a, b), highlights a significant decrease of the magnetic susceptibility in bleached serpentinite (down to 9.22  $10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$  in samples from AA0101E, Fig. 2.b). Mean mass susceptibility in the greenish serpentinite constituting the darkest part of the wall rock (18.80  $10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), is therefore lower than in fresher serpentinites far from any circulation zones (from 22.59 to 59.96  $10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ ). The increase of  $\chi$  at the edge of the wall rock (Fig. 2.b) is due to magnetite clusters mentioned above and to a magnetite micro-vein all along the interface.

### 4.2.2. Magnetic carriers and grains size

4.2.2.1. Thermomagnetic curves. Thermomagnetic curves reveal at least three different magnetic phases: magnetite, Cr-magnetite and ferritchromite. Curves display systematically different behaviors between cooling and heating sequence below 400 °C. At high temperatures, curves are almost reversible in the fresh serpentinites.

Nearly pure magnetite is evidenced by a Curie temperature ( $T_c$ ) around 580 °C. A second phase with a slightly lower  $T_c$  around 540 °C, which is too low to be related to pure magnetite, is present in almost all the samples (Fig. 11). Curie temperature of magnetite can be lowered in case of substitution of iron by other element such as Ti (titanomagnetite) in the crystalline structure (Dunlop and Özdemir, 1997). In our case, EDS and microprobe analysis reveal the presence of Cr into magnetite (Cr-spinels alteration rims) in hydrothermally altered serpentinites (Figs. 4.h and 9).

While some studies have assessed magnetic parameters of the Fe-Cr-spinel (Robbins et al., 1971; Wasilewski et al., 1975; Ziemiak and Castelli, 2003), this spinel is rarely described in geological studies (Yu et al., 2001; Kaździałko-Hofmokl et al., 2008, 2010; Horen et al., 2014). Magnetic properties in this  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}_{1-n}\text{Cr}_n)_2\text{O}_4$  system where  $0 < n < 1$  indicates the mole fraction of chromite, are composition-dependent (Ziemiak and Castelli, 2003). At ambient temperature, this spinel becomes ferrimagnetic when the solid solution has  $n \leq 0.6$  with

**Table 1**

Bulk-rock major and trace elements concentrations of four massive magnetite veins (2 fibrous and 2 stout) and bulk-rock major elements concentrations,  $\chi$  and CrM/M ratios of one fresh and two hydrothermalized serpentinites.

Type	Unit	Fibrous magnetite veins		Stout magnetite veins		Fresh serpentinite	Hydrothermalized serpentinites	
		AA0102	AA37F	AA37 S	AA57		AA0101F	AA0101E
Sample name						AH18		
<i>Major elements</i>								
SiO <sub>2</sub>	wt%	0.51	0.64	0.41	b.d.l.	39.14	40.27	40.83
TiO <sub>2</sub>	wt%	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.03	0.01	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	wt%	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.99	0.27	0.64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	wt%	97.58	98.70	98.28	99.80	8.16	7.64	6.30
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	wt%	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.40	0.36	0.45
MgO	wt%	0.62	0.96	0.51	0.34	38.47	39.40	39.33
MnO	wt%	0.14	0.21	0.13	0.09	0.10	0.07	0.08
CaO	wt%	0.14	0.12	0.13	0.12	1.06	0.10	0.18
Na <sub>2</sub> O	wt%	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
K <sub>2</sub> O	wt%	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	wt%	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01
L.O.I.	wt%	−2.83	−2.83	−2.98	−3.06	13.15	13.20	13.43
Total	wt%	96.15	97.80	96.49	97.29	101.50	101.32	101.27
<i>Magnetic measurements</i>								
$\chi$	10 <sup>−6</sup> m <sup>3</sup> /kg					33.81	18.80	9.22
CrM/M						0.03	0.87	2.12
<i>Trace elements</i>								
Be	ppm	23.58	5.00	4.00	6.26			
V	ppm	5.78	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.			
Co	ppm	783.7	611.8	801.8	700.6			
Ni	ppm	11130	5064	10620	8684			
Cu	ppm	1199	259.9	200.6	308			
Zn	ppm	25.07	38.85	36.98	b.d.l.			
Sn	ppm	2.22	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.			
Ga	ppm	1.49	1.34	1.21	1.25			
Ge	ppm	0.98	0.97	0.92	0.83			
In	ppm	0.57	0.72	0.88	0.79			
W	ppm	2.36	5.58	1.93	3.23			
Ba	ppm	6.97	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.			
Gd	ppm	0.06	0.07	0.04	0.06			
Tb	ppm	0.01	0.01	b.d.l.	0.01			
Y	ppm	1.75	2.26	1.51	1.47			

Cr, As, Sb, Mo, Rb, Sr, Bi, Cd, Sc, Zr, Nb, Ta, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Pb, Th, U were analyzed but there concentrations are below detection limits (b.d.l.). L. O. I is for Loss On Ignition.

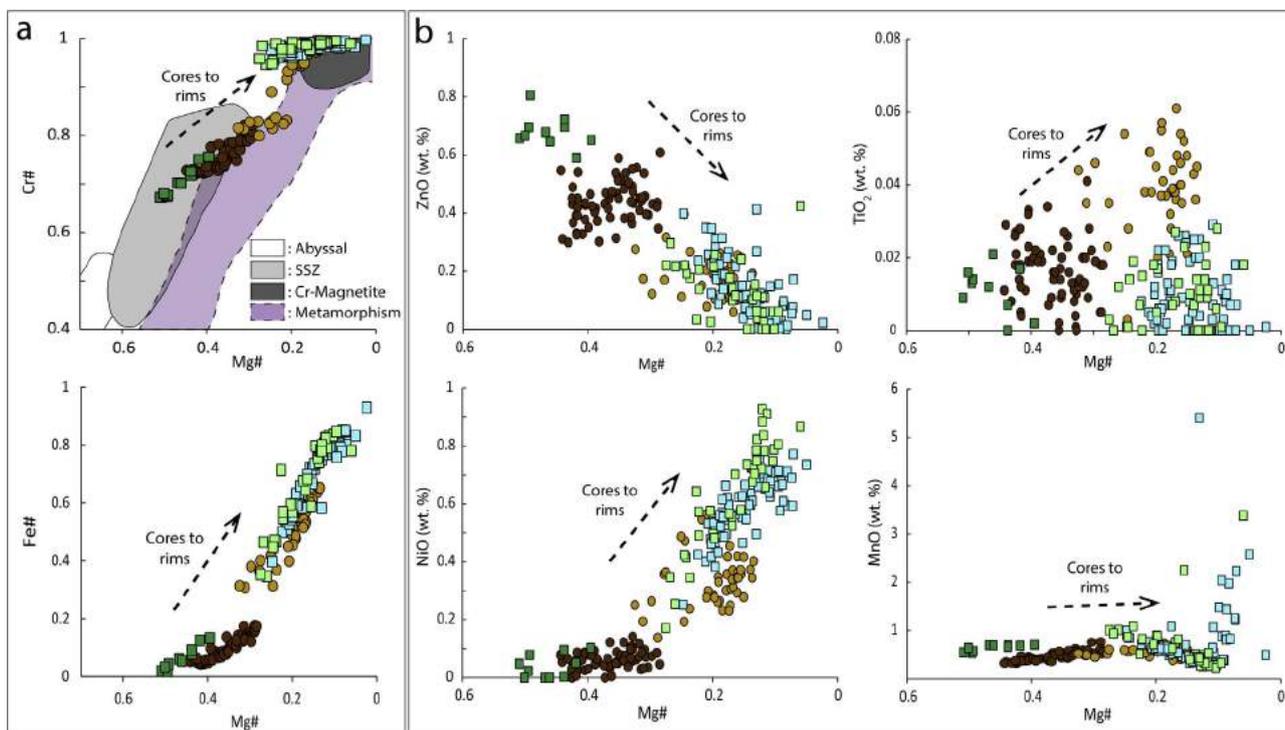
$\chi$  is mass specific magnetic susceptibility.

Curie temperature that increases as  $n$  decreases (Robbins et al., 1971). Here, the  $T_c$  of 540 °C corresponds to  $n < 0.1$ . Kądziałko-Hofmökler et al. (2008, 2010) observed a similar magnetic phase in metamorphosed serpentinites and associated it to Fe-rich ferritchromite, more precisely Cr-magnetite, resulting of Cr-spinels alteration. The magnetic contribution of this Cr-magnetite is well correlated with the alteration state (Fig. 11). In the altered serpentinites, the cooling curves display lower magnetic susceptibility that the heating one but the two  $T_c$  between of 530 °C and 580 °C are still expressed.

A third phase is evidenced by a rapid increase of magnetic susceptibility between 130 °C and 150 °C continuing with a less rapid increase up to 300–400 °C that appears to be anticorrelated with Cr-magnetite abundance. The irreversibility of this hump in the thermomagnetic curve indicates the formation of a new magnetic phase at very low temperature during the heating. Oxidation of ferritchromite could induce such behavior. Indeed, Horen et al. (2014) described a similar behavior in soils developed on serpentinites and attributed it to the destabilization of the ferritchromite at 130 °C forming a transitional phase that partially disappears between 300 °C and 400 °C. The ferritchromite correspond to  $n > 0.6$  in the  $\text{Fe}_{1-n}\text{Cr}_n\text{O}_4$  system having a  $T_c$  below ambient temperature (Robbins et al., 1971). The transformation is probably due to dynamic segregation that appears during oxidation resulting from different mobilities between cations (Domenichini et al., 1999, 2002; Horen et al., 2014). A rehomogenization of the spinel occurs when the temperature increases and this oxidation probably leads to the formation of a Cr-maghemite.

This newly formed phase is presumably the fourth phase that is sometimes noticeable with high  $T_c$  between 625 °C and 635 °C. Indeed, such temperatures could correspond to thermally stable maghemite (Gehring et al., 2009). The fact that this Neel/Curie temperature disappears upon cooling could indicate a subsequent transformation to hematite at high temperature (Gehring et al., 2009). Nevertheless, hematite with impurities could also be responsible for this Neel/Curie temperature.

In order to quantify relative contributions of nearly pure magnetite (directly linked to serpentinization reaction) and Cr-magnetite (formed during late Cr-spinels alteration), we use a normalized gradient of thermomagnetic curves ( $\text{grad} = (K_{T_{n+1}} - K_{T_n}) / (T_{n+1} - T_n)$ , Fig. 11). We obtain for each sample a value of relative Cr-magnetite and pure magnetite contribution to the total magnetic susceptibility, CrM and M respectively. Finally, this new magnetic proxy, the CrM/M ratio, gives an approximate quantitative contribution value that can be compared with alteration state, petrography and even geochemistry for each sample. Here, this CrM/M ratio increases drastically with the alteration (Fig. 11), attesting of a change in the main susceptibility carrier. Magnetite dominates in fresh serpentinites, (e.g. CrM/M = 0.13 for sample AH14). In moderately altered serpentinites, magnetite and Cr-magnetite have an almost equal contribution, (e.g. CrM/M = 0.87 for sample AA0101F). Finally, Cr-magnetite becomes clearly the main susceptibility carrier in highly hydrothermalized serpentinites constituting the wall rock of the magnetite vein, as denoted by the high e.g. CrM/M of 2.13 (sample AA0101E).

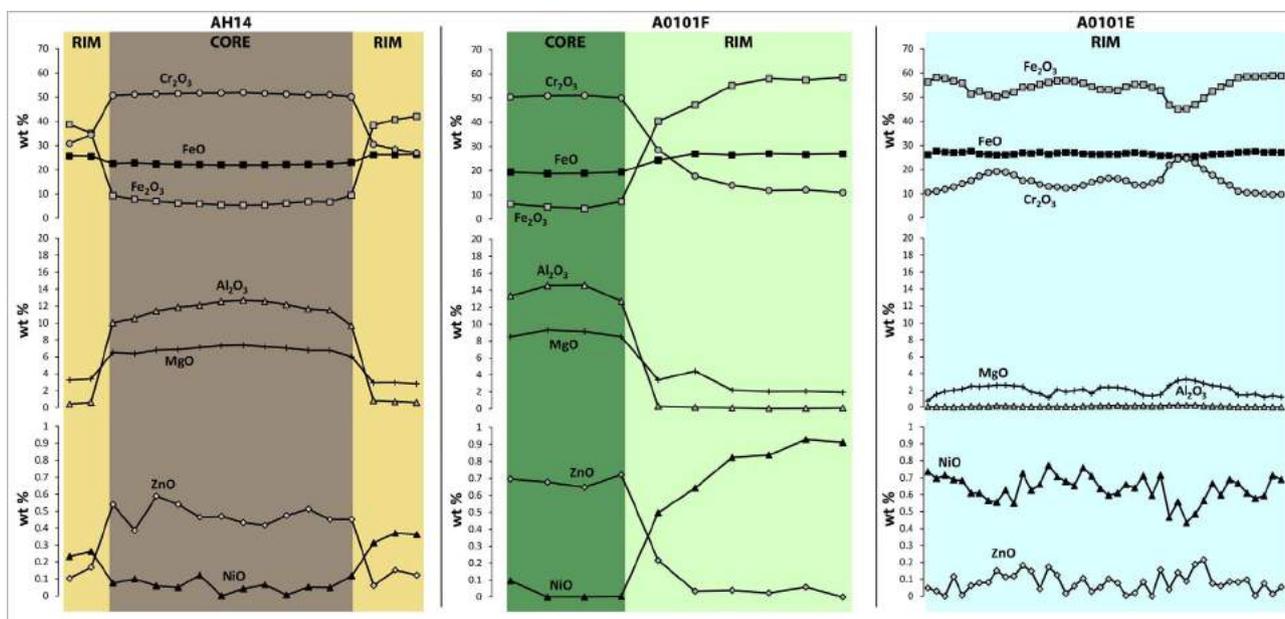


**Fig. 7.** (a) Compositional relationships between Cr# and Mg# and between Fe<sup>3+</sup> # and Cr# of the analyzed Cr-spinels from sample AH14 (cores are the dark brown circles and rims are the light brown ones), sample AA0101F (cores are the dark green squares and rims are the light green ones), and sample AA0101E (fully altered, light blue squares). The supra-subduction zone (SSZ) field is from Ishii et al. (1992) and the abyssal field is from Dick and Bullen (1984). The field of metamorphic Cr-Spinels is from Sántti et al. (2006). Cr-magnetite field is from Saumur and Hattori (2013). The Fe<sup>3+</sup> contents are calculated assuming stoichiometric composition of Cr-spinel (Droop, 1987). (b) Concentrations in trace elements of Cr-spinels plotted against Mg#. See representative analysis in Supplementary Material. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

**4.2.2.2. Grain-size dependent parameters.** Magnetic grain-size distribution in rock samples have been evaluated using the Day plot with single-domain (SD) grains and multi-domains (MD) grains mixing reference curves (Day et al., 1977; Dunlop, 2002a,b). In this plot, hysteresis parameters are represented in the form of the remanence ratio (saturation remanent magnetization to saturation magnetization, Mrs/Ms) against the coercivity ratio (remanent coercive force to the

coercive force, Hcr/Hc). Samples from the Ait Ahmane serpentinites lie mostly in the MD grains area and in the PSD (pseudo-single domain) grains area (Fig. 12).

Samples from hydrothermalized zones clearly differ from fresh serpentinites samples. Magnetic grains of altered serpentinites appear to be coarser than fresh ones (Fig. 12). Hysteresis parameters indicate a possible mixture between SD and MD grains using a simple mixing



**Fig. 8.** Quantitative microprobe profiles of major and minor elements across Cr-spinel grains shown in Fig. 4. Notice that no core was detected in the most altered sample (AA0101E). The Fe<sup>3+</sup> contents are calculated assuming stoichiometric composition of Cr-spinel (Droop, 1987). Colors are relative to these used for Figs. 7 and 8.

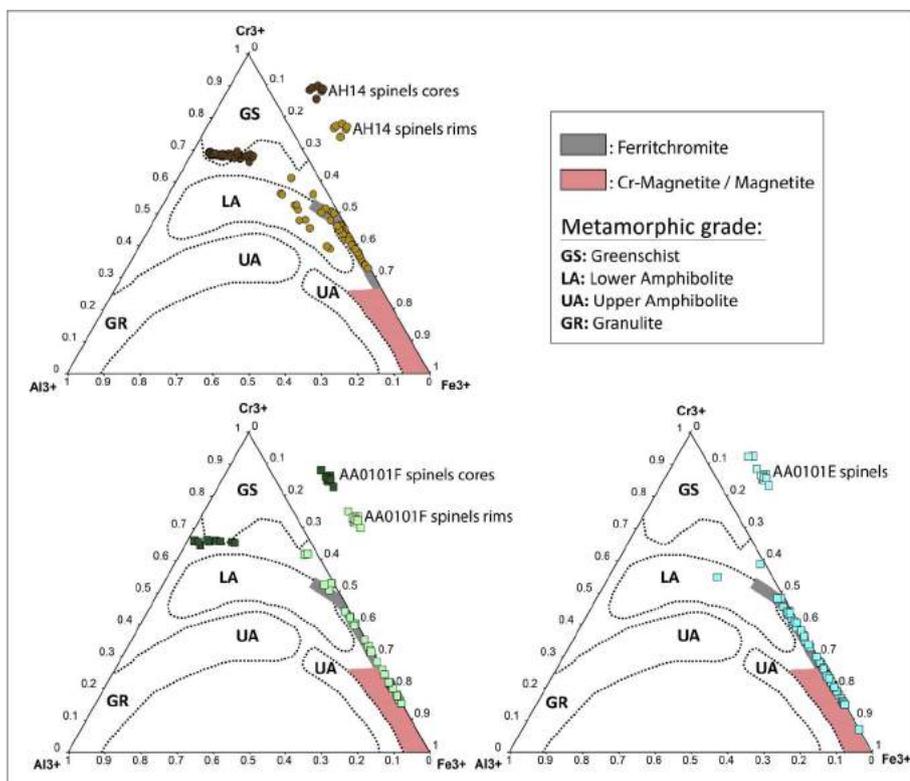


Fig. 9. Ternary diagrams for trivalent cations (atomic Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>) compositions for cores and rims of three selected samples (AH14, AA0101F and AA0101E). Notice that Cr-magnetite alteration grade is not reached in Cr-spinels from the fresh sample, AH14, and that no core was detected in the most altered one, AA0101E. Metamorphic fields and ferritchromite and Cr-magnetite domains are redrawn after Saumur and Hattori (2013) and references therein.

model of SD and MD established for magnetite grains (Dunlop, 2002a,b). According to this mixing curve hypothesis, altered serpentinites appear to mainly contain MD grains while fresh serpentinites display hysteresis parameters indicating a combination between SD and MD (between ≈ 60 and 96%; Fig. 12). However, the behavior observed could also represent an evolution in grain-size rather than a mixing between two end-members. Other inherent interpretation ambiguities of such hysteresis values could be due to the presence of superparamagnetic grains, magnetostatic interactions and/or more complicated mixtures (Dunlop, 2002a,b).

Frequency dependence of the magnetic susceptibility (X<sub>fd</sub>%) is useful to detect the presence of small magnetic grains (nanometric) with grain sizes close to the superparamagnetic (SP)/SD boundary (e.g., Dearing et al., 1996; Hrouda et al., 2015). Frequency dependent susceptibility measurements give no evidence of this type of magnetic particles in any measured samples. Low variability between high and low frequency measurements gives low X<sub>fd</sub>% values

(−1.23 < X<sub>fd</sub> < 0.59).

First-order reversal curve (FORC) diagrams (Pike et al., 1999; Carvallo and Muxworthy, 2006; Harrison and Feinberg, 2008; Egli et al., 2013) are helpful to further interpret the magnetic grain-size distribution in each sample. FORC diagrams (n = 3; Fig. 12) display the variability in the magnetic grain-sizes in the different sampling sites. The FORC diagram from the fresh serpentinite sample displays a classical SD-like pattern with a coercivity peak close to about 15 mT and contours closing on the vertical axis indicates that there is no interaction between grains. This is in accordance with the hysteresis parameters that lie in the higher values of the Mr/Ms ratio of the PSD region on the Day plot. The two others samples are typical of MD grains with a peak near the vertical axis and contours that extend up to 60 mT. These features are also in agreement with results displayed in the Day plot but also probably allow to discard the presence of SD or PSD grains in these samples. Therefore, interpretation of the hysteresis parameters in hydrothermalized

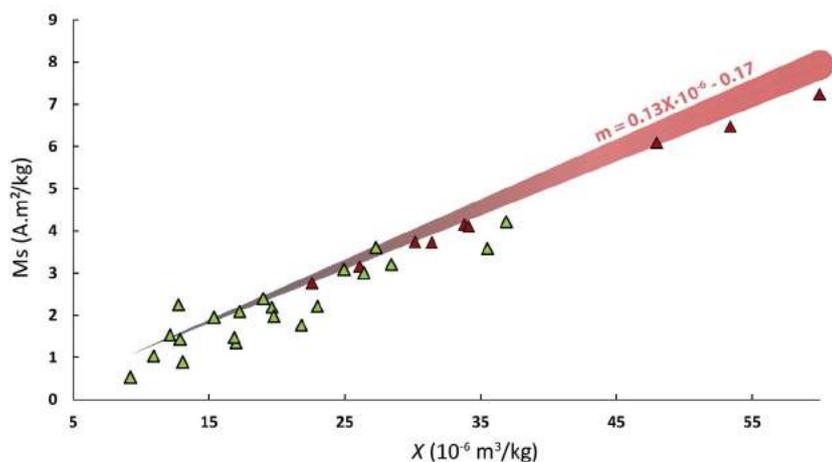


Fig. 10. Correlation between mass magnetic susceptibility ( $\chi$ ) and saturation magnetization (Ms) for unaltered serpentinites (red) and hydrothermalized serpentinites (green). Relation between magnetite content ( $m = M_{s_{\text{sample}}}/M_{s_{\text{pure magnetite}}}$ , 92 A.m<sup>2</sup>/kg; e.g. Oufi et al., 2002) and  $\chi$  is represented (in red). See data in Supplementary Material. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

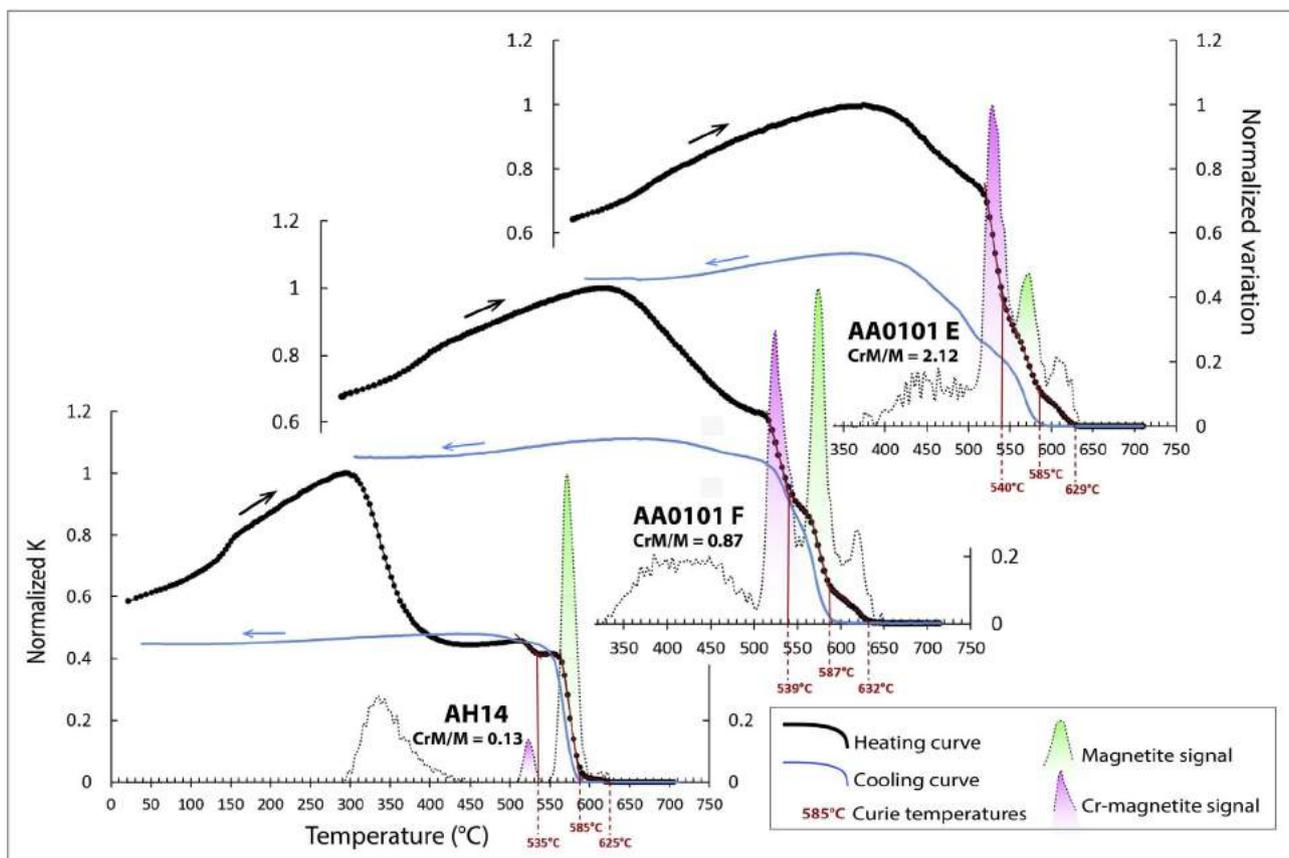


Fig. 11. Variation of the magnetic susceptibility (K) during a heating-cooling cycle (black and blue line respectively) from room temperature to 700 °C. Dotted curves correspond to a calculated variation (normalized) value which allows to quantify the contribution of each main magnetic carriers (here magnetite (M) in green and Cr-magnetite (CrM) in pink). Values of these two spikes are used to calculate the CrM/M ratio. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

serpentinites reflect a dominance of coarse magnetic grain-size and not a mixing between fine and coarse magnetic grains. In the fresh serpentinites the absence of coarse grains is confirmed.

Typical examples of IRM acquisition and their statistical analyses (Maxbauer et al., 2016) of both fresh and hydrothermalized samples are displayed in Fig. 12. Medium to low coercivity magnetic phases dominate the IRM acquisition curves (Fig. 12). Very little contributions to the IRM by high coercivity minerals were found (0.04%). Thus, the decrease in susceptibility seen between 625 °C and 635 °C in thermomagnetic curves (Fig. 12) is unlikely due to a hematite phase (nor to Ti or Cr-rich hematite) already existing before thermomagnetic experiments. Hence, the fourth magnetic phase identified above is possibly maghemite or hematite, both produced by ferritchromite destabilization during heating.

In both fresh and hydrothermalized serpentinite samples, three major components could be identified with the IRM curves analysis. The two main components (Fig. 12) have a  $B_c$  between 1.33–1.44 and 1.67–1.78 mT, with DP generally around 0.3 but sometimes smaller, around 0.20. No obvious relationship between these components and magnetite composition (i.e. Cr-magnetite versus pure magnetite) could be derived, meaning that IRM components are more likely related to grain-size. Samples from fresh serpentinites with small grain-size (MRs/Ms > 0.10) display a dominance of the higher coercivity component (1.67–1.78 mT, in blue, Fig. 12). A progressive dominance of the lower coercivity component (1.33–1.44 mT, in pink, Fig. 12) toward magnetite veins denotes an increase in magnetic grain-size. These modifications of primary magnetic mineralogy occur early in fresh serpentinites as also reflected by hysteresis parameters and the increase of Cr-magnetite content (Figs. 11 and 12).

Magnetite veins display two main low coercivity components with  $B_c$  around 1.20 and 1.50 mT and DP of 0.37 and 0.31 respectively, in

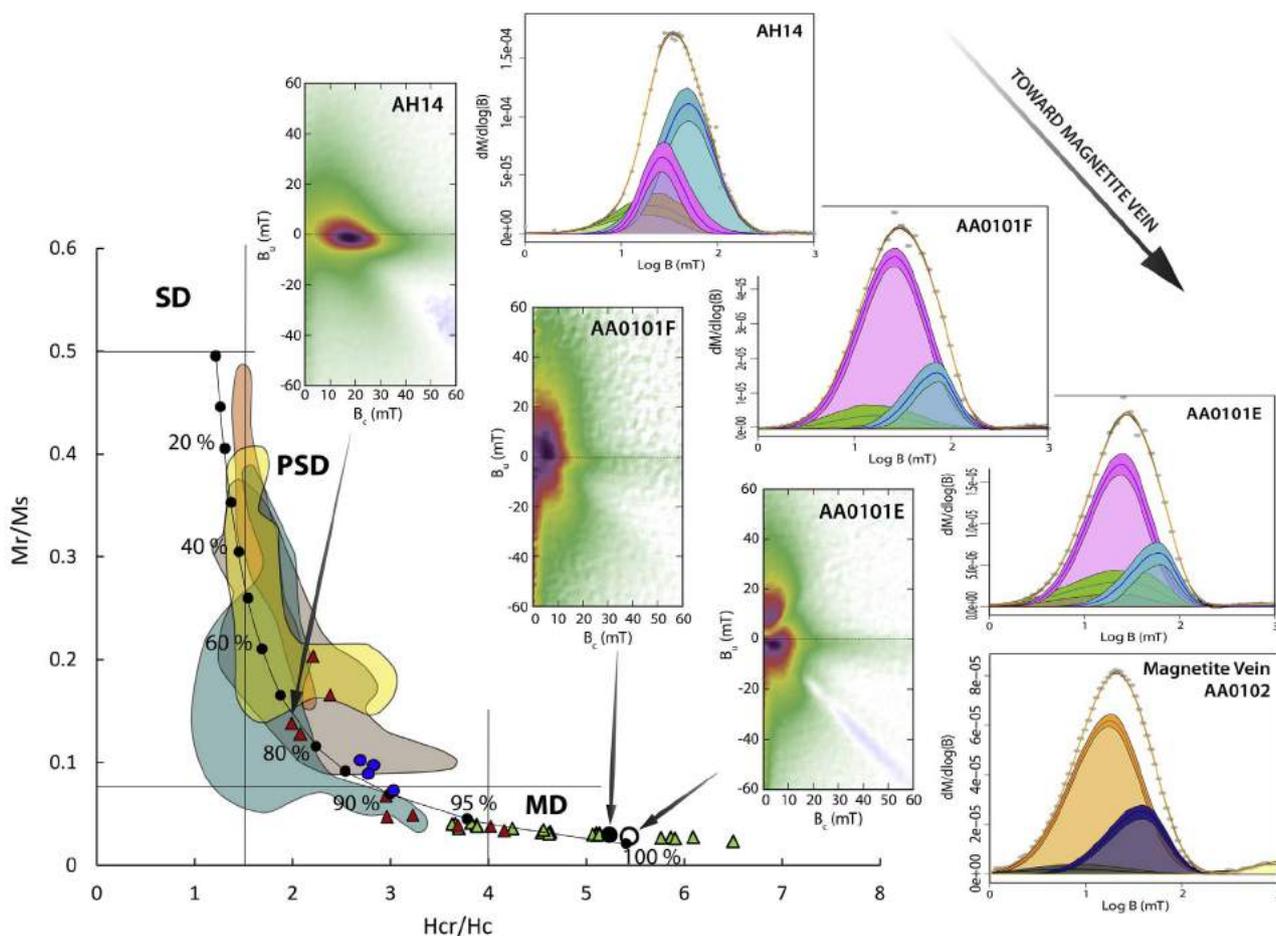
accordance with the presence of pure magnetite. These components are homogeneous in all (n = 4) veins with a slight dominance of the lowest one (contributing around 60% of the total IRM).

## 5. Discussion

### 5.1. Context of serpentinitization and formation of primary magnetite

Aït Ahmane serpentinites probably derived from a highly refractory peridotite which endured an important partial melting, according to the very high Cr#, the low Mg#, the high  $Fe^{3+}$  # and low Ti content of Cr-spinels (Fig. 7). This is consistent with the SSZ origin argued by Gahlan et al. (2006) and Ahmed et al. (2005, 2009a). The pseudomorphic texture of unaltered serpentinites as well as the lizardite/chrysotile assemblages suggest an oceanic-like first serpentinitization stage under static and moderate temperature conditions ( $T < 350$  °C) (O'Hanley, 1996; Mével, 2003; Evans, 2004; Guillot et al., 2015; Schwartz et al., 2013). The abundance of magnetite and the absence of brucite in the Aït Ahmane serpentinites attests that oceanic serpentinitization probably took place over 200 °C (Evans, 2010; Klein et al., 2009, 2014; Bonnemains et al., 2016).

In such a context and temperatures, magnetite is an important serpentinitization product (Toft et al., 1990; Oufi et al., 2002; Klein et al., 2009, 2014; Malvoisin et al., 2012b; Maffione et al., 2014; Bonnemains et al., 2016; Fujii et al. 2016a). At these temperatures (from 200 °C to 350 °C), rock magnetism studies indicate that the magnetite content increases with the degree of serpentinitization, particularly when serpentinitization goes up to 75% (Oufi et al., 2002; Klein et al., 2014; Maffione et al., 2014; Bonnemains et al., 2016; Fujii et al., 2016a). In this case, magnetite content, calculated from saturation magnetization, are reported up to 6–8 wt% when the rock is fully serpentinitized (Oufi



**Fig. 12.** Hysteresis ratios plotted on a Day diagram (Day et al., 1977) with theoretical indications of grain size zones namely single domain (SD), pseudo-single domains (PSD) and multi domains (MD). Most of the samples follow the theoretical mixing curve SD-MD for magnetite of Dunlop, (2002b). Notice that magnetite grains are coarser in hydrothermalized serpentines (green triangles) than in unaffected ones (red triangles). FORC diagrams (in the center) and IRM acquisitions (on the left) confirm this tendency. Blue dots represent hysteresis parameters of pure magnetite from both fibrous and stout magnetite veins. Fields on the Day diagram are data for serpentinized peridotites from Oufi et al., 2002 (in blue), Maffione et al., 2014 (in red), Bonnemains et al., 2016 (in yellow), and Fujii et al. 2016a (in brown). Data in Supplementary Material. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

et al., 2002; Maffione et al., 2014; Bonnemains et al., 2016; Fujii et al., 2016a). In Ait Ahmane, serpentinites show a wide range of magnetite content (0.58 wt% < m < 10.14 wt%, Fig. 10), despite an obvious complete serpentinization. In the non-altered zones, devoid of hydrothermal circulation imprint, magnetite content lies between 3.01 wt% < m < 10.14 wt%, which correspond to value commonly reported in such rocks serpentinized at temperatures from 200 °C to 350 °C (Klein et al., 2014; Bonnemains et al., 2016). During primary serpentinization, magnetite grains are generally formed in the mesh and of SD (< 0.05 μm) to MD (> 3 μm) size (Day et al., 1977; Oufi et al., 2002; Malvoisin et al., 2012b; Maffione et al., 2014; Bonnemains et al., 2016; Fujii et al., 2016a). In Ait Ahmane serpentinites, PSD and SD like grains were detected only in fresh serpentinites (Fig. 12). An important quantity of magnetite is present at the intergrains of the mesh (Fig. 5.a), which is also comparable to other authors observations for similar lithologies (e.g. Oufi et al., 2002; Klein et al., 2014).

## 5.2. Hydrothermal low temperatures alteration, iron leaching and subsequent magnetite vein formation

Massive magnetite veins observed in Ait Ahmane are unique by their size and their composition involving almost pure magnetite (Fig. 2 and Table 1). This imply an important iron transport that could be related to a second hydrothermal event affecting the serpentinites. This

event produces metric to decametric altered zones hosting the magnetite veins. This alteration obviously postdates the serpentinization as clearer serpentinites formed within these zones cut across all the massif. They exhibit a disturbed mesh texture and are highly foliated next to magnetite veins. In these zones, Cr-Spinels are also highly altered to ferritchromite and Cr-magnetite, exhibiting a typical zonation pattern (e.g., Barnes, 2000). Overprint of the mesh by both stichtite and chlorite associated with Cr-spinels zonation also attests of a post-serpentinization process. These zones are likely related to a hydrothermal event that locally affected the ultramafic unit.

Low temperature reactions (T < 350 °C) are supported in these zones by the quasi-absence of both antigorite (i.e. high temperature variety of serpentine; see Evans, 2004; Schwartz et al., 2013) and high temperature accessory minerals such as talc or tremolite as for primary serpentinization. In addition, there is no textural evidence of retrograde replacement of a primary antigorite by lizardite.

Low magnetite content relative to fresh serpentinites (m from 0.58 to 4.58 wt% against up to 10.14 wt% in fresh serpentinites) and coarse magnetite grain-size characterize the serpentinites from hydrothermally altered zones (Figs. 10 and 12). The lowest magnetite content is found in the bleached serpentinites constituting the contact with magnetite veins (Fig. 2). MD (Cr-) magnetite is dominant while SD magnetite is absent (Fig. 12). In these zones, magnetite is almost absent at the intergrain of the disturbed mesh (Figs. 5.c, e and 13). Coarse

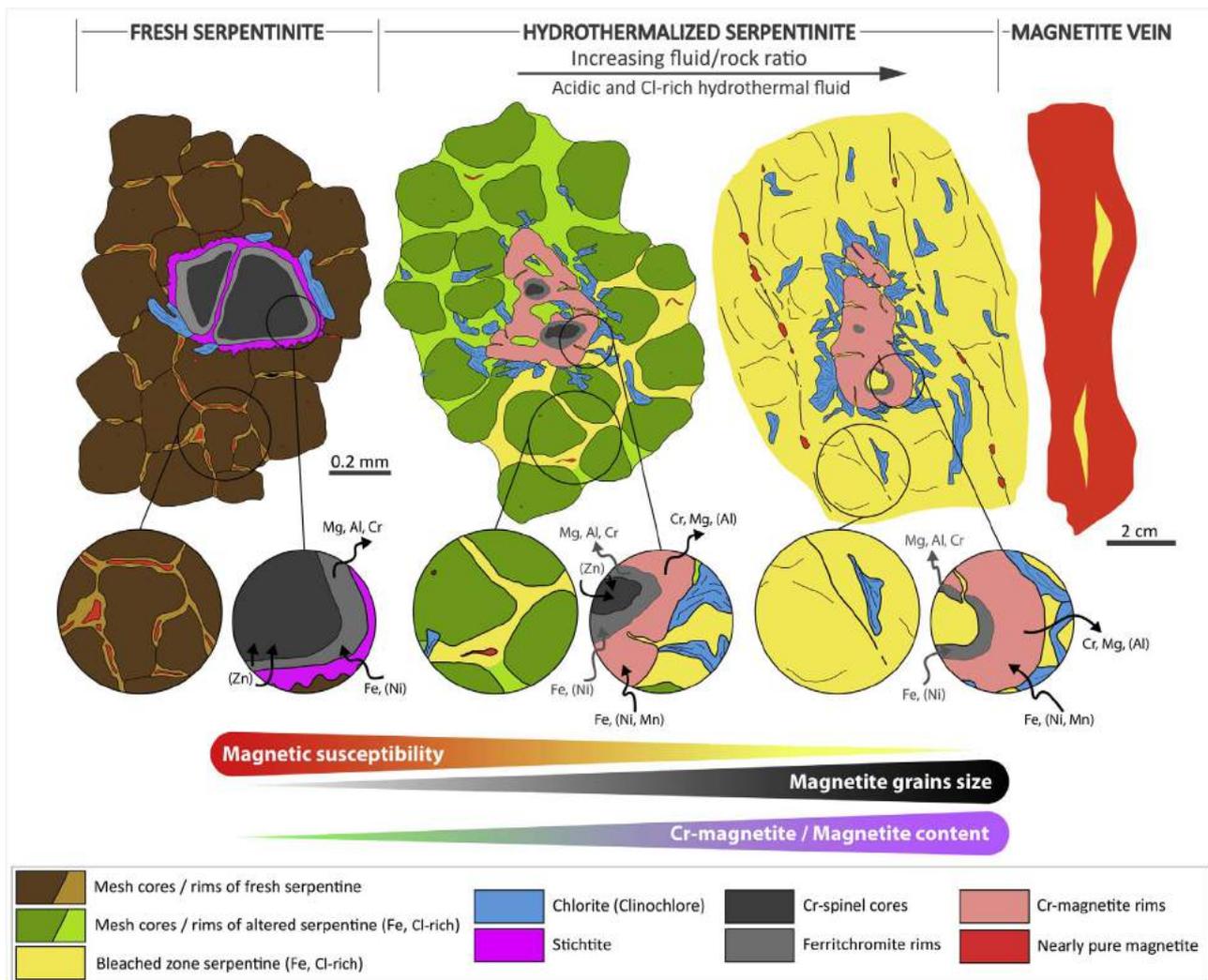


Fig. 13. Schematic illustration of petrographic, chemical and magnetic changes affecting Cr-spinels, serpentines and magnetite during the hydrothermal event.

magnetic grains can be divided into two grain populations: (1) well-developed Cr-magnetite rims around Cr-spinels (Figs. 4.c, e and 13) and (2) reprecipitated magnetite that forms millimetric clusters evoking hydrographic network shapes in serpentine matrix. This latter occurrence and the lower magnetic susceptibility in hydrothermalized serpentinites implies a dissolution of the primary magnetite by an intense leaching that constitutes the source of massive and almost pure magnetite veins. This scenario is also consistent with the lower bulk rock  $FeO_{tot}$  in hydrothermalized serpentinite samples hosting the veins (Table 1).

A relative focusing of the hydrothermal activity in a fracture-dominated system (e.g. DePaolo, 2006) is evidenced by the plurimetric to decametric paleo-circulation zones, where alteration is maximal in cracks and where magnetite veins precipitated. Massive magnetite veins precipitation can be attributed to a decrease of fluid pressure in cracks, from lithostatic to hydrostatic pressure, which dropped the iron solubility and triggered magnetite precipitation (e.g., Kalczyński and Gates, 2014). This pressure drop possibly acted in association with a fluid mixing leading to a supersaturated fluid and prompted magnetite precipitation (e.g., higher pH, lower temperature, changes in redox conditions; see Kalczyński and Gates, 2014). If we observed both stout and fibrous magnetite veins as already stated by Leblanc (1975) and Gahlan et al. (2006), the chemical composition of the veins is independent of their texture and both fibrous and stout veins are Ni and Co-rich (Table 1), contrary to what Gahlan et al. (2006) described. In addition, magnetic properties, including grains size distribution, of both fibrous

and stout veins are similar (Fig. 12). Thus, these magnetite veins seem to differ only by their aspect, confirming a common origin. Whether magnetite crystallized by adopting fibrous or stout textures probably reflects stress in some fractures and static conditions in others. Magnetite crystals that grown under stress adopted a fibrous aspect as evidence by the sigmoidal fabrics affecting most of the fibrous veins (Fig. 2.d). Stress evidences are commonly reported in both ophiolitic and abyssal serpentinites (e.g. Andreani et al. 2007) and thus not necessarily indicate a link between magnetite veins and a major tectonic event. In both cases, a rather high fluid/rock ratio, inducing a filling of the cracks by the hydrothermal fluid, is necessary to induce such important alteration and massive veins formation (Gahlan et al. 2006; Kalczyński and Gates, 2014). Indeed, under a high fluid/rock ratio, crystal nucleation sites are depressed and coarse magnetite precipitates (Kalczyński and Gates, 2014), leading to the crystallization of pure magnetite veins.

### 5.3. Low temperature Cr-spinels alteration and Cr-magnetite formation

If Cr-spinels zonation is commonly observed in ultramafic rocks that are metamorphosed under amphibolite facies (Barnes, 2000; Mellini et al., 2005; González-Jiménez et al., 2009; Ahmed and Surour, 2016), it has been rarely reported at lower temperatures with the exception of serpentinites formed under an upper greenschist metamorphic grade ( $T > 400^\circ\text{C}$ ; Kimball, 1990). Marques et al. (2007) also reported important Cr-spinels alteration in serpentinites from the Rainbow

hydrothermal vent field ( $T < 400$  °C). Therefore, its occurrence in the Ait Ahmane serpentinites is puzzling given the evidences of low-temperatures for both the serpentinization and the hydrothermal alteration. Cr-spinels zonation occurs after serpentinization, as generally reported in other terranes (e.g., Barnes, 2000; Mellini et al., 2005; Merlini et al., 2009; Saumur and Hattori, 2013).

Ferritchromite is formed during first stage of this alteration (in fresh serpentinites). It involves replacement of  $Mg^{2+}$  by  $Fe^{2+}$  and of  $Al^{3+}$  and  $Cr^{3+}$  by  $Fe^{3+}$  in oxidizing conditions (Figs. 4, 8, 9 and 13; Kimball, 1990; Mellini et al., 2005; González-Jiménez et al., 2009; Merlini et al., 2009). These first exchanges lead to the formation of ferritchromite rims around primary Cr-spinels cores and of Cr-rich clinocllore blades (R1). Cr-magnetite is produced when reaction goes further, as visible in the hydrothermally altered zones. At this stage,  $Cr^{3+}$  continues to be replaced by  $Fe^{3+}$ , leading to the formation of Cr-magnetite rims (Fig. 17; cf. R1 reaction; Iyer et al., 2008; Saumur and Hattori, 2013).

$Cr\text{-Spinel} + Fe^{3+} + H_2O + \text{Serpentine} \rightarrow \text{Ferritchromite} + Cr\text{-Magnetite} + \text{Clinocllore (R1)}$

Stichtite aureole is sometimes associated with clinocllore around the less altered Cr-spinels (Figs. 4. and 13). This Cr-bearing hydroxycarbonate is a common alteration product in lower greenschist facies ultramafics (e.g., Barnes, 2000), confirming the low temperature processes.

Divalent cations in Cr-spinels are known to be mobile at low temperature and  $Mg^{2+}$  replacement by  $Fe^{2+}$  in Cr-spinels is common under greenschist metamorphism (e.g., Barnes, 2000; Mellini et al., 2005; González-Jiménez et al., 2009; Saumur and Hattori, 2013). This low temperature substitution leads to the formation of Cr-Fe rich spinels without or weakly affecting trivalent cations ( $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  and  $Fe^{3+}$ ; González-Jiménez et al., 2009; Saumur and Hattori, 2013). Important trivalent cations mobility leading to the development of mature ferritchromite ( $Fe^{3+}/\# \text{ ratio} < 0.5$ ; e.g. Saumur and Hattori, 2013) and Cr-magnetite is commonly reported in amphibolite metamorphic grade terranes ( $T > 550$  °C; Barnes, 2000; Mellini et al., 2005; González-Jiménez et al., 2009). In these studies, the authors notice the presence of high temperature minerals such as talc, tremolite, cummingtonite and even metamorphic olivine in rocks hosting Cr-spinels. The serpentine matrix of these rocks is most of the time essentially composed of antigorite (i.e. high temperature serpentine polymorph,  $T > 300$  °C; Evans, 2004; Schwartz et al., 2013). Nevertheless,  $Fe^{3+}$  incorporation in Cr-spinels in a retrograde stage of an amphibolite grade metamorphism was reported in the La Cabana peridotites (Chile, Barra et al., 2014) and in the Ablah serpentinites (Saudi Arabia, Ahmed and Surour, 2016). In these cases, more oxidizing conditions and cooling during retrograde metamorphic paths are thought to induce the transformation of  $Fe^{2+}$ -rich ferritchromite into  $Fe^{3+}$ -rich ferritchromite plus Cr-magnetite.

In Ait Ahmane serpentinites, none of the Cr- $Fe^{2+}$ -rich spinel resulting of low temperature divalent cations substitutions (e.g. González-Jiménez et al., 2009; Saumur and Hattori, 2013) were observed. Trivalent cations substitutions are more important as ferritchromite and Cr-magnetite rims exhibit a high  $Fe^{3+}/\# \text{ ratios}$  of 0.31–0.93, reflecting important  $Al^{3+}$  and  $Cr^{3+}$  substitutions by  $Fe^{3+}$  without any evidence of high temperature metamorphism and retrograde reaction as evoked by Barra et al. (2014) and Ahmed and Surour (2016) in their own studies.

Consequently, it is necessary to invoke another process to explain this puzzling Cr-spinels alteration, allowing trivalent cation substitutions at low temperature. Important quantity of  $Fe^{3+}$  provided by the leaching of the intergrain magnetite in the host serpentinite could favor the alteration reactions (Barra et al., 2014). Furthermore, this leaching and the massive magnetite veins formation require an important fluid/rock ratio in oxidizing condition that could be propitious for Cr-spinels alteration as well.

#### 5.4. Nature of the involved fluid and significance

Specific conditions are required to explain the iron mobility. In Ait Ahmane, magnetite is not dissolved and reprecipitated in place as commonly observed in numerous rocks (e.g., Hu et al., 2014). Iron is transported at metric scale. Even if iron is generally weakly mobilized during fluid/rock interaction, hot aqueous acidic fluids are known to be efficient to dissolve and transport iron (Holser and Schnee, 1961; Kalczyński and Gates, 2014). Iron transport and mobilization is also enhanced by complexation with anionic ligands such as  $OH^-$ ,  $F^-$  and particularly  $Cl^-$  (forming Iron (II) and (III) chloride complexes; Ding and Seyfried, 1992; Bouabdellah et al., 2016; Debret et al., 2016). Indeed, chloride solutions are known to be favorable to efficient iron transport (Purtov et al., 1989). In Ait Ahmane, serpentine phases of hydrothermalized magnetite-poor serpentinites are Cl-rich relatively to unaffected magnetite-rich serpentinites (Figs. 6 and 13). Therefore, in Ait Ahmane, an acidic Cl-rich fluid and a high fluid/rock ratio, could have induced the important iron leaching and transport through the serpentinite.

We propose here two different settings that could have involved such fluids and led to the Ait Ahmane veins formation: (1) a continental post-obduction setting and (2) an oceanic black smoker type hydrothermal system.

(1) Several authors (Bouabdellah et al., 2016 and references therein) consider the Co-Ni-Fe-As-(Ag-Au) ores in the Bou Azzer inlier as a product of a polyphased hydrothermal system affecting the ultramafics between 380 and 240 Ma (Gasquet et al., 2005). These mineralizations (forming quartz-carbonates hosted ores) are typically localized at the contact between the serpentinites and the late quartz-diorite that intruded the massif (650–640 Ma, Inglis et al., 2005; Fig. 1. b). More precisely, these authors attribute the Co-Ni-Fe-arsenide mineralizations, to an intermediate phase involving Ca, Cl-rich (36–45 wt% NaCl + CaCl equiv., Bouabdellah et al., 2016) magmatic/hydrothermal fluids, potentially mixed with meteoric water at  $T < 200$  °C. There is nowadays a consensus on the fact that serpentinites are the sources for Co-Ni and Fe (e.g. Ahmed et al. 2009b; Bouabdellah et al., 2016). The high chlorinity reported for the mineralizing fluids suggests a chloride complexation to explain the metals transport (e.g. Bouabdellah et al., 2016). An interaction with such fluid is denoted by the relative high chlorine concentrations in the Ait Ahmane hydrothermalized serpentinites hosting the massive magnetite veins by comparison to the unaltered ones (Figs. 6 and 13). These fluids could have mobilized the transition metals (Co, Ni and particularly Fe) in the serpentinites and precipitate Co, Ni-rich magnetite veins in cracks due to pressure drop or fluid mixing prompting the precipitation.

(2) An oceanic setting could also be a coherent scenario as proposed by Carbonin et al. (2015) for the Cogne (Italy) serpentinite-hosted magnetite ore. Black smoker type hydrothermal systems (e.g. Rainbow vent field) are characterized by acidic (mean pH of 2.8), hot (up to 365 °C) and Cl-rich fluids (Douville et al., 2002; Seyfried et al., 2011). These fluids are also known to be particularly enriched in Fe (and Mn, Zn, Ni, Co, Cu) due to interaction with ultramafic rocks, attesting of their ability to mobilize and transport transition metals elements (e.g. Douville et al., 2002; Marques et al., 2007). Due to Cl-complexation at low-pH, hydrothermal fluid could have leached the host serpentinite, dissolved and transported iron (and other transition metals). This is compatible with the high Cl content in serpentine phases from hydrothermalized magnetite-poor serpentinites hosting the Ait Ahmane magnetite veins (Figs. 6 and 13). Pressure drop and fluid mixing could have here again triggered the magnetite precipitation in cracks, and been responsible for the formation of massive magnetite veins of Ait Ahmane. Oxidizing conditions and the  $Fe^{3+}$ -rich fluids resulting of this leaching could have played a major role in Cr-spinels low temperature alteration (also noticed in Rainbow serpentinites; Marques et al., 2007). Indeed, once serpentinization completed,  $H_2$  (serpentinization product) is no longer formed and conditions became oxidizing, inducing a

magnetite dominated system (Fujii et al., 2016b). Fanlo et al. (2015) suggest that such a hydrothermal vent context could explain Cr-spinels chemical particularities (high Mn and Zn contents) in the Bou Azzer ultramafics and the massive sulfides deposits in the Bou Azzer inlier (cf. Bleida sulfides deposits). In this study, Cr-spinels rims (particularly Cr-magnetite) from hydrothermalized serpentinites hosting magnetite veins are also Mn-enriched (up to 5.41 wt% MnO; Figs. 7 and 13). Marques et al. (2007) observe similar concentrations in rims of altered Cr-spinels from the Rainbow ultramafic hosted hydrothermal field (4.9 wt% MnO). An oceanic hydrothermalism have been already mentioned by Wafik et al. (2001) in the Bou-Azzer ophiolite. The authors interpreted Cu-Fe-sulphides mineralizations in the sheeted dyke complex as indicators of a Precambrian hydrothermal activity near the paleo-spreading center, involving fluids with temperatures from 320 °C to 380 °C. Concerning the Ait Ahmane serpentinites and their magnetite veins, further investigations such as a complete geochemical study of the different types of serpentinites and isotopic analysis (e.g.  $\delta^{18}\text{O}$ ) on magnetite veins could probably allow to discriminate between a continental and an oceanic setting.

## 6. Conclusions

- Ait Ahmane serpentinites (Bou Azzer ophiolite, Morocco) derive from highly refractory peridotites that endured an important partial melting, as reflected by Cr-spinels cores chemistry, corroborating the SSZ origin proposed in previous studies.
- Oceanic-like serpentinization, involving temperatures inferior to 350 °C, is evidenced by the pseudomorphic lizardite/chrysotile typical texture in fresh serpentinites. The high magnetite content (up to 10.14 wt%) in the mesh of these unaltered serpentinites attests of a relatively high serpentinization temperature > 200 °C. In these fresh serpentinites, serpentinization-induced magnetites have similar magnetic characteristics than magnetites currently formed in such context.
- Following the oceanic-like serpentinization stage, a hydrothermal event involving Cl-rich acidic fluid with temperature below 350 °C, produced the important serpentinites alteration.
- Magnetite content in serpentinites decreases drastically with the hydrothermal alteration down to 0.58 wt%. This marked tendency is consistent with petrographic observations and bulk rock iron chemistry. It attests that an intense leaching in the host serpentinites constitutes the iron source for the massive magnetite veins formation.
- Hysteresis parameters, IRMs and first order reversal curves (FORC) diagrams highlight an increase of the magnetic grains size with the hydrothermal alteration. Mineral chemistry reveals that this magnetic grains size evolution is associated with an important Cr-spinels alteration in ferritchromite and Cr-magnetite, which occurred despite a temperature below 350 °C.
- A new proxy, based on thermomagnetic measurements, the CrM/M ratio, provides a quantification of the Cr-magnetite contribution to the magnetic susceptibility relatively to the pure magnetite one.
- Possible settings for the Cl-rich acidic hydrothermalism affecting the ultramafics are: (1) a continental hydrothermal system as advanced for the Co-Ni-As ores in the Bou Azzer inlier or (2) an oceanic black smoker type hydrothermal vent field on the Neoproterozoic seafloor.

## Acknowledgements

The authors thank Plinio Jaqueto for his help on the VSM and Philippe de Parseval on the electronic microprobe. This work has been funded by TelluS-SYSTER program of INSU (CNRS) and French MENESR. We are grateful to A. Hassan and an anonymous reviewer for helpful and constructive reviews.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2017.08.005>.

## References

- Admou, H., Razin, P., Egal, E., Youbi, N., Soulaïmani, A., Blein, O., Chevremont, P., Gasquet, D., Barbanson, L., Bouabdelli, M., Anzar, C., 2013. Notice explicative de la Carte géologiques du Maroc (1/50 000), feuille Ait Ahmane. Notes Mémoires du Serv. Géologique du Maroc carte.
- Ahmed, H., Arai, S., Abdel-Aziz, Y.M., Rahimi, A., 2005. Spinel composition as a petrogenetic indicator of the mantle section in the Neoproterozoic Bou Azzer ophiolite, Anti-Atlas, Morocco. *Precambrian Res.* 138, 225–234. <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2005.05.004>.
- Ahmed, A.H., Arai, S., Abdel-Aziz, Y.M., Ikenne, M., Rahimi, A., 2009a. Platinum-group elements distribution and spinel composition in podiform chromitites and associated rocks from the upper mantle section of the Neoproterozoic Bou Azzer ophiolite, Anti-Atlas, Morocco. *J. African Earth Sci.* 55, 92–104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2009.02.005>.
- Ahmed, A.H., Arai, S., Ikenne, M., 2009b. Mineralogy and paragenesis of the Co-Ni arsenide ores of Bou Azzer, Anti-Atlas, Morocco. *Econ. Geol.* 104, 249–266. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.104.2.249>.
- Ahmed, A.H., Surour, A.A., 2016. Fluid-related modifications of Cr-spinel and olivine from ophiolitic peridotites by contact metamorphism of granitic intrusions in the Ablah area, Saudi Arabia. *J. Asian Earth Sci.* 533. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jseaes.2016.03.010>.
- Andreani, M., Mével, C., Boullier, A.-M., Escartín, J., 2007. Dynamic control on serpentine crystallization in veins: Constraints on hydration processes in oceanic peridotites. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 8. <http://dx.doi.org/10.1029/2006GC001373>.
- Bach, W., Paulick, H., Garrido, C.J., Ildefonse, B., Meurer, W.P., Humphris, S.E., 2006. Unraveling the sequence of serpentinization reactions: petrography, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR 15°N (ODP Leg 209, Site 1274). *Geophys. Res. Lett.* 33, L13306. <http://dx.doi.org/10.1029/2006GL025681>.
- Barnes, S.J., 2000. Chromite in komatiites, II. Modification during greenschist to mid-amphibolite facies metamorphism. *J. Petrol.* 41, 387–409.
- Barra, F., Gervilla, F., Hernández, E., Reich, M., Padrón-Navarta, J.A., González-Jiménez, J.M., 2014. Alteration patterns of chromian spinels from La Cabaña peridotite, south-central Chile. *Mineral. Petrol.* 108, 819–836. <http://dx.doi.org/10.1007/s00710-014-0335-5>.
- Beard, J.S., Frost, B.R., Fryer, P., Mccaig, A., Searle, R., Ildefonse, B., Zinin, P., Sharma, S.K., 2009. Onset and progression of serpentinization and magnetite formation in olivine-rich troctolite from IODP Hole U1309D. *J. Petrol.* 50, 387–403. <http://dx.doi.org/10.1093/petrology/egp004>.
- Blein, O., Baudin, T., Chevremont, P., Soulaïmani, A., Admou, H., Gasquet, P., Cocherie, A., Egal, E., Youbi, N., Razin, P., Bouabdelli, M., Gombert, P., 2014. Geochronological constraints on the polycyclic magmatism in the Bou Azzer-El Graara inlier (Central Anti-Atlas Morocco). *J. African Earth Sci.* 99, 287–306. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2014.04.021>.
- Bodinier, J.L., Dupuy, C., Dostal, J., 1984. Geochemistry of Precambrian ophiolites from Bou Azzer, Morocco. *Contrib. Mineral. Petrol.* 87, 43–50. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00371401>.
- Bonnemains, D., Carlut, J., Escartín, J., Mével, C., Andreani, M., Debret, B., 2016. Magnetic signatures of serpentinization at ophiolite complexes. *Geochemistry. Geophys. Geosyst.* 17, 2969–2986. <http://dx.doi.org/10.1002/2016GC006321>.
- Bouabdellah, M., Maacha, L., Levresse, G., Saddiqi, O., 2016. The Bou Azzer Co-Ni-Fe-As ( $\pm$  Au  $\pm$  Ag) district of central anti-atlas (morocco): a long-lived late hercynian to triassic magmatic-hydrothermal to low-sulphidation epithermal system. In: *Mineral Deposits of North Africa*. Springer International Publishing, pp. 229–247. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-31733-5\\_8](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-31733-5_8).
- Bousquet, R., El Mamoun, R., Saddiqi, O., Goffé, B., Möller, A., Madi, A., 2008. Mélanges and ophiolites during the Pan-African orogeny: the case of the Bou-Azzer ophiolite suite (Morocco). *Geol. Soc. London. Spec. Publ.* 297, 233–247. <http://dx.doi.org/10.1144/SP297.11>.
- Carbonin, S., Martin, S., Tumiat, S., Rossetti, P., 2015. Magnetite from the Cogne serpentinites (Piemonte ophiolite nappe, Italy). Insights into seafloor fluid-rock interaction. *Eur. J. Mineral.* 27.
- Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J., Yeghicheyan, D., 2001. Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: a study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostand. Geoanal. Res.* 25, 187–198. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00595.x>.
- Carvalho, C., Muxworthy, A., 2006. Low-temperature first-order reversal curve (FORC) diagrams for synthetic and natural samples. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 7. <http://dx.doi.org/10.1029/2006GC001299>. n/a-n/a.
- Charlou, J., Donval, J., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., Holm, N., 2002. Geochemistry of high H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chem. Geol.* 191, 345–359. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00134-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00134-1).
- Corliss, J.B., Baross, J.A., Hoffman, S.E., 1981. An Hypothesis concerning the relationship between submarine hot springs and the origin of life on Earth. *Oceanol. Acta*.
- D'lemos, R.S., Inglis, J.D., Samson, S.D.I., 2006. A newly discovered orogenic event in Morocco: Neoproterozoic ages for supposed Eburnean basement of the Bou Azzer inlier, Anti-Atlas Mountains. *Precambrian Res.* 147, 65–78. <http://dx.doi.org/10.1016/>

- j.precamres.2006.02.003.
- Day, R., Fuller, M., Schmidt, V.A., 1977. Hysteresis properties of titanomagnetites: Grain-size and compositional dependence. *Phys. Earth Planet. Inter.* 13, 260–267. [http://dx.doi.org/10.1016/0031-9201\(77\)90108-X](http://dx.doi.org/10.1016/0031-9201(77)90108-X).
- Dearing, J.A., Dann, R.J.L., Hay, K., Lees, J.A., Loveland, P.J., Maher, B.A., O'Grady, K., 1996. Frequency-dependent susceptibility measurements of environmental materials. *Geophys. J. Int.* 124, 228–240. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-246X.1996.tb06366.x>.
- Debret, B., Millet, M.-A., Pons, M.-L., Bouilhol, P., Inglis, E., Williams, H., 2016. Isotopic evidence for iron mobility during subduction. *Geology* 44, 215–218. <http://dx.doi.org/10.1130/G37565.1>.
- DePaolo, D.J., 2006. Isotopic effects in fracture-dominated reactive fluid-rock systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 1077–1096. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.022>.
- Dick, H.J.B., Bullen, T., 1984. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas. *Contrib. Mineral. Petrol.* 86, 54–76. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00373711>.
- Ding, K., Seyfried, W., 1992. Determination of Fe-Cl complexing in the low pressure supercritical region (NaCl fluid): Iron solubility constraints on pH of seafloor hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3681–3692. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90161-B](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(92)90161-B).
- Domenichini, B., Perriat, P., Merle, J., Basset, K., Guigue-Millot, N., Bourgeois, S., 1999. Dynamic segregation phenomena during oxidation of titanium ferrites. *J. Mater. Chem.* 9, 1179–1183. <http://dx.doi.org/10.1039/a808732f>.
- Domenichini, B., Amilain-Basset, K., Bourgeois, S., 2002. Dynamic segregation during ferrite oxidation revealed by XPS. *Surf. Interface Anal.* 34, 527–530. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.1353>.
- Donnadiou, Y., Goddérès, Y., Ramstein, G., Nédélec, A., Meert, J., 2004. A “snowball Earth” climate triggered by continental break-up through changes in runoff. *Nature* 428, 303–306. <http://dx.doi.org/10.1038/nature02408>.
- Douville, E., Charlou, J.L., Oelkers, E.H., Bienvenu, P., Colon, C.F.J., Donval, J.P., Fouquet, Y., Prieur, D., Appriou, P., 2002. The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* 184, 37–48.
- Droop, G.T.R., 1987. A general equation for estimating Fe<sup>3+</sup> concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineral. Mag.* 51, 431–435.
- Dunlop, D.J., Özdemir, O., 1997. *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers*. Cambridge University Press.
- Dunlop, D.J., 2002a. Theory and application of the Day plot (Mrs/Ms versus Hcr/Hc) 2. Application to data for rocks, sediments, and soils. *J. Geophys. Res.* 107, 2057. <http://dx.doi.org/10.1029/2001JB000487>.
- Dunlop, D.J., 2002b. Theory and application of the Day plot (Mrs/Ms versus Hcr/Hc) 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data. *J. Geophys. Res.* 107, 2056. <http://dx.doi.org/10.1029/2001JB000486>.
- Egli, R., 2013. VARIFORC: An optimized protocol for calculating non-regular first-order reversal curve (FORC) diagrams. *Global Planet. Change* 110, 302–320.
- El Hadi, H., Simancas, J.F., Martínez-Poyatos, D., Azor, A., Tahiri, A., Montero, P., Fanning, C.M., Bea, F., González-Lodeiro, F., 2010. Structural and geochronological constraints on the evolution of the Bou Azzer Neoproterozoic ophiolite (Anti-Atlas, Morocco). *Precambrian Res.* 182, 1–14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2010.06.011>.
- Evans, B.W., 2004. The serpentinite multisystem revisited: chrysotile is metastable. *Int. Geol. Rev.* 46, 479–506. <http://dx.doi.org/10.2747/0020-6814.46.6.479>.
- Evans, B.W., 2010. Lizardite versus antigorite serpentinite: Magnetite, hydrogen, and life (?). *Geology* 38, 879–882. <http://dx.doi.org/10.1130/G31158.1>.
- Fanlo, I., Gervilla, F., Colás, V., Subías, I., 2015. Zn-, Mn- and Co-rich chromian spinels from the Bou-Azzer mining district (Morocco): constraints on their relationship with the mineralizing process. *Ore Geol. Rev.* 71, 82–98. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.05.006>.
- Früh-Green, G.L., Connolly, J.A.D., Plas, A., Kelley, D.S., Grobety, B., 2004. Serpentinization of oceanic peridotites: implications for geochemical cycles and biological activity. *Subseafloor Biosph. Mid-Ocean Ridges*. AGU Geophys. Monogr. 144, 119–136. <http://dx.doi.org/10.1029/144GM08>.
- Fujii, M., Okino, K., Sato, H., Nakamura, K., Sato, T., Yamazaki, T., 2016a. Variation in magnetic properties of serpentinized peridotites exposed on the Yokoniwa Rise, Central Indian Ridge: Insights into the role of magnetite in serpentinization. *Geochemistry. Geophys. Geosyst.* 17, 5024–5035. <http://dx.doi.org/10.1002/2016GC006511>.
- Fujii, M., Okino, K., Sato, T., Sato, H., Nakamura, K., 2016b. Origin of magnetic highs at ultramafic hosted hydrothermal systems: insights from the Yokoniwa site of Central Indian Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.02.018>.
- Furnes, H., Dilek, Y., de Wit, M., 2015. Precambrian greenstone sequences represent different ophiolite types. *Gondwana Res.* 27, 649–685. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gr.2013.06.004>.
- Gahlan, H.A., Arai, S., Ahmed, A.H., Ishida, Y., Abdel-Aziz, Y.M., Rahimi, A., 2006. Origin of magnetite veins in serpentinite from the Late Proterozoic Bou-Azzer ophiolite, Anti-Atlas, Morocco: An implication for mobility of iron during serpentinization. *J. African Earth Sci.* 46, 318–330. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2006.06.003>.
- Gasquet, D., Levresse, G., Cheilletz, A., Azizi-Samir, M.R., Mouttaqi, A., 2005. Contribution to a geodynamic reconstruction of the Anti-Atlas (Morocco) during Pan-African times with the emphasis on inversion tectonics and metallogenic activity at the Precambrian-Cambrian transition. *Precambrian Res.* 140, 157–182. <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2005.06.009>.
- Gasquet, D., Ennih, N., Liégeois, J.-P., Soulaïmani, A., Michard, A., 2008. The Pan-African belt. In: *Continental Evolution: The Geology of Morocco*. Springer, Berlin Heidelberg, pp. 33–64. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-77076-3\\_2](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-77076-3_2).
- Gehring, A.U., Fisher, H., Louvel, M., Kunze, K., Weidler, P.G., 2009. High temperature stability of natural maghemite: a magnetic and spectroscopic study. *Geophys. J. Int.* 179, 1361–1371.
- Gernon, T.M., Hincks, T.K., Tyrrell, T., Rohling, E.J., Palmer, M.R., 2016. Snowball Earth ocean chemistry driven by extensive ridge volcanism during Rodinia breakup. *Nat. Geosci.* 9, 242–248. <http://dx.doi.org/10.1038/ngeo2632>.
- González-Jiménez, J.M., Kerestédjian, T., Fernández, J.A.P., Linares, F.G., 2009. Metamorphism on chromite ores from the dobromirski ultramafic massif, rhodope mountains (SE Bulgaria). *Geol. Acta* 7, 413–429.
- Guillot, S., Schwartz, S., Reynard, B., Agard, P., Prigent, C., 2015. Tectonic significance of serpentinites. *Tectonophysics* 646, 1–19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tecto.2015.01.020>.
- Harrison, R.J., Feinberg, J.M., 2008. FORCinel: An improved algorithm for calculating first-order reversal curve distributions using locally weighted regression smoothing. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 9. <http://dx.doi.org/10.1029/2008GC001987>. n/a/n/a.
- Hefferan, K.P., Admou, H., Hilal, R., Karson, J.A., Saquaque, A., Juteau, T., Bohn, M.M., Samson, S.D., Kornprobst, J.M., 2002. Proterozoic blueschist-bearing mélange in the Anti-Atlas Mountains, Morocco. *Precambrian Res.* 118, 179–194. [http://dx.doi.org/10.1016/S0301-9268\(02\)00109-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0301-9268(02)00109-2).
- Heslop, D., Dekkers, M.J., Kruiver, P.P., Van Oorschot, I.H.M., 2002. Analysis of isothermal remanent magnetization acquisition curves using the expectation-maximization algorithm. *Geophys. J. Int.* 148, 58–64. <http://dx.doi.org/10.1046/j.0956-540x.2001.01558.x>.
- Holser, W.T., Schaefer, C.J., 1961. Hydrothermal magnetite. *Geol. Soc. Am. Bull.* 72, 369. [http://dx.doi.org/10.1130/0016-7606\(1961\)72\[369:HM\]2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1130/0016-7606(1961)72[369:HM]2.0.CO;2).
- Horen, H., Soubbrand, M., Kierczak, J., Joussein, E., Néel, C., 2014. Magnetic characterization of ferrichromite in soils developed on serpentinites under temperate climate. *Geoderma* 235, 83–89. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.06.026>.
- Hrouda, F., Pokorný, J., Chadima, M., 2015. Limits of out-of-phase susceptibility in magnetic granulometry of rocks and soils. *Stud. Geophys. Geod.* 59, 294–308. <http://dx.doi.org/10.1007/s11200-014-0948-5>.
- Hu, H., Li, J.-W., Lentz, D., Ren, Z., Zhao, X.-F., Deng, X.-D., Hall, D., 2014. Dissolution–reprecipitation process of magnetite from the Chengchao iron deposit: Insights into ore genesis and implication for in-situ chemical analysis of magnetite. *Ore Geol. Rev.* 57, 393–405. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.07.008>.
- Inglis, J.D., D'Lemos, R.S., Samson, S.D., Admou, H., 2005. Geochronological Constraints on Late Precambrian Intrusion, Metamorphism, and Tectonism in the Anti-Atlas Mountains. *J. Geol.* 113, 439–450. <http://dx.doi.org/10.1086/430242>.
- Ishii, T., Robinson, P.T., Maekawa, H., Fiske, R., 1992. Petrological Studies of Peridotites from Diapiric Serpentinite Seamounts in the Izu-Ogasawara-Mariana Forearc, Leg 125. In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, 125 Scientific Results*. Ocean Drilling Program, pp. 445–486. doi: <http://dx.doi.org/10.2973/odp.proc.sr.125.129.1992>.
- Iyer, K., Austrheim, H., John, T., Jamtveit, B., 2008. Serpentinization of the oceanic lithosphere and some geochemical consequences: constraints from the Leka Ophiolite Complex, Norway. *Chem. Geol.* 249, 66–90. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.12.005>.
- Johnson, C.M., Beard, B.L., Klein, C., Beukes, N.J., Roden, E.E., 2008. Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 151–169. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2007.10.013>.
- Kądziółko-Hofmokl, M., Delura, K., Bylina, P., Jeleńska, M., Kruczyk, J., 2008. Mineralogy and magnetism of Fe-Cr spinel series minerals from podiform chromitites and dunites from Tapadla (Sudetic ophiolite, SW Poland) and their relationship to palaeomagnetic results of the dunites. *Geophys. J. Int.* 175, 885–900. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-246X.2008.03933.x>.
- Kądziółko-Hofmokl, M., Jeleńska, M., Delura, K., Bylina, P., 2010. Magnetic mineralogy and paleomagnetism of serpentinized ultramafic rocks from the Braszowice-Brzeźnica fragment of Sudetic paleozoic ophiolite. *Acta Geophys.* 269–299.
- Kalczynski, M.J., Gates, A.E., 2014. Hydrothermal alteration, mass transfer and magnetite mineralization in dextral shear zones, western Hudson Highlands, New York, United States. *Ore Geol. Rev.* 61, 226–247. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.02.007>.
- Kelemen, P.B., Matter, J., 2008. In situ carbonation of peridotite for CO<sub>2</sub> storage. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105, 17295–17300. <http://dx.doi.org/10.1073/PNAS.0805794105>.
- Kelley, D.S., Karson, J.A., Früh-Green, G.L., Yoerger, D.R., Shank, T.M., Butterfield, D.A., Hayes, J.M., Schrenk, M.O., Olson, E.J., Proskurowski, G., Jakuba, M., Bradley, A., Larson, B., Ludwig, K., Glickson, D., Buckman, K., Bradley, A.S., Brazelton, W.J., Roe, K., Elend, M.J., Delacour, A., Bernasconi, S.M., Lilley, M.D., Baross, J.A., Summons, R.E., Sylva, S.P., 2005. A serpentinite-hosted ecosystem: the lost city hydrothermal field. *Science* 80, 307.
- Kimball, K.L., 1990. Effects of hydrothermal alteration on the compositions of chromian spinels. *Contrib. Mineral. Petrol.* 105, 337–346. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00306543>.
- Klein, F., Bach, W., Jöns, N., McCollom, T., Moskowitz, B., Berquó, T., 2009. Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6868–6893. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.021>.
- Klein, F., Bach, W., Humphris, S.E., Kahl, W.-A., Jöns, N., Moskowitz, B., Berquó, T.S., 2014. Magnetite in seafloor serpentinite—Some like it hot. *Geology* 42.
- Kruiver, P.P., Dekkers, M.J., Heslop, D., 2001. Quantification of magnetic coercivity components by the analysis of acquisition curves of isothermal remanent magnetization. *Earth Planet. Sci. Lett.* 189, 269–276.
- Kump, L.R., Seyfried, W.E., 2005. Hydrothermal Fe fluxes during the Precambrian: Effect of low oceanic sulfate concentrations and low hydrostatic pressure on the

- composition of black smokers. *Earth Planet. Sci. Lett.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2005.04.040>.
- Lackner, K.S., Wendt, C.H., Butt, D.P., Joyce, E.L., Sharp, D.H., 1995. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy* 20, 1153–1170. [http://dx.doi.org/10.1016/0360-5442\(95\)00071-N](http://dx.doi.org/10.1016/0360-5442(95)00071-N).
- Leblanc, M., 1975. *Ophiolites Précambriennes et Gîtes Arséniés de Cobalt (Bou Azzer – Maroc)*. Université Paris VI, Paris.
- Leblanc, M., 1981. Chapter 17 The Late Proterozoic Ophiolites of Bou Azzer (Morocco): Evidence for Pan-African Plate Tectonics. *Dev. Precambrian Geol.* 4, 435–451. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0166-2635\(08\)70022-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0166-2635(08)70022-7).
- Lee, C.-T.A., Yeung, L.Y., McKenzie, N.R., Yokoyama, Y., Ozaki, K., Lenardic, A., 2016. Two-step rise of atmospheric oxygen linked to the growth of continents. *Nat. Geosci.* 9, 417–424. <http://dx.doi.org/10.1038/ngeo2707>.
- Macouin, M., Rouses, S., Ganne, J., Denèle, Y., Trindade, R.I.F., 2015. Is the Neoproterozoic oxygen burst a supercontinent legacy? *Front. Earth Sci.* 3, 44. <http://dx.doi.org/10.3389/feart.2015.00044>.
- Maffion, M., Morris, A., Plümper, O., van Hinsbergen, D.J.J., 2014. Magnetic properties of variably serpentinized peridotites and their implication for the evolution of oceanic core complexes. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 15, 923–944. <http://dx.doi.org/10.1002/2013GC004993>.
- Malvoisin, B., Brunet, C., Carlut, J., Rouméjon, S., Cannat, M., 2012a. Serpentinization of oceanic peridotites: 2. Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrothermal alteration. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 117 <http://dx.doi.org/10.1029/2011JB008842>. n/a-n/a.
- Malvoisin, B., Carlut, J., Brunet, F., 2012b. Serpentinization of oceanic peridotites: 1. A high-sensitivity method to monitor magnetite production in hydrothermal experiments. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 117 <http://dx.doi.org/10.1029/2011JB008612>. n/a-n/a.
- Marques, A.F.A., Barriga, F.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. *Mar. Geol.* 245, 20–39. <http://dx.doi.org/10.1016/j.margeo.2007.05.007>.
- Maxbauer, D.P., Feinberg, J.M., Fox, D.L., 2016. MAX UnMix: a web application for unmixing magnetic coercivity distributions. *Comput. Geosci.* 95, 140–145. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cageo.2016.07.009>.
- McCollom, T.M., Bach, W., 2009. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 856–875. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.032>.
- Mellini, M., Rumori, C., Viti, C., 2005. Hydrothermally reset magmatic spinels in retrograde serpentinites: formation of “ferritchromit” rims and chlorite aureoles. *Contrib. Mineral. Petrol.* 149, 266–275. <http://dx.doi.org/10.1007/s00410-005-0654-y>.
- Ménez, B., Pasini, V., Brunelli, D., 2012. Life in the hydrated suboceanic mantle. *Nat. Geosci.* 5, 133–137. <http://dx.doi.org/10.1038/ngeo1359>.
- Merlini, A., Grieco, G., Diella, V., 2009. Ferritchromite and chromian-chlorite formation in m é lange-hosted Kalkan chromitite (Southern Urals, Russia). *Am. Mineral.* 94, 1459–1467.
- Mével, C., 2003. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *C.R. Geosci.* 335, 825–852. <http://dx.doi.org/10.1016/j.crte.2003.08.006>.
- Müntener, O., 2010. Serpentine and serpentinization: a link between planet formation and life. *Geology* 38, 959–960. <http://dx.doi.org/10.1130/focus102010.1>.
- Naidoo, D.D., Bloomer, S.H., Saquaque, A., Hefferan, K., 1991. Geochemistry and significance of metavolcanic rocks from the Bou Azzer-El Graara ophiolite (Morocco). *Precambrian Res.* 53, 79–97.
- O’Hanley, D.S., 1996. Serpentinization: Record of Tectonic and Petrologic History.
- Oufi, O., Cannat, M., Horen, H., 2002. Magnetic properties of variably serpentinized abyssal peridotites. *J. Geophys. Res.* 107, 2095. <http://dx.doi.org/10.1029/2001JB000549>.
- Petrovský, E., Kapička, A., 2006. On determination of the Curie point from thermomagnetic curves. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 111 <http://dx.doi.org/10.1029/2006JB004507>. n/a-n/a.
- Pike, C.R., Roberts, A.P., Verosub, K.L., 1999. Characterizing interactions in fine magnetic particle systems using first order reversal curves. *J. Appl. Geophys.* 85.
- Purtov, V.K., Kholodnov, V.V., Anfilogov, V.N., Nechkin, G.S., 1989. The role of chlorine in the formation of magnetite skarns. *Int. Geol. Rev.* 31, 63–71. <http://dx.doi.org/10.1080/00206818909465861>.
- Robbins, M., Wertheim, G.K., Sherwood, R.C., Buchanan, D.N.E., 1971. Magnetic properties and site distributions in the system FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(Fe<sub>2</sub>+Cr<sub>2</sub>-xFe<sub>3</sub>+O<sub>4</sub>). *J. Phys. Chem. Solids* 32, 717–729. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697\(71\)80412-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697(71)80412-2).
- Roberts, A.P., Pike, C.R., Verosub, K.L., 2000. First-order reversal curve diagrams: a new tool for characterizing the magnetic properties of natural samples. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 105, 28461–28475. <http://dx.doi.org/10.1029/2000JB900326>.
- Rouméjon, S., Cannat, M., 2014. Serpentinization of mantle-derived peridotites at mid-ocean ridges: Mesh texture development in the context of tectonic exhumation. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 15, 2354–2379. <http://dx.doi.org/10.1002/2013GC005148>.
- Rouméjon, S., Cannat, M., Agrinier, P., Godard, M., Andreani, M., 2015. Serpentinization and Fluid Pathways in Tectonically Exhumed Peridotites from the Southwest Indian Ridge (62–65 E). *J. Petrol.* 56, 703–734. <http://dx.doi.org/10.1093/petrology/egv014>.
- Russell, M.J., Arndt, N.T., 2005. Geodynamic and metabolic cycles in the Hadean. *Biogeosciences* 2, 97–111.
- Samson, S.D., Inglis, J.D., D’Lemos, R.S., Admou, H., Blichert-Toft, J., Hefferan, K., 2004. Geochronological, geochemical, and Nd–Hf isotopic constraints on the origin of Neoproterozoic plagiogranites in the Tasirwine ophiolite, Anti-Atlas orogen, Morocco. *Precambrian Res.* 135, 133–147. <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2004.08.003>.
- Säntti, J., Kontinen, A., Sorjonen-Ward, P., Johanson, B., Pakkanen, L., 2006. Metamorphism and chromite in serpentinized and carbonate-silica-altered peridotites of the paleoproterozoic outokumpu-jormua ophiolite belt, Eastern Finland. *Int. Geol. Rev.* 48, 494–546. <http://dx.doi.org/10.2747/0020-6814.48.6.494>.
- Saquaque, A., Admou, H., Karson, J., Hefferan, K., Reuber, I., 1989. Precambrian accretionary tectonics in the Bou Azzer-El Graara region, Anti-Atlas, Morocco. *Geology* 17, 1107. [http://dx.doi.org/10.1130/0091-7613\(1989\)017<1107:PATITB>2.3.CO;2](http://dx.doi.org/10.1130/0091-7613(1989)017<1107:PATITB>2.3.CO;2).
- Saumur, B.M., Hattori, K., 2013. Zoned Cr-spinel and ferritchromite alteration in forearc mantle serpentinites of the Rio San Juan Complex, Dominican Republic. *Mineral. Mag.* 77.
- Schwartz, S., 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* 178, 197–210. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2012.11.023>.
- Seifritz, W., 1990. CO<sub>2</sub> disposal by means of silicates. *Nature* 345, 486. <http://dx.doi.org/10.1038/345486b0>.
- Seyfried, W.E., Foustoukos, D.I., Fu, Q., 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 3872–3886. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2007.05.015>.
- Seyfried, W.E., Pester, N.J., Ding, K., Rough, M., 2011. Vent fluid chemistry of the Rainbow hydrothermal system (36°N, MAR): Phase equilibria and in situ pH controls on seafloor alteration processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 1574–1593. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2011.01.001>.
- Sleep, N.H., Meibom, A., Fridriksson, T., Coleman, R.G., Bird, D.K., 2004. H<sub>2</sub>-rich fluids from serpentinization: geochemical and biotic implications. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 101 <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0405289101>. 12818–23.
- Toft, P.B., Arkani-Hamed, J., Haggerty, S.E., 1990. The effects of serpentinization on density and magnetic susceptibility: a petrophysical model. *Phys. Earth Planet. Int.* 65, 137–157. [http://dx.doi.org/10.1016/0031-9201\(90\)90082-9](http://dx.doi.org/10.1016/0031-9201(90)90082-9).
- Triantafyllou, A., 2016. Géodynamique d’un système d’arc océanique néoproterozoïque de l’anti-atlas marocain; contribution à la résolution du paradoxe de la croissance continentale. (Ph.D. thesis) Université de Mons, Université de Nantes.
- Wafik, A., Admou, H., Saquaque, A., El Boukhari, A., Juteau, T., 2001. Les minéralisations sulfurées à Cu-Fe et les altérations associées dans les ophiolites Portérozoïques de Bou Azzer et de Khzama (Anti-Atlas, Maroc). Cu-Fe sulfureous mineralisations and the associated alterations in the Bou Azzer and Khzama Proterozoic op. *Ophiolite* 26, 47–62. <http://dx.doi.org/10.4454/OFIOLITI.V26I1.130>.
- Walsh, G.J., Benziane, F., Aleinikoff, J.N., Harrison, R.W., Yazidi, A., Burton, W.C., Quick, J.E., Saadane, A., 2012. Neoproterozoic tectonic evolution of the Jebel Saghro and Bou Azzer—El Graara inliers, eastern and central Anti-Atlas, Morocco. *Precambrian Res.* 216, 23–62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2012.06.010>.
- Wasilewski, P., Virgo, D., Ulmer, G.C., Schwerer, F.C., 1975. Magnetochemical characterization of Fe(FexCr<sub>2</sub>-x)O<sub>4</sub> spinels. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 889–902. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(75\)90035-6](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(75)90035-6).
- Yanhe, L., Kejun, H., Wan, Defang, Zhang, Z., Yue, G., 2014. Precambrian banded iron formations in the North China Craton: silicon and oxygen isotopes and genetic implications. *Ore Geol. Rev.* 57, 299–307. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.09.011>.
- Yu, Y., Dunlop, D.J., Özdemir, Ö., Ueno, H., 2001. Magnetic properties of Kurokami pumices from Mt. Sakurajima, Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.* 192, 439–446. [http://dx.doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00464-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00464-2).
- Ziemiak, S.E., Castelli, R.A., 2003. Immiscibility in the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel binary. *J. Phys. Chem. Solids* 64, 2081–2091. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00237-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00237-3).

Appendix 1: Representative EPMA analysis of Cr-spinel grains from North Ait Ahmane serpentinites

Target	AH14 Cr-1		AH14 Cr-3		AH14 Cr-5		AA0101F Cr-3			AA0101F Cr-6			AA0101F Cr-7			AA0101E Cr-3		AA0101E Cr-4	
	Core	Ferritchr.	Core	Ferritchr.	Core	Ferritchr.	Core	Ferritchr.	Cr-mag.	Core	Ferritchr.	Cr-mag.	Core	Ferritchr.	Cr-mag.	Ferritchr.	Cr-mag.	Ferritchr.	Cr-mag.
SiO <sub>2</sub>	0.031	0.005	0.003	b.d.l.	0.049	0.006	0.025	0.027	0.026	0.072	0.060	0.024	0.023	b.d.l.	b.d.l.	0.009	0.042	0.017	b.d.l.
TiO <sub>2</sub>	0.011	0.028	0.017	0.054	0.034	0.048	0.016	0.014	0.018	0.013	0.017	0.028	0.021	0.005	b.d.l.	0.022	0.004	0.002	b.d.l.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.374	4.940	13.523	0.609	12.658	0.458	16.121	1.100	0.066	16.794	0.150	0.051	14.583	0.313	0.086	0.270	0.065	0.258	0.071
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52.690	32.315	52.733	26.956	51.888	28.323	51.036	34.902	11.777	51.788	27.068	10.702	51.041	28.579	10.941	30.034	16.682	24.334	9.976
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.488	32.995	3.702	42.054	5.324	40.932	2.611	34.055	57.957	1.490	42.202	59.164	4.339	40.446	58.517	39.245	52.501	44.989	58.620
FeO	19.789	24.518	20.581	26.263	22.007	25.960	17.712	23.679	26.831	18.187	24.457	27.635	18.954	24.299	26.963	24.723	26.431	25.018	27.141
MnO	0.338	0.567	0.472	0.436	0.453	0.604	0.644	0.848	0.328	0.534	0.888	0.282	0.696	0.903	0.276	0.701	0.353	0.672	1.228
MgO	8.838	4.444	8.252	2.822	7.368	2.903	9.983	4.251	2.060	9.995	3.374	1.763	9.098	3.396	1.930	3.382	2.217	3.149	1.188
ZnO	0.547	0.221	0.392	0.121	0.432	0.177	0.666	0.193	0.111	0.695	0.257	0.000	0.647	0.216	0.000	0.312	0.268	0.139	0.075
NiO	0.078	0.472	0.046	0.361	0.041	0.337	0.000	0.415	0.884	0.023	0.482	0.788	0.000	0.497	0.911	0.383	0.710	0.556	0.593
<b>Sum</b>	100.106	100.033	99.675	99.315	100.212	99.411	98.815	99.069	99.174	99.568	98.473	99.649	99.403	98.156	98.714	98.698	98.563	98.578	98.299
Si	0.001	0.000	0.000	b.d.l.	0.002	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	b.d.l.	b.d.l.	0.000	0.002	0.001	b.d.l.
Ti	0.000	0.001	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	b.d.l.	0.001	0.000	0.000	b.d.l.
Al	0.518	0.207	0.527	0.027	0.496	0.020	0.619	0.047	0.003	0.638	0.007	0.002	0.565	0.014	0.004	0.012	0.003	0.011	0.003
Cr	1.369	0.908	1.379	0.793	1.365	0.832	1.315	1.011	0.351	1.320	0.800	0.318	1.326	0.846	0.328	0.885	0.499	0.720	0.303
Fe <sub>3</sub>	0.111	0.883	0.092	1.177	0.133	1.145	0.064	0.939	1.643	0.036	1.188	1.676	0.107	1.140	1.668	1.101	1.495	1.267	1.694
Fe <sub>2</sub>	0.544	0.729	0.569	0.817	0.612	0.807	0.483	0.725	0.845	0.490	0.765	0.870	0.521	0.761	0.854	0.771	0.836	0.783	0.872
Mn	0.009	0.017	0.013	0.014	0.013	0.019	0.018	0.026	0.010	0.015	0.028	0.009	0.019	0.029	0.009	0.022	0.011	0.021	0.040
Mg	0.433	0.236	0.407	0.157	0.366	0.161	0.485	0.232	0.116	0.480	0.188	0.099	0.446	0.190	0.109	0.188	0.125	0.176	0.068
Zn	0.013	0.006	0.010	0.003	0.011	0.005	0.016	0.005	0.003	0.017	0.007	b.d.l.	0.016	0.006	b.d.l.	0.009	0.007	0.004	0.002
Ni	0.002	0.013	0.001	0.011	0.001	0.010	b.d.l.	0.012	0.027	0.001	0.014	0.024	0.000	0.015	0.028	0.011	0.022	0.017	0.018
<b>tot. cat.</b>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
<b>tot. oxy.</b>	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<b>Cr#</b>	0.73	0.81	0.72	0.97	0.73	0.98	0.68	0.96	0.99	0.67	0.99	0.99	0.70	0.98	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99
<b>Mg#</b>	0.44	0.24	0.42	0.16	0.37	0.17	0.50	0.24	0.12	0.49	0.20	0.10	0.46	0.20	0.11	0.20	0.13	0.18	0.07
<b>Y(Fe<sub>3+</sub>)</b>	0.06	0.44	0.05	0.59	0.07	0.57	0.03	0.47	0.82	0.02	0.60	0.84	0.05	0.57	0.83	0.55	0.75	0.63	0.85

b.d.l is for below detection limit

Cr# is Cr/(Cr+Al)

Mg# is Mg/(Mg + Fe<sup>2+</sup>)

Y(Fe<sup>3+</sup>) is Fe<sup>3+</sup>/(Fe<sup>3+</sup> + Al + Cr)

**Appendix 2:** Magnetic susceptibility, hysteresis parameters and magnetite content for North Ait Ahmane serpentinites

Type of sample	Highly hydrothermalized				Unaffected or weakly affected by hydrothermalism									
Name	AA0101F <sub>mean</sub> *	AA0101E <sub>mean</sub> *	MH01 <sub>mean</sub> *	AH22	AA02	AH14a	AH14b	AH15	AH18	AH19a	AH19b	AH21	AH24	L69
$\chi$ ( $10^{-6}$ A.m <sup>2</sup> /kg)	18.80	12.28	25.91	27.29	59.96	26.10	-	31.40	33.81	30.18	34.12	53.39	22.59	47.96
Mr (Am <sup>2</sup> /kg)	0.051	0.031	0.109	0.130	0.354	0.404	1.280	0.176	0.844	0.144	0.277	0.219	0.105	1.008
Ms (Am <sup>2</sup> /kg)	1.749	1.116	2.933	3.605	7.235	3.154	9.321	3.719	4.151	3.737	4.115	6.476	2.766	6.087
Hcr (T)	0.016	0.016	0.016	0.015	0.011	0.025	0.026	0.015	0.037	0.015	0.021	0.014	0.017	0.031
Hc (T)	0.003	0.003	0.004	0.004	0.003	0.012	0.013	0.005	0.017	0.004	0.007	0.003	0.004	0.013
Mr/Ms	0.030	0.029	0.036	0.036	0.049	0.128	0.137	0.047	0.203	0.039	0.067	0.034	0.038	0.166
Hcr/Hc	5.195	5.369	4.369	3.699	3.228	2.078	1.995	2.963	2.209	3.691	2.953	4.163	4.022	2.383
m (wt. %)	1.902	1.213	3.188	3.919	7.864	3.429	10.140	4.043	4.512	4.062	4.473	7.039	3.007	6.617

\*: Mean values of high resolution sampling

### II.3.2. Fumeur noir fossile et $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau des océans au Néoprotérozoïque

Cette partie fait l'objet d'un article soumis à la revue *Nature Communications* intitulé :

***“Fossil black smoker yields oxygen isotopic composition of Neoproterozoic seawater”***

par F. Hodel, M. Macouin, R.I.F. Trindade, A. Triantafyllou, J. Ganne, V. Chavagnac, J. Berger, M. Rospabé, C. Destrigneville, J. Carlut, N. Ennih, P. Agrinier.

## Fossil black smoker yields oxygen isotopic composition of Neoproterozoic seawater

F. Hodel<sup>\*1,2</sup>, M. Macouin<sup>1</sup>, R.I.F. Trindade<sup>2</sup>, A. Triantafyllou<sup>3</sup>, J. Ganne<sup>1</sup>, V. Chavagnac<sup>1</sup>, J. Berger<sup>1</sup>, M. Rospabé<sup>1</sup>, C. Destrigneville<sup>1</sup>, J. Carlut<sup>4</sup>, N. Ennih<sup>5</sup>, P. Agrinier<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Géosciences Environnement Toulouse, OMP, Univ. Toulouse III, CNRS, IRD, 31400 Toulouse, France

<sup>2</sup> Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Univ. de São Paulo, 05508-900 São Paulo, Brazil

<sup>3</sup> Laboratoire de Planétologie et Géodynamique, UMR-CNRS 6112, Univ. de Nantes, 44322 Nantes, France

<sup>4</sup> Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, Univ. Paris Diderot, UMR 7154, CNRS, Paris, France

<sup>5</sup> Univ. Chouaib Doukkali, Faculté des Sciences, Département de Géologie, EGGPG, 24000 El Jadida, Morocco

Correspondence to: F. Hodel, florent.hodel@hotmail.fr

**The evolution of the seawater oxygen isotopic composition ( $\delta^{18}\text{O}$ ) through time remains controversial. Yet the past  $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$  is key to assess past seawater temperatures, providing insights into past climate change and life evolution. Here we provide a new and unprecedentedly precise  $\delta^{18}\text{O}$  composition of  $-1.33 \pm 0.98 \text{ ‰}$  (vs. SMOW) for the Neoproterozoic bottom seawater that supports a constant oxygen isotope composition through time. This was possible given the discovery of a fossil ultramafic-hosted black smoker type hydrothermal system in the North Aït Ahmane ultramafic unit of the 760-700 Ma Bou Azzer Ophiolite (Anti-Atlas, Morocco). This unit hosts an untapped archive for the ocean oxygen isotopic composition consisting in pure magnetite veins directly precipitated from a seawater-derived fluid at  $277 \pm 10 \text{ °C}$ . Data presented here suggest that Neoproterozoic  $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$  and the submarine hydrothermal processes were likely similar to present-day. They also imply that seawater temperatures were 15 to 30 °C warmer than today just before the Sturtian (720-660 Ma) glaciation and the major biological diversification events that followed.**

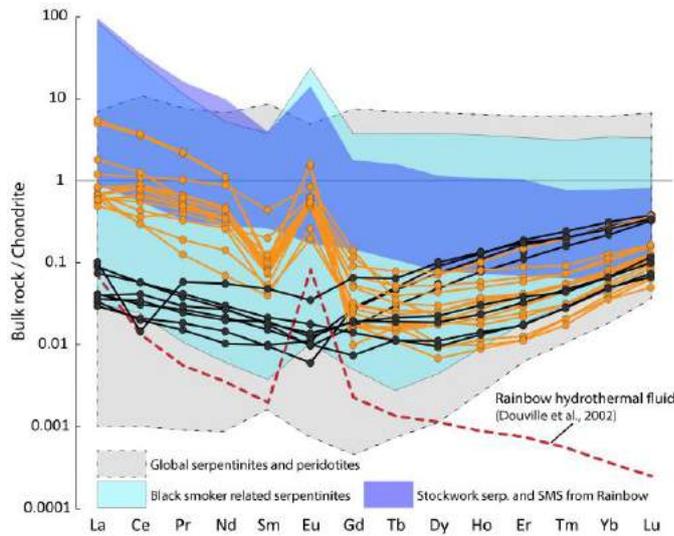
Were ancient oceans warmer than present-day ocean? This is an old and still unsettled debate that relates directly to the evolution of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$  through time<sup>1-7</sup>. Based on the early recognition that the older the carbonates are, the more negative their  $\delta^{18}\text{O}$  values are, some authors suggested that  $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$  has dramatically increased since the Precambrian<sup>2,5</sup>. Jaffrés et al.<sup>2</sup> modeled an evolution from -13.3 to 0 ‰ of the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$  since 3.4 Ga; the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$  for the Neoproterozoic being -6.4‰. According to this hypothesis, seawater paleotemperature would be rather constant through time with temperatures similar to present-day ones since 3.4 Ga<sup>2</sup>. Conversely, theoretical considerations suggest that the  $\delta^{18}\text{O}$  of the oceans remained buffered to a value of  $0 \pm 2$  ‰ since the early Archean due to seawater interaction with the oceanic lithosphere<sup>4,8</sup>. Recently, this idea of a rather constant  $\delta^{18}\text{O}$  seawater for almost all the Earth's history was supported by data from chert-hosted kerogen<sup>6</sup> and serpentinite<sup>9</sup>, which provided  $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$  values of  $0 \pm 5$  ‰ since 3.5 Ga. In this case, the oldest ocean would be much warmer, with values 50-60 °C higher than today at 3.5 Ga<sup>6,7</sup>. Until now, the test for these two hypotheses (increasing or constant  $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$  over time) has hinged almost completely on the sedimentary isotope record. But the sedimentary isotopic signal is known to be significantly affected by secondary processes such as evaporation, continental water percolation and post-depositional interaction with pore-water leading to important deviations from the true seawater value<sup>6</sup>. In the same way, the serpentinite data, may not be directly representative of the seawater  $\delta^{18}\text{O}$  too, because the provided isotopic signal is partially controlled by the silicate minerals during serpentinization<sup>5,9</sup>. Therefore, a more accurate determination of the bottom seawater  $\delta^{18}\text{O}$  is still required to ultimately test the available hypotheses for  $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$ , and temperature evolution. Here we investigate the serpentinites of the 760-700 Ma<sup>10</sup> Bou Azzer ophiolite<sup>11</sup> (Anti-Atlas, Morocco), hosting massive and well-preserved magnetite veins<sup>11-13</sup>. We confirm that these veins derived from a black smoker type abyssal hydrothermalism<sup>13</sup>. This high quality isotopic archive consisting in pure magnetite from the massive veins allows us to propose an accurate  $\delta^{18}\text{O}$  value for the Neoproterozoic bottom seawater.

### **Relics of a black smoker type hydrothermalism**

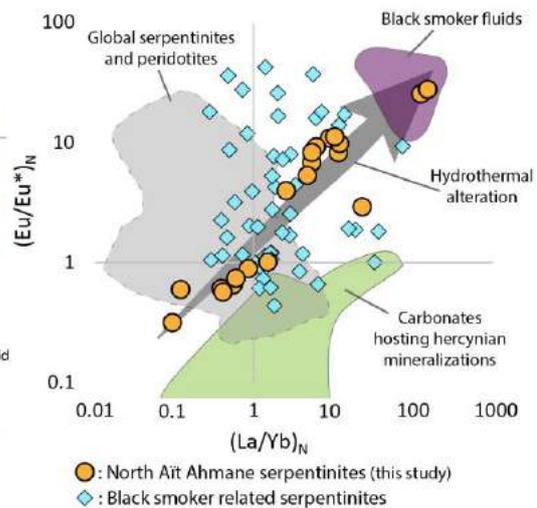
Most present-day abyssal black-smoker fluids exhibit strong LREE and Eu enrichments<sup>14,15</sup> (Fig. 1 and Fig. 2). In ultramafic rocks, these REE patterns are reported only for serpentinites originated directly from ultramafic-hosted, black smoker type, hydrothermal vent fields (Fig. 2). They are explained by the greater mobility of these elements in acidic Cl-rich fluids due to chlorine complexation at low pH<sup>14,15</sup>. This particular physico-chemical setting is also advanced

to explain the ability of such Cl-rich fluids to mobilize and transport significant amounts of transition metals including iron<sup>14</sup>. Due to hydrothermal fluid/rock interactions, serpentinites from the Rainbow black smoker vent field also display high As and Sb bulk rock contents<sup>16,17</sup> and important Mn enrichments (up to 4.53 wt. % MnO) in Cr-spinels alteration rims<sup>18</sup>.

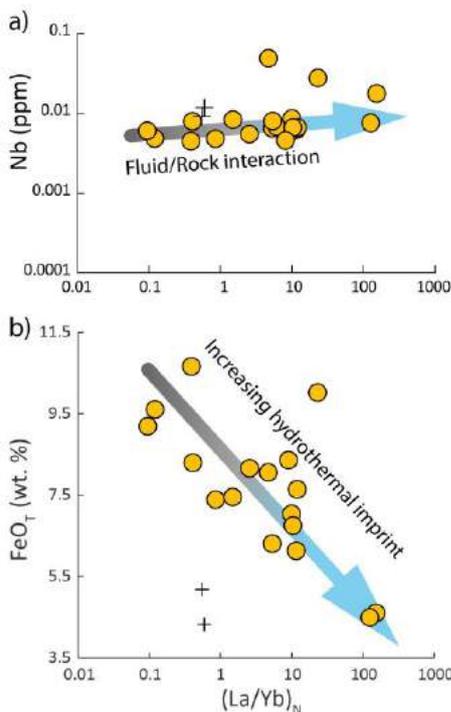
Here, we report identical geochemical features for the serpentinites of the North Aït Ahmane unit of the Bou Azzer ophiolite (760-700 Ma, Morocco). These serpentinites experienced intense hydrothermal activity along plurimetric fluid circulation zones, which contain unusually massive, up to 5 cm thick magnetite veins<sup>11-13</sup>. They clearly display a strong LREE enrichment ( $[\text{La}/\text{Yb}]_N$  up to 152.03) correlated with a positive Eu anomaly ( $[\text{Eu}/\text{Eu}^*]_N$  up to 27.43) (Fig. 1 and Fig. 2). Further support for the hydrothermal origin of this chemical signature, in opposition to a magmatic refertilization processes, is provided by the lack of correlation between HFSE and LREE enrichments in our samples, since HFSE are immiscible in low-temperature aqueous solutions<sup>19-21</sup> (Fig. 3a). Interestingly, the high As and Sb contents of the Aït Ahmane serpentinites (As: 0.43-224 ppm, Sb: 0.01-0.73 ppm) are akin to As and Sb contents in modern serpentinites related to black smokers<sup>16,17</sup>. A sedimentary origin for these high As concentrations is very unlikely given the absence of correlated LILE enrichments<sup>22</sup>. Ferritchromite and Cr-magnetite alteration rims around Cr-spinels are also highly enriched in Mn, up to 5.41 wt. % of MnO<sup>13,23</sup>. Finally, samples presenting the highest LREE enrichment and the strongest Eu anomaly are characterized by a high sulfide abundance and can be analogous to the sulfide-rich serpentinites and stockworks of modern black smoker type hydrothermal systems<sup>16,17</sup>. Magnetite veins formation from iron leaching by acidic Cl-rich fluid<sup>13</sup> in serpentinites clearly results from this abyssal hydrothermalism as further evidenced by a negative correlation between total iron content and  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  ratio (Fig. 3b). Thus, massive magnetite veins and associated hydrothermalized serpentinites likely represent the oldest fossil ultramafic-hosted black smoker type hydrothermal system ever described.



**Figure 1: Chondrite-normalized REE compositions of North Aït Ahmane serpentinites.** Hydrothermalized serpentinites (in orange) exhibit a significant LREE enrichment and positive Eu anomaly contrasting with unaffected serpentinites (in black). In spite of its lower REE content, the black smoker fluid of Rainbow displays the same LREE and Eu pattern (red dotted line)<sup>14</sup>. Serpentinites and peridotites from abyssal<sup>19,20,40,41</sup> and supra-subduction zone (SSZ)<sup>41-44</sup> settings, black smoker related serpentinites<sup>16,17,20,45</sup>, stockwork serpentinites and semi-massive sulphides from the Rainbow site<sup>16</sup> are shown for comparison. Chondrite normalization values are from Barrat et al.<sup>46</sup>.



**Figure 1:  $(Eu/Eu^*)_N$  ratio versus  $(La/Yb)_N$  ratio.** Data are compared with global serpentinites and peridotites (in grey) and with black smoker related serpentinites (blue dots). References for compiled data are given in the methods section. The correlated enrichment in LREE and Eu in hydrothermalized serpentinites from Aït Ahmane tends toward the compositions of black smokers fluids (in purple) sampled at the sites of Rainbow<sup>14</sup>, Logatchev<sup>14</sup> and Manus basin<sup>15</sup>. Carbonates hosting tardi-orogenic mineralizations in Bou Azzer inlier, dated at  $310 \pm 5$  Ma<sup>47</sup> plot in a clearly different field (in green), discarding a post-obduction process<sup>13</sup> for Eu and LREE enrichments in the serpentinites. Chondrite normalization values are from Barrat et al.<sup>46</sup>.



**Figure 2: Nb and  $FeO_T$  contents versus  $(La/Yb)_N$  for North Aït Ahmane serpentinites.** (a) Absence of correlated evolution between the  $(La/Yb)_N$  ratio and the Nb content attests to the hydrothermal origin of the LREE enrichment. (b) Negative correlation between  $FeO_T$  and  $(La/Yb)_N$  highlights the relationship between black smoker type hydrothermalism and iron leaching in serpentinites involved in magnetite veins formation. Black crosses are antigorite veins. La and Yb are normalized to chondrite<sup>46</sup>.

### Temperature of the involved fluid

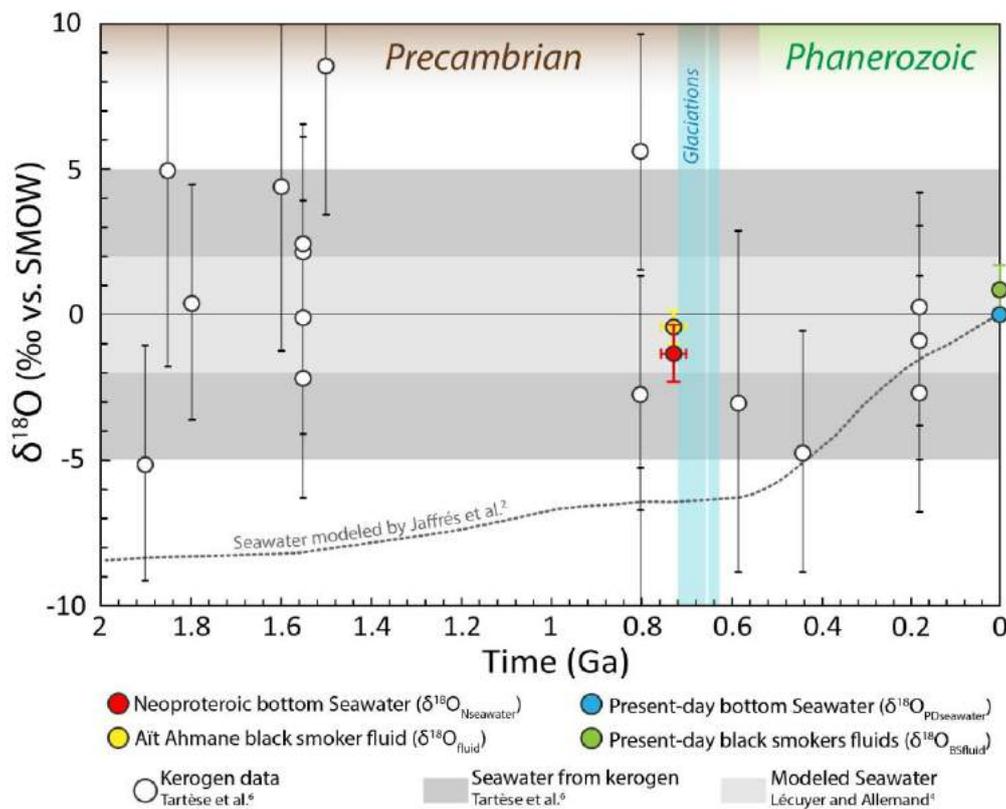
The absence of antigorite in the studied hydrothermalized serpentinites constrains the temperature of the involved fluid to below 350 °C<sup>24</sup>. This temperature can be further constrained using chlorite thermometry<sup>25,26</sup> based on a new thermodynamic model for di-trioctahedral chlorite from experimental and natural data in the system MgO-FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sup>27</sup> on clinoclone blades resulting from Cr-spinel alteration during the abyssal hydrothermalism<sup>13</sup>. Temperatures were calculated for a range of four different pressures (between 300 bar and 2.5 kbar) using bootstrap statistical analysis to set aside badly crystallized chlorites<sup>28</sup> (see methods). Since black smoker type hydrothermalism occurs at the seafloor sub-surface, the most reasonable associated pressure must be 400 bar, which corresponds to a 3000 m water column and a 1km fluid penetration depth in the oceanic lithosphere<sup>17</sup>. It is worth noting that chlorite precipitation due to Cr-Spinel hydrothermal alteration is closely linked with magnetite veins precipitation, the involved hydrothermal fluid in both cases being likely the same<sup>13</sup>. Thus, the temperature of 277 ± 10 °C assessed by chlorite thermometry is also the temperature of the hydrothermal fluid during magnetite veins precipitation and can be used to constrain the oxygen isotopes fractionation between hydrothermal fluid and magnetite.

### δ<sup>18</sup>O of Neoproterozoic seawater

Massive pure magnetite veins formed during this abyssal hydrothermalism are ideal targets to assess the δ<sup>18</sup>O of Neoproterozoic seawater. The large amount of oxygen required to precipitate magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) in the veins stems directly from the oceanic water circulating through cracks as a black smoker-type fluid. We measured the oxygen isotopic composition of pure magnetite (δ<sup>18</sup>O<sub>Mgt</sub>) from five magnetite veins. δ<sup>18</sup>O<sub>Mgt</sub> values range from -9.33 to -8.16 ‰ with a mean value of -8.95 ± 0.42 ‰. The mean δ<sup>18</sup>O for the fluid (δ<sup>18</sup>O<sub>fluid</sub>) in equilibrium with the magnetite of these veins was calculated at -0.42 ± 0.55 ‰ using a Mgt-H<sub>2</sub>O fractionation law<sup>29</sup> (see methods) and the temperature set at 277 ± 10 °C. For comparison, a maximum temperature of 302 ± 11 °C (calculated at 2.5 kbar) would provide a very slightly higher δ<sup>18</sup>O<sub>fluid</sub> value of -0.52 ± 0.54 ‰. Inversely, considering the lowest calculated temperature 273 ± 10 °C (at 300 bar) calculations give sensibly the same value than at 400 bar, a δ<sup>18</sup>O<sub>fluid</sub> of -0.41 ± 0.56 ‰.

In order to infer the δ<sup>18</sup>O composition of surrounding seawater from the oxygen isotope composition of an abyssal black smoker fluid it is important to consider the present-day case. It has been shown that high temperature abyssal hydrothermal fluids are enriched in <sup>18</sup>O relative to bottom seawater due to isotopic equilibration with the oceanic lithosphere<sup>30</sup>. We compiled δ<sup>18</sup>O data from present-day black smoker fluids<sup>30-33</sup> and associated bottom seawater values,

respectively  $\delta^{18}\text{O}_{\text{BSfluid}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDseawater}}$  (see methods and Supplementary Figure S3). Present-day  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDseawater}}$  values<sup>31,32</sup> are comprised between -0.17 and 0.22 ‰ while the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{BSfluid}}$  values (n=120) range from 0.16 to 2.30 ‰. These data attest to a high degree of overlap between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDseawater}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{BSfluid}}$  with a small difference between their mean values. Because of the normal statistical distribution of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{BSfluid}}$  data (see Supplementary Figure S3), the mean shift between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{BSfluid}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDseawater}}$  can be used to quantify the fluid/rock equilibration. We obtained a  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{BSfluid-PDseawater}}$  of  $0.91 \pm 0.81$  ‰. Thus, a  $\delta^{18}\text{O}$  value for the Neoproterozoic bottom seawater can be estimated from our isotopic measurement on the North Aït Ahmane magnetite veins by subtracting this  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{BSfluid-seawater}}$  value to the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$  calculated from magnetite. In this manner, we obtained a  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Nseawater}}$  value of  $-1.33 \pm 0.98$  ‰ for the Neoproterozoic bottom seawater, between 760 and 700 Ma (Fig. 4).



**Figure 4:** Oxygen isotopic compositions of Aït Ahmane hydrothermal fluid and estimation of Neoproterozoic bottom seawater  $\delta^{18}\text{O}$  compared with existing estimates along the past 2 Ga.

### Seawater $\delta^{18}\text{O}$ regulation and oceans temperature

Global seawater  $\delta^{18}\text{O}$  is essentially controlled by submarine hydrothermal alteration, meaning the interaction of seawater with oceanic lithosphere, in hydrothermal systems, below or above  $\sim 350$  °C<sup>2,5</sup>. The ratio between high and low temperature alteration has been evoked as a buffer

that maintains  $\delta^{18}\text{O}$  constant through time<sup>4,8</sup>. Some authors, however, argued that this ratio evolved through time due to a two-step rise of high-temperature abyssal hydrothermalism related to geodynamic changes since the Archean<sup>2</sup>. Other factor that may have contributed to the increase in  $\delta^{18}\text{O}$  is the post-depositional interaction with pore water or hydrothermal fluids on the seafloor<sup>34</sup>. Long-term changes in sea level could have also interfered in the  $\delta^{18}\text{O}$  regulation by changing the continental surface exposed to weathering. Changes in sea level also influence water pressure at the bottom of the sea, regulating the depth of fluids penetration on mid ocean ridge hydrothermal systems and thus the extent of high-temperature alteration<sup>2,3</sup>.

The Neoproterozoic  $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$  of  $-1.33 \pm 0.98$  ‰ that we provide here is much more precise than previous estimates. It directly reflects the isotopic composition of bottom seawater at that time (Fig. 4) and provides evidence that the ratio of low- and high-temperature alteration was kept almost constant at least since the Neoproterozoic. This  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Nseawater}}$  value is significantly higher than that of  $-6.4$ ‰ predicted by models considering an increasing  $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$  through time<sup>2</sup> and tends to favor a rather constant  $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$  through time. Taken together, our results and the database of cherts and carbonates<sup>2,6,7</sup> indicate that the oceans were likely  $15$  °C to  $30$  °C warmer than today 760-700 Myr ago, on the eve of the events of life diversification that occurred at the end of the Neoproterozoic.

## Acknowledgments

The authors thank Olivier Bruguier and Chantal Douchet for their help on the ICP-MS. This work has been funded by TelluS-SYSTER program of INSU (CNRS), French MENESR and Research Grant 2016/06114-6 of the São Paulo Research Foundation (FAPESP).

## Author contributions

F.H., M.M. and R.I.F.T conceived the study and wrote the paper with contributions from all co-authors. The field works and sample collect was done by F.H., A.T, M.M., J.B., and N.E.; traces elements chemistry was performed by F.H. and J.B. and interpreted by F.H, M.R, V.C. and J.C.; J.G and F.H. did the thermometry study on chlorites. P.A. and F.H performed the oxygen isotope measurements and C.D. realized the statistic and error calculations.

## Competing financial interests

The authors declare no competing financial interests.

## Methods

### Bulk rock chemistry

Major element concentrations were obtained by alkaline fusion X-ray fluorescence (XRF) analysis at the *Service d'Analyse de Roches et des Minéraux* (Nancy, France) following the analytical protocol of Carignan et al.<sup>35</sup>. Whole rock trace element concentrations were analyzed following the procedure of Ionov et al.<sup>36</sup> adapted by for the analysis of ultra-depleted peridotites<sup>37</sup> using an Agilent 7700x quadrupole ICP-MS at *Géosciences Montpellier* (Université Montpellier 2, France). Indium and Bismuth were used as internal standards during ICP-MS measurements. The precision and accuracy of ICP-MS analyses were assessed by measuring the rock standards BEN (basalt) and UBN (serpentinite).

### Chlorite thermometry

Mineral composition of clinocllore associated with hydrothermal alteration<sup>13</sup> was determined with a Cameca SXFive electron microprobe at the *Centre de Micro Caractérisation Raimond Castaing* (Université Toulouse III Paul Sabatier, France). Operating conditions were: accelerating voltage 15 kV and beam current 10 nA. Analyzed surface is around 2x2  $\mu\text{m}^2$ . The following standards were used: albite (Na), periclase (Mg), corundum (Al), sanidine (K), wollastonite (Ca, Si), pyrophanite (Mn, Ti), hematite (Fe), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr) NiO (Ni), sphalerite (Zn), tugtupite (Cl), barite (Ba) and topaze (F). Detection limits are estimated to be 0.01 wt. % for each element. Temperatures were assessed using the semi-empirical geothermometer of Lanari et al.<sup>27</sup>. Temperatures were calculated for a range of four different pressures (300, 400 bar, 1, 2.5 kbar) to test the quality of the thermometer and gives very similar results: 273  $\pm$  10 °C at 300 bar, 277  $\pm$  10 °C at 400 bar, 283  $\pm$  10 °C at 1 kbar and 302  $\pm$  11 °C at 2.5 kbar. Bootstrap statistical analysis were used to set aside badly crystallized chlorites<sup>28</sup> (Supplementary Figure S1).

### $\delta^{18}\text{O}$ measurements and calculations

Oxygen in pure magnetite from 5 massive magnetite veins was extracted as O<sub>2</sub> gas via reaction with bromine pentafluoride (BrF<sub>5</sub>). Oxygen ratios were measured on a Thermo Fisher Scientific Delta Plus XP mass spectrometer at the *Institut de Physique du Globe de Paris* (Paris, France). All values of  $\delta^{18}\text{O}$  [= [(<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O)<sub>sample</sub>/(<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O)<sub>standard</sub> - 1]\*1000] are normalized to VSMOW. NBS 28 reference material was measured at 9.48  $\pm$  0.10 ( $\sigma$ , n=7) during the course of this study. We tested two Mgt-H<sub>2</sub>O fractionation laws<sup>29,38</sup> to assess the  $\delta^{18}\text{O}$  of the hydrothermal fluid involved in magnetite veins precipitation at 277  $\pm$  10 °C. In order to validate the predictions of

these laws, we used the direct measurements of Fortier et al.<sup>39</sup> that provide a value of reference at 350 °C (Supplementary Figure S2). Both laws predict a very similar Mgt-H<sub>2</sub>O fractionation consistent with Fortier et al.<sup>39</sup> measurements. We retained the fractionation law proposed by Zheng and Simon<sup>29</sup> because it is better suited for temperature estimated for magnetite veins precipitation ( $277 \pm 10$  °C). Cole et al.<sup>38</sup> law is limited to 300 °C and has large uncertainties below 500 °C.

We obtained a  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$  value of  $-0.42 \pm 0.55$  ‰ for the hydrothermal fluid in equilibrium with the magnetite from five analyzed veins at  $277 \pm 10$  °C. This value does not directly correspond to the  $\delta^{18}\text{O}$  of the Neoproterozoic bottom seawater. Indeed, if the hydrothermal fluid involved in the magnetite veins precipitation is derived from seawater, isotopic equilibration with mafic/ultramafic rocks shifted the oxygen ratios toward greater  $\delta^{18}\text{O}$  values. Regarding the present-day case, the compiled data for the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDseawater}}$  values of current bottom seawater<sup>31,32</sup> range from -0.17 to 0.22 ‰. In order to precisely constrain the shift between the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDseawater}}$  and the  $\delta^{18}\text{O}$  of black smokers fluids ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{BSfluid}}$ ), we compiled data from the main black smoker type hydrothermal systems<sup>30–33</sup> sampled in both mid ocean ridges and back-arc spreading environments (n=120). The normal distribution of the  $\delta^{18}\text{O}$  value allows one to use the mean value (0.91 ‰) and the associated error ( $\pm 0.81$  ‰,  $2\sigma$ , with  $\sigma$  = Std. deviation) to quantify this equilibration (Supplementary Figure S3). Using this value, it is possible to constrain the  $\delta^{18}\text{O}$  value of the original seawater from the  $\delta^{18}\text{O}$  value of a black smoker fluid. Thus, by subtracting this equilibration value of  $-0.91 \pm 0.81$  ‰ to the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{AHfluid}}$  ( $-0.42 \pm 0.55$  ‰) assessed from measurements on magnetite veins, we obtained a  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Nseawater}}$  value of  $-1.33 \pm 0.98$  ‰ for the Neoproterozoic bottom seawater.

## Supplementary Figures

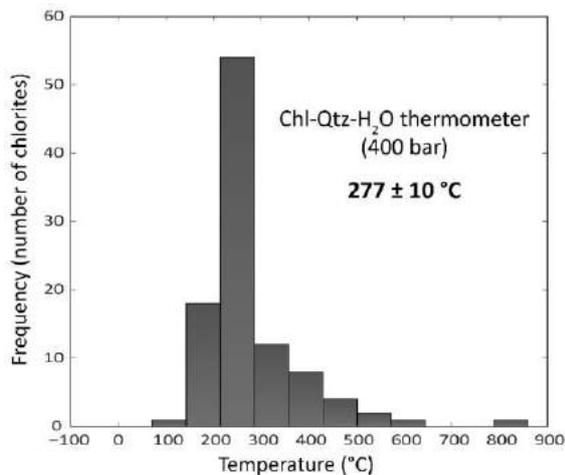


Figure S1: Bootstrap statistical analysis<sup>26</sup> results on chlorite temperatures calculated at 400 bar using the Chlorite-Qt-H<sub>2</sub>O thermometer.

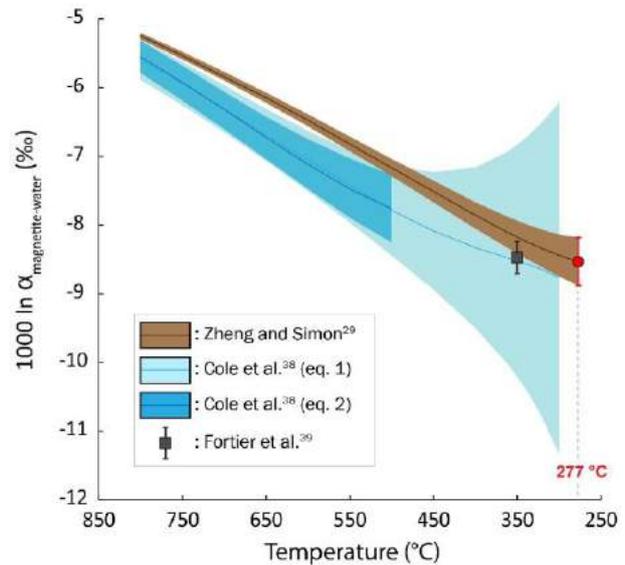


Figure S2: Graphical representation of the water-magnetite fractionation factor as a function of the temperature for the laws of Zheng and Simon<sup>29</sup> and Cole et al.<sup>36</sup> compared with the measured value of Fortier et al.<sup>37</sup>. Uncertainties were calculated for an uncertainty of 10 °C on the temperature. The uncertainty for the unique value at 350 °C given by Fortier et al.<sup>37</sup> is specified in their study ( $\pm 0.23$  ‰).

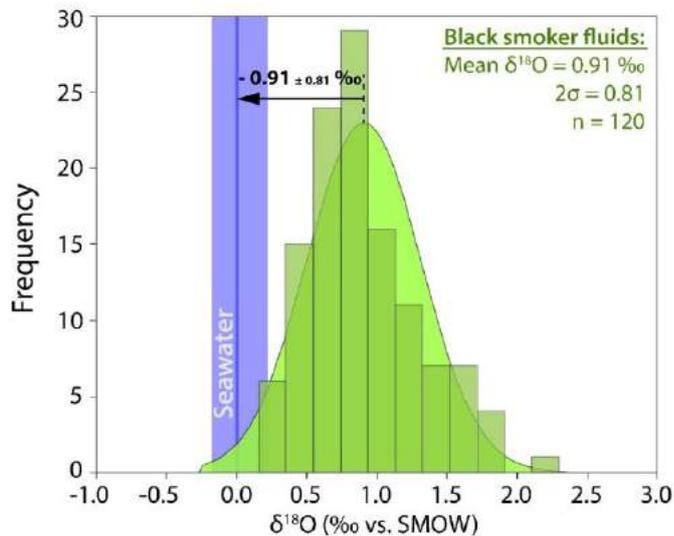


Figure S3: Distribution histogram and curve (in green) for the compiled current black smoker fluids  $\delta^{18}\text{O}$  values ( $n=120$ ) and associated statistics<sup>30-33</sup>. Present-day bottom seawater range is represented in blue<sup>31,32</sup>.

## References

1. Veizer, J., Godderis, Y. & François, L. M. Evidence for decoupling of atmospheric CO<sub>2</sub> and global climate during the Phanerozoic eon. *Nature* **408**, 698–701 (2000).
2. Jaffrés, J. B. D., Shields, G. A. & Wallmann, K. The oxygen isotope evolution of seawater: A

- critical review of a long-standing controversy and an improved geological water cycle model for the past 3.4 billion years. *Earth-Science Rev.* **83**, 83–122 (2007).
3. Kasting, J. F. & Ono, S. Palaeoclimates: the first two billion years. *Philos. Trans. R. Soc. London B Biol. Sci.* **361**, (2006).
  4. Lécuyer, C. & Allemand, P. Modelling of the oxygen isotope evolution of seawater: implications for the climate interpretation of the  $\delta^{18}\text{O}$  of marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 351–361 (1999).
  5. Veizer, J. & Prokoph, A. Temperatures and oxygen isotopic composition of Phanerozoic oceans. *Earth-Science Rev.* **146**, 92–104 (2015).
  6. Tartèse, R., Chaussidon, M., Gurenko, A., Delarue, F. & Robert, F. Warm Archaean oceans reconstructed from oxygen isotope composition of early-life remnants. *Geochemical Perspect. Lett.* 55–65 (2017). doi:10.7185/geochemlet.1706
  7. Robert, F. & Chaussidon, M. A palaeotemperature curve for the Precambrian oceans based on silicon isotopes in cherts. *Nature* **443**, 969–972 (2006).
  8. Gregory, R. T. & Taylor, H. P. An oxygen isotope profile in a section of Cretaceous oceanic crust, Samail Ophiolite, Oman: Evidence for  $\delta^{18}\text{O}$  buffering of the oceans by deep (>5 km) seawater-hydrothermal circulation at mid-ocean ridges. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **86**, 2737–2755 (1981).
  9. Pope, E. C., Bird, D. K. & Rosing, M. T. Isotope composition and volume of Earth's early oceans. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109**, 4371–4376 (2012).
  10. Walsh, G. J. *et al.* Neoproterozoic tectonic evolution of the Jebel Saghro and Bou Azzer—El Graara inliers, eastern and central Anti-Atlas, Morocco. *Precambrian Res.* **216**, 23–62 (2012).
  11. Leblanc, M. Ophiolites précambriennes et gites arséniés de Cobalt (Bou Azzer - Maroc). (Université Paris VI, Paris, 1975).
  12. Gahlan, H. A. *et al.* Origin of magnetite veins in serpentinite from the Late Proterozoic Bou-Azzer ophiolite, Anti-Atlas, Morocco: An implication for mobility of iron during serpentinitization. *J. African Earth Sci.* **46**, 318–330 (2006).
  13. Hodel, F. *et al.* Unusual massive magnetite veins and highly altered Cr-spinels as relics of a Cl-rich acidic hydrothermal event in Neoproterozoic serpentinites (Bou Azzer ophiolite, Anti-Atlas, Morocco). *Precambrian Res.* **300**, 151–167 (2017).
  14. Douville, E. *et al.* The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* **184**, 37–48 (2002).
  15. Craddock, P. R. *et al.* Rare earth element abundances in hydrothermal fluids from the Manus Basin, Papua New Guinea: Indicators of sub-seafloor hydrothermal processes in back-arc basins. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 5494–5513 (2010).
  16. Marques, A. F. A., Barriga, F., Chavagnac, V. & Fouquet, Y. Mineralogy, geochemistry, and Nd

- isotope composition of the Rainbow hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. *Miner. Depos.* **41**, 52–67 (2006).
17. Andreani, M. *et al.* Tectonic structure, lithology, and hydrothermal signature of the Rainbow massif (Mid-Atlantic Ridge 36°14'N). *Geochemistry, Geophys. Geosystems* **15**, 3543–3571 (2014).
  18. Marques, A. F. A., Barriga, F. J. A. S. & Scott, S. D. Sulfide mineralization in an ultramafic-rock hosted seafloor hydrothermal system: From serpentinization to the formation of Cu–Zn–(Co)-rich massive sulfides. *Mar. Geol.* **245**, 20–39 (2007).
  19. Niu, Y. Bulk-rock Major and Trace Element Compositions of Abyssal Peridotites: Implications for Mantle Melting, Melt Extraction and Post-melting Processes Beneath Mid-Ocean Ridges. *J. Petrol.* **45**, (2004).
  20. Paulick, H. *et al.* Geochemistry of abyssal peridotites (Mid-Atlantic Ridge, 15°20'N, ODP Leg 209): Implications for fluid/rock interaction in slow spreading environments. *Chem. Geol.* **234**, 179–210 (2006).
  21. You, C., Castillo, P., Gieskes, J. & Chan, L. Trace element behavior in hydrothermal experiments: implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones. *Earth Planet.* (1996). at <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0012821X96000490>>
  22. Debret, B. Serpentinites, vecteurs des circulations fluides et des transferts chimiques de l'océanisation à la subduction : exemple dans les Alpes occidentales. (Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2013). at <<https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01037950/>>
  23. Fanlo, I., Gervilla, F., Colás, V. & Subías, I. Zn-, Mn- and Co-rich chromian spinels from the Bou-Azzer mining district (Morocco): Constraints on their relationship with the mineralizing process. *Ore Geol. Rev.* **71**, 82–98 (2015).
  24. Schwartz, S. *et al.* Pressure–temperature estimates of the lizardite/antigorite transition in high pressure serpentinites. *Lithos* **178**, 197–210 (2013).
  25. Vidal, O., Parra, T. & Trotet, F. A thermodynamic model for Fe-Mg aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages in the 100 to 600 C, 1 to 25 kb range. *Am. J. Sci.* **301**, 557–592 (2001).
  26. De Andrade, V., Vidal, O., Lewin, E., O'Brien, P. & Agard, P. Quantification of electron microprobe compositional maps of rock thin sections: an optimized method and examples. *J. Metamorph. Geol.* **24**, 655–668 (2006).
  27. Lanari, P., Wagner, T. & Vidal, O. A thermodynamic model for di-trioctahedral chlorite from experimental and natural data in the system MgO–FeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O: applications to P–T sections and geothermometry. *Contrib. to Mineral. Petrol.* **167**, 968 (2014).
  28. Ganne, J. *et al.* Statistical petrology reveals a link between supercontinents cycle and mantle global climate. *Am. Mineral.* **101**, 2768–2773 (2016).
  29. Zheng, Y.-F. & Simon, K. Oxygen isotope fractionation in hematite and magnetite : a theoretical

- calculation and application to geothermometry of metamorphic iron-formations. *Eur. J. Mineral.* **3**, 877–886 (1991).
30. Jean-Baptiste, P., Charlou, J. L. & Stievenard, M. Oxygen isotope study of mid-ocean ridge hydrothermal fluids: Implication for the oxygen-18 budget of the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 2669–2677 (1997).
  31. Bach, W. & Humphris, S. E. Relationship between the Sr and O isotope compositions of hydrothermal fluids and the spreading and magma-supply rates at oceanic spreading centers. *Geology* **27**, 1067 (1999).
  32. Reeves, E. P. *et al.* Geochemistry of hydrothermal fluids from the PACMANUS, Northeast Pual and Vienna Woods hydrothermal fields, Manus Basin, Papua New Guinea. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 1088–1123 (2011).
  33. James, R. H. *et al.* Composition of hydrothermal fluids and mineralogy of associated chimney material on the East Scotia Ridge back-arc spreading centre. *Geochim. Cosmochim. Acta* **139**, 47–71 (2014).
  34. Blake, R. E., Chang, S. J. & Lepland, A. Phosphate oxygen isotopic evidence for a temperate and biologically active Archaean ocean. *Nature* **464**, 1029–1032 (2010).
  35. Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J. & Yeghicheyan, D. Routine Analyses of Trace Elements in Geological Samples using Flow Injection and Low Pressure On-Line Liquid Chromatography Coupled to ICP-MS: A Study of Geochemical Reference Materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostand. Geoanalytical Res.* **25**, 187–198 (2001).
  36. Ionov, D. A., Savoyant, L. & Dupuy, C. Application of the ICP-MS technique to trace element analysis of peridotites and their minerals. *Geostand. Geoanalytical Res.* **16**, 311–315 (1992).
  37. Godard, M., Jousset, D. & Bodinier, J.-L. Relationships between geochemistry and structure beneath a palaeo-spreading centre: a study of the mantle section in the Oman ophiolite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **180**, 133–148 (2000).
  38. Cole, D. R. *et al.* An experimental and theoretical determination of oxygen isotope fractionation in the system magnetite-H<sub>2</sub>O from 300 to 800°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 3569–3585 (2004).
  39. Fortier, S. M. *et al.* Determination of the magnetite-water equilibrium oxygen isotope fractionation factor at 350°C: A comparison of ion microprobe and laser fluorination techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3871–3875 (1995).
  40. Godard, M., Lagabriele, Y., Alard, O. & Harvey, J. *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**, (2008).
  41. Kodolányi, J., Pettke, T., Spandler, C., Kamber, B. S. & Gméling, K. Geochemistry of Ocean Floor and Fore-arc Serpentinites: Constraints on the Ultramafic Input to Subduction Zones. *J.*

- Petrol.* **53**, 235–270 (2012).
42. Parkinson, I. J. & Pearce, J. A. Peridotites from the Izu-Bonin-Mariana Forearc (ODP Leg 125): Evidence for Mantle Melting and Melt-Mantle Interaction in a Supra-Subduction Zone Setting. *J. Petrol.* **39**, 1577–1618 (1998).
  43. Savov, I. P., Ryan, J. G., D'Antonio, M., Kelley, K. & Mattie, P. Geochemistry of serpentinized peridotites from the Mariana Forearc Conical Seamount, ODP Leg 125: Implications for the elemental recycling at subduction zones. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* **6**, n/a-n/a (2005).
  44. Savov, I. P., Ryan, J. G., D'Antonio, M. & Fryer, P. Shallow slab fluid release across and along the Mariana arc-basin system: Insights from geochemistry of serpentinized peridotites from the Mariana fore arc. *J. Geophys. Res.* **112**, B09205 (2007).
  45. Augustin, N. *et al.* Alteration at the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field: Constraints from trace element and Sr-O isotope data. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* **13**, n/a-n/a (2012).
  46. Barrat, J. A. *et al.* Geochemistry of CI chondrites: Major and trace elements, and Cu and Zn Isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **83**, 79–92 (2012).
  47. Oberthür, T. *et al.* Hercynian age of the cobalt-nickel-arsenide-(gold) ores, Bou Azzer, Anti-Atlas, Morocco: Re-Os, Sn-Nd, and U-Pb age determinations. *Econ. Geol.* **104**, 1065–1079 (2009).

Appendix 1: Whole rock major oxide and trace element concentrations in serpentinites from Aït Ahmane North

Sample	L65	AH13	AH14	AH18	MH01H	MH01E
Lithology	Sulphide rich serpentinite	Sulphide rich serpentinite	Hydrothermalized serpentinite	Hydrothermalized serpentinite	Hydrothermalized serpentinite	Hydrothermalized serpentinite
<b>MAJOR ELEMENTS (wt .%)</b>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.40	0.37	0.22	0.99	0.49	0.43
CaO	0.63	0.28	0.09	1.06	0.12	0.12
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.34	0.40	0.47	0.40	0.40	0.42
FeO <sub>Tot</sub>	4.60	4.49	6.13	8.16	7.04	8.36
K <sub>2</sub> O	b. d. l.	b. d. l.	b. d. l.	b. d. l.	b. d. l.	b. d. l.
MgO	39.41	40.12	40.51	38.47	39.43	38.86
MnO	0.13	0.12	0.08	0.10	0.07	0.10
Na <sub>2</sub> O	b. d. l.	b. d. l.	b. d. l.	b. d. l.	b. d. l.	b. d. l.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	b. d. l.	b. d. l.	b. d. l.	b. d. l.	b. d. l.	b. d. l.
SiO <sub>2</sub>	42.14	41.97	40.50	39.14	40.15	39.51
TiO <sub>2</sub>	b. d. l.	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01
L.O.I.	12.92	12.98	13.45	13.15	13.30	13.22
<b>Total</b>	<b>100.57</b>	<b>100.74</b>	<b>101.46</b>	<b>101.50</b>	<b>101.01</b>	<b>101.03</b>
<b>TRACE ELEMENTS (ppm)</b>						
Li	n. a.	5.7213	0.2313	1.5567	0.5192	0.4101
Be	n. a.	0.0174	0.0091	0.0065	0.0104	0.0127
Sc	n. a.	6.1926	5.5000	8.4122	7.6190	8.1906
Ti	n. a.	2.9445	5.2612	25.2505	3.8613	5.1531
V	n. a.	20.8584	19.5761	33.9474	39.1152	47.6877
Cr	n. a.	2085.3610	2982.5480	2551.7417	2577.6147	2361.1496
Co	n. a.	103.1722	61.0488	75.9034	42.0744	48.6441
Ni	n. a.	2047.4352	1948.6317	2065.8865	2185.5259	2428.5373
Cu	n. a.	423.5323	5.4147	48.6639	1.6604	2.3108
Zn	n. a.	1956.0390	115.9697	415.3153	50.7827	48.7654
Ga	n. a.	0.8521	0.2805	0.8270	0.3878	0.4169
As	n. a.	0.4281	10.2373	1.3214	49.2155	49.7537
Rb	0.2616	0.1688	0.0373	0.0579	0.0400	0.0502
Sr	n. a.	3.1167	2.6582	4.8986	3.5201	3.5955
Y	n. a.	0.0168	0.0223	0.1730	0.0387	0.0770
Zr	n. a.	0.0330	0.0212	0.0150	0.4432	0.5068
Nb	0.0178	0.0076	0.0063	0.0055	0.0086	0.0057
Mo	n. a.	0.2643	0.1039	0.6682	0.2452	0.2468
Cd	n. a.	76.6026	0.4748	0.7212	0.0076	0.0184
Sn	n. a.	0.0681	0.0184	0.0160	0.0168	0.0160
Sb	n. a.	0.0183	0.0398	0.1810	0.2298	0.5123
Cs	32.2400	0.7117	0.0056	0.0557	0.0020	0.0026
Ba	0.5942	3.1552	7.1993	31.1389	5.2437	3.8438
La	1.2702	1.1772	0.1536	0.1575	0.1621	0.1545
Ce	2.2099	2.1131	0.1764	0.2574	0.5066	0.4793
Pr	0.2007	0.1925	0.0113	0.0295	0.0525	0.0464
Nd	0.5117	0.5011	0.0317	0.1214	0.1915	0.1639
Sm	0.0150	0.0167	0.0060	0.0302	0.0131	0.0116
Eu	0.0926	0.0885	0.0152	0.0363	0.0319	0.0334
Gd	0.0035	0.0020	0.0049	0.0236	0.0033	0.0061
Tb	0.0004	0.0006	0.0006	0.0018	0.0006	0.0010
Dy	0.0017	0.0023	0.0048	0.0179	0.0048	0.0063
Ho	0.0005	0.0006	0.0010	0.0057	0.0013	0.0019
Er	0.0019	0.0021	0.0036	0.0245	0.0051	0.0066
Tm	0.0005	0.0005	0.0008	0.0052	0.0012	0.0014
Yb	0.0060	0.0067	0.0095	0.0442	0.0117	0.0124
Lu	0.0015	0.0017	0.0023	0.0089	0.0026	0.0029
Hf	n. a.	0.0016	0.0010	0.0008	0.0073	0.0083
Ta	0.2639	0.0009	0.0004	0.0006	0.0014	0.0008
W	n. a.	1.7859	0.5415	1.2287	0.9756	0.6814
Pb	n. a.	1916.9497	17.6693	11.4043	0.3422	0.4494
Th	0.0134	0.0025	0.0009	0.0022	0.0393	0.0258
U	0.1225	0.0019	0.0093	0.0053	0.0155	0.1368

L.O.I is for loss on ignition / b. d. l. is for below detection limit / n. a. is for not analyzed

(continued on next page)

Appendix 1: Continued

AA0101E	AA0101F	AA0102	AA0104	AA0105	A0103	AA02
Hydrothermalized serpentinite						
0.64	0.27	n. a.	n. a.	0.40	0.49	0.40
0.18	0.10	n. a.	n. a.	0.10	0.26	0.15
0.45	0.36	n. a.	n. a.	0.37	0.50	0.46
6.30	7.64	n. a.	n. a.	6.75	8.05	10.02
0.01	b. d. l.	n. a.	n. a.	b. d. l.	0.01	b. d. l.
39.33	39.40	n. a.	n. a.	39.42	38.24	38.34
0.08	0.07	n. a.	n. a.	0.07	0.08	0.14
b. d. l.	b. d. l.	n. a.	n. a.	b. d. l.	b. d. l.	b. d. l.
0.01	b. d. l.	n. a.	n. a.	b. d. l.	0.01	b. d. l.
40.83	40.27	n. a.	n. a.	41.02	40.65	39.30
0.01	0.01	n. a.	n. a.	0.01	0.01	0.01
13.43	13.20	n. a.	n. a.	13.04	13.46	12.43
101.27	101.32	n. a.	n. a.	101.18	101.76	101.25
0.5626	0.4466	0.7090	0.6231	0.5003	0.7033	5.4325
0.0173	0.0143	0.0126	0.0170	0.0105	0.0162	0.0232
8.3292	6.5592	7.8086	10.3467	6.9297	9.0176	6.4246
6.0289	5.3044	6.5039	7.8858	5.1061	16.7449	5.7583
47.4869	40.0028	47.3071	57.8163	42.1719	55.0883	26.4134
3176.2733	2452.3785	2664.7992	4120.5712	2950.0043	3209.4821	2973.0259
45.4678	51.2302	37.6387	53.6885	45.2580	42.9327	45.8430
2145.2728	2362.7364	2059.8940	2577.0788	2131.4413	2290.6945	1590.4464
2.5278	0.7663	1.9949	2.2188	0.6104	4.0009	3.8117
49.6075	39.0591	47.4978	52.7540	37.4494	52.4316	98.2667
0.6399	0.3749	0.4906	0.5447	0.4088	0.5360	0.3925
54.8390	55.5343	51.9292	54.3086	62.2131	50.8230	223.7267
0.0395	0.0047	0.0958	0.0842	0.0228	0.1900	0.0704
4.9580	2.8816	6.2765	6.3104	3.2597	6.7258	6.0011
0.1158	0.0354	0.0877	0.1063	0.0363	0.1877	0.0361
0.0315	0.0333	0.0561	0.0700	0.0505	0.2087	0.0731
0.0066	0.0067	0.0068	0.0080	0.0067	0.0490	0.0278
0.0867	0.1792	0.0770	0.1622	0.3206	0.1749	0.0857
0.0245	0.0101	0.0195	0.0219	0.0048	0.0297	0.0812
0.0148	0.0183	0.0251	0.0230	0.0118	0.0276	0.0075
0.2574	0.2425	0.2156	0.3513	0.1916	0.2746	0.7258
0.0031	0.0022	0.0040	0.0041	0.0025	0.0106	0.0587
4.2815	6.4226	1.1698	3.9686	8.4219	3.6047	9.5654
0.1286	0.1907	0.1145	0.1400	0.1964	0.1383	0.2792
0.4067	0.5336	0.2132	0.3780	0.4747	0.3275	0.6587
0.0438	0.0606	0.0364	0.0444	0.0600	0.0409	0.0925
0.1589	0.2183	0.1325	0.1585	0.2048	0.1541	0.4049
0.0160	0.0142	0.0109	0.0142	0.0116	0.0190	0.0663
0.0344	0.0322	0.0278	0.0353	0.0303	0.0335	0.0490
0.0140	0.0040	0.0066	0.0109	0.0035	0.0187	0.0290
0.0020	0.0005	0.0009	0.0015	0.0006	0.0029	0.0013
0.0132	0.0044	0.0063	0.0109	0.0048	0.0194	0.0055
0.0032	0.0012	0.0020	0.0028	0.0015	0.0045	0.0011
0.0109	0.0049	0.0068	0.0097	0.0064	0.0145	0.0040
0.0019	0.0012	0.0014	0.0019	0.0014	0.0024	0.0008
0.0173	0.0114	0.0134	0.0187	0.0136	0.0211	0.0087
0.0038	0.0025	0.0030	0.0040	0.0031	0.0040	0.0021
0.0032	0.0030	0.0031	0.0056	0.0037	0.0073	0.0024
0.0118	0.0126	0.0074	0.0143	0.0100	0.0030	0.0016
0.0181	0.0191	0.0154	0.0181	0.0189	1.9915	3.6876
0.1451	0.1935	0.1089	0.1847	0.1471	0.1803	0.1693
0.0007	0.0009	0.0072	0.0009	0.0006	0.0061	0.0018
0.2785	0.0460	0.2570	0.3616	0.0116	0.3456	0.0044

(continued on next page)

Appendix 1: Continued

AA3803	AH19a	AH19b	AH21	AH22	AH23	AH24
Hydrothermalized serpentinite	Fresh serpentinite					
n. a.	0.18	0.30	0.88	1.14	1.00	0.51
n. a.	0.39	0.47	0.63	0.58	0.07	0.19
n. a.	0.36	0.37	0.40	0.38	0.39	0.37
n. a.	7.45	7.39	9.60	9.19	10.66	8.29
n. a.	b. d. l.					
n. a.	40.20	39.98	38.23	38.13	38.19	39.43
n. a.	0.16	0.15	0.21	0.12	0.13	0.16
n. a.	b. d. l.					
n. a.	b. d. l.					
n. a.	39.41	38.89	39.05	38.97	38.33	39.35
n. a.	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
n. a.	13.43	13.44	13.00	13.01	12.83	13.28
n. a.	101.59	101.00	102.01	101.53	101.62	101.59
0.4303	0.2691	0.1900	0.1822	0.2829	0.5744	0.3076
0.0027	0.0037	0.0024	0.0005	0.0012	0.0004	0.0007
9.0111	5.6425	5.2575	8.9314	9.2449	7.7337	6.6977
3.7548	4.8547	6.0205	25.7649	22.1725	37.9212	26.5086
44.1638	16.5004	24.3135	38.7577	49.1355	46.2776	25.3299
3397.0375	2454.7444	2414.4183	2514.6696	2466.6531	2404.6566	2407.8649
64.6768	98.8756	98.9003	105.1775	95.4584	113.8437	96.4439
2328.8192	2078.9419	2041.7873	2034.2030	2016.9079	2099.9687	1959.6822
0.6127	1.2250	1.3169	2.2269	1.0427	1.5557	1.3243
38.7905	161.1714	145.2689	157.2085	100.6131	77.7702	115.4815
0.4910	0.2591	0.3136	0.6972	0.8844	0.7661	0.4194
52.5798	1.1589	6.0842	0.4433	12.7543	7.2903	1.0546
0.0108	0.0333	0.0248	0.0213	0.0287	0.0267	0.0270
4.0800	4.5659	6.0155	3.7227	2.2898	2.9559	3.4379
0.1049	0.0225	0.0217	0.1788	0.2071	0.2949	0.1185
0.0415	0.0324	0.0371	0.0394	0.0212	0.0177	0.0235
0.0047	0.0084	0.0048	0.0049	0.0061	0.0045	0.0080
0.1470	0.1529	0.1438	0.1148	0.1599	0.0778	0.1176
0.0649	0.0112	0.0123	0.0083	0.0321	0.0207	0.0255
0.0014	0.0127	0.0122	0.0086	0.0079	0.0076	0.0076
0.1818	0.0534	0.1103	0.0130	0.0115	0.0098	0.0588
0.0041	0.0031	0.0026	0.0013	0.0020	0.0018	0.0023
2.9864	7.5029	6.1971	17.2284	11.0706	25.6727	10.3823
0.1366	0.0173	0.0097	0.0077	0.0069	0.0235	0.0207
0.1765	0.0341	0.0183	0.0119	0.0124	0.0087	0.0339
0.0172	0.0038	0.0024	0.0014	0.0017	0.0053	0.0034
0.0649	0.0137	0.0099	0.0047	0.0067	0.0257	0.0126
0.0081	0.0032	0.0023	0.0015	0.0015	0.0075	0.0026
0.0317	0.0010	0.0006	0.0006	0.0003	0.0020	0.0006
0.0103	0.0029	0.0015	0.0055	0.0057	0.0135	0.0034
0.0012	0.0004	0.0004	0.0017	0.0018	0.0024	0.0011
0.0075	0.0028	0.0024	0.0187	0.0225	0.0255	0.0122
0.0021	0.0008	0.0007	0.0062	0.0072	0.0076	0.0043
0.0068	0.0028	0.0029	0.0274	0.0307	0.0290	0.0181
0.0014	0.0007	0.0007	0.0050	0.0062	0.0054	0.0041
0.0119	0.0083	0.0081	0.0460	0.0518	0.0433	0.0362
0.0029	0.0016	0.0018	0.0085	0.0092	0.0084	0.0079
0.0023	0.0014	0.0016	0.0014	0.0011	0.0009	0.0014
0.0052	0.0023	0.0006	0.0005	0.0006	0.0005	0.0008
0.0201	1.1532	1.0311	1.2477	1.7473	1.3634	1.1649
6.0529	3.8752	11.2373	87.4368	0.6715	0.4821	28.0254
0.0004	0.0025	0.0015	0.0020	0.0020	0.0012	0.0045
0.0268	0.0010	0.0554	0.0007	0.0541	0.5111	0.0030

(continued on next page)

Appendix 1: Continued

AH20A	AH20b	Standards and blanks		
		UBN (n=2)	BEN (n=2)	Blank (n=2)
Antigorite Veine in fresh serpentinite	Antigorite Veine in fresh serpentinite			
0.28	0.27			
0.06	0.08			
0.37	0.36			
5.18	4.32			
b. d. l.	b. d. l.			
40.64	41.42			
0.08	0.09			
b. d. l.	b. d. l.			
b. d. l.	b. d. l.			
41.33	41.02			
0.01	0.01			
13.36	13.88			
101.31	101.45			
0.9246	0.7152	20.89	9.25	0.001897
0.0094	0.0049	0.04	1.33	6.11E-05
5.9818	4.5313	10.96	19.69	0
4.9078	5.9145	455.46	11470.54	0.061504
16.5219	15.5568	59.46	198.68	0.009207
2458.3088	2414.4870	2145.50	309.28	0.43579
58.7065	56.5892	91.66	54.23	0.005061
1920.9307	1998.4011	1774.00	234.90	0.143865
0.8076	0.7030	21.87	58.56	0.308696
84.9432	95.4745	81.07	110.32	3.641187
0.6002	0.3854	2.42	19.53	0.000502
2.6086	2.4856	7.71	2.92	0.006011
0.0364	0.0406	2.92	41.07	0.001857
0.9528	2.1639	7.19	1261.62	0.136944
0.0407	0.0450	2.50	30.00	0.001038
0.0565	0.0571	3.08	223.83	0.007624
0.0092	0.0118	0.05	105.00	0.002593
0.0972	0.1002	0.33	2.07	0.00294
0.0100	0.0089	0.06	0.32	0.00186
0.0061	0.0098	0.21	1.40	0.016254
0.1581	0.1193	0.29	0.18	0.001658
0.0055	0.0072	10.67	0.68	0.000193
2.7239	1.9294	26.12	935.90	0.063448
0.0084	0.0093	0.34	83.82	0.001145
0.0203	0.0246	0.79	142.99	0.001626
0.0022	0.0027	0.12	16.31	0.00016
0.0091	0.0123	0.61	63.37	0.000865
0.0029	0.0028	0.21	11.47	0.000178
0.0007	0.0008	0.08	3.51	4.03E-05
0.0039	0.0038	0.33	9.31	0.000272
0.0007	0.0008	0.06	1.24	4.05E-05
0.0047	0.0056	0.44	6.32	0.000201
0.0013	0.0017	0.10	1.08	3.78E-05
0.0054	0.0063	0.29	2.49	0.00022
0.0012	0.0011	0.05	0.31	2.46E-05
0.0110	0.0111	0.32	1.80	0.000203
0.0024	0.0028	0.05	0.25	4.06E-05
0.0024	0.0022	0.14	5.43	0.000324
0.0006	0.0023	0.03	5.71	0.000222
0.7103	0.4547	20.13	27.99	0.001431
2.3227	2.1241	10.69	3.25	0.032359
0.0021	0.0026	0.06	10.14	0.000261
0.0046	0.0035	0.06	2.44	0.000349

## Appendix 2: Isotopic data and calculations

**Fract. Law** (Zheng and Simon, 1991, Eur. J. Mineral.)

$$1000\ln\alpha_{mt-w} = 3.02 \times 10^6 / T^2 - 12.00 \times 10^3 / T + 3.31$$

T (°C)		277
T (K)		550.15
Error On T		10
1000ln $\alpha_{mt-w}$		-8.52
Error on fractionation		0.36
<b>Sample</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> magnetite</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> fluid</b>
AA01	-8.96	
AA37F	-8.16	
AA37S	-9.33	
AA47	-9.27	
AA57	-9.02	
<b>Mean</b>	<b>-8.95</b>	<b>-0.42</b>
<b>Std. Deviation (<math>\sigma</math>)</b>	0.47	
<b>2<math>\sigma</math></b>	<b>0.93</b>	
<b>Std. Error</b>	0.21	
<b>2 Std. Error</b>	<b>0.42</b>	
<b>Error on fluid</b>		<b>0.55</b>

### Hydrothermal fluid to seawater shift (from compilation of 120 current black smokers)

<b>Mean</b>	<b>2 Std dev</b>
<b>0.91</b>	<b>0.81</b>

Jean-Baptiste et al. 1997 (Geochimica et Cosmochimica Acta).

Bach and Humphris, 1999. (Geology)

Reeves et al. 2011. (Geochimica et Cosmochimica Acta)

James et al. 2014. (Geochimica et Cosmochimica Acta)

**At 277 +/- 10 °C**

**$\delta^{18}\text{O}$  NEOPROT. BOTTOM SEAWATER**

<b>-1.33</b>	<b>(+/-)</b>	<b>0.98</b>
--------------	--------------	-------------

## CHAPITRE III : Les unités ophiolitiques néoprotérozoïques de l'Araguaia belt (Brésil)



*Serra do Quatipuru, unité ultramafique de l'Araguaia belt (Para, Brésil)*



Ce chapitre fait l'objet d'un article qui sera prochainement soumis à la revue *Gondwana Research*, intitulé :

**“Remnants of the Neoproterozoic oceanic lithosphere associated with the break-up of Rodinia: OCT or accretionary wedge?”** par F. Hodel, R.I.F. Trindade, M. Macouin, V. Meira, E. Dantas, M. Paixão, M. Castro, M. Rospabé, G. Queiroga, A. Alkmim, C. Lana.

### III.1. Introduction

La fin du Néoprotérozoïque est marquée par un réarrangement majeur des masses continentales avec la dislocation du supercontinent Rodinia entre 825 et 720 Ma (Li et al., 2008 ; 2013). Les seuls vestiges de la lithosphère océanique produite lors de cet événement géodynamique majeur sont les ophiolites. Pour cette raison, les roches ophiolitiques néoprotérozoïques sont en mesure d'apporter des contraintes majeures sur la géodynamique globale ainsi que sur les processus hydrothermaux océaniques durant cette période charnière de l'histoire de la Terre (voir par exemple, Zhang et al., 2012, Ahmed, 2013, Hodel et al., 2017).

La plupart d'entre elles sont préservées au sein de sutures panafricaines dans lesquelles ces sections de lithosphère ont été obductées, notamment lors de l'assemblage de Gondwana (e.g. Furnes et al., 2014, 2015) (Fig. III-1).

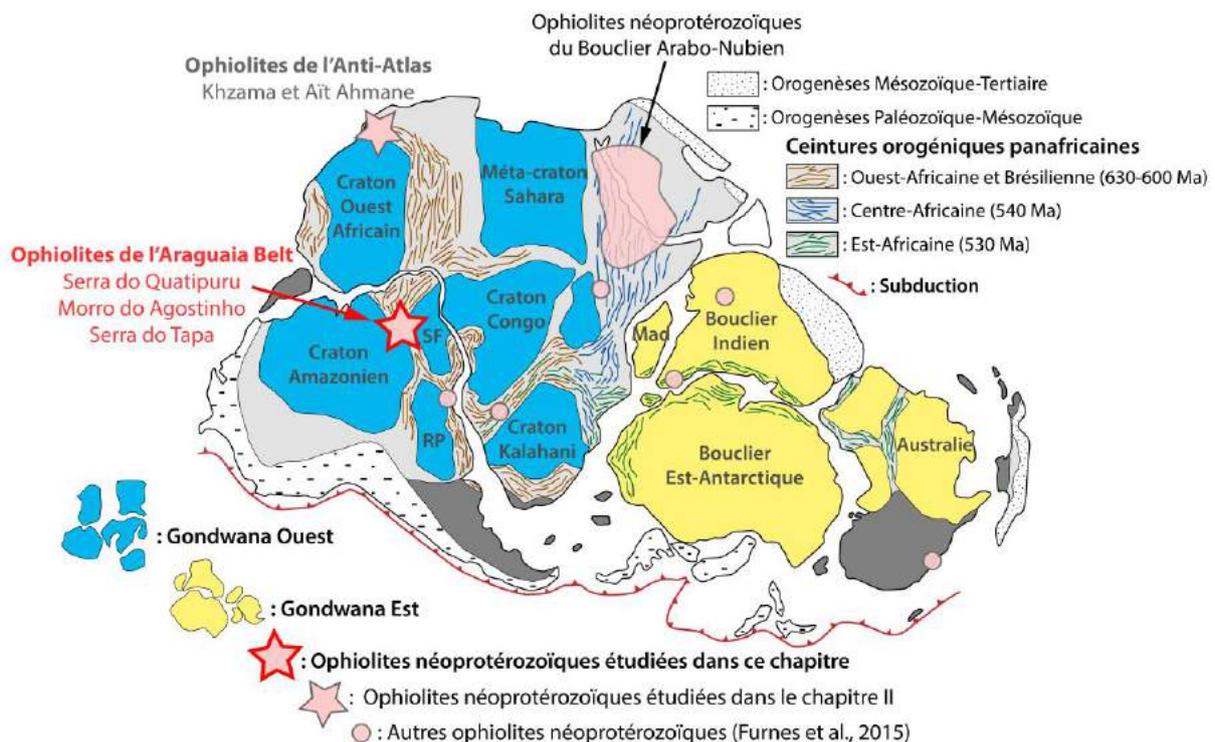


Figure III-1 : Reconstitution paléogéographique de Gondwana à la fin de son assemblage, au début du Cambrien (540 Ma). La carte met aussi en évidence les différentes ceintures orogéniques de l'épisode panafricain. Les localisations approximatives des unités ophiolitiques cibles de ce travail sont indiquées par des étoiles rouges. Les autres principales ophiolites néoprotérozoïques recensées par Furnes et al. (2014, 2015) sont représentées par des cercles roses. Une représentation détaillée des nombreuses ophiolites du bouclier Arabo-nubien est disponible dans Furnes et al. (2015). Modifié d'après Gray et al. (2008), Santosh et al., (2014) et Longming et al. (2017).

Parmi elles, l'Araguaia Belt est une suture néoprotérozoïque d'environ 1200 Km de long et 150 km de large, située à la bordure Est du craton amazonien. Elle résulte de la collision entre les masses continentales des cratons amazonien, ouest-africain et de São Francisco-Congo, au cours de l'orogénèse panafricaine/brésilienne (e.g. Moura and Gaudette, 1993 ; Alvarenga et al., 2000) (Fig. III-1).

Au sein de cette dernière, affleurent de nombreuses unités ultramafiques serpentinisées et des unités mafiques (notamment des laves en coussins, *pillow lavas*), en associations avec des sédiments faiblement métamorphisés (phyllites, méta-greywackes, métapélites et méta-calcaires du *Tocantins Group*, Moura et al., 2008). Les écailles ophiolitiques les plus importantes sont celles de Serra do Quatipuru, dont les roches mafiques ont été datées à  $757 \pm 49$  Ma par Paixão et al. (2008), de Serra do Tapa et de Morro do Agostinho (Gorayeb, 1989 ; Kotschoubey et al., 2005 ; Paixão et al., 2008 ; Paixão, 2009).

Dans cet article, nous proposons une analyse pétro-géochimique des serpentinites et des basaltes de ces trois unités ophiolitiques démembrées de l'Araguaia Belt. Les objectifs de cette étude sont : (1) de contraindre le contexte géodynamique associé à la genèse de ces sections de lithosphère océanique néoprotérozoïques et (2) d'étudier la serpentinitisation des roches ultramafiques de ces unités.

## Remnants of the Neoproterozoic oceanic lithosphere associated with the break-up of Rodinia: OCT or accretionary wedge?

F. Hodel<sup>1,2</sup>, R.I.F. Trindade<sup>2</sup>, M. Macouin<sup>1</sup>, V. Meira<sup>3</sup>, E. Dantas<sup>4</sup>, M. Paixão<sup>5</sup>, M. Castro<sup>6</sup>, M. Rospabé<sup>1</sup>, G. Queiroga<sup>6</sup>, A. Alkmim<sup>6</sup>, C. Lana<sup>6</sup>.

<sup>1</sup>Géosciences Environnement Toulouse, OMP, Univ. Toulouse III, CNRS, 31400 Toulouse, France

<sup>2</sup>Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Univ. de São Paulo, 05508-900 São Paulo, Brazil

<sup>3</sup>Departamento de Geologia e Recursos Naturais, Univ. De Campinas, 13083-872 Campinas, Brazil

<sup>4</sup>Instituto de Geociências, Univ. de Brasília, 70910-900 Brasília, Brazil

<sup>5</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, 72811-580 Luziânia, Brazil

<sup>6</sup>Departamento de Geologia, Univ. Federal de Ouro Preto, 35400-000 Ouro Preto, MG, Brazil

### Abstract

We present here new bulk-rock and *in situ* major and trace element compositions for the Araguaia Belt neoproterozoic ultramafic and mafic units and discuss their significance concerning the tectonic setting in which these remnants of the internal Rodinia oceanic lithosphere were generated. The Araguaia Belt ultramafics mainly consist in fully serpentinized harzburgite, scarce dunite lenses and chromite pods, tectonically overlain by basaltic pillow lavas. Low  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ratios (0.01 to 0.06), rather high MgO (42.28 to 45.29) concentrations and Cr-spinels Cr# and Mg# ratios comprised between 0.36-0.51 and 0.59-0.72 indicate a depleted abyssal protolith. MORB-peridotite interactions are evidenced both by pyroxenite, olivine gabbro and diabase and by high  $\text{TiO}_2$  (up to 0.42 wt. %) contents in Cr-spinels from some Serra do Quatipuru serpentinites and support that they represent the upper mantle section of a MOR-like lithosphere. The whole rock REE partial melting models indicate that the Araguaia Belt ultramafics derived from a MOR-like dry partial melting involving 14 to 24 % of melt extraction, coupled with refertilization by fertile melts generated deeper in the mantle. Such a MOR-like setting is also supported by the N-MORB signature of Serra do Tapa and Morro do Agostinho pillow lavas. The high degree of partial melting endured by the Araguaia Belt serpentine precursors are in apparent conflict with the very minor basaltic volcanic rocks associated. We propose here two possible scenarios for the genesis and the setup of these units (1) a poorly evolved proto-oceanic basin in the frame of an ocean-continent transition (OCT), or (2) slices of mature MOR-like lithosphere trapped in an accretionary wedge complex, implying different dynamics during the Rodinia breakup.

## 1. Introduction

The Neoproterozoic is marked by a major rearrangement of continental masses, with the assembly and demise of the supercontinent Rodinia that spread across equatorial latitudes from 900 to 720 millions of years ago (e.g. Li et al., 2008, 2013). The reconstruction of the paleogeography and geodynamic processes in such an ancient supercontinent hinges almost completely on the record of their continental blocks. Only few remnants of the oceans associated with Rodinia are still preserved in the form of ophiolitic complexes, most of them decorating the sutures of the following continental assembly, the Gondwana (e.g. Furnes et al., 2014, 2015). Nonetheless, these ophiolitic rocks bear important information on the geodynamic context of the supercontinent Rodinia break-up as well as the interactions between hydrothermal fluids and the oceanic lithosphere (e.g. Zhang et al., 2012; Ahmed, 2013; Hodel et al., 2017).

Recent compilations of Proterozoic ophiolites and greenstone belts show a vast majority of subduction-related units (Kusky et al., 2013; Furnes et al., 2014, 2015). In the Neoproterozoic they are dominantly in back arc basins or fore arc suprasubduction zone settings, but few exceptions occur of ophiolitic sequences that are not related to subduction, particularly in the 750-560 Ma interval. They have been attributed to the spreading events leading to the break-up of the Rodinia supercontinent (Furnes et al., 2015). Yet, the previous compilations comprise only less than half of the known greenstone belts in the world for which geochemical data were available and further studies on other units are still needed. This is particularly critical for the few periods in the Precambrian where subduction unrelated units appear.

Here we examine the geochemistry and the mineral chemistry of Neoproterozoic ophiolitic remnants emplaced along the Araguaia fold belt at the eastern border of the Amazon Craton, in the internal part the Rodinia supercontinent in global reconstructions, and possibly associated to its break-up (e.g., Li et al., 2008, 2013). They comprise three ultramafic units: Morro do Agostinho, Serra do Quatipuru and Serra do Tapa. In contrast to the more abundant subduction-related ophiolites of the Neoproterozoic, the geological context and geochemical signature of the Araguaia Belt ophiolite units fit that of a MOR-like lithosphere or an ocean-continent transition.

## 2. Geological setting and sampling

The Araguaia Belt consists of a 1200 km long and 150 km wide Neoproterozoic fold and thrust belt that limits the Amazonian Craton to the east (Fig. 1a). It resulted from the continental collision between Amazonia, West African and São Francisco-Congo cratons during the Panafrican/Brasiliano orogeny (Moura and Gaudette, 1993). Presently, it is covered in the northern and eastern limits by the Phanerozoic units of the Parnaíba basin (e.g. Alvarenga et al., 2000) (Fig. 1a).

The basement of the Araguaia fold belt comprises mostly Archean and Paleoproterozoic units, including the Colmeia orthogneisses (2.86 Ga), the Rio do Coco and Rio dos Mangues complexes (2.60 and 2.05 Ga), and ~1.85 to 1.86 Ga granitic orthogneisses (Moura and Gaudette, 1999). These rocks are covered by the Baixo Araguaia Supergroup, comprising the Estrondo and Tocantins groups (Hasui et al., 1977). The Estrondo Group occupies the internal zone of the Araguaia Belt and is covered to the east by the Phanerozoic sediments of the Parnaíba basin. It is composed by micaceous quartzites, sometimes with magnetite and cyanite, as well as quartz-schists, graphite-schists and metaconglomerates (Hasui et al., 1977). The Tocantins Group is composed of chlorite-quartz schists and chlorite schists with intercalations of talc schist, talc-actinolite schist, serpentinites, metabasites and phyllites (Hasui et al., 1977, Gorayeb, 1989; Alvarenga et al., 2000, Kotschoubey et al., 2005; Paixão et al., 2008). Its upper part, the Couto Magalhães Formation, consists of an assemblage of sedimentary rocks comprising basin floor pelagic nodular lime mudstones interbedded with minor shales and to upper-slope turbidites, themselves constituted by fine-grained sandstone, mudstone and massive diamictite associated with subordinate limestone (Moura et al., 2008).

The main ophiolitic bodies of the Araguaia Belt are embedded into the pelagic units of the Couto Magalhães Formation, the most expressive massifs being the Serra do Quatipuru, Serra do Tapa and Morro do Agostinho (Kotschoubey et al., 1996, 2005; Paixão et al., 2008; Paixão, 2009; Miyagawa and Gorayeb, 2013).

The Serra do Quatipuru Complex (SDQ), is about 40 km long and 1.5 km wide, and strikes N-S dipping ~40° to the east (Fig. 1b). It comprises fully serpentinized harzburgites and dunites that are enveloped by silexite (Fig. 1b) (Paixão et al., 2008; Paixão, 2009). These serpentinized peridotites are crosscutted a suite of dykes of pegmatitic orthopyroxenite and clinopyroxenite, wehrlite, olivine-gabbro and diabase. A Sm–Nd isochron age of  $757 \pm 49$  Ma was obtained on olivine gabbros and dolerites that cut across the ophiolitic unit (Paixão et al.,

2008). Our sampling strategy in this unit was to perform five cross-sections from its western to its eastern border, named from the north to the south (Fig. 1b): Atoleiro (samples QT18-33), Chicao (QT34-44), Bananal (QT46-59), Manuel (QT08-13d) and Cana Brava (QT62-66).

The Serra do Tapa massif (SDT) is composed of at least two main segments, separated by a NE-trending strike-slip fault (Fig. 1c). Kotschoubey et al. (1996, 2005) described the serpentinites from Serra do Tapa as metaharzburgites. They are matched by exposures of pillow lavas basalt. Access to the Serra do Tapa fresh serpentinite rocks is not possible directly on the field due to the abundant vegetation inherent to the climate of the region. Access to the rocks of this unit was made possible only by the collection of cores graciously placed at our disposal by Belo Horizonte mining, which prospects for nickel deposits on the Araguaia Belt ultramafic units (alteration profiles of the serpentinite under a tropical climate). Samples were collected in the field at site QT15, and in drill cores at the northern (QT67-74b) and southern (QT75-80) segments of the ophiolite unit.

The Morro do Agostinho mafic/ultramafic unit (MDA) is about 3 km long and consists of an association of harzburgite and basaltic pillow lavas (Miyagawa and Gorayeb, 2013). Such rocks form NNE-trending lenses, isolated from each other and tectonically emplaced into the metasedimentary country rocks. The metaharzburgite outcrops alternate well-preserved portions and strongly deformed ones, included in a characteristic silexite envelope. In contrast, basalt outcrops are largely undeformed.

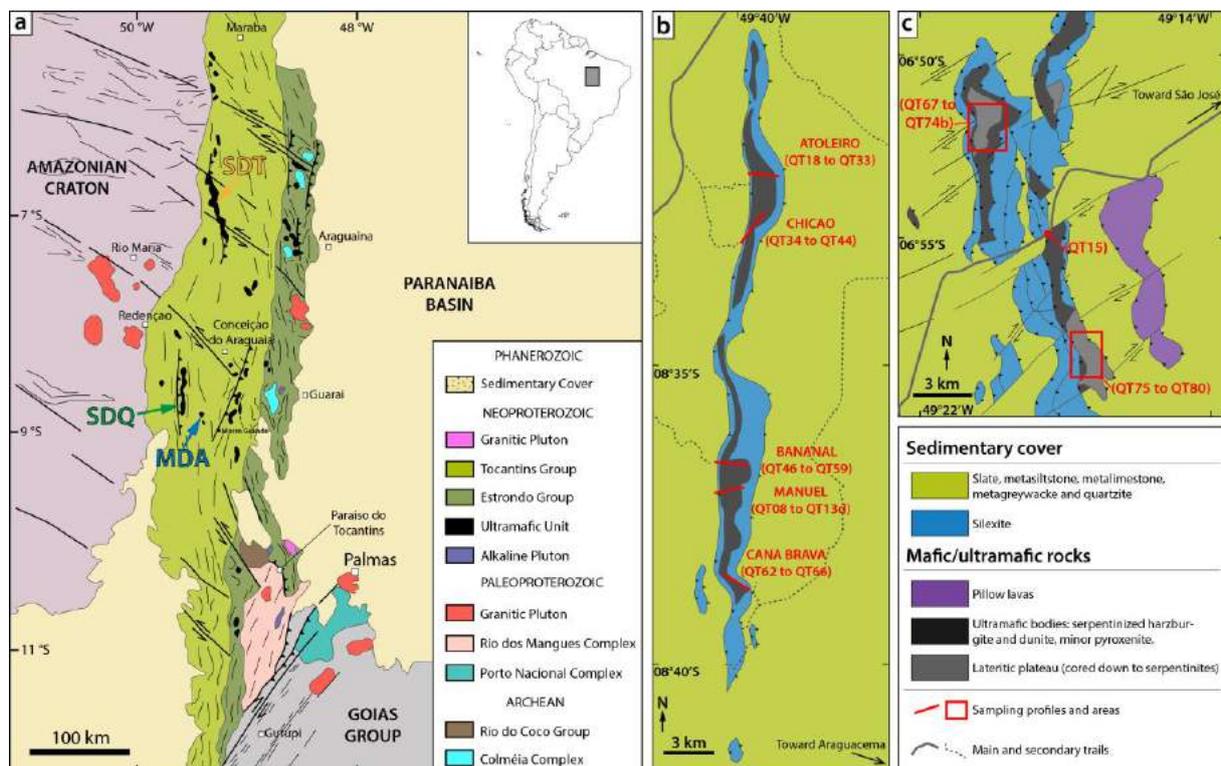


Figure 1: (a) Geological map of the Araguaia Belt modified after Alvarenga et al. (2000). Serra do Quatipuru (SDQ), Morro do Agostinho (MDA) and Serra do Tapa (SDT) are the mafic/ultramafic units studied here. After Alvarenga et al. (2000). (b) Simplified geological map of the Serra do Quatipuru complex. After Paixão et al., (2008). (c) Simplified geological map of the Serra do Tapa complex. After Mendoça, (2013).

### 3. Material and Methods

#### 3.1. Petrography

Thin sections of 44 serpentinites, 6 pyroxenites, 2 olivine gabbro dykes and 4 basalt samples were examined by transmitted and reflected light microscopy. Back-scattered electrons (BSE) images were obtained with a JEOL JXA-8230 electron microprobe at the Microanalysis Laboratory of the *Universidade Federal de Ouro Preto* (Brazil) operating at 20 kV. Raman spectroscopy analyses were performed in order to discriminate serpentine varieties at the *Laboratoire de Planetologie et Géodynamique* (*Université de Nantes*, France) using a Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR Evolution apparatus. The excitation was provided by an argon laser with a wavelength of 514 nm focused through a x 50 lens. The beam size was of 1.5  $\mu\text{m}$  in diameter and the acquisition times was of 180 s distributed over 3 cycles with a laser power of 50 mW. The signal was dispersed using a 1800 lines/mm grating. The Raman spectrometer was calibrated with a silicon standard. The baseline correction was performed using the CrystalSleuth software.

#### 3.2. Mineral chemistry

*In situ* major element compositions of serpentine phases and Cr-spinels were obtained using a Cameca SXFive electron microprobe at the *Centre de Micro-Characterisation Raimond Castaing* (UMS3623, Toulouse, France) and a JEOL JXA-8230 at the *Microanalysis Laboratory of the Universidade Federal de Ouro Preto* (Brazil). On the Cameca SXFive, operating conditions were: an accelerating voltage of 15 kV and a beam current of 20 nA for Cr-spinels and of 10 nA for serpentine phases, with a spot size of 4  $\mu\text{m}$  in diameter. The following standards were used: albite (Na), corundum (Al), periclase (Mg), sanidine (K), wollastonite (Ca, Si), pyrophanite (Mn, Ti), hematite (Fe), chromite (Cr) NiO (Ni), sphalerite (Zn), tugtupite (Cl), barite (Ba) and topaze (F). Detection limits are estimated to be 0.01 wt. % for each element. On the JEOL JXA-8230, operating conditions were: an accelerating voltage 15 kV and a beam current 20 nA with a spot size of 5  $\mu\text{m}$ . Counting times on the peaks/background were 10/5 s for all elements (Na, Si, Al, Mg, Fe, Cr, Ti, Ca, Ni, K, Mn), except for Ba (30/15 s). The following standards were used: anorthoclase (Na), olivine (Mg), corundum (Al), microcline (K), quartz (Si), Cu-augite (Ca), ilmenite (Mn, Ti), almandine (Fe),

chromite (Cr), Glass-Rhyolitic IR-X (Ni), gahnite (Zn), scapolite (Cl), barite (Ba) and CaF<sub>2</sub> (F). Detection limits are estimated to be 0.01 wt% for each element. With both devices the total iron content obtained by the microprobe is considered as FeO. For Cr-spinels the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content was determined assuming stoichiometric compositions (Droop, 1987).

Trace elements concentrations in serpentine phases were determined on polished sections via LA-ICP-MS (PhotonMachine G2 coupled to a ThermoScientific Element 2) at *Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto* (Ouro Preto, Brazil) (e.g., Santos et al., 2017). The laser was set to produce spot sizes of 110 and 155 µm in diameter, during a period of 30 s at 6 Hz frequency. The data acquisition was done in bracketing mode and consisted of two analyses of primary reference material NIST 612, two spots on each secondary reference materials (NIST 610, BCR and BHVO) for quality control, and 15 unknowns. The data reduction was done via the Glitter software (GEMOC Laser ICP270 MS Total Trace Element Reduction), which provides an interactive environment for analytic selection of background and sample signals (Van Achterbergh et al. 2001). Instrumental mass bias and ablation depth-dependent elemental fractionation were corrected by tying the time-resolved signal for the sample to the identical integration window of the primary standard NIST612. NIST 610 was used as a secondary control standard and Si as internal standard.

### 3.3. Bulk-rock chemistry

Bulk-rock major and trace element concentrations were measured for 57 serpentinite samples and 4 basalt samples. Major elements concentrations were obtained by alkaline fusion and X-ray fluorescence (XRF) analysis at the *Service d'Analyse des Roches et des Minéraux* (Nancy, France) following the protocol of Carignan et al. (2001). Whole-rock trace element concentrations were analyzed following an acid digestion procedure (Ionov et al., 1992) and measurements were performed using an Agilent 7700x ICP-MS at Géosciences Montpellier (*Université Montpellier 2*, France). Indium and Bismuth were used as internal standards during ICP-MS measurements. The precision and accuracy of ICP-MS analyses were assessed by measuring the two reference materials BE-N (basalt; GIT-IWG) and UB-N (serpentinite; ANRT) and measured concentrations for most of the elements are comparable with expected values from these rock standards (these standards and blank are provided in Appendix 5).

## 4. Results

### 4.1. Fieldwork and Petrography

#### 4.1.1. Serpentinities

The contact between the low-grade metasediments (slate, metapelite, metagreywackes and metalimestone, Fig. 2b) and the ultramafic rocks consists in a siliceous level (silexites, Fig. 2c) and then a band of mylonitized and/or strongly silicified serpentinites. This contact between metasediments and serpentinites is accessible directly on outcrop and via the core collection of the Belo Horizonte mining company for the Serra do Tapa unit (Fig. 2d). Along the drill cores, the sediment/serpentinite transition is characterized by an extensively deformed "talc zone" produced by interactions between silica-rich fluids derived from sediments and the magnesian minerals of serpentinites.

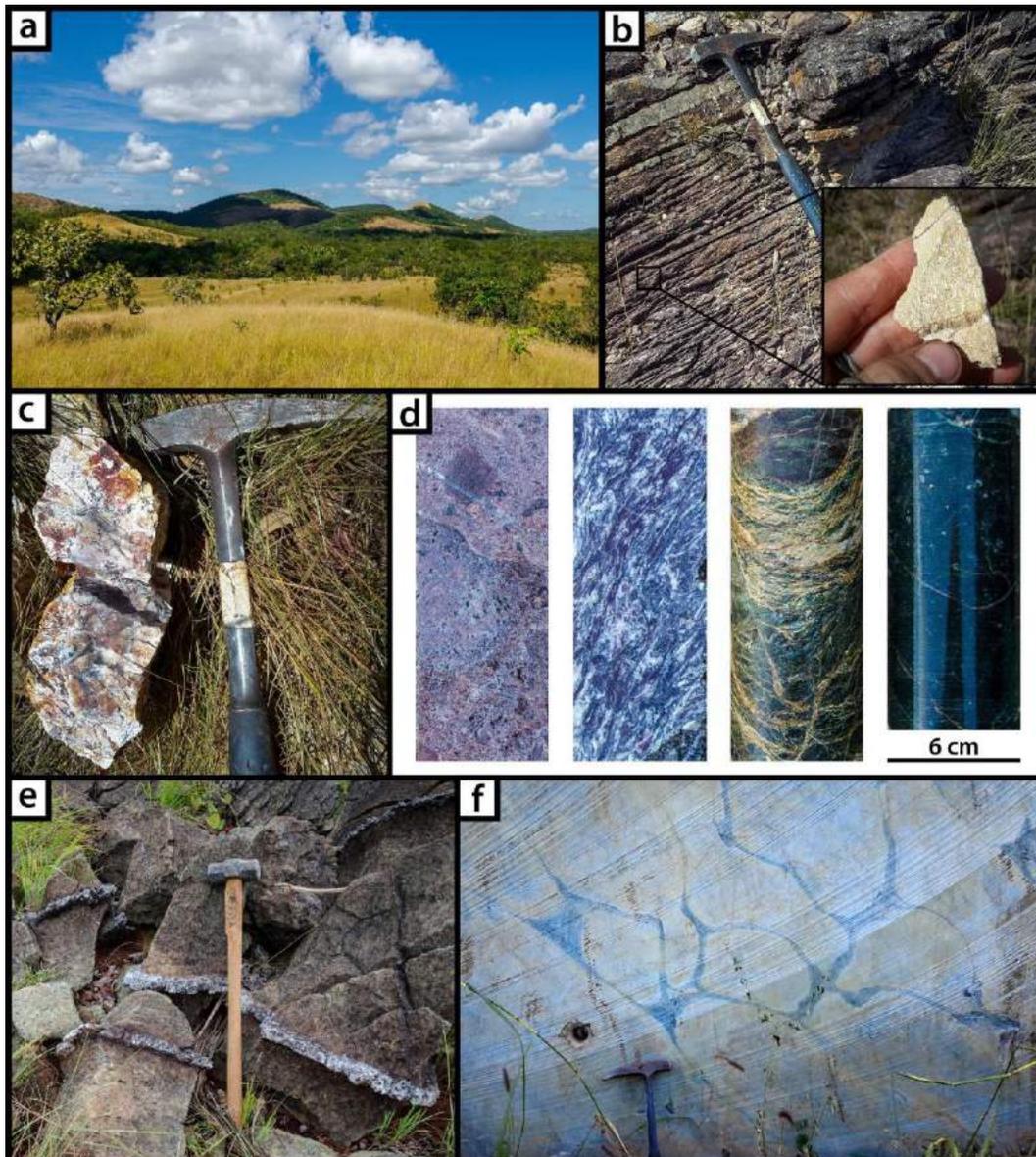


Figure 2 : Field photographs of: (a) a part of the Serra do Quatipuru ultramafic unit (the ridge). (b) An example of very low-grade metasediments, here metagreywackes. (c) Silexites from the contact between metasediments and serpentinites. (c) Cores sections from Serra do Tapa representative of the different lithologies constituting the contact between metasediments and ultramafics, from left to right: silexite, talc-rich mylonite (Talc-zone), silicified serpentinites, and massive serpentinite. (e) An example of serpentinite outcrop (hammer is 1.2m height), the white vein is a serpentine vein. (f) Pillow lavas outcrop the Serra do Tapa region.

Serpentinites from the three studied ultramafic units are mainly fully serpentized spinel-harzburgites (Fig. 2e and Fig. 3). In Serra do Quatipuru, some serpentized dunites lenses ranging from pluricentimetric to decametric in size occur. Serpentinites are characterized by a typical pseudomorphic lizardite/chrysotile mesh texture (Figure 3a, b, c, d). Most of the samples present an equant mesh texture consisting in polygonal mesh cells surrounded by mesh rims. In some cases serpentinites exhibit a ribbon-shaped mesh texture with wider and parallel pseudo-columnar lizardite mesh rims resulting from an orientated fracturation pattern prior to serpentization (e.g. Wicks, 1984; Rouméjon and Cannat, 2014) (Figure 3a, b).

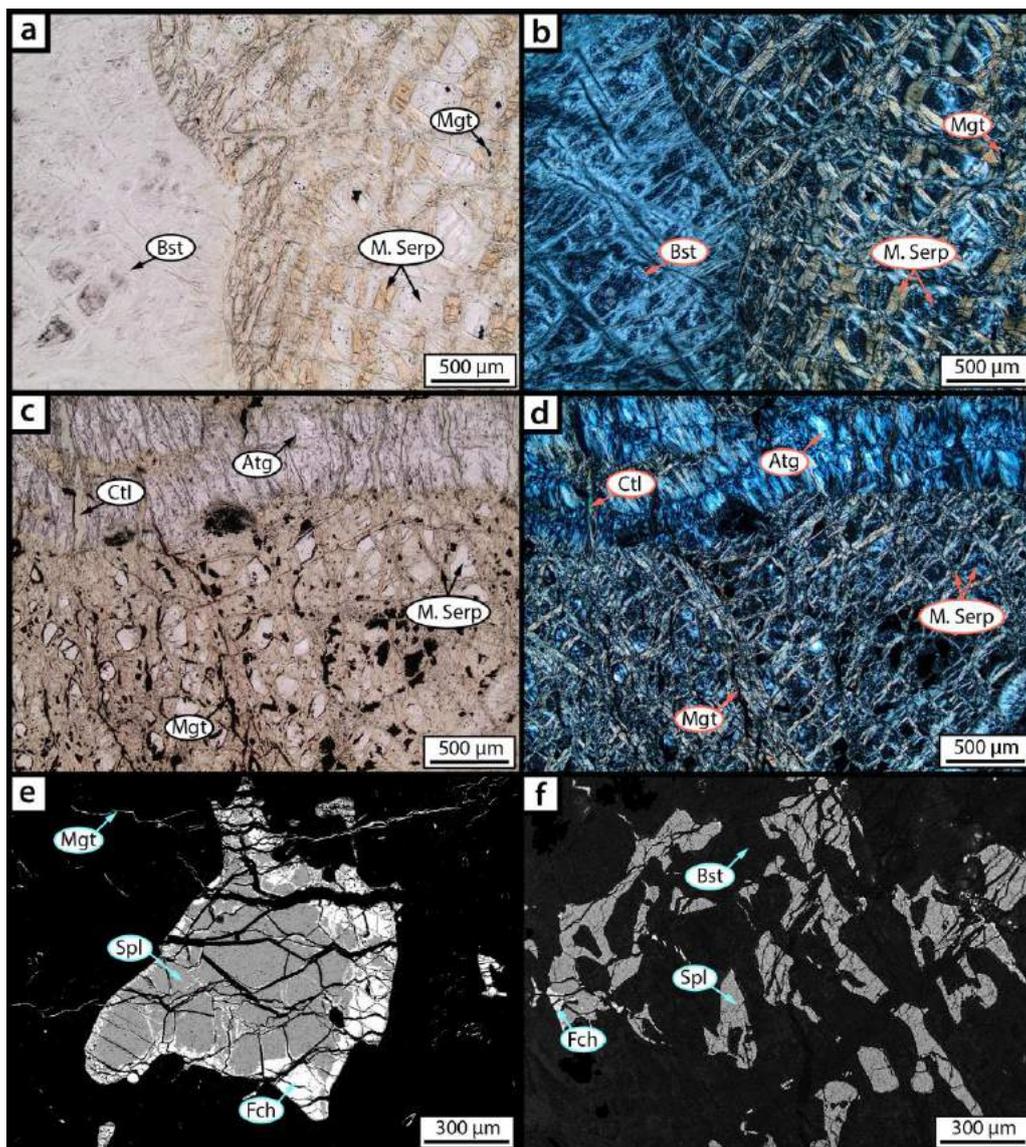


Figure 3: (a, b) (a, b) Photomicrographs of a fully serpentinized harzburgite from Serra do Quatipuru exhibiting a typical lizardite/chrysotile pseudomorphic texture (a, in plane-polarized light and b, in cross-polarized light). (c, d) Photomicrographs of an antigorite vein cutting across the mesh (c, in plane-polarized light and b, in cross-polarized light). (e) Back-scattered electron (BSE) image of an euhedral Cr-spinel grain partially altered in ferritchromite (f) BSE image of a Cr-spinel/OPX symplectite. Abbreviations correspond to: Mgt, magnetite; Bst, bastite; M. Serp, mesh serpentine; Atg, antigorite; Ctl, chrysotile; Spl, Cr-spinel; Fch, ferritchromite. All the samples come from the Serra do Quatipuru ultramafic unit.

Raman spectroscopy reveals that mesh cores are composed of a chrysotile/lizardite assemblage. Lizardite forms the mesh rims and is sometimes mixed with minor antigorite (Fig. 4). Antigorite is not common in serpentinites from Serra do Quatipuru and Morro do Agostinho. When it is present, this high temperature variety of serpentine forms veins recognizable by their typical texture consisting in interpenetrated blades (Fig. 3c, d). Antigorite is more abundant in serpentinites from Serra do Tapa, it here again mostly occurring as veins, even if antigorite constitutes most of the serpentine matrix for a few samples (e.g. sample QT72). Fibrous chrysotile veins are common cross-cutting the mesh textured lizardite/chrysotile assemblage and antigorite veins (Fig. 3c, d). In metaharzburgites from the three ultramafic units, orthopyroxene porphyroblasts (about 20 to 30 % of modal composition) are well developed and can reach more than 1 cm in width. They are all replaced by serpentine mineral forming bastites (Fig. 3a, b). No clinopyroxene nor serpentine after clinopyroxene was observed in unimpregnated serpentinites, except for one sample from Morro do Agostinho, which shows preserved clinopyroxenes crystals (<500  $\mu\text{m}$ ) included in serpentinized orthopyroxene porphyroblasts.

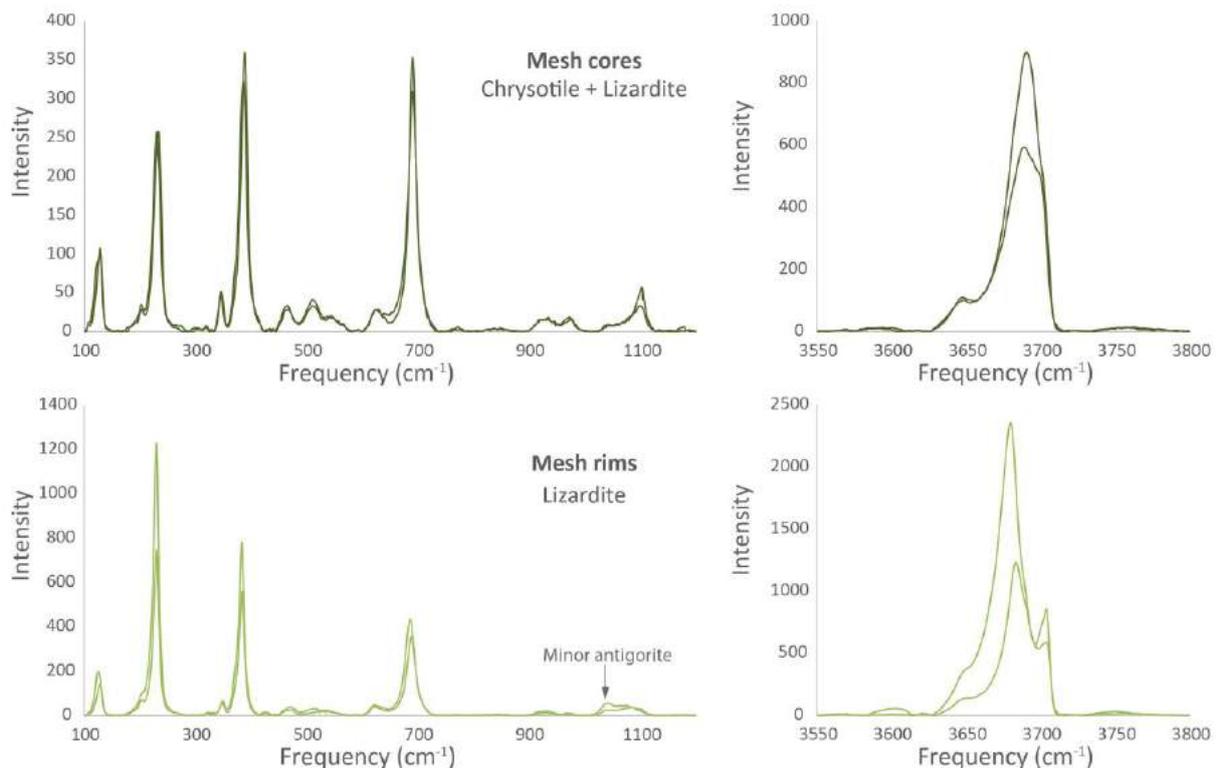


Figure 4: Low and high frequency Raman spectrum of serpentine phases composing the mesh texture of a representative sample (QT55). Mesh cores are composed of a mixture of chrysotile and lizardite. Mesh rims are composed of lizardite (here mixed with a small amount of antigorite for one of these two analysis).

Opaque minerals consist in Cr-spinel and variously abundant magnetite. Magnetite is concentrated in mesh rims and bastites (Fig. 3a, c). Cr-spinel (about 1.5 to 2 vol. %) is the only pristine mineral remaining in the Araguaia Belt serpentinites (Fig. 3e, f). It occurs forming euhedral crystals in the serpentine mesh (Fig. 3e), symplectites with orthopyroxene (Fig. 3f) and schlierens in dunites. In Serra do Quatipuru, it forms centimetric to metric chromites pods in association with dunites. We found the biggest pods in a dunitic horizon, at the base of the Bananal profile.

In the three studied units, other accessory minerals are essentially carbonates replacing mesh cores or forming veinlets and sometimes chlorites, mainly resulting from Cr-spinel alteration in ferritchromite (Barnes, 2000; Mellini et al., 2005; González-Jiménez et al., 2009; Saumur and Hattori, 2013; Hodel et al., 2017) (Fig. 3e, f).

Some serpentinized dunites from Serra do Quatipuru, exhibit strong petrographic evidences for melt percolation prior to serpentinization. Impregnating mineral phases are plagioclase and clinopyroxene (samples QT12b, QT13a, Fig. 5a, d).

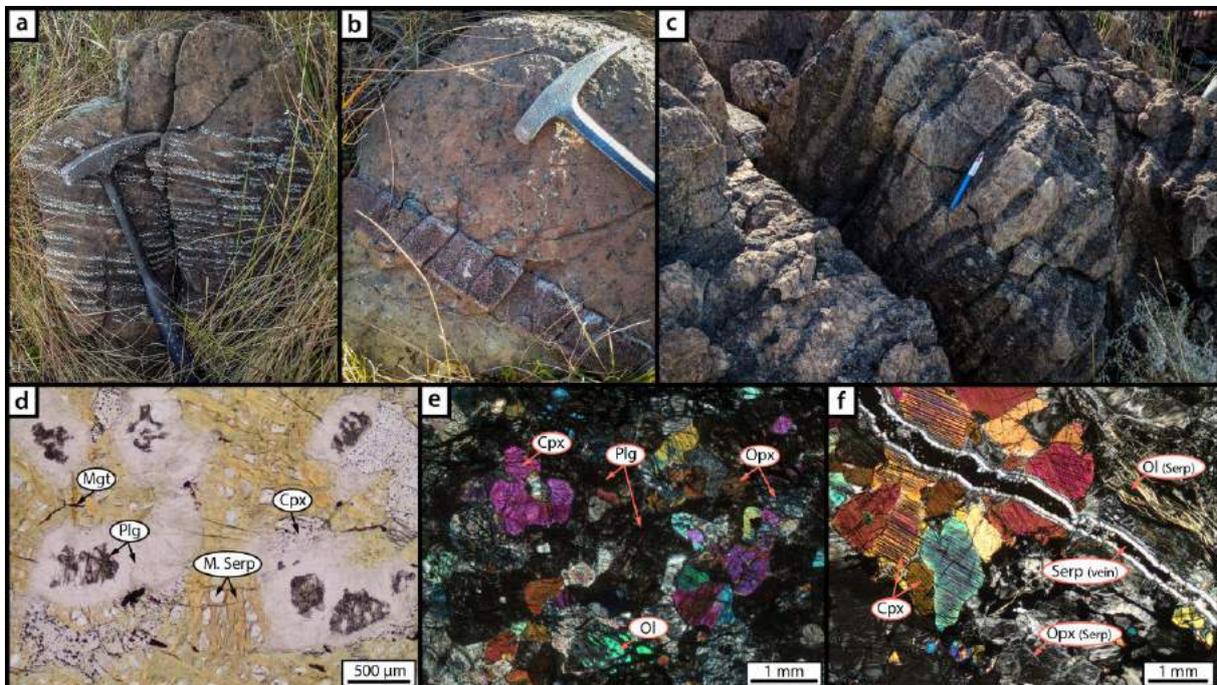


Figure 5 : (a, b, c) Field photographs of (a) a Cpx/Plg. impregnated dunite (sample QT12b); (b) an olivine gabbro dyke cutting across serpentinized harzburgite; (c) orthopyroxenite (black) in harzburgite (brown). (d, e, f). Microphotographs of (a) Cpx/Plg. impregnations in dunite in plane-polarized light (sample QT12b); (e) an olivine gabbro dyke in cross-polarized light, plagioclase are not preserved; (c) of a partially serpentinized olivine websterite in cross-polarized light. Abbreviations correspond to: Mgt, magnetite; Plg, plagioclase; M. Serp, mesh serpentine; Cpx, clinopyroxene; Opx, orthopyroxene; Ol, olivine. All the samples shown here come from the Serra do Quatipuru ultramafic unit.

#### 4.1.2. Ultramafic and mafic dykes

In Serra do Quatipuru and Morro do Agostinho, mafic dykes of pyroxenites, olivine gabbros and diabase cross-cut the serpentinized harzburgites and dunites (Paixão et al., 2008) (Fig. 5b). For Serra do Tapa, although we did not observe such dykes in the cores, Kotschoubey et al. (2005) described olivine gabbro dykes cross-cutting the sequence in this area.

Pyroxenites occur most of the time as pegmatitic dykes cutting across serpentinized harzburgites. They comprise orthopyroxenites (Fig. 5c), clinopyroxenites and olivine-websterites (Fig. 5f) and showing lobate contacts with surrounding peridotites. Serpentinization did not completely affect these pyroxenites with a preferential alteration of orthopyroxenes and olivines in websterite (Fig. 5 f) while clinopyroxene only shows a serpentinized rim, thus remaining the best preserved mineral phase within all the studied pyroxenites.

Olivine gabbros dikes also occur cutting across the serpentinites and the pyroxenites in Serra do Quatipuru (Fig. 5b, e). Their width ranges from 1 cm to more than 25 cm. The absence of baked contacts attest to their emplacement in the peridotite in a hot setting while the peridotite and the intruding melt temperatures were similar (Paixão et al., 2008). They usually present a layered cumulative texture, parallel to the contacts with the host serpentinite. Diabase dykes from 2 cm to about 1.5 m thick are common in Serra do Quatipuru and cut across the other intrusive lithologies (Paixão et al., 2008).

#### 4.1.3. Crustal lithologies

Crustal lithologies occur forming large pillow lavas outcrops in Serra do Tapa (Fig. Fig. 2f) and Morro do Agostinho (Miyagawa and Gorayeb, 2013). They are tectonically associated with the ultramafics. In the two areas they display greenish epidote and chlorite-rich aphanitic vitreous borders, consisting in vacuolar devitrified glass surrounding aphanitic and aphyric cores (Fig. 2f). We did not observe any mafic crustal unit in Serra do Quatipuru but only plurimetric basalt pockets outcropping in sheared serpentinites at the top of the Bananal profile (samples QT49a and QT49b).

#### 4.2. Mineral chemistry

Cr-spinels cores major oxide compositions are given in the Appendix 1. Cr-spinel unaltered cores are preserved in most of the serpentinites from the three units, being fully replaced by ferritchromite in rare cases. Preserved cores of Cr-spinels in serpentinites devoid of impregnation display homogeneous compositions, with moderate Cr# ratio [ $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al}) = 0.36\text{-}0.51$ ] negatively correlated with Mg# ratio [ $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}) = 0.59\text{-}0.72$ , Fig. 6a].

Chromian spinels from the three units plot in the Cr-spinel field of abyssal peridotites (Fig. 6a, b). Cr# is slightly lower in Cr-spinels from Serra do Tapa (0.36-0.48) and Morro do Agostinho (0.37-0.39) than in these from Serra do Quatipuru serpentinites (0.38-0.51) (Fig. 6a). Inversely, Mg# is higher in Cr-spinels from Serra do Tapa (0.63-0.72) and Moro do Agostinho (0.70) than in Cr-spinel from Serra do Quatipuru serpentinites (0.59-0.68) (Fig. 6a). In Serra do Quatipuru, Cr-spinel from impregnated serpentinites (samples QT12b and QT13d) differ from others by showing much lower Cr# (0.26-0.35) and slightly lower Mg# (0.54-0.63) (Fig. 6a). On the other hand, Cr-spinel of some serpentinites from Serra do Quatipuru, particularly the impregnated serpentinites (samples QT12b, QT13d) and dunite (sample QT46), exhibit high  $\text{TiO}_2$  contents (up to 0.42 wt. %  $\text{TiO}_2$ ) (Fig. 6b). Such high  $\text{TiO}_2$  contents were also observed in Cr-spinels in a serpentinite formed after a harzburgite that do not show any petrographical evidence of melt impregnation (in Cr-spinels from sample QT22,  $\text{TiO}_2$  reaches 0.27 wt. %).

Bastites from serpentinites of the three units display a wide range of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contents, from 0.83 to 6.94 wt. % and up to 1.95 wt. %, respectively (Fig. 6c). Bastites in metaharzburgites from Serra do Tapa show globally higher  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contents than bastites in serpentinites from Morro do Agostinho and Serra do Quatipuru (Fig. 6c).

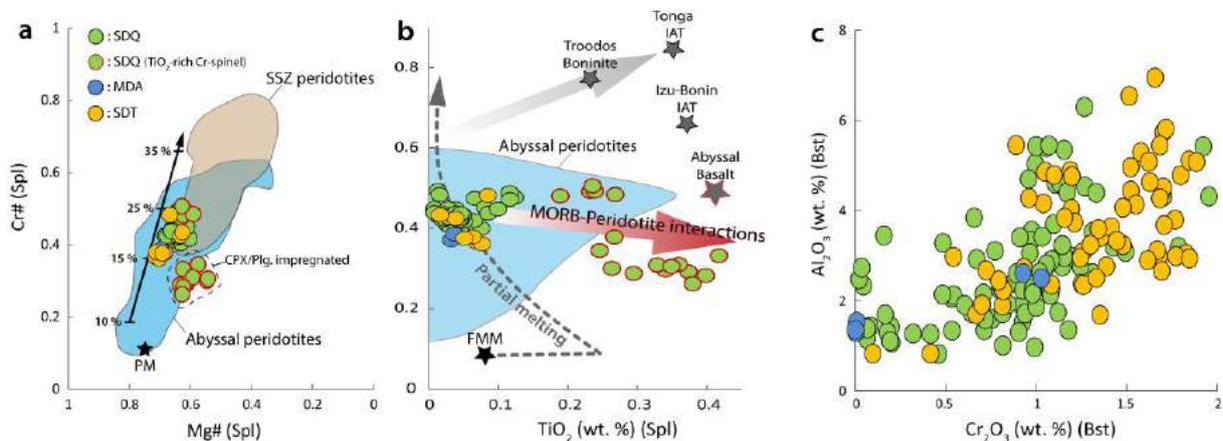


Figure 6: (a) Compositional relationship between Cr# and Mg# ratios of the Cr-spinels (62 grains in 24 samples) in the Araguaia Belt serpentinites. Abyssal peridotites field is from Warren (2016), forearc peridotites field is from Ishii et al. (1992) and Parkinson and Pearce (1998). Partial melting trend is from Arai (1994). (b) Compositional variations of the Cr# ratio vs.  $\text{TiO}_2$  content (wt. %) of spinels (Pearce et al., 2000). (c) Compositional variations of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vs.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contents (wt. %) in serpentine after Opx (bastites) from the Araguaia Belt serpentinites.

#### 4.3. Bulk-rock chemistry

Bulk rock major and trace element concentrations for the 57 serpentinite and 4 basalt samples are given in Appendix 2 (serpentinites) and in Appendix 3 (Basalts).

#### 4.3.1. Bulk-rock major-oxide contents

All the analyzed serpentinites exhibit high LOI values comprised between 12.34 and 15.53 wt. %, consistent with a complete serpentinization. In order to compare the major oxides concentrations with data from variably serpentinized peridotites from the literature, we normalized our data on a volatile-free basis (Fig. 7 and Fig. 8).

Most serpentinite samples from the three ultramafic units plot slightly under the terrestrial array (Jagoutz et al., 1979; Hart and Zindler, 1986) in the  $MgO/SiO_2$  versus  $Al_2O_3/SiO_2$  diagram (Fig. 7). This feature for fully serpentinized rocks is commonly explained either by Mg loss during low temperature seafloor alteration (Snow and Dick, 1995; Niu, 2004) or by Si addition during serpentinization involving Si-rich hydrothermal fluids (Bach et al. 2004; Paulick et al. 2006; Boschi et al. 2008; Harvey et al. 2014; Malvoisin, 2015). Nevertheless, these alterations features are not significant in the serpentinites studied here and therefore the  $MgO$  and  $SiO_2$  concentrations can be used to infer the fertility of their protolith. Serpentinites from Serra do Tapa and Morro do Agostinho display  $Al_2O_3/SiO_2$  of 0.01-0.06 and 0.02-0.04 respectively and  $MgO/SiO_2$  of 0.90-1.12 and 0.97-0.98 respectively. Setting aside impregnated serpentinites and serpentinites hosting  $TiO_2$ -rich Cr-spinels, serpentinites from Serra do Quatipuru are characterized by lower  $Al_2O_3/SiO_2$  of 0.01-0.03 and similar  $MgO/SiO_2$  of 0.94-1.01 than the serpentinite from the other units, testifying a more depleted protolith (Fig. 7).

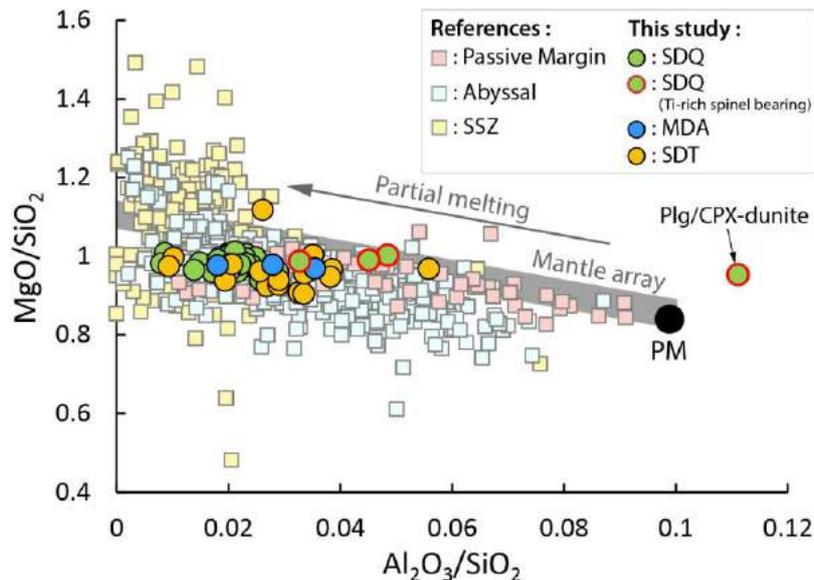


Figure 7:  $MgO/SiO_2$  vs.  $Al_2O_3/SiO_2$  diagram for the Araguaia Belt serpentinites. Mantle array is from Jagoutz et al. (1979) and Hart and Zindler (1986). Primitive mantle values are from McDonough and Sun (1995). Data for passive margin peridotites are from Seifert and Brunotte (1996), Müntener et al. (2010) and Kodolányi et al. (2012). Data for abyssal peridotites are from Snow and Dick (1995), Casey et al. (1997), Niu (2004), Paulick et al. (2006), Godard et al. (2008), Augustin et al. (2012), Boschi et al. (2013), Andreani et al. (2014), Chen et al. (2015). Data for SSZ peridotites are from Ishii et al. (1992), Parkinson and Pearce (1998), Pearce et al. (2000), Savov et al. (2005, 2007), Marchesi et al. (2006, 2009), Kodolányi et al. (2012).

Serra do Tapa serpentinites display intermediate concentrations in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and MgO compared to data from the literature (Fig. 8). All data except for one MgO-rich sample (QT75), show  $\text{Al}_2\text{O}_3$  from 0.42 to 2.45 wt. % and MgO from 42.28 to 44.29 wt. %. In Morro do Agostinho  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and MgO are comprised between 0.83 and 1.59 wt. % and 43.48 and 44.61 wt. %, respectively. Serpentinites from Serra do Quatipuru that do not present mineral impregnation nor  $\text{TiO}_2$ -rich Cr-spinels exhibit lower  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents, varying from 0.36 to 1.56 wt. %. They also present higher MgO contents, from 43.32 to 45.29 wt. %, reflecting a lower fertility. Conversely, serpentinites from this unit that are impregnated and/or contain  $\text{TiO}_2$ -rich Cr-spinels (QT12b, QT13a and QT22, QT46) exhibit much higher  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and lower MgO contents ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  from 1.49 to 4.77 wt. % and MgO from 40.86 to 44.97 wt. %). Serpentinites from Serra do Tapa also display globally higher  $\text{FeO}_{\text{Total}}$  content, excepted for dunites and impregnated samples from Serra do Quatipuru, which are Fe-rich (up to 13.78 wt. %  $\text{FeO}_{\text{Total}}$ , Fig. 8b). For the three units, low CaO contents in unimpregnated serpentinites are in agreement with the absence of clinopyroxene (Fig. 8c). CaO is nonetheless higher in serpentinites from Serra do Tapa (up to 2.52 wt. % CaO) than in serpentinites from Morro do Agostinho (up to 0.14 wt. % CaO) and Serra so Quatipuru (up to 0.43 wt. % CaO) and could reflect the presence of small amounts of clinopyroxene that are presently hardly observable due to the complete serpentinization (Fig. 8). However, carbonatation is ubiquitous in serpentinites from the three units and CaO thus cannot be directly linked to clinopyroxene content or fertility.

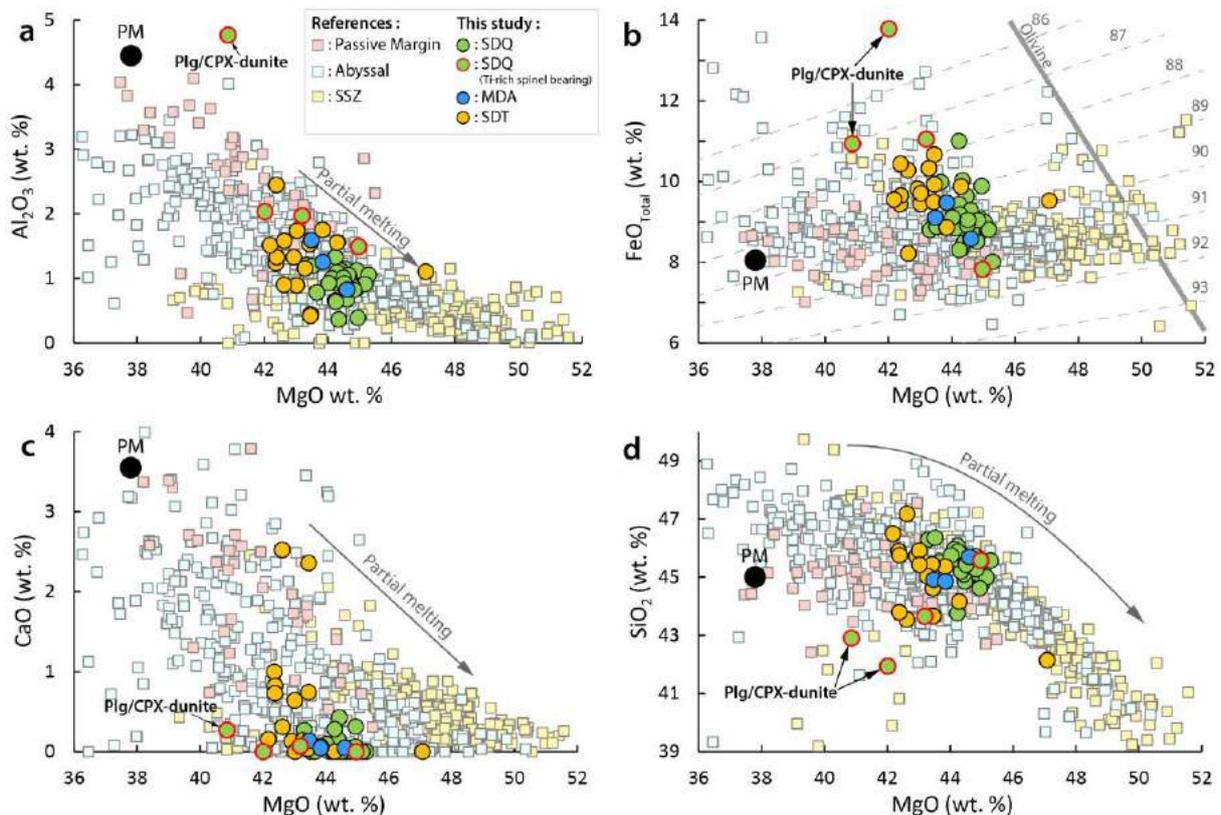


Figure 8: Bulk rock major oxides contents vs. MgO (wt. %) diagrams for the Araguaia Belt serpentinites. Elements concentrations are recalculated on a LOI-free basis. On Fig. 2b, dashed grey lines are iso-Mg# lines for Mg# ( $=100 \times \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}_{\text{Total}})$  cationic ratio) ranging from 86 to 93 and the thick grey line shows the stoichiometric variations of olivine Fe–Mg composition (after Godard et al. 2008). Primitive mantle values are from McDonough and Sun (1995). Data for passive margin peridotites are from Seifert and Brunotte (1996), Müntener et al. (2010) and Kodolányi et al. (2012). Data for abyssal peridotites are from Snow and Dick (1995), Casey et al. (1997), Niu (2004), Paulick et al. (2006), Godard et al. (2008), Augustin et al. (2012), Boschi et al. (2013), Andreani et al. (2014), Chen et al. (2015). Data for SSZ peridotites are from Ishii et al. (1992), Parkinson and Pearce (1998), Pearce et al. (2000), Savov et al. (2005, 2007), Marchesi et al. (2006, 2009), Kodolányi et al. (2012).

Concerning mafic rocks, diabase pockets from Serra do Quatipuru present similar to lower SiO<sub>2</sub> (43.54-50.18 vs. 47.13-50.39 wt. %), and lower TiO<sub>2</sub> (0.95-1.15 vs. 1.74-1.80 wt. %) and Na<sub>2</sub>O (0.83-1.53 vs. 2.63-4.36 wt. %) contents, than pillow lavas from Serra do Tapa. Inversely, samples from Serra do Quatipuru are richer in MgO (12.91-19.93 vs. 4.87-5.76 wt. %) and present higher LOI values than Serra do Tapa pillow lavas (4.30-5.68 vs. 2.27-2.55 wt. %).

#### 4.3.2. Bulk-rock trace element concentrations

Serpentinites from the Araguaia Belt display REE concentrations well below chondritic values (Fig. 9), characteristic of depleted residual peridotite. Their  $\sum\text{REE}$  content are comprised between 0.05 and 4.38 ppm. Serpentinites after harzburgites from Serra do Tapa exhibit REE, HFSE and other incompatible elements such as Ti contents similar to abyssal peridotites and serpentinites sampled worldwide (Fig. 9a, b). Setting aside sample QT71 that is highly enriched,  $\sum\text{REE}$  varies from 0.18 to 0.51 ppm, Nd and Ti contents from 0.003 to 0.066 ppm (mean of 0.016 ppm) and 19.41 to 151.76 ppm (mean of 82.27 ppm) respectively. They display a rather flat REE pattern with a steady decrease of normalized REE abundances from HREE to LREE with a slight increase from Sm to La for some samples (on average, chondrite-normalized ratios  $\text{Gd}_{\text{CN}}/\text{Lu}_{\text{CN}} \sim 0.27$  and  $\text{La}_{\text{CN}}/\text{Sm}_{\text{CN}} \sim 1.48$ ) (Fig. 9a). Incompatible element concentrations are slightly lower in serpentinites from Morro do Agostinho with  $\sum\text{REE}$  from 0.18 to 0.19 ppm. Nd and Ti contents range from 0.007 to 0.009 ppm (mean of 0.008 ppm) and from 20.07 to 28.98 ppm (mean of 25.31 ppm) respectively (Fig. 9c, d). Comparatively, meta-harzburgites from Serra do Quatipuru that are not impregnated or do not contain TiO<sub>2</sub>-rich Cr-spinels display lower REE contents ( $\sum\text{REE}$  from 0.05 to 0.30 ppm, Fig. 9e). They are also characterized by low HFSE (e.g. Nb content from 0.002 and 0.023 with a mean of 0.006 ppm) and lower contents of other incompatible element contents such as Ti (from 3.42 to 127.52 ppm with a mean of 25.7 ppm) (Fig. 9f). These highly depleted serpentinites from Serra do Quatipuru are usually characterized by a concave-upward REE pattern consisting in a steep HREE segment with a depletion from Lu to Gd (on average,  $\text{Gd}_{\text{CN}}/\text{Lu}_{\text{CN}} \sim 0.08$ ) and a slight increase in LREE from Sm

to La (on average,  $La_{CN}/Sm_{CN} \sim 2.53$ , Fig. 9e). Their U-shaped trace element pattern reflects a strong depletion of the most incompatible REE (LREE) and HSFE relative to HREE (Fig. 9f). They display REE and trace element patterns similar to those of subduction-related peridotites. They are also akin to those of peridotites and serpentinites from the Fifteen-Twenty Fracture Zone along the Mid-Atlantic Ridge, which are among the most depleted peridotites sampled in a MOR setting until now (Godard et al. 2008) (Fig. 9e, f). In adequacy with major element contents, serpentinites from Serra do Quatipuru that are impregnated and/or contain TiO<sub>2</sub>-rich Cr-spinels (QT12b, QT13a, QT22 and QT46) are significantly richer in REE ( $\Sigma REE$  from 0.22 to 2.51 ppm), HSFE and other incompatible element compared to other serpentinites from this unit (Fig. 9e, f). Highly impregnated samples display concave-downward REE patterns clearly reflecting the presence of clinopyroxene (Fig. 9e).

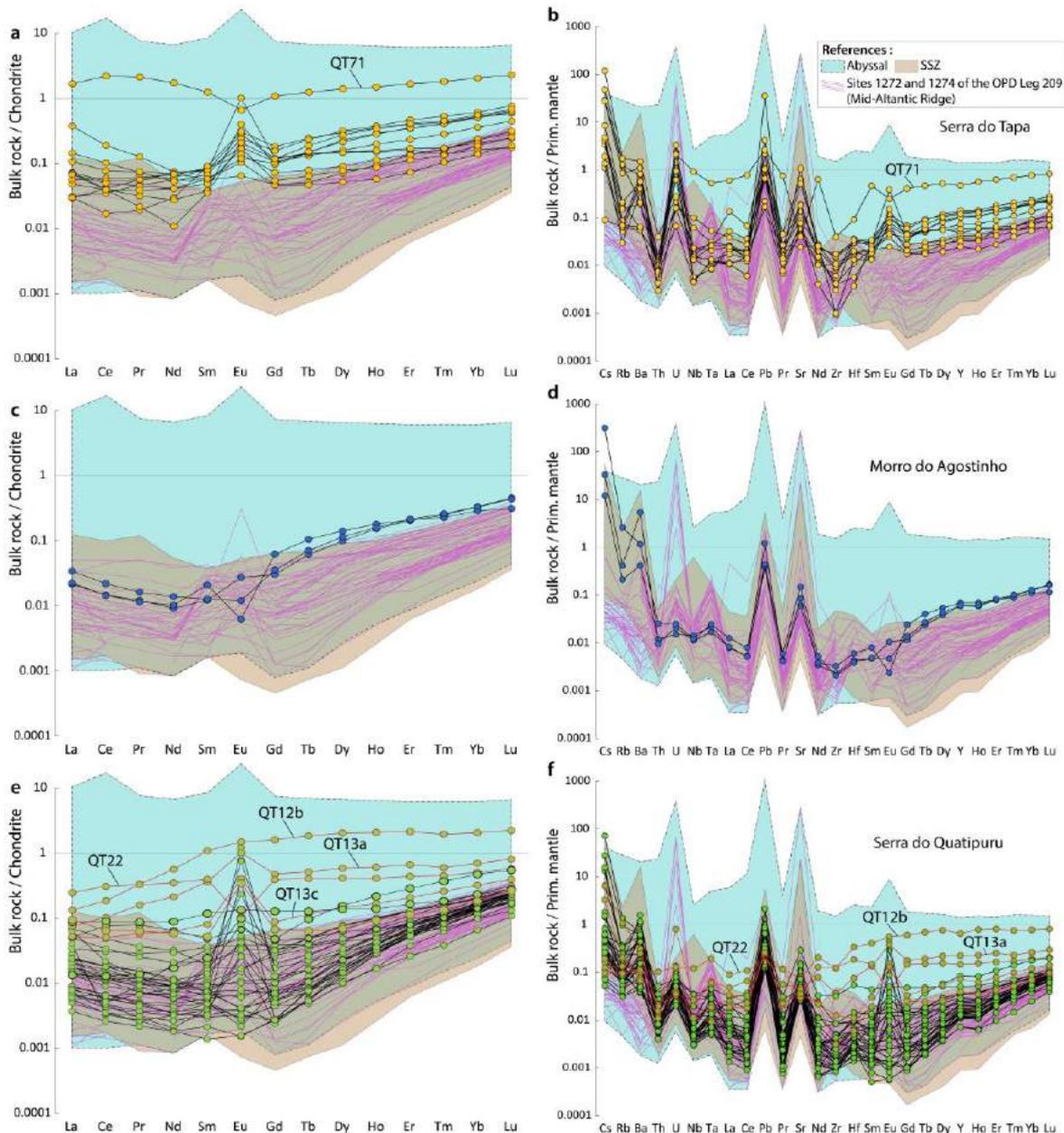


Figure 9: (a, c, e) Chondrite-normalized REE patterns of the Araguaia Belt serpentinites. Chondrite values are from Barrat et al. (2012). (b, d, f) Primitive mantle-normalized multi-element patterns for the Araguaia Belt serpentinites. Primitive mantle values are from McDonough and Sun (1995). Samples in red for Serra do Quatipuru are impregnated and/or contain TiO<sub>2</sub>-rich Cr-spinel. Data for abyssal peridotites are from Niu (2004), Paulick et al. (2006), Godard et al. (2008), Augustin et al. (2012), Boschi et al. (2013), Andreani et al. (2014), Chen et al. (2015). Data for SSZ peridotites are from Parkinson and Pearce (1998), Pearce et al. (2000), Savov et al. (2005, 2007), Kodolányi et al. (2012). Samples from the sites 1272 and 1274 of the Leg 209 on the Fifteen-Twenty Fracture Zone of the Mid-Atlantic Ridge (in pink) are from Paulick et al. (2006), Godard et al. (2008) and Kodolányi et al. (2012).

Serpentinites from Serra do Tapa and Serra do Quatipuru often display a marked Eu anomaly in their REE pattern ( $Eu/Eu^* = [Eu / ((Sm + Gd) / 2)]$  reaching 131 in SDQ and 10 in SDT when normalized to chondritic values) (Fig. 9a, e). Such enrichments are common in abyssal serpentinites, due to plagioclase fractionation or to seawater or seawater-derived fluid interactions (e.g. Paulick et al., 2006, Deschamps et al., 2013). Serpentinites from the three localities show prominent spikes in Pb and Sr (on average,  $Pb/Ce \sim 170 \times PM$  and  $Sr/Ce \sim 1$ , Fig. 9b, d, f). Serpentinites from Serra do Tapa also display a positive anomaly in U relative to neighboring elements Th and LREE ( $U/Th = 6.88-496.4$  (Fig. 9b).  $U/Th$  does not exceed  $23 \times PM$  in serpentinites from Serra do Quatipuru and Morro do Agostinho (Fig. 9d, f).

Araguaia Belt serpentinites display significant Li and LILE (large-ion lithophile elements, e.g. Cs, Rb, and Ba) enrichments relative to LREE (Fig. 9b, d, f and Fig. 10a). For serpentinites from Serra do Quatipuru, where elevation is available for each sampling location, we noticed a negative correlation between the Cs content and the altitude (Fig. 10b). This tendency is consistent with the fact that serpentinites sampled at the base of each profile, meaning near to the contact with metasediments, are the most enriched in LILE.

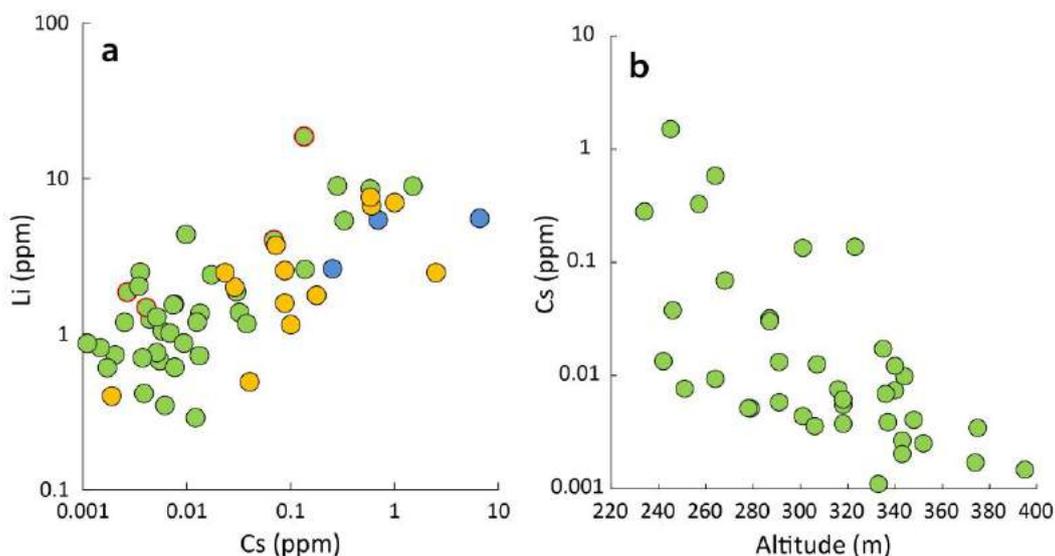


Figure 10: (a) Bulk-rock Li vs. Cs contents for the Araguaia Belt serpentinites colors are the same than in Figure 6. (b) Bulk-rock Cs content vs. sampling altitude for serpentinite from Serra do Quatipuru.

Concerning mafic rocks, diabase pockets from the Bananal profile of Serra do Quatipuru are enriched in LREE and HFSE (e.g. Nb, Ta) and display a transitional to E-MORB chemical signature (Fig. 11). Pillow lavas from Serra do Tapa are typical N-MORB, similar to the Morro do Agostinho pillow lavas previously analyzed by Miyagawa and Gorayeb (2013) (Fig. 11). Basalts from Serra do Quatipuru and Serra do Tapa strictly follow on the terrestrial array on the Th/Yb versus Nb/Yb diagram showing no subduction influence. Plotted in a V versus Ti diagram, basalts from the three units are in the MORB domain (Fig. 7). They all display significant and correlated LILE (Rb, Sr and Ba) depletions (Fig. 11c), probably resulting from later alteration rather than from initial igneous processes.

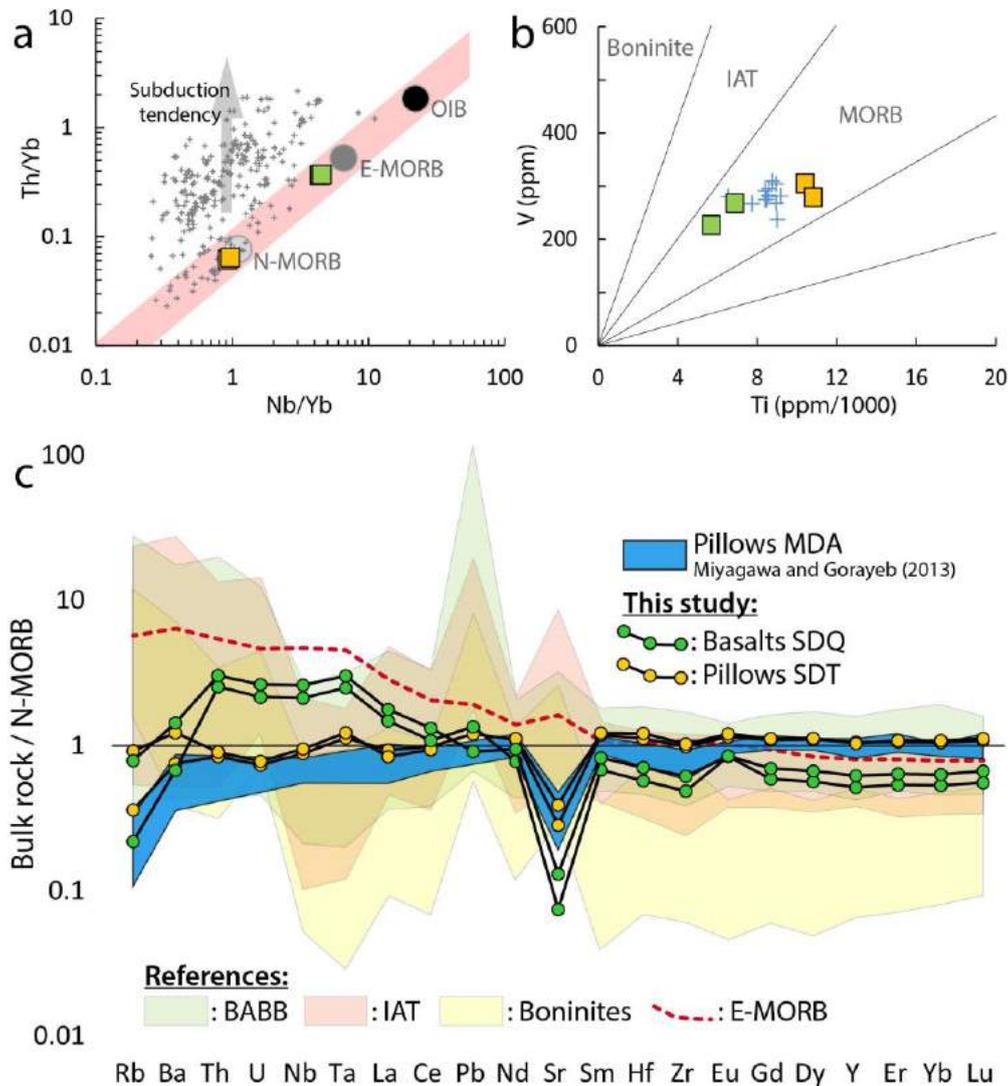


Figure 11: (a) Th/Yb vs. Nb/Yb diagrams (Pearce, 2008) and (b) V versus Ti (Shervais, 1982) plots for Serra do Quatipuru basalt pockets (in green) and Serra do Tapa pillow lavas (in orange) blues crosses are basalts from MDA from Miyagawa and Gorayeb (2013). (c) N-MORB-normalized multi-element patterns for SDQ basalt pockets and SQT pillow lavas. Data for MDA are from Miyagawa and Gorayeb (2013). N-MORB composition is from Hofmann (1988), E-MORB and OIB are from Sun and McDonough (1989). Data for IAT is from Peate et al, (1997), Pearce et al. (2005), Escuder Viruete et al. (2006, 2010), BABB is from Shinjo et al. (1999), Fretzdorff et al. (2002), Pearce et al. (2005), Tian et al. (2008) and boninites compositions are from the GEOROC database (<http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de>).

## 4.4. In-situ trace elements chemistry

Representative *in situ* trace element concentrations (LA-ICP-MS) in different serpentine phase are provided in Appendix 4. Chondrite-normalized REE patterns of serpentine phases are very similar to their host bulk-rock pattern (Fig. 12). In samples with no evidence of mineral impregnation prior to serpentinization and that do not contain TiO<sub>2</sub>-rich Cr-spinel (here called residual type), serpentine after orthopyroxene and serpentine after olivine (forming both mesh cores and rims) show equivalent REE concentrations. Even in the extensively Cpx/Plg impregnated dunite sample from Serra do Quatipuru (sample QT12b, Fig. 5a, d) the mesh cores and rims show similar REE concentrations than the bulk-rock, attesting to a complete equilibration of primary phases with the percolating melt (Fig. 12d). The only analyzed serpentinite that displays heterogeneous REE concentrations is the highly REE- and HSFE-enriched sample from Serra do Tapa (QT71, Fig. 9a, b). In this serpentinite, serpentine after olivine shows a different REE pattern depending on whether they composed mesh cores or mesh rims (Fig. 12b). Mesh rims show REE patterns similar to the bulk-rock while mesh cores display lower REE contents. Serpentine after pyroxene displays REE patterns similar to bulk-rock but with various concentrations (Fig. 12b). Such heterogeneities in REE concentrations in the different phases attest of an incomplete equilibration between pristine mineral phases and the melt that percolated interstitially.

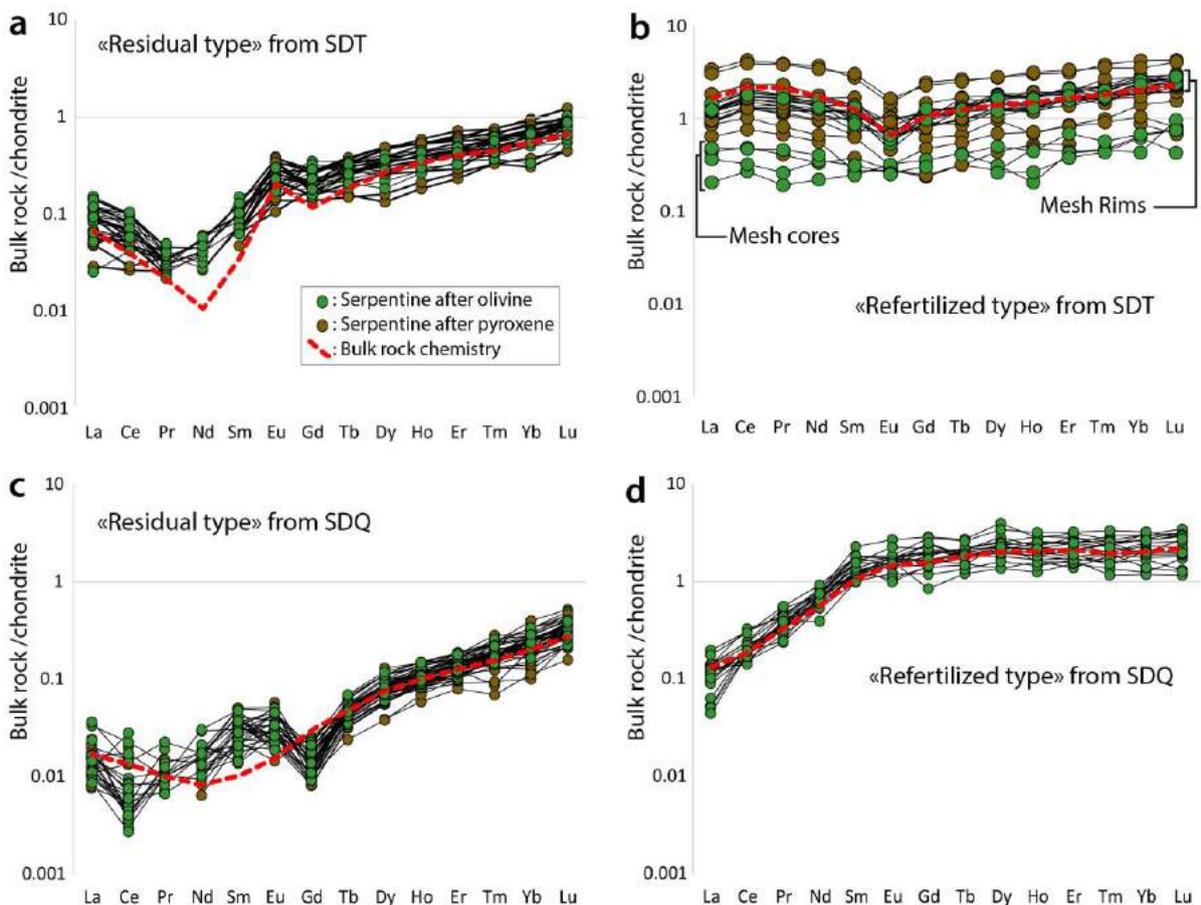


Figure 12: Chondrite-normalized REE concentrations in serpentine phases from «residual samples» from SDT (a) and SDQ (c) and in refertilized serpentinite from SDT (b) and SDQ (d), all compared with bulk rock REE patterns. Chondrite values are from Barrat et al. (2012). Here the term residual refer to samples that do not contain mineral impregnation and or TiO<sub>2</sub>-rich Cr-spinels, contrasting with refertilized samples showing melt impregnation evidences or TiO<sub>2</sub>-rich Cr-spinel.

Fluid-mobile elements (FME) such as B (23.6-687.4 ppm) and Li (0.1-154.5 ppm) as well as LILE such as Cs (up to 9.1ppm) and Ba (0.1-29.7ppm) are highly enriched in serpentinite phases compared to what is commonly observed in preserved olivine and pyroxene (e.g. Ottolini et al., 2004, Kodolányi et al., 2012; Deschamps et al., 2013). B contents <300 ppm probably reflect the precipitation of B-rich micro-phases given the B saturation threshold of ~300 ppm in serpentine phases (Vils et al., 2008 ; Pabst et al., 2011). Contrary to REE, FME and LILE are not homogeneously distributed in serpentine phases and are more abundant in serpentine forming mesh rims as well as in bastites (Fig 13).

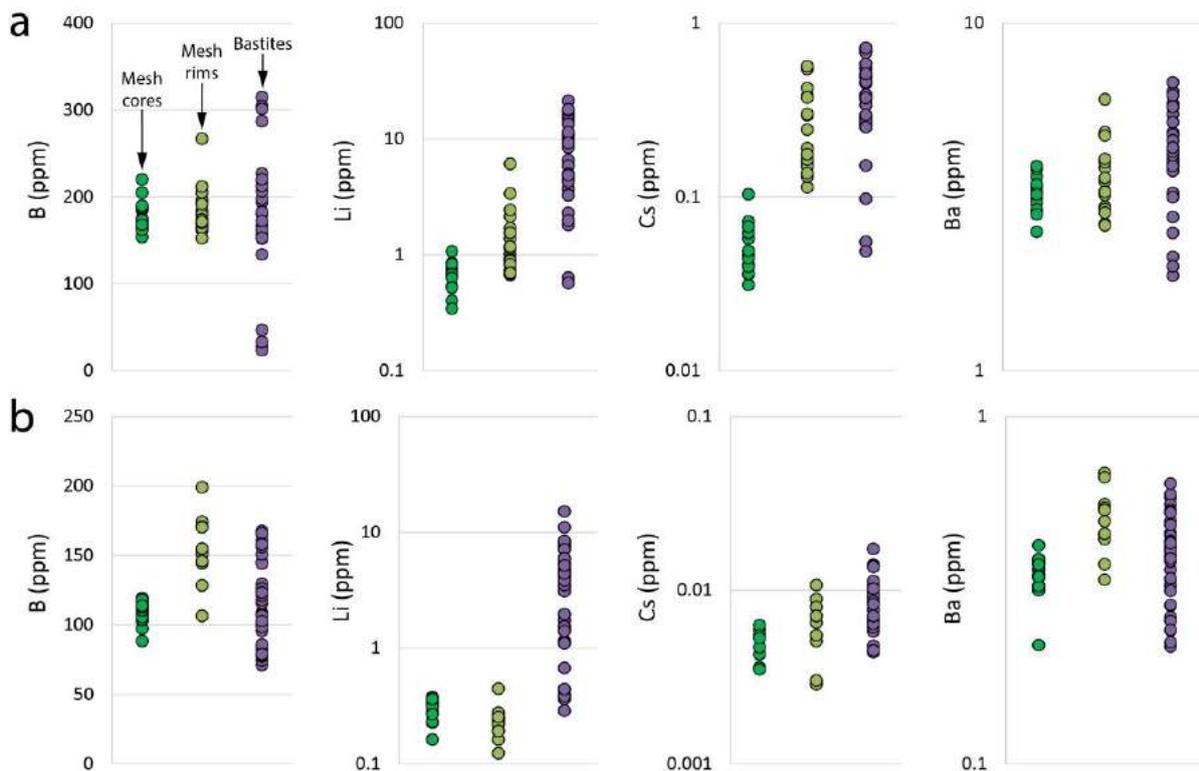


Figure 13: B, Li, Cs and Ba concentrations in different serpentine phases from a representative serpentinite sample: (a) QT80, from SDT, highly enriched in these elements and (b) QT31 from SDQ, less enriched in these elements.

## 5. Discussion

### 5.1. Influence of the serpentinization on the chemical budget of the initial peridotite

Before considering any chemical data to constrain prior-serpentinization processes involved in the Araguaia Belt serpentinites precursor history, it is important to consider the influence of serpentinization on the chemical budget of studied peridotites. Recently, Deschamps et al. (2013) confirmed through an extensive compilation of geochemical data for serpentinites from different settings that bulk-rock major element concentrations are generally not or very weakly affected by serpentinization, and thus can be used to infer the fertility of the initial peridotite. If slight MgO depletion is often reported due to seafloor alteration (Snow and Dick, 1995, Niu, 2004), such process appears to be very limited in the Araguaia Belt serpentinites that plot very close to the terrestrial array in the MgO/SiO<sub>2</sub> vs. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> diagram (Hart and Zindler, 1986; Jagoutz et al., 1979) (Fig. 8). CaO is probably the most affected major element during serpentinization, this latter being removed during clinopyroxene serpentinization (Miyashiro et al., 1969; Coleman and Keith, 1971; Janecky and Seyfried, 1986; Palandri and Reed, 2004; Iyer et al., 2008). This could explain the very low CaO in Cpx-rich impregnated dunites and harzburgites from Serra do Quatipuru. Inversely, CaO could be extensively enriched during peridotite hydrothermal alteration involving CO<sub>2</sub>-rich fluids, leading to the crystallization of carbonates forming veins, replacing olivine or serpentine phases (Seifert and Brunotte, 1986; O'Hanley, 1996; Hopkinson et al. 2000, Klein and McCollom, 2013). Such carbonatation processes are ubiquitous in Araguaia Belt serpentinites, leading to high CaO content in apparently Cpx-free serpentinites (Fig. 8c). Therefore, with the exception of CaO, the bulk-rock major oxide concentrations on volatile-free (anhydrous) basis of Araguaia Belt serpentinites likely correspond to protolithic signatures.

Concerning trace elements, it is well established that HSFE and REE are not significantly mobilized during serpentinization and hydrothermal alteration (You et al., 1996, Kogiso et al., 1997; Niu, 2004; Paulick et al., 2006; Deschamps et al., 2013). Nonetheless, it has been shown that LREE and in a lesser extent MREE (particularly Eu) can be significantly enriched either during serpentinization or during alteration involving black smoker-type hydrothermal fluids (Paulick et al., 2006; Andreani et al. 2014). In Araguaia Belt ultramafics, LREE enrichments are correlated with HFSE and Th contents (Fig. 14), attesting that REE and HSFE concentrations are related to magmatic processes rather than such later hydrothermal alteration.

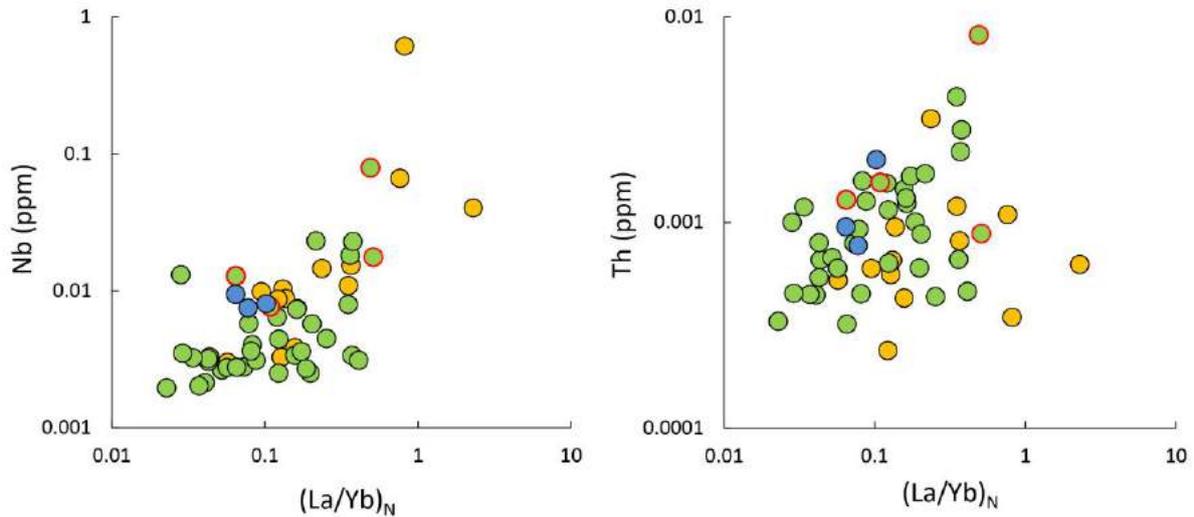


Figure 14: Nb and Th (ppm) content versus  $(La/Yb)_N$  ratio for the Araguaia Belt serpentinites. Chondrite normalizing values for La and Yb are from Barrat et al. (2012).

On the other hand, some elements, notably the LILE (Cs, Ba, Rb, Sr) and other FME (fluid mobile elements B, Li, As, Sb, Pb, U) can be strongly affected by serpentinization process, providing precious informations concerning the serpentinisation setting, which are further developed below (e.g. Kodolányi et al., 2012; Debret, 2013; Deschamps et al., 2013; Lafay et al., 2013, Cannà et al., 2016).

### 5.2. Protolith, partial melting and refertilization processes

Major oxide concentrations in bulk rock attest to a moderately to highly depleted protolith for the Araguaia Belt serpentinites in agreement with its dominant harzburgitic nature (Fig. 7 and Fig. 8). Moderate Cr# and Mg# ratios in Cr-spinels (respectively 0.36-0.50 and 0.60-0.73, Fig. 6a) corroborate this depleted character; these values corresponding to about 15 to 25 % of melt extraction (Arai, 1994). Major oxide contents and Cr-spinel chemistry also testify to an abyssal affinity for the Araguaia Belt serpentinites precursor rather than a SSZ affinity as originally proposed by Paixão (2009) (Fig. 6, Fig. 7 and Fig. 8). Such an abyssal affinity for the Araguaia Belt serpentinites is also supported by the high  $Al_2O_3$  concentrations in bastites (Fig. 6c) that are characteristic of abyssal peridotites. Indeed, such high values are commonly reported in orthopyroxenes from abyssal peridotites (Brunelli et al., 2006; Seyler et al., 2007; Warren and Shimizu, 2010), while subduction-zone related (mantle-wedge) peridotites are generally characterized by Al-poor orthopyroxenes (<2.9 wt. %  $Al_2O_3$ ) due to extreme hydrous partial melting (Ishii et al., 1992; Parkinson and Pearce, 1998).

An abyssal setting for the Araguaia Belt ultramafics is also supported by peridotite interactions with MORB-type melts prior to serpentinization (rather than with subduction related melt as IAT or boninites), as denoted by important  $\text{TiO}_2$  content in Cr-spinels from some samples from Serra do Quatipuru (up to 0.42 wt. %, Fig. 6b). Such melt rock interactions imprints are sometimes evidenced by Cpx/Plg. impregnations (Fig. 5) but are noticed for serpentinites that do not exhibit any petrographic evidence of melt impregnation (sample QT22). These MORB/peridotites interaction imprints coupled with the abundance of olivine gabbro pyroxenite dykes and the occurrence of diabase pockets in the serpentinites, confirms that Araguaia Belt ultramafics are probably the remnants of the uppermost part of the mantle section of an oceanic lithosphere as already proposed by Paixão et al. (2008).

Higher  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and lower MgO contents in serpentinites from Serra do Tapa and Morro do Agostinho reflect a more fertile protolith compared with Serra do Quatipuru (Fig. 7 and Fig. 8). This is confirmed by the mineral chemistry that reveals lower Cr# and higher Mg# ratios in Cr-spinels from Serra do Tapa and Morro do Agostinho than in Cr-spinels from Serra do Quatipuru (Fig. 6a). Bastites in serpentinites from Serra do Tapa also display globally higher  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contents than in serpentinites from Serra do Quatipuru, confirming a higher partial melting degree at Serra do Quatipuru (Fig. 6c). This higher fertility of the Serra do Tapa and in a lesser extent from Morro do Agostinho ultramafics compared to the Serra do Quatipuru ones is also evidenced by their higher REE, HFSE and other incompatible element concentrations in bulk rock (Fig. 9). These bulk-rock trace element concentrations are similar to what is currently observed in MOR peridotites and serpentinites. Serpentinites from Serra do Quatipuru, which clearly exhibit a more depleted pattern, show similar REE concentrations than the highly depleted peridotites and serpentinites from the sites 1272 and 1274 of ODP Leg 209 on the Fifteen-Twenty Fracture Zone of the Mid-Atlantic Ridge (Paulick et al., 2006; Godard et al., 2008; Kodolányi et al., 2012). Serpentinites from these sites are among the most depleted abyssal peridotites ever sampled in spite of very low basaltic volcanism. It is also the case for the Araguaia Belt mafic/ultramafic units, which are characterized by very minor remnants of crustal sequence, particularly in Serra do Quatipuru that is devoid of pillow lavas.

In order to constrain the degree of partial melting endured by the Araguaia Belt serpentinites precursor with a better accuracy and to test the ability of a dry MOR-like melting to reproduce their REE chemistry, we performed the calculation of a dry closed-system dynamic melting model (porosity 1%, Zou, 2007) starting from a DMM source (Workman and Hart, 2005). As a first approximation of the partial melting degree, we used Ni and Yb contents

because their abundance is not significantly affected by fluid-related enrichment processes (Parkinson and Pearce, 1998; Green et al., 2000). Ni/Yb ratios of the Araguaia Belt serpentinites plotted against their Yb contents (Fig. 15) are consistent with Cr-spinel chemistry (Fig. 6a, b) and bulk rock chemistry (Figs. 7, 8 and 9). They also attest to a higher fertility of the Serra do Tapa (~13<f<~20 %) and the Morro do Agostinho (~16<f<~18 %) precursor relatively to the Serra do Quatipuru one (~19<f<~23 %).

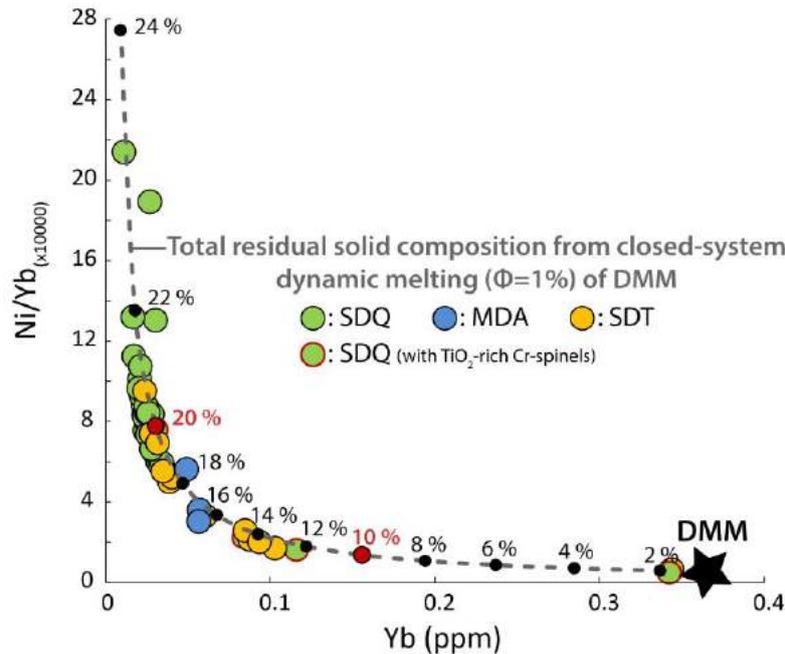


Figure 15: Ni/Yb ratio vs. Yb content (ppm) for the Araguaia Belt serpentinites. The black dotted line correspond to an eutectic dynamic melting (Zou, 2007) of Depleted MORB Mantle source (DMM, Workman and Hart, 2005). Partition coefficients are from Sühr (1999) and Sun and Liang (2014).

Concerning REE concentrations, previous geochemical studies revealed that the majority of the depleted abyssal and ophiolitic peridotites (and serpentinites) exhibit LREE/HREE ratios that are too high to result from a simple closed-system melting (e.g. Vernières et al. 1997; Godard et al. 2000, 2008, Godard and Bodinier, 2003; Warren, 2016). This is also the case for the Araguaia Belt serpentinites (Fig. 16). To explain these higher LREE concentrations compared to those predicted by simple closed-system melting models, it is commonly recognized that melting in the shallow mantle is associated with melt-related modal or cryptic refertilization processes in the shallow mantle (Navon and Stolper, 1987; Vasseur et al., 1991; Takazawa et al., 1992; Harte et al., 1993; Godard et al., 1995; Vernières et al., 1997, Warren and Shimizu, 2010). Low-degrees of partial melting in deep parts of the melting column produce low-quantities of enriched melt, mainly in LREE. This melt percolates through and get

trapped into the upper mantle peridotites along grains boundaries (e.g. Harte et al., 1993). Such infiltrations of LREE-rich reactive melt can explain the LREE enrichment of the residual upper mantle peridotites relatively to the compositions predicted by simple closed-system melting models (Fig. 16). Considering this, we coupled our dry MOR-type, closed-system dynamic melting model with a melt interaction model involving percolation of low degree (0.1%) partial melts from deeper DMM with the overlying depleted mantle. This model allows to efficiently reproduce the REE patterns of the Araguaia Belt serpentinites (Fig. 16) and yields the following estimations concerning the magmatic history of their protolith:

- Serra do Quatipuru precursor results from 16 to 24 % DMM melting (mostly from 19 to 22 %) and 0.008 to 0.15 % mixing with 0.1% DMM melting product.
- Morro da Agostinho precursor results from 16 to 18 % DMM melting and 0.06 % mixing with 0.1% DMM melting product.
- Serra do Tapa precursor results from 14 to 21 % DMM melting and 0.08 to 0.4 % mixing with 0.1% DMM melting product.

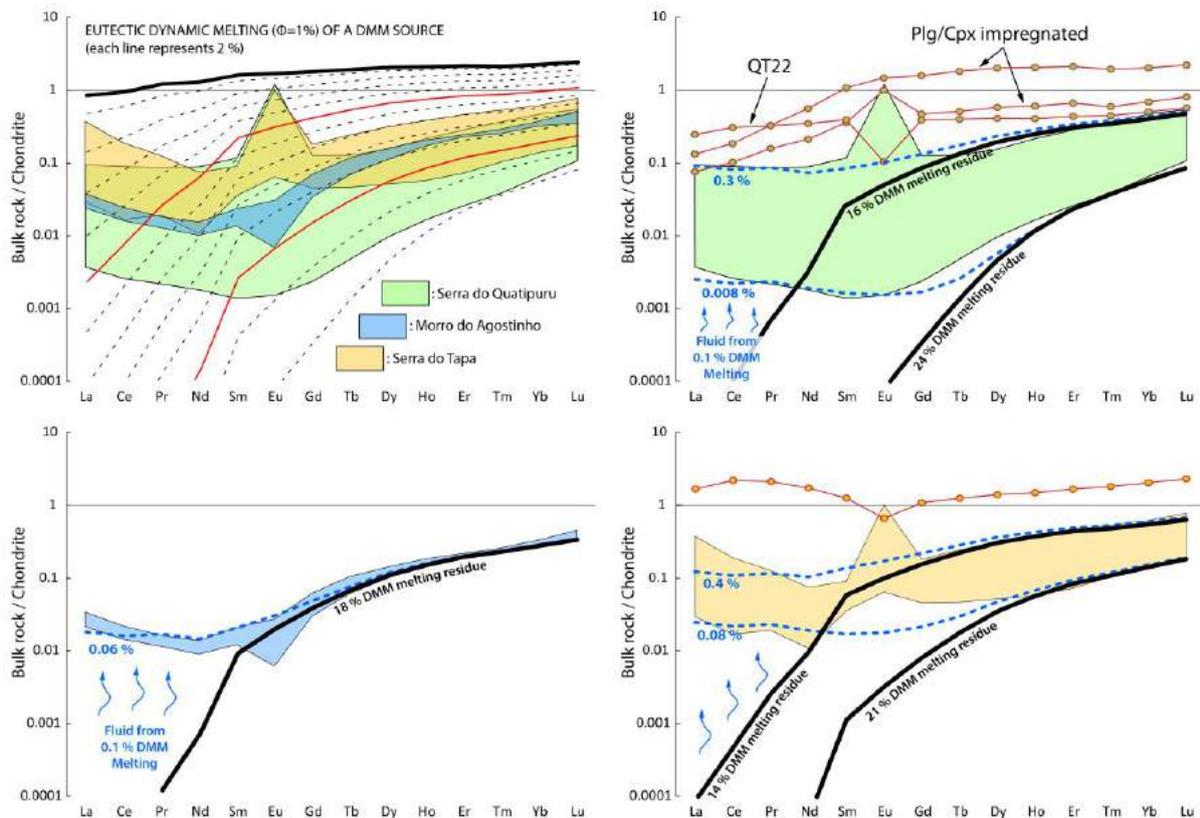


Figure 16: Partial melting and refertilization model for REE for the Araguaia Belt serpentinites. Black lines correspond to an eutectic dynamic melting (Zou, 2007) of a DMM source (Workman and Hart, 2005). Mineral and melt modes are:  $Ol_{0.57(0.05)} + Opx_{0.28(0.25)} + Cpx_{0.13(0.65)} + Spl_{0.02(0.05)}$ . Partition coefficients are from Sun and Liang (2014). Blue dotted line correspond to melt interaction models with a 0.1 % DMM melting product and blue values correspond to the trapped melt fraction.

These estimations are consistent with partial melting degrees precedently predicted in Figure 15. Nonetheless, it is important to notice that if our melt interaction model consists in the estimation of a trapped melt fraction into the peridotitic matrix during and/or following melting, *in situ* analysis reveal a complete chemical equilibration between the pristine olivine and orthopyroxene and the enriched percolating melt before serpentinization in almost all the case (Fig. 13). Thus LREE enrichments in the Araguaia serpentinites are not only due to intergranular LREE-rich melt entrapment within the peridotitic matrix but also to a cryptic metasomatism as commonly noticed in upper mantle residual peridotites (e.g. Navon and Stolper, 1987; Godard et al. 1995; Vernières et al., 1997; Warren and Shimizu, 2010). This is consistent with the absence of melt impregnation in almost all the sample, even if the very small amount of fractionated minerals expected (from 0.008 to 0.4 % of trapped melt) could have been partially obliterated by the serpentinization.

Thus, following or accompanying partial melting, the Araguaia Belt experienced subsequent metasomatic enrichment associated to the percolation of mafic melts. This resulted in the most extreme cases in the fractional crystallization of clinopyroxene and plagioclase in the peridotitic matrix, leading to extensively impregnated dunites (QT12b, QT13a, Fig. 4) or, most of the times, to a cryptic metasomatism leading to LREE and HSFEnrichments in both pyroxene and olivine as evidence by LA-ICP-MS measurements (Fig. 13). In this latter case all the melt fraction was likely extracted during the compaction of the ultramafics at relatively high temperature, before impregnating phases crystalized.

### 5.3. A puzzling origin for highly-depleted peridotites without a thick crustal sequence

The high degrees of partial melting endured by the Araguaia Belt serpentinite precursors are in apparent conflict with the very minor basaltic volcanism associated, more particularly for the highly depleted serpentinites of Serra do Quatipuru (mostly,  $19 < f < 24$  %) that are associated to only <5 m width E-MORB pockets. Indeed, the current conception of sea-floor spreading expects a correlation between the spreading rate of a ridge and the fertility of the associated mantle, the most depleted peridotites being therefore associated with fast spreading centers, where important volumes of melts are extracted forming thick mafic crust capping the residual peridotites (e.g. Niu and Hékinian, 1997). In the Araguaia Belt case, there are only scarce pillow lavas outcrops and basalt pockets trapped within the peridotites. If more volcanic activity had occurred, its traces had been eroded. But it seems very unlikely that the several kilometers on mafic crust usually associated with such highly depleted peridotites had been removed. Such

contradiction was already noticed in ultraslow spreading environments such as the Fifteen-Twenty Fracture Zone on the MAR (Paulick et al., 2006; Godard et al., 2008; Kodolányi et al., 2012), in an ocean-continent transition (Müntener and Manatschal, 2006) and in other ophiolites worldwide (Dijkstra et al., 2009; Zhang et al., 2017).

Several models were proposed for the Araguaia Belt ultramafic and associated mafic rocks (Kotschoubey et al., 2005, Paixão et al., 2008, Paixão, 2009), going from a poorly evolved proto-ocean (Kotschoubey et al., 2005) to a supra-subduction zone setting (SSZ; Paixão, 2009).

A SSZ origin for the Araguaia Belt ophiolitic units is mainly based on the occurrences of chromite pods associated with dunite lenses, which are nowadays known to also form at mid-ocean ridges (Arai and Miura, 2015; Warren, 2016). As developed earlier in this work, bulk-rock, Cr-spinel and Opx (bastite) chemistry together with chemical modeling of REE content tend to discard a SSZ setting rather indicating a dry melting and lower depletion compared to what it is commonly reported for mantle-wedge SSZ peridotites that endure intense hydrous melting (Fig. 6, Fig. 7 and Fig. 8). Moreover no evidence of subduction related volcanic rocks are reported in the Araguaia Belt and mafic rocks associated to the three ultramafic units studied here show a clear MOR affinity (N and E-MORB), instead of a subduction signature (Fig. 11). Finally, major interactions with MORB-like melts evidenced in serpentinites from Serra do Quatipuru (TiO<sub>2</sub>-rich Cr-spinels and Plg-impregnated dunites, Fig.5 and Fig.6) coupled with ubiquitous occurrences of dunite and pyroxenite suggests that the Araguaia Belt ultramafics could be the remnants of the upper part of a mantle column, near the paleo-Moho of an oceanic lithosphere, as proposed by Paixão et al. (2008).

Alternatively, Kotschoubey et al. (2005) proposed that mafic and ultramafic rocks from Serra do Tapa constitutes the remnants of a proto-oceanic lithosphere, consisting in thin and discontinuous mafic crust and exhumed mantle, formed in a poorly evolved oceanic basin or an OCT zone (ocean-continent transition zone). This hypothesis is consistent with the nature of the metasediments hosting the mafic ultramafic units (Couto Magalhães Formation of the Tocantins Group). Indeed, these low-grade carbonate and siliciclastic metasediments preserved several sedimentary structures indicative of deep foreland basin deposits (e.g. slump and turbidites, Moura et al., 2008). If such OCT hypothesis is compatible with the combination of scarce N- and E-MORB and peridotites lenses outcropping in such foreland basin sediments, the depleted nature of the Araguaia Belt serpentinite precursors is more puzzling. Indeed, peridotites exposed in ocean-continent transitions are usually refertilized fertile subcontinental mantle, often displaying chondritic compositions (Seifert and Brunotte, 1996; Müntener et al.,

2010; Kodolányi et al., 2012; Guillot et al., 2015). However, highly depleted peridotites associated with very low E-MORB volcanic product has already been reported in a hyper-extended margin setting, at the Newfoundland passive margin (Müntener and Manatschal, 2006). Spinel harzburgites outcropping on the seafloor of this ocean-continent transition zone can be modeled as a residue after extraction of 14 to 20–25% melting. According to Müntener and Manatschal (2006) these highly depleted peridotites would represent an inherited subarc mantle (Caledonian or older), exhumed on the ocean floor during the rifting evolution of the Iberia-Newfoundland passive margin. Such inheritance of an already depleted mantle has been commonly advanced to explain highly depleted peridotites in slow spreading environments, in abyssal and in ophiolitic settings, essentially based on Re-Os isotopes data (Seyler et al. 2003; Harvey et al., 2006; Dijkstra et al. 2009; Zhang et al. 2017). Such an inheritance hypothesis could explain exposure of highly depleted peridotites in an OCT or proto-oceanization setting in the Araguaia Belt.

In the western border of the Araguaia Belt, the Carajas and Rio Maria domains recorded an intense Proterozoic (1.88 Ga) magmatic event that involved a major mantle swell beneath the eastern margin of the Amazonian Craton (e.g. Dall'Agnol et al., 2005). Such major magmatic event implying high thermal regime could have favored an intense melting of the subcontinental mantle leading to its depletion, reaching Cpx-out composition, which is usually rarely observed in dry conditions (e.g. Ulmer, 2001). Araguaia Belt mafic/ultramafic units could thus be the remnant of a sub-continental mantle already depleted in the Proterozoic (1.88 Ga) and further exhumed during the Neoproterozoic rifting of the eastern edge of the Amazonian Craton. Peridotites and N-MORB pillow lavas outcropping in Serra do Tapa and Morro do Agostinho could be related to localized magmatic event due the asthenospheric upwelling associated with lithospheric thinning. E-MORB pockets of Serra do Quatipuru could have been generated deeper and do not be directly related to the outcropping highly depleted peridotites of Serra do Quatipuru, as described by Manatschal and Müntener (2006) at Newfoundland.

This last hypothesis of an OCT or a poorly developed proto-oceanic basin nonetheless raises a temporal inconsistency. The closure of the Araguaia Belt was dated as belonging to the second major Pan-african event of 550 Ma (e.g. Moura et al. 2008). Considering the age of  $757 \pm 49$  Ma for the ophiolitic rocks (gabbroic dykes associated with the ultramafics) proposed by Paixão et al. (2008), a time window of about 200 Ma would separate the supposed proto-oceanization and the obduction without the onset of a well-developed ocean, which seems unlikely. Furthermore, a greater oceanization than previously proposed by Kotschoubey et al.

(2005) could explain the higher degree of partial melting endured by the peridotites than expected in an OCT setting ( $14 < f < 25$  %, Fig. 16). Araguaia Belt serpentinites and mafic rocks could thus consist in slices of mature oceanic lithosphere that have escaped an eastward subduction by being trapped into the accretionary wedge that could be the Baixo Araguaia Supergroup. Such a setting also explains the lack of mafic lithologies regarding the depletion degree of the peridotites. This late hypothesis makes sense regarding the  $T_{DM}$  (Sm-Nd) ages of the metasediments of the Baixo Araguaia Supergroup (Tocantins and Estrondo Group), which attest to a mixing between a cratonic Archean and a Neoproterozoic source (Moura et al., 2008). This Neoproterozoic source could be a magmatic arc to the east (coalescent with the Goiás magmatic Arc southward) and nowadays covered by the Paranaíba basin Phanerozoic sediments (Fig. 1, Moura et al., 2008; Paixão et al. 2008). This hypothesis is also consistent with the eastward metamorphic gradient recorded in metasediments (from lower greenschist in the western part of the Tocantins group to amphibolite facies in the Estrondo group; Alvarenga, 2000, Moura et al. 2008) (Fig. 1). This eastward metamorphic gradient was also pointed by Gorayeb, (1989) who described fully antigoritized serpentinites in the Morro Grande ultramafic body, located to the east of Morro do Agostinho (Fig. 1). An analogue of the Araguaia Belt sediments mafic/ultramafics associations could be the Schistes Lustrés complex (Piedmont zone, Western Alps) consisting in low grade metasediments (metamorphic marls, clays, and limestones) enclosing decametric to kilometric serpentinites and mafic rocks lenses that also display a metamorphic gradient toward the supposed paleo subduction trench as previously evocated (Schwartz et al., 2009; Lafay et al., 2013). This succession also shows a similar metamorphic gradient (e.g. Schwartz et al., 2009; Lafay et al., 2013). The low metamorphic grade exhibited by the metasediments is consistent with the preserved lizardite/chrysotile mesh texture in the studied serpentinites bodies and suggests that these rocks were not buried to lower crustal depths in the subduction channel (Fig. 3 and Fig. 4).

#### 5.4. Two-step serpentinization

The typical lizardite/chrysotile pseudomorphic texture of the Araguaia Belt serpentinites (Fig. 3 and Fig. 4) suggests an oceanic-like serpentinization under static conditions and moderate temperatures below 350 °C, temperature from which antigorite become the dominant serpentine variety (Mével, 2003; Evans, 2004; Schwartz et al. 2013). The rare occurrence of antigorite consists essentially in veins cutting across the lizardite/chrysotile mesh assemblage suggesting a later origin for these ones.

Interestingly, some of the Araguaia Belt serpentinites are highly enriched in B, Li and LILE (Fig. 9b, d, f, Fig. 10 and Fig. 12). Boron is commonly added in serpentinites during both abyssal serpentinization involving seawater and serpentinization involving sediments-derived fluids (Vils et al. 2008; Pabst et al., 2011; Debret et al., 2013; Deschamps et al. 2013; Lafay et al., 2013; Cannà et al. 2016). The case of Li is more complicated and previous studies demonstrated that serpentinisation itself does not fully control the Li budget, this last one being possibly influenced by primary mineralogy or prior serpentinization melt/rock interactions (Vils et al. 2008; Pelletier et al., 2009; Kodolányi et al. 2012). In Araguaia Belt serpentinites, Li enrichment do not particularly concern impregnated samples (from Serra do Quatipuru) ruling out a major influence of prior serpentinisation melt/rock interactions on high the Li contents (Fig. 10). It has been shown that Li could be added or removed during serpentinisation (Vils et al. 2008, 2009; Kodolányi et al., 2012; Lafay et al., 2013). Vils et al. (2008, 2009) for instance pointed to Li depletion in serpentine phases during abyssal serpentinization, while Kodolányi et al. (2012) evidenced a Li gain during orthopyroxene serpentinization and a Li loss during olivine serpentinization. Lafay et al. (2013) shown that serpentinization involving sediments-derived fluids in accretionary wedge and subduction channel can leads to important Li and B enrichments comparable to those measured in the Araguaia Belt serpentinites.

LILE (Cs, Rb, Ba, Sr) are also known to be added in serpentine phases when the serpentinization reaction involves fluids derived from sediments (e.g. Lafay et al. 2013; Deschamps et al. 2013). Because a large amount of sediment accompanies the slab into the subduction channel, significant LILE enrichments in highly depleted serpentinized peridotites and serpentinites are often considered as a SSZ signature (e.g. Parkinson and Pearce, 1998). Indeed, in such subduction zone contexts, sediments dehydration release LILE-rich fluids that metasomatize the overlying peridotites from the mantle wedge, producing LILE enriched serpentinites (Deschamps et al., 2013; Lafay et al., 2013). Here, we showed that Araguaia Belt serpentinites chemical signature does not support a mantle-wedge origin and that associated MORB is also inconsistent with a SSZ setting. Nonetheless, serpentinization involving sediment-derived fluids is not necessarily restricted to mantle-wedge serpentinites. Regarding the geological context of the Araguaia Belt serpentinites, which consist in thin lenses bordered by metasediments, interactions with sediment-derived fluids are expected.

In Araguaia Belt serpentinites, B, Li, Cs and Ba are more concentrated in mesh rims and bastites than in mesh cores (Fig. 13). If the high Li content in bastites could be a prior serpentinisation heritage, a possible interpretation concerning this FME distribution in

serpentine phases is two episodes of serpentinization: (1) a first abyssal one involving seawater partially responsible for B enrichment, and (2) a second one involving lower fluid rock ratios during which sediment-derived fluid percolated mostly along the preferential fluid path ways that are mesh rims (e.g. Rouméjon and Cannat, 2014; Rouméjon et al. 2015), leading to their enrichment in B, Li and LILE. This two-step serpentinization hypothesis is supported by the geographical distribution of Li- and LILE-enriched serpentinites samples on the Serra do Quatipuru ultramafic unit. Indeed, as illustrated by the clear negative correlation between the Cs content and the sampling altitude (Fig. 10b), the serpentinites presenting the highest Cs enrichments come systematically from the base of each profile (*i.e.* near the sediments/ultramafics transition), while serpentinites sampled higher on the unit most of the time do not show Cs enrichment. The positive correlation between Cs and Li enrichment validates this sedimentary origin concerning Li enrichment in Araguaia Belt serpentinites (Fig. 10a). Evidences for important sediment/ultramafic interactions are also denoted by the talc zone, silixites and silicified serpentinite succession constituting the contact between the serpentinites and the metasediments, which attest to an important metasomatism involving Si-rich fluids (Fig. 2). This second serpentinization event responsible for massive Li, B, and alkaline and alkaline-earth elements (Rb, Cs, Sr, and Ba) could have occurred either during the obduction and the thrusting of the units on the Amazonian Craton considering that Araguaia Belt is a stacked proto-ocean (or OCT) or in the accretionary wedge that can be the Baixo Araguaia Super group, as observed by Lafay et al. (2013) in the serpentinites from the Schistes lustrés complex (Western Alps, France).

## 6. Conclusion

The Araguaia Belt ultramafic and mafic units represent unique windows on the Neoproterozoic oceanic lithosphere in the interior part of the Rodinia supercontinents. These remnants mainly consist in fully serpentinized harzburgite, scarce dunite lenses and chromite pods, tectonically capped by pillow lavas. Major element concentrations in serpentinites from the three units, low  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ratios (0.01 to 0.06), coherent with low  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.42 to 2.45 wt. %) contents and rather high MgO (42.28 to 45.29 wt. %) concentrations, indicate a depleted character for their protolith. These results agree with Cr-spinel chemistry with Cr# and Mg# comprised between 0.36-0.51 and 0.59-0.72. This indicates an important partial melting corresponding to the most depleted abyssal peridotites composition field. High  $\text{TiO}_2$  (up to 0.42 wt. %) contents in Cr-spinels from some Serra do Quatipuru serpentinites suggest MORB/peridotite interactions prior to serpentinization, supporting that they represent the upper

mantle section of a MOR-like lithosphere. This highly depleted nature of the serpentinite protolithes is consistent with low to very low REE contents ( $\Sigma$ REE mainly from 0.05 to 0.51 ppm) and others incompatible trace elements concentrations. The modeled REE patterns indicate that the Araguaia Belt ultramafics derived from an important MOR-like dry partial melting involving 14 to 24 % of partial melting and melt extraction, coupled with refertilization by deeper-seated fertile melts. Such a MOR-like setting is also supported by the N-MORB signature of the Serra do Tappa and Morro do Agostinho pillow lavas. The E-MORB signature observed in Serra do Quatipuru basalt probably reflects a deeper origin for these melts, which are likely not genetically linked with the host peridotites. All these results contradict the SSZ context proposed by Paixão et al. (2008) for the Serra do Quatipuru ultramafics. Nonetheless, the high degrees of partial melting endured by the Araguaia Belt serpentine precursors are in apparent conflict with the very minor basaltic volcanic rocks associated. Thus, two alternative geodynamical settings could be proposed. (1) The proximal nature of the metasediments associated with the poorly devolved crustal sequence could reflect a poorly developed oceanic lithosphere, formed in a poorly evolved oceanic basin as evocated by Kotschoubey et al. (2005) in the frame of an OCT. In this case, an inherited depleted mantle should be evoked to explain the highly depleted character of the peridotite. (2) Alternatively, this depleted character could reflect a mature oceanic lithosphere. Considering this, Araguaia Belt mafic/ultramafic units could be slices of this mature lithosphere trapped in the proximal sediment of the Tocantins Group in an accretionary wedge complex. In both cases, an abyssal serpentinization appears to have been followed by metasomatism involving sediments-derived fluids; this last one leading to important LILE, B and Li enrichments in the serpentinites. Deciphering between these two possible scenarios will bring new clues regarding the Rodinia breakup dynamic.

## 7. References

- Ahmed, A.H., 2013. Highly depleted harzburgite–dunite–chromitite complexes from the Neoproterozoic ophiolite, south Eastern Desert, Egypt: A possible recycled upper mantle lithosphere. *Precambrian Res.* 233, 173–192. doi:10.1016/J.PRECAMRES.2013.05.001
- Alvarenga, C.J.S., Moura, C.A. V., Gorayeb, P.S.S., Abreu F. A. M., 2000. Paraguay and Araguaia Belts, Tectonic Evolution Of South America. Rio de Janeiro.
- Andreani, M., Escartin, J., Delacour, A., Ildefonse, B., Godard, M., Dymant, J., Fallick, A.E., Fouquet, Y., 2014. Tectonic structure, lithology, and hydrothermal signature of the Rainbow massif (Mid-Atlantic Ridge 36°14'N). *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 15, 3543–3571. doi:10.1002/2014GC005269

- Arai, S., 1994. Compositional variation of olivine-chromian spinel in Mg-rich magmas as a guide to their residual spinel peridotites. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 59, 279–293. doi:10.1016/0377-0273(94)90083-3
- Arai, S., Miura, M., 2015. Podiform chromitites do form beneath mid-ocean ridges. *LITHOS* 232, 143–149. doi:10.1016/j.lithos.2015.06.015
- Augustin, N., Paulick, H., Lackschewitz, K.S., Eisenhauer, A., Garbe-Schönberg, D., Kuhn, T., Botz, R., Schmidt, M., 2012. Alteration at the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field: Constraints from trace element and Sr-O isotope data. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 13, n/a-n/a. doi:10.1029/2011GC003903
- 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, Geophys. Geosystems* 5, n/a-n/a. doi:10.1029/2004GC000744
- Barnes, S.J., 2000. Chromite in Komatiites, II. Modification during Greenschist to Mid-Amphibolite Facies Metamorphism. *J. Petrol.* 41, 387–409.
- Barrat, J.A., Zanda, B., Moynier, F., Bollinger, C., Liorzou, C., Bayon, G., 2012. Geochemistry of CI chondrites: Major and trace elements, and Cu and Zn Isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 83, 79–92. doi:10.1016/j.gca.2011.12.011
- Bodinier, J.-L., Godard, M., 2003. Orogenic, Ophiolitic, and Abyssal Peridotites, in: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 1–73. doi:10.1016/B0-08-043751-6/02004-1
- Boschi, C., Bonatti, E., Ligi, M., Brunelli, D., Cipriani, A., Dallai, L., D’Orazio, M., Früh-Green, G.L., Tonarini, S., Barnes, J.D., Bedini, R.M., 2013. Serpentinization of mantle peridotites along an uplifted lithospheric section, Mid Atlantic Ridge at 11° N. *Lithos* 178, 3–23. doi:10.1016/j.lithos.2013.06.003
- Boschi, C., Dini, A., Früh-Green, G., Kelley, D., 2008. Isotopic and element exchange during serpentinization and metasomatism at the Atlantis Massif (MAR 30 N): insights from B and Sr isotope data. *Geochim. Cosmochim.*
- Brunelli, D., Seyler, M., Cipriani, A., Ottolini, L., Bonatti, E., 2006. Discontinuous Melt Extraction and Weak Refertilization of Mantle Peridotites at the Vema Lithospheric Section (Mid-Atlantic Ridge). *J. Petrol.* 47, 745–771. doi:10.1093/petrology/egi092
- Cannaò, E., Scambelluri, S., Agostini, S., Tonarini, S., Godard, M., 2016. Linking serpentinite geochemistry with tectonic evolution at the subduction plate-interface: The Voltri Massif case study (Ligurian Western Alps, Italy). *Geochim. Cosmochim. Acta* 190, 115–133. doi:10.1016/J.GCA.2016.06.034
- Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J., Yeghicheyan, D., 2001. Routine Analyses of Trace Elements in Geological Samples using Flow Injection and Low Pressure On-Line Liquid Chromatography Coupled to ICP-MS: A Study of Geochemical Reference Materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostand. Geoanalytical Res.* 25, 187–198. doi:10.1111/j.1751-908X.2001.tb00595.x

- Casey, J.F., 1997. Comparison of major and trace element geochemistry of abyssal peridotites and mafic plutonic rocks with basalts from the mark region of the Mid-Atlantic Ridge. Proc. Ocean Drill. Program, Sci. Results 153.
- Chen, L., Chu, F.-Y., Zhu, J.-H., Dong, Y.-H., Yu, X., Li, Z.-G., Tang, L.-M., 2015. Major and trace elements of abyssal peridotites: evidence for melt refertilization beneath the ultraslow-spreading Southwest Indian Ridge (53° E segment). *Int. Geol. Rev.* 57, 1715–1734. doi:10.1080/00206814.2015.1029014
- Coleman, R.G., Keith, T.E., 1971. A Chemical Study of Serpentinization--Burro Mountain, California. *J. Petrol.* 12, 311–328. doi:10.1093/petrology/12.2.311
- Dall'Agnol, R., Teixeira, N.P., Rämö, O.T., Moura, C.A. V., Macambira, M.J.B., Oliveira, D.C., 2005. Petrogenesis of the Paleoproterozoic rapakivi A-type granites of the Archean Carajás metallogenic province, Brazil. *Lithos* 80, 101–129. doi:10.1016/J.LITHOS.2004.03.058
- Debret, B., 2013. Serpentinites, vecteurs des circulations fluides et des transferts chimiques de l'océanisation à la subduction : exemple dans les Alpes occidentales. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.
- Debret, B., Andreani, M., Godard, M., Nicollet, C., Schwartz, S., Lafay, R., 2013. Trace element behavior during serpentization/de-serpentinization of an eclogitized oceanic lithosphere: A LA-ICPMS study of the Lanzo ultramafic massif (Western Alps). *Chem. Geol.* 357, 117–133. doi:10.1016/j.chemgeo.2013.08.025
- Deschamps, F., Godard, M., Guillot, S., Hattori, K., 2013. Geochemistry of subduction zone serpentinites: A review. *Lithos* 178, 96–127. doi:10.1016/j.lithos.2013.05.019
- Dijkstra, A.H., Sergeev, D.S., Spandler, C., Pettke, T., Meisel, T., Cawood, P.A., 2009. Highly Refractory Peridotites on Macquarie Island and the Case for Anciently Depleted Domains in the Earth's Mantle. *J. Petrol.* 51, 469–493. doi:10.1093/petrology/egp084
- Droop, G.T.R., 1987. A general equation for estimating Fe 3+ concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineral. Mag.* 51, 431–435.
- Escuder-Viruete, J., Pérez-Estaún, A., Weis, D., Friedman, R., 2010. Geochemical characteristics of the Río Verde Complex, Central Hispaniola: Implications for the paleotectonic reconstruction of the Lower Cretaceous Caribbean island-arc. *Lithos* 114, 168–185. doi:10.1016/j.lithos.2009.08.007
- Escuder Viruete, J., Díaz de Neira, A., Hernáiz Huerta, P.P., Monthel, J., Senz, J.G., Joubert, M., Lopera, E., Ullrich, T., Friedman, R., Mortensen, J., Pérez-Estaún, A., 2006. Magmatic relationships and ages of Caribbean Island arc tholeiites, boninites and related felsic rocks, Dominican Republic. *Lithos* 90, 161–186. doi:10.1016/j.lithos.2006.02.001
- Evans, B.W., 2004. The Serpentinite Multisystem Revisited: Chrysotile Is Metastable. *Int. Geol. Rev.* 46, 479–506. doi:10.2747/0020-6814.46.6.479

- Fretzdorff, S., Livermore, R.A., Devey, C.W., Leat, P.T., Stoffers, P., 2002. Petrogenesis of the Back-arc East Scotia Ridge, South Atlantic Ocean. *J. Petrol.* 43, 1435–1467. doi:10.1093/petrology/43.8.1435
- Furnes, H., De Wit, M., Dilek, Y., 2014. Four billion years of ophiolites reveal secular trends in oceanic crust formation. *Geosci. Front.* 5, 571–603. doi:10.1016/J.GSF.2014.02.002
- Furnes, H., Dilek, Y., de Wit, M., 2015. Precambrian greenstone sequences represent different ophiolite types. *Gondwana Res.* 27, 649–685. doi:10.1016/j.gr.2013.06.004
- Godard, M., Bodinier, J.-L., Vasseur, G., 1995. Effects of mineralogical reactions on trace element redistributions in mantle rocks during percolation processes: A chromatographic approach. *Earth Planet. Sci. Lett.* 133, 449–461. doi:10.1016/0012-821X(95)00104-K
- Godard, M., Jousset, 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 Planet. Sci. Lett.* 180, 133–148.
- Godard, M., Lagabrielle, Y., Alard, O., Harvey, J., 2008a. 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*. doi:10.1016/j.epsl.2007.11.058
- Godard, M., Lagabrielle, Y., Alard, O., Harvey, J., 2008b. 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*. doi:10.1016/j.epsl.2007.11.058
- González-Jiménez, J.M., Kerestedjian, T., Fernández, J.A.P., Linares, F.G., 2009. Metamorphism on Chromite Ores from the Dobromirski Ultramafic Massif, Rhodope Mountains (SE Bulgaria). *Geol. Acta* 7, 413–429.
- Gorayeb, P.S.S., 1989. Corpos serpentínicos da Faixa Araguaia na região de Araguacema-Pequizeiro-Conceição do Araguaia (Goiás-Pará). *Rev. Bras. Geociências* 19, 51–62.
- Green, T., Blundy, J., Adam, J., Yaxley, G., 2000. SIMS determination of trace element partition coefficients between garnet, clinopyroxene and hydrous basaltic liquids at 2–7.5 GPa and 1080–1200°C. *Lithos* 53, 165–187. doi:10.1016/S0024-4937(00)00023-2
- Guillot, S., Schwartz, S., Reynard, B., Agard, P., Prigent, C., 2015. Tectonic significance of serpentinites. *Tectonophysics* 646, 1–19. doi:10.1016/j.tecto.2015.01.020
- Hart, S.R., Zindler, A., 1986. In search of a bulk-Earth composition. *Chem. Geol.* 57, 247–267. doi:10.1016/0009-2541(86)90053-7
- Harte, B., Hunter, R.H., Kinny, P.D., 1993. Melting and melt movement in the Earth - Melt geometry, movement and crystallization, in relation to mantle dykes, veins and metasomatism. *Philos. Trans. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.* 342.

- Harvey, J., Gannoun, A., Burton, K.W., Rogers, N.W., Alard, O., Parkinson, I.J., 2006. Ancient melt extraction from the oceanic upper mantle revealed by Re–Os isotopes in abyssal peridotites from the Mid-Atlantic ridge, Earth and Planetary Science Letters. doi:10.1016/j.epsl.2006.02.031
- Harvey, J., Savov, I.P., Agostini, S., Cliff, R.A., Walshaw, R., 2014. Si-metasomatism in serpentinized peridotite: The effects of talc-alteration on strontium and boron isotopes in abyssal serpentinites from Hole 1268a, ODP Leg 209. *Geochim. Cosmochim. Acta* 126, 30–48. doi:10.1016/j.gca.2013.10.035
- Hasui, Y., Abreu, F.A.M., Silva, J.M.R., 1977. Estratigrafia da faixa de dobramentos Paraguai-Araguaia no centro-norte do Brasil. *Bol. IG* 8, 107–117.
- Hodel, F., Macouin, M., Triantafyllou, A., Carlut, J., Berger, J., Rousse, S., Ennih, N., Trindade, R.I.F., 2017. Unusual massive magnetite veins and highly altered Cr-spinels as relics of a Cl-rich acidic hydrothermal event in Neoproterozoic serpentinites (Bou Azzer ophiolite, Anti-Atlas, Morocco). *Precambrian Res.* 300. doi:10.1016/j.precamres.2017.08.005
- Hofmann, A.W., 1988. Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 90, 297–314. doi:10.1016/0012-821X(88)90132-X
- Hopkinson, L.J., Dee, S., Boulter, C.A., 2000. Moving reactive interfaces and fractal carbonate replacement patterns in serpentinites: evidence from the southern Iberia Abyssal Plain. *Mineral. Mag.* 64, 791–800. doi:10.1180/002646100549797
- Ionov, D.A., Savoyant, L., Dupuy, C., 1992. Application of the ICP-MS technique to trace element analysis of peridotites and their minerals. *Geostand. Geoanalytical Res.* 16, 311–315. doi:10.1111/j.1751-908X.1992.tb00494.x
- Ishii, T., Robinson, P.T., Maekawa, H., Fiske, R., 1992. Petrological Studies of Peridotites from Diapiric Serpentinite Seamounts in the Izu-Ogasawara-Mariana Forearc, Leg 125, in: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, 125 Scientific Results. Ocean Drilling Program*, pp. 445–486. doi:10.2973/odp.proc.sr.125.129.1992
- Iyer, K., Austrheim, H., John, T., Jamtveit, B., 2008. Serpentinization of the oceanic lithosphere and some geochemical consequences: Constraints from the Leka Ophiolite Complex, Norway. *Chem. Geol.* 249, 66–90. doi:10.1016/j.chemgeo.2007.12.005
- Jagoutz, E., Palme, H., Baddenhausen, H., Blum, K., Cendales, M., Dreibus, G., Spettel, B., Lorenz, V., Wänke, H., 1979. The abundance of major, minor and trace elements in the Earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* 10th 2031–2050.
- Janecky, D.R., Seyfried, W.E., 1986. Hydrothermal serpentinization of peridotite within the oceanic crust: Experimental investigations of mineralogy and major element chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1357–1378. doi:10.1016/0016-7037(86)90311-X

- Klein, F., McCollom, T.M., 2013. From serpentinization to carbonation: New insights from a CO<sub>2</sub> injection experiment. *Earth Planet. Sci. Lett.* 379, 137–145. doi:10.1016/j.epsl.2013.08.017
- Kodolányi, 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. *J. Petrol.* 53, 235–270. doi:10.1093/petrology/egr058
- Kogiso, T., Tatsumi, Y., Nakano, S., 1997. Trace element transport during dehydration processes in the subducted oceanic crust: 1. Experiments and implications for the origin of ocean island basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*
- Kotschoubey, B., Hieronymus, B., Albuquerque, C.A.R., 2005. Disrupted peridotites and basalts from the Neoproterozoic Araguaia Belt (northern Brazil): Remnants of a poorly evolved oceanic crust? *J. South Am. Earth Sci.* 20, 211–230. doi:10.1016/J.JSAMES.2005.05.007
- Kotschoubey, B., Hieronymus, B., Rodrigues, O.B., Amaral, R.T., 1996. Basaltos e serpentinitos da área da Serra do Tapa (PA). Prováveis testemunhos de um complexo ofiolítico pouco evoluído e desmembrado, in: Congresso Brasileiro de Geologia 39. Salvador.
- Kusky, T.M., Windley, B.F., Safonova, I., Wakita, K., Wakabayashi, J., Polata, A., Santosh, M., 2013. Recognition of ocean plate stratigraphy in accretionary orogens through Earth history: A record of 3.8 billion years of sea floor spreading, subduction, and accretion. *Gondwana Res.* 24, 501–547. doi:10.1016/J.GR.2013.01.004
- 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. *Chem. Geol.* 343, 38–54. doi:10.1016/j.chemgeo.2013.02.008
- Li, Z.-X., Evans, D.A.D., Halverson, G.P., 2013. Neoproterozoic glaciations in a revised global palaeogeography from the breakup of Rodinia to the assembly of Gondwanaland. *Sediment. Geol.* 294, 219–232. doi:10.1016/j.sedgeo.2013.05.016
- Li, Z.X., Bogdanov, S.V., Collins, A.S., Davidson, A., De Waele, B., Ernst, R.E., Fitzsimons, I.C.W., Fuck, R.A., Gladkochub, D.P., Jacobs, J., Karlstrom, K.E., Lu, S., Natapov, L.M., Pease, V., Pisarevsky, S.A., Thrane, K., Vernikovsky, V., 2008. Assembly, configuration, and break-up history of Rodinia: A synthesis. *Precambrian Res.* 160, 179–210. doi:10.1016/J.PRECAMRES.2007.04.021
- Malvoisin, B., 2015. Mass transfer in the oceanic lithosphere: Serpentinization is not isochemical. *Earth Planet. Sci. Lett.* 430, 75–85. doi:10.1016/j.epsl.2015.07.043
- Marchesi, C., Garrido, C.J., Godard, M., Belley, F., Ferré, E., 2009. Migration and accumulation of ultra-depleted subduction-related melts in the Massif du Sud ophiolite (New Caledonia). *Chem. Geol.* 266, 171–186. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.06.004
- Marchesi, C., Garrido, C.J., Godard, M., Proenza, J.A., Gervilla, F., Blanco-Moreno, J., 2006. Petrogenesis of highly depleted peridotites and gabbroic rocks from the Mayarí-Baracoa

- Ophiolitic Belt (eastern Cuba). *Contrib. to Mineral. Petrol.* 151, 717–736. doi:10.1007/s00410-006-0089-0
- McDonough, W.F., Sun, S. -s., 1995. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* 120, 223–253. doi:10.1016/0009-2541(94)00140-4
- Mellini, M., Rumori, C., Viti, C., 2005. Hydrothermally reset magmatic spinels in retrograde serpentinites: formation of “ferritchromit” rims and chlorite aureoles. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 149, 266–275. doi:10.1007/s00410-005-0654-y
- Mendonça, F., 2013. Serra do Tapa e Vale dos Sonhos: mineralização de níquel laterítico associada a complexos ofiolíticos Pré Cambrianos da Faixa de Dobramentos Araguaia-Pará, Brasil. Universidade de Brasília.
- Mével, C., 2003. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geosci.* 335, 825–852. doi:10.1016/j.crte.2003.08.006
- Miyagawa, L. de J.P.P., Gorayeb, P.S. de S., 2013. Basaltos almofadados da Suíte Ofiolítica Morro do Agostinho: registros de fundo oceânico na porção centro-oeste do Cinturão Araguaia. *Geol. USP. Série Científica* 13, 111–124. doi:10.5327/Z1519-874X201300040006
- Miyashiro, A., Shido, F., Ewing, M., 1969. Composition and origin of serpentinites from the Mid-Atlantic Ridge near 24° and 30° North Latitude. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 23, 117–127. doi:10.1007/BF00375173
- Moura, C.A. V., Gaudette, H.E., 1999. Zircon Ages of Basement Orthogneisses from the Northern Segment of the Araguaia Belt, Brazil. *Basement Tectonics* 13, 155–178. doi:10.1007/978-94-011-4800-9\_10
- Moura, C.A. V., Gaudette, H.E., 1993. Evidence of Brasilianno/Panafrican deformation in the Araguaia Belt : implication for Gondwana evolution. *Rev. Bras. Geociencias* 23, 117–123.
- Moura, C.A. V., Pinheiro, B.L.S., Nogueira, A.C.R., Gorayeb, P.S.S., Galarza, M.A., 2008. Sedimentary provenance and palaeoenvironment of the Baixo Araguaia Supergroup: constraints on the palaeogeographical evolution of the Araguaia Belt and assembly of West Gondwana. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 294.
- Müntener, O., Manatschal, G., 2006. High degrees of melt extraction recorded by spinel harzburgite of the Newfoundland margin: The role of inheritance and consequences for the evolution of the southern North Atlantic, *Earth and Planetary Science Letters.* doi:10.1016/j.epsl.2006.10.009
- 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. *J. Petrol.* 51, 255–294. doi:10.1093/petrology/egp087
- Navon, O., Stolper, E., 1987. Geochemical Consequences of Melt Percolation: The Upper Mantle as a Chromatographic Column. *J. Geol.* 95, 285–307. doi:10.1086/629131

- Niu, Y., 2004. Bulk-rock Major and Trace Element Compositions of Abyssal Peridotites: Implications for Mantle Melting, Melt Extraction and Post-melting Processes Beneath Mid-Ocean Ridges. *J. Petrol.* 45. doi:10.1093/petrology/egh068
- Niu, Y., Hékinian, R., 1997. Spreading-rate dependence of the extent of mantle melting beneath ocean ridges - ProQuest. *Nature* 385, 326–329.
- O'Hanley, D.S., 1996. Serpentinite: Record of Tectonic and Petrologic History.
- Ottolini, L., Le Fèvre, B., Vannucci, R., 2004. Direct assessment of mantle boron and lithium contents and distribution by SIMS analyses of peridotite minerals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 228, 19–36. doi:10.1016/J.EPSL.2004.09.027
- Pabst, S., Zack, T., Savov, I.P., Ludwig, T., Rost, D., Vicenzi, E.P., 2011. Evidence for boron incorporation into the serpentine crystal structure. *Am. Mineral.* 96, 1112–1119. doi:10.2138/am.2011.3709
- Paixão, M.A.P., 2009. Complexo ofiolítico Quatipuru, Pará, Brasil. *Universiade de Brasilia*.
- Paixão, M.A.P., Nilson, A.A., Dantas, E.L., 2008. The Neoproterozoic Quatipuru ophiolite and the Araguaia fold belt, central-northern Brazil, compared with correlatives in NW Africa. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 294.
- Palandri, J.L., Reed, M.H., 2004. Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1115–1133. doi:10.1016/j.gca.2003.08.006
- Parkinson, I.J., Pearce, J.A., 1998. Peridotites from the Izu-Bonin-Mariana Forearc (ODP Leg 125): Evidence for Mantle Melting and Melt-Mantle Interaction in a Supra-Subduction Zone Setting. *J. Petrol.* 39, 1577–1618. doi:10.1093/petroj/39.9.1577
- 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. *Chem. Geol.* 234, 179–210. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.04.011
- Pearce, J.A., 2008. Geochemical fingerprinting of oceanic basalts with applications to ophiolite classification and the search for Archean oceanic crust. *Lithos* 100, 14–48. doi:10.1016/J.LITHOS.2007.06.016
- Pearce, J.A., Barker, P.F., Edwards, S.J., Parkinson, I.J., Leat, P.T., 2000. Geochemistry and tectonic significance of peridotites from the South Sandwich arc-basin system, South Atlantic. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 139, 36–53. doi:10.1007/s004100050572
- Pearce, J.A., Stern, R.J., Bloomer, S.H., Fryer, P., 2005. Geochemical mapping of the Mariana arc-basin system: Implications for the nature and distribution of subduction components. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 6, n/a-n/a. doi:10.1029/2004GC000895

- Peate, D.W., Pearce, J.A., Hawkesworth, C.J., Colley, H., Edwards, C.M.H., Hirose, K., 1997. Geochemical Variations in Vanuatu Arc Lavas: the Role of Subducted Material and a Variable Mantle Wedge Composition. *J. Petrol.* 38, 1331–1358. doi:10.1093/петroj/38.10.1331
- Rouméjon, S., Cannat, M., 2014. Serpentinization of mantle-derived peridotites at mid-ocean ridges: Mesh texture development in the context of tectonic exhumation. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 15, 2354–2379. doi:10.1002/2013GC005148
- Rouméjon, S., Cannat, M., Agrinier, P., Godard, M., Andreani, M., 2015. Serpentinization and Fluid Pathways in Tectonically Exhumed Peridotites from the Southwest Indian Ridge (62–65 E). *J. Petrol.* 56, 703–734. doi:10.1093/petrology/egv014
- Saumur, B.M., Hattori, K., 2013. Zoned Cr-spinel and ferritchromite alteration in forearc mantle serpentinites of the Rio San Juan Complex, Dominican Republic. *Mineral. Mag.* 77.
- 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. *J. Geophys. Res.* 112, B09205. 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, Geophys. Geosystems* 6, n/a-n/a. doi:10.1029/2004GC000777
- Schwartz, S., 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* 178, 197–210. doi:10.1016/j.lithos.2012.11.023
- Schwartz, S., Tricart, P., Lardeaux, J.-M., Guillot, S., Vidal, O., S., P., D., M., J.P., G., J.R., G., J., M.-G., P., T., 2009. Late tectonic and metamorphic evolution of the Piedmont accretionary wedge (Queyras Schistes lustrés, western Alps): Evidences for tilting during Alpine collision. *Geol. Soc. Am. Bull.* 121, 502–518. doi:10.1130/B26223.1
- Seifert, K., Brunotte, D., 1996. Geochemistry of serpentinized mantle peridotite from site 897 in the Iberia abyssal plain. *Proc. Ocean Drill. Program, Sci. Results* 149.
- Seyler, M., Cannat, M., Mével, C., 2003. Evidence for major-element heterogeneity in the mantle source of abyssal peridotites from the Southwest Indian Ridge (52° to 68°E). *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 4. doi:10.1029/2002GC000305
- Seyler, M., Lorand, J.-P., Dick, H.J.B., Drouin, M., 2007. Pervasive melt percolation reactions in ultra-depleted refractory harzburgites at the Mid-Atlantic Ridge, 15° 20'N: ODP Hole 1274A. *Contrib Miner. Pet.* 153, 303–319. doi:10.1007/s00410-006-0148-6
- Shervais, J.W., 1982. Ti-V plots and the petrogenesis of modern and ophiolitic lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* 59, 101–118. doi:10.1016/0012-821X(82)90120-0
- Shinjo, R., Chung, S.-L., Kato, Y., Kimura, M., 1999. Geochemical and Sr-Nd isotopic characteristics of volcanic rocks from the Okinawa Trough and Ryukyu Arc: Implications for

- the evolution of a young, intracontinental back arc basin. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 104, 10591–10608. doi:10.1029/1999JB900040
- Snow, J.E., Dick, H.J.B., 1995. Pervasive magnesium loss by marine weathering of peridotite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 4219–4235. doi:10.1016/0016-7037(95)00239-V
- Suhr, G., 1999. Melt Migration under Oceanic Ridges: Inferences from Reactive Transport Modelling of Upper Mantle Hosted Dunites. *J. Petrol.* 40, 575–599. doi:10.1093/petroj/40.4.575
- Sun, C., Liang, Y., 2014. An assessment of subsolidus re-equilibration on REE distribution among mantle minerals olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, and garnet in peridotites. *Chem. Geol.* 372, 80–91. doi:10.1016/j.chemgeo.2014.02.014
- Sun, S. -s., McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 42.
- Takazawa, E., Frey, F.A., Shimizu, N., Obata, M., Bodinier, J.L., 1992. Geochemical evidence for melt migration and reaction in the upper mantle. *Nature* 359, 55–58.
- Tian, L., Castillo, P.R., Hawkins, J.W., Hilton, D.R., Hanan, B.B., Pietruszka, A.J., 2008. Major and trace element and Sr–Nd isotope signatures of lavas from the Central Lau Basin: Implications for the nature and influence of subduction components in the back-arc mantle. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 178, 657–670. doi:10.1016/j.jvolgeores.2008.06.039
- Ulmer, P., 2001. Partial melting in the mantle wedge — the role of H<sub>2</sub>O in the genesis of mantle-derived “arc-related” magmas. *Phys. Earth Planet. Inter.* 127, 215–232. doi:10.1016/S0031-9201(01)00229-1
- Van Achterbergh, E., Ryan, C.G., Jackson, S.E., Griffin, W.L., 2001. Data reduction software for LA-ICP-MS: appendix, in: P.J. Sylvester (Ed.), *Laser Ablation-ICP-Mass Spectrometry in the Earth Sciences: Principles and Applications*. Ottawa, Ontario, Canada, pp. 239–243.
- Vasseur, G., Vernières, J., Bodinier, J.-L., 1991. Modelling of Trace Element Transfer between Mantle Melt and Heterogranular Peridotite Matrix. *J. Petrol. Special\_Volume*, 41–54. doi:10.1093/petrology/Special\_Volume.2.41
- Vernières, J., Godard, M., Bodinier, J.-L., 1997. A plate model for the simulation of trace element fractionation during partial melting and magma transport in the Earth's upper mantle. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 102, 24771–24784. doi:10.1029/97JB01946
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 5475–5504. doi:10.1016/j.gca.2008.08.005
- Warren, J.M., 2016. Global variations in abyssal peridotite compositions. *Lithos* 248–251, 193–219. doi:10.1016/j.lithos.2015.12.023

- Warren, J.M., Shimizu, N., 2010. Cryptic Variations in Abyssal Peridotite Compositions: Evidence for Shallow-level Melt Infiltration in the Oceanic Lithosphere. *J. Petrol.* 51, 395–423. doi:10.1093/petrology/egp096
- Workman, R.K., Hart, S.R., 2005. Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). *Earth Planet. Sci. Lett.* 231, 53–72. doi:10.1016/j.epsl.2004.12.005
- You, C., Castillo, P., Gieskes, J., Chan, L., 1996. Trace element behavior in hydrothermal experiments: implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones. *Earth Planet.*
- Zhang, C., Liu, C.-Z., Wu, F.-Y., Ji, W.-B., Liu, T., Xu, Y., 2017. Ultra-refractory mantle domains in the Luqu ophiolite (Tibet): Petrology and tectonic setting. *Lithos* 286–287, 252–263. doi:10.1016/J.LITHOS.2017.05.021
- Zhang, S.-B., Wu, R.-X., Zheng, Y.-F., 2012. Neoproterozoic continental accretion in South China: Geochemical evidence from the Fuchuan ophiolite in the Jiangnan orogen. *Precambrian Res.* 220–221, 45–64. doi:10.1016/J.PRECAMRES.2012.07.010
- Zou, H., 2007. *Quantitative geochemistry*. Imperial College Press.

**Appendix 1: Cr-spinels (cores) major oxide compositions (mean for each sample)**

<b>Sample</b>	<b>QT12b</b>	<b>QT13d</b>	<b>QT46</b>	<b>QT22</b>	<b>QT11</b>	<b>QT20</b>	<b>QT31</b>	<b>QT37</b>
<b>Locality</b>	<b>SDQ</b>	<b>SDQ</b>	<b>SDQ</b>	<b>SDQ</b>	<b>SDQ</b>	<b>SDQ</b>	<b>SDQ</b>	<b>SDQ</b>
<b>Grains</b>	(n=9)	(n=2)	(n=5)	(n=1)	(n=2)	(n=3)	(n=2)	(n=2)
<b>MgO</b>	14.209	12.556	13.530	15.555	14.910	15.047	13.986	14.263
<b>MnO</b>	0.196	0.116	0.099	0.049	0.085	0.056	0.090	0.064
<b>FeO</b>	18.142	20.609	17.861	13.122	14.760	14.934	14.814	15.352
<b>NiO</b>	0.145	0.184	0.118	0.155	0.118	0.150	0.118	0.119
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	39.835	39.710	27.160	35.755	30.703	33.960	32.337	33.289
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	25.765	25.830	39.272	32.642	39.473	33.675	34.881	34.294
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.027	b.d.l	0.007	0.007	0.094	-	0.015	-
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.348	0.306	0.232	0.267	0.052	0.052	0.057	0.028
<b>ZnO</b>	0.222	0.258	0.122	0.211	0.196	0.156	0.229	0.196
<b>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.249	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
<b>CaO</b>	N.A	0.022	0.013	0.011	0.058	0.012	0.021	0.011
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	N.A	b.d.l	0.015	0.014	0.015	0.010	0.017	0.010
<b>K<sub>2</sub>O</b>	N.A	0.002	0.003	0.006	0.002	0.002	0.000	0.002
<b>F</b>	N.A	0.292	0.529	0.410	0.466	0.429	0.393	0.429
<b>Cl</b>	N.A	0.001	0.004	0.002	0.001	0.001	0.003	0.002
<b>Total</b>	99.143	99.763	98.736	98.032	100.735	98.304	96.792	97.878
<i>Oxygen atoms = 4</i>								
<b>Si</b>	0.001	-	0.000	0.000	0.003	-	0.000	-
<b>Ti</b>	0.008	0.007	0.005	0.006	0.001	0.001	0.001	0.001
<b>Al VI</b>	1.345	1.351	0.973	1.231	1.058	1.178	1.150	1.167
<b>Cr</b>	0.585	0.590	0.944	0.754	0.914	0.784	0.833	0.807
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.049	0.045	0.073	0.004	0.021	0.037	0.015	0.025
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.387	0.452	0.381	0.317	0.341	0.331	0.359	0.357
<b>FeT</b>	0.435	0.498	0.454	0.321	0.361	0.368	0.374	0.382
<b>Mn<sup>2+</sup></b>	0.005	0.003	0.003	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002
<b>Mg</b>	0.607	0.541	0.613	0.678	0.651	0.660	0.629	0.633
<b>Zn</b>	0.005	0.006	0.003	0.005	0.004	0.003	0.005	0.004
<b>Ni</b>	0.003	0.004	0.003	0.004	0.003	0.004	0.003	0.003
<b>V</b>	0.006	-	-	-	-	-	-	-
<b>Na</b>	-	-	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
<b>Ca</b>	-	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000
<b>K</b>	-	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>Cr#</b>	0.303	0.304	0.492	0.380	0.463	0.400	0.420	0.409
<b>Mg#</b>	0.611	0.544	0.617	0.681	0.656	0.666	0.637	0.639

N.A is for not analyzed / b.d.l is for below detection limit

(continued on next page)

Appendix 1: Continued

Sample Locality	QT55 SDQ (n=2)	QT58 SDQ (n=1)	QT09 SDQ (n=3)	QT12c SDQ (n=3)	QT59 SDQ (n=5)	QT62 SDQ (n=2)	QT19 SDQ (n=3)	QT32 SDQ (n=1)
<b>MgO</b>	14.279	13.905	13.700	14.403	13.902	14.286	15.156	15.248
<b>MnO</b>	0.070	0.088	0.207	0.235	0.229	0.334	0.204	0.213
<b>FeO</b>	14.950	15.083	16.979	16.623	15.800	16.639	14.778	14.697
<b>NiO</b>	0.084	0.108	0.127	0.121	0.092	0.142	0.124	0.088
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	31.787	29.859	30.745	32.147	29.762	32.331	32.632	32.446
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	36.315	36.886	36.995	35.779	38.734	35.272	35.856	35.782
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.005	0.445	0.031	0.024	0.012	0.023	0.017	0.003
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.037	0.080	0.019	0.023	0.108	0.041	0.029	0.022
<b>ZnO</b>	0.173	0.232	0.250	0.200	0.277	0.170	0.143	0.197
<b>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	N.A	N.A	0.179	0.172	0.161	0.175	0.147	0.175
<b>CaO</b>	0.012	0.087	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.023	0.013	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.003	0.047	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
<b>F</b>	0.499	0.524	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
<b>Cl</b>	0.001	0.006	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
<b>Total</b>	98.026	97.139	99.262	99.752	99.109	99.457	99.136	98.898
<i>Oxygen atoms = 4</i>								
<b>Si</b>	0.000	0.014	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000
<b>Ti</b>	0.001	0.002	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000
<b>Al VI</b>	1.120	1.069	1.078	1.112	1.048	1.121	1.127	1.123
<b>Cr</b>	0.859	0.886	0.871	0.830	0.915	0.820	0.831	0.831
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.021	0.016	0.045	0.052	0.028	0.053	0.039	0.042
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.353	0.368	0.377	0.356	0.367	0.356	0.324	0.319
<b>FeT</b>	0.374	0.383	0.423	0.408	0.395	0.409	0.362	0.361
<b>Mn<sup>2+</sup></b>	0.002	0.002	0.005	0.006	0.006	0.008	0.005	0.005
<b>Mg</b>	0.637	0.630	0.608	0.630	0.620	0.627	0.662	0.668
<b>Zn</b>	0.004	0.005	0.005	0.004	0.006	0.004	0.003	0.004
<b>Ni</b>	0.002	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002
<b>V</b>	-	-	0.004	0.004	0.004	0.004	0.003	0.004
<b>Na</b>	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-
<b>Ca</b>	0.000	0.003	-	-	-	-	-	-
<b>K</b>	0.000	0.002	-	-	-	-	-	-
<b>Cr#</b>	0.434	0.453	0.447	0.428	0.466	0.423	0.424	0.425
<b>Mg#</b>	0.643	0.632	0.617	0.639	0.628	0.638	0.672	0.677

N.A is for not analyzed / b.d.l is for below detection limit

(continued on next page)

Appendix 1: Continued

Sample Locality	QT33 SDQ (n=3)	QT35 SDQ (n=3)	QT43 SDQ (n=1)	MA28D MDA (n=2)	QT68 MDA (n=2)	QT69 SDT (n=2)	QT72 SDT (n=1)	QT78 SDT (n=2)
<b>MgO</b>	14.332	14.433	15.041	16.081	16.332	16.157	14.759	14.130
<b>MnO</b>	0.194	0.180	0.205	0.172	0.178	0.188	0.113	0.088
<b>FeO</b>	15.309	15.315	14.585	15.371	13.383	14.544	13.019	15.827
<b>NiO</b>	0.117	0.127	0.112	0.248	0.168	0.167	0.120	0.121
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	29.619	31.910	32.068	35.409	36.707	35.514	29.252	32.275
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	39.704	36.298	37.282	32.334	31.472	32.212	40.817	36.352
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.022	0.041	0.011	0.019	0.035	0.012	0.005	0.000
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.012	0.036	0.046	0.034	0.072	0.057	0.084	0.027
<b>ZnO</b>	0.178	0.216	0.145	0.103	0.139	0.160	0.141	0.197
<b>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.149	0.149	0.187	b.d.l	0.137	0.121	N.A	N.A
<b>CaO</b>	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	0.018	0.009
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	0.025	0.007
<b>K<sub>2</sub>O</b>	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	0.007	0.005
<b>F</b>	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	0.437	0.409
<b>Cl</b>	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	0.004	0.002
<b>Total</b>	99.650	98.732	99.708	99.522	98.658	99.148	98.617	99.275
<i>Oxygen atoms = 4</i>								
<b>Si</b>	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
<b>Ti</b>	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001
<b>Al VI</b>	1.036	1.114	1.106	1.200	1.244	1.205	1.033	1.125
<b>Cr</b>	0.933	0.850	0.863	0.735	0.716	0.734	0.968	0.850
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.027	0.029	0.025	0.063	0.034	0.056	-0.003	0.025
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.354	0.350	0.332	0.300	0.288	0.295	0.330	0.367
<b>FeT</b>	0.380	0.379	0.357	-	0.322	0.351	0.326	0.391
<b>Mn<sup>2+</sup></b>	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004	0.005	0.003	0.002
<b>Mg</b>	0.634	0.638	0.656	0.689	0.700	0.694	0.660	0.623
<b>Zn</b>	0.004	0.005	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.004
<b>Ni</b>	0.003	0.003	0.003	0.006	0.004	0.004	0.003	0.003
<b>V</b>	0.004	0.004	0.004	-	0.003	0.003	-	-
<b>Na</b>	-	-	-	-	-	-	0.001	0.000
<b>Ca</b>	-	-	-	-	-	-	0.001	0.000
<b>K</b>	-	-	-	-	-	-	0.000	0.000
<b>Cr#</b>	0.474	0.433	0.438	0.380	0.365	0.378	0.484	0.431
<b>Mg#</b>	0.642	0.646	0.664	0.697	0.709	0.702	0.667	0.629

N.A is for not analyzed / b.d.l is for below detection limit

**Appendix 2: Whole rock major oxide and trace element compositions of Araguaia belt serpentinites**

Sample	QT12b	QT13a	QT22	QT46	QT08	QT09	QT10	QT11	QT12c	QT13c
Primary lithology	Plg/Cpx Dunite	Plg/Cpx Dunite	Harzb.	Dunite	Harzb.	Harzb.	Harzb.	Harzb.	Harzb.	Harzb.
Ultramafic unit Profile	SDQ Manuel	SDQ Manuel	SDQ Atoleiro	SDQ Bananal	SDQ Manuel	SDQ Manuel	SDQ Manuel	SDQ Manuel	SDQ Manuel	SDQ Manuel
<i>Whole rock major oxides in wt. % (XRF)</i>										
SiO <sub>2</sub>	37.19	35.75	38.87	37.32	37.66	39.30	39.50	38.88	39.08	37.96
TiO <sub>2</sub>	0.08	0.03	0.03	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.13	1.73	1.27	1.68	0.75	1.02	1.01	0.72	0.75	0.88
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.48	11.75	6.67	9.44	7.60	7.47	7.57	7.84	7.67	7.61
MnO	0.14	0.17	0.09	0.06	0.10	0.09	0.05	0.07	0.07	0.08
MgO	35.42	35.82	38.36	36.93	37.88	36.77	37.09	38.75	38.79	38.14
CaO	0.24	b.d.l.	b.d.l.	0.06	0.26	0.23	b.d.l.	0.05	0.04	b.d.l.
Na <sub>2</sub> O	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.
K <sub>2</sub> O	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.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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.
L.O.I.	13.06	13.01	14.52	12.34	15.04	14.29	13.86	14.38	14.16	13.91
Total	99.74	98.26	99.82	97.84	99.29	99.18	99.08	100.69	100.55	98.59
<i>Whole rock trace elements in ppm (ICP-MS)</i>										
Li	18.6142	1.8613	1.4839	4.0310	8.9636	8.9514	8.5800	1.3792	1.2513	0.7361
Be	0.0025	0.0030	0.0005	0.0512	0.0014	0.0163	0.0002	0.0030	0.0027	0.0019
Co	102.31	131.39	89.97	107.58	94.45	90.20	97.78	104.31	99.35	95.99
Ni	1637.20	1877.88	1882.17	2341.06	1911.52	1797.47	1993.92	2151.97	2077.44	1931.25
Zn	52.93	97.37	34.39	66.24	37.77	39.06	39.26	35.09	34.48	43.79
Cr	3568.31	3982.48	2442.15	13176.40	2212.51	2463.18	2591.27	1987.24	1859.58	2369.02
Cu	102.57	72.00	3.74	0.70	2.99	2.55	2.71	5.52	3.60	19.97
As	0.1221	0.0976	0.0626	0.8891	0.3747	0.2720	0.1294	0.0779	0.0901	0.0527
Sb	0.0286	0.0032	0.0060	0.0213	0.0082	0.0057	0.0021	0.0040	0.0029	0.0036
Rb	0.6429	0.0809	0.0560	0.1229	0.1340	0.8250	0.5701	0.1428	0.0595	0.0569
Sr	1.4802	0.9643	0.5883	0.7055	3.1334	2.2306	1.1910	0.8119	0.7413	0.8691
Y	2.7979	0.9657	0.6369	0.1675	0.0315	0.0464	0.0632	0.1236	0.0506	0.3119
Zr	1.2738	0.3821	1.3109	0.0330	0.0133	0.0096	0.0097	0.0893	0.0182	0.1319
Nb	0.0128	0.0076	0.0790	0.0176	0.0034	0.0025	0.0033	0.0181	0.0028	0.0074
Cs	0.1348	0.0027	0.0041	0.0691	0.2815	1.5047	0.5829	0.0321	0.0044	0.0020
Ba	2.0373	0.6576	0.7385	0.4488	2.7473	4.4617	3.9664	2.9198	0.2448	1.6482
La	0.0311	0.0177	0.0579	0.0220	0.0037	0.0066	0.0016	0.0118	0.0021	0.0123
Ce	0.1108	0.0614	0.1838	0.0386	0.0072	0.0027	0.0025	0.0456	0.0040	0.0304
Pr	0.0300	0.0144	0.0295	0.0057	0.0008	0.0003	0.0003	0.0071	0.0005	0.0052
Nd	0.2591	0.0988	0.1612	0.0271	0.0030	0.0010	0.0015	0.0299	0.0022	0.0287
Sm	0.1649	0.0548	0.0601	0.0080	0.0008	0.0006	0.0005	0.0073	0.0009	0.0123
Eu	0.0865	0.0588	0.0061	0.0201	0.0002	0.0237	0.0002	0.0039	0.0004	0.0236
Gd	0.3270	0.0971	0.0804	0.0138	0.0009	0.0005	0.0005	0.0094	0.0015	0.0180
Tb	0.0685	0.0192	0.0151	0.0024	0.0002	0.0002	0.0003	0.0018	0.0004	0.0043
Dy	0.5146	0.1474	0.1046	0.0173	0.0025	0.0030	0.0043	0.0159	0.0040	0.0365
Ho	0.1167	0.0341	0.0231	0.0052	0.0010	0.0016	0.0022	0.0038	0.0017	0.0094
Er	0.3527	0.1101	0.0726	0.0187	0.0063	0.0091	0.0111	0.0132	0.0085	0.0343
Tm	0.0511	0.0155	0.0118	0.0035	0.0016	0.0025	0.0024	0.0026	0.0020	0.0068
Yb	0.3428	0.1162	0.0845	0.0308	0.0170	0.0237	0.0257	0.0235	0.0205	0.0536
Lu	0.0546	0.0199	0.0140	0.0065	0.0039	0.0054	0.0056	0.0042	0.0047	0.0097
Hf	0.0960	0.0215	0.0525	0.0017	0.0009	0.0004	0.0005	0.0028	0.0010	0.0032
Ta	0.0024	0.0007	0.0072	0.0023	0.0006	0.0005	0.0003	0.0010	0.0002	0.0003
W	2.4343	1.0650	0.5442	15.7096	4.0240	4.2334	2.8432	1.7524	1.2159	1.0068
Pb	0.0388	0.0351	0.0254	0.0387	0.0673	0.0350	0.0415	0.0472	0.0725	0.0393
Th	0.0013	0.0016	0.0081	0.0009	0.0014	0.0006	0.0007	0.0007	0.0008	0.0012
U	0.0008	0.0024	0.0026	0.0163	0.0007	0.0005	0.0015	0.0007	0.0008	0.0007
V	81.68	55.66	37.32	49.01	26.51	37.87	33.72	22.81	27.17	32.02
Ti	537.45	195.47	192.67	96.85	3.42	7.06	12.45	23.65	7.24	30.13
Ga	3.6880	2.8083	0.8295	2.3440	0.5567	0.8664	0.7119	0.5691	0.6363	0.9151
Mo	0.0155	0.0423	0.0367	0.0346	0.0428	0.0349	0.0218	0.0380	0.0341	0.0395
Sc	18.3472	9.3518	8.5452	4.5315	7.5298	9.6867	8.2763	5.9275	7.2616	8.1514
Sn	0.0376	0.0332	0.0255	0.0269	0.0365	0.0152	0.0229	0.0190	0.0312	0.0270

L.O.I. is for loss on ignition / b.d.l. is below detection limits

(continued on next page)

**Appendix 2: continued**

Sample	QT18	QT20	QT23	QT27	QT28	QT30	QT31	QT32	QT33	QT34
Primary lithology	Harzb.	Dunite								
Ultramafic unit Profile	SDQ Atoleiro	SDQ Chicao								
<b>Whole rock major oxides in wt. % (XRF)</b>										
SiO <sub>2</sub>	38.57	38.52	39.16	38.62	38.38	38.86	38.80	38.92	38.05	37.44
TiO <sub>2</sub>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.02	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.97	0.96	1.34	0.82	0.81	0.86	0.90	0.95	0.77	0.33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.32	7.48	7.14	8.29	7.64	7.53	6.82	7.24	7.45	8.30
MnO	0.11	0.08	0.07	0.09	0.08	0.07	0.07	0.06	0.11	0.09
MgO	37.74	38.38	37.96	38.29	37.82	38.23	38.56	37.77	38.19	37.72
CaO	b.d.l.	0.03	b.d.l.	b.d.l.	0.36	b.d.l.	b.d.l.	0.12	b.d.l.	0.05
Na <sub>2</sub> O	b.d.l.	b.d.l.								
K <sub>2</sub> O	b.d.l.	b.d.l.								
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	b.d.l.	b.d.l.								
L.O.I.	14.48	13.53	14.17	13.86	14.42	13.74	14.05	13.74	14.03	14.95
Total	99.18	98.97	99.84	99.97	99.54	99.28	99.20	98.80	98.60	98.87
<b>Whole rock trace elements in ppm (ICP-MS)</b>										
Li	1.3630	1.1676	4.3749	0.4151	0.6749	1.0486	0.7588	5.3728	0.6122	1.5589
Be	0.0007	0.0017	0.0064	0.0031	0.0022	b.d.l.	0.0015	b.d.l.	0.0010	0.0015
Co	96.94	91.35	88.34	99.72	94.98	91.70	95.68	92.13	97.34	112.14
Ni	1972.90	1913.05	1764.45	1943.27	1904.15	1952.82	1995.71	1871.76	2001.41	2364.56
Zn	38.63	40.99	30.50	34.14	44.38	44.82	38.27	35.92	40.52	43.28
Cr	2501.37	2208.28	2225.37	1707.98	2270.48	2283.50	2051.02	2446.40	2025.52	2087.64
Cu	4.11	5.64	4.13	4.73	7.35	5.29	8.06	3.98	3.39	4.69
As	0.1125	0.0652	0.0547	0.0718	0.0842	0.1110	0.1164	0.1036	0.1010	0.5660
Sb	0.1459	0.0063	0.0030	0.0067	0.0044	0.0041	0.0071	0.0074	0.0051	0.0227
Rb	0.0938	0.0342	0.1459	0.0650	0.0393	0.0478	0.0340	0.1643	0.0504	0.0520
Sr	1.3926	1.1397	1.4403	0.8412	5.7607	0.8570	0.8032	2.8001	0.7227	2.1088
Y	0.0622	0.0939	0.3622	0.1263	0.2197	0.0756	0.1579	0.0712	0.0537	0.0823
Zr	0.0120	0.0121	0.0265	0.0535	0.3361	0.0110	0.0405	0.0281	0.0148	0.0294
Nb	0.0026	0.0030	0.0131	0.0079	0.0229	0.0021	0.0040	0.0064	0.0036	0.0057
Cs	0.0134	0.0378	0.0098	0.0039	0.0055	0.0058	0.0051	0.3279	0.0077	0.0076
Ba	10.4229	1.7754	1.5879	3.4783	1.0214	3.8899	1.1597	6.7910	0.6548	3.6270
La	0.0021	0.0019	0.0031	0.0162	0.0204	0.0017	0.0040	0.0048	0.0054	0.0031
Ce	0.0039	0.0034	0.0077	0.0289	0.0537	0.0028	0.0081	0.0096	0.0108	0.0054
Pr	0.0004	0.0004	0.0012	0.0033	0.0079	0.0003	0.0009	0.0010	0.0014	0.0007
Nd	0.0020	0.0016	0.0079	0.0147	0.0409	0.0017	0.0038	0.0040	0.0049	0.0026
Sm	0.0008	0.0007	0.0037	0.0029	0.0179	0.0006	0.0016	0.0012	0.0011	0.0011
Eu	0.0001	0.0015	0.0058	0.0136	0.0078	0.0002	0.0009	0.0002	0.0002	0.0004
Gd	0.0016	0.0013	0.0098	0.0041	0.0262	0.0013	0.0064	0.0017	0.0011	0.0020
Tb	0.0003	0.0005	0.0036	0.0010	0.0048	0.0004	0.0019	0.0004	0.0003	0.0006
Dy	0.0045	0.0078	0.0392	0.0109	0.0346	0.0064	0.0196	0.0059	0.0041	0.0077
Ho	0.0020	0.0030	0.0123	0.0042	0.0078	0.0026	0.0057	0.0022	0.0017	0.0029
Er	0.0098	0.0143	0.0472	0.0183	0.0272	0.0136	0.0217	0.0118	0.0089	0.0126
Tm	0.0025	0.0032	0.0096	0.0041	0.0048	0.0029	0.0042	0.0030	0.0023	0.0029
Yb	0.0280	0.0316	0.0788	0.0330	0.0387	0.0290	0.0348	0.0286	0.0225	0.0282
Lu	0.0059	0.0065	0.0133	0.0071	0.0068	0.0059	0.0069	0.0060	0.0050	0.0062
Hf	0.0008	0.0008	0.0018	0.0016	0.0155	0.0007	0.0035	0.0012	0.0009	0.0017
Ta	0.0002	0.0002	0.0005	0.0005	0.0017	0.0003	0.0004	0.0008	0.0004	0.0019
W	0.8991	1.0217	0.6826	0.8966	1.5643	1.4855	0.7121	2.5742	1.0331	2.1678
Pb	0.0265	0.0175	0.0377	0.3183	0.0971	0.0344	0.0976	0.2040	0.1105	0.0813
Th	0.0007	0.0008	0.0010	0.0041	0.0028	0.0004	0.0016	0.0016	0.0017	0.0009
U	0.0010	0.0007	0.0018	0.0015	0.0016	0.0007	0.0008	0.0011	0.0013	0.0027
V	35.18	30.59	40.86	29.96	31.93	36.81	28.31	32.30	26.78	12.57
Ti	9.14	28.16	90.78	13.99	127.52	17.42	49.08	14.18	6.93	29.34
Ga	0.7172	0.8689	1.0843	0.7811	0.6976	0.7712	0.6767	0.7500	0.6340	0.4123
Mo	0.0327	0.0293	0.0433	0.0262	0.0366	0.0372	0.0431	0.0382	0.0432	0.0315
Sc	9.1238	7.5317	8.2634	6.6957	6.7438	7.1920	6.9475	7.7334	6.9672	4.3468
Sn	0.0249	0.0217	0.0395	0.0231	0.0228	0.0181	0.0217	0.0224	0.0225	0.0272

L.O.I. is for loss on ignition / b.d.l. is below detection limits

(continued on next page)

Appendix 2: *continued*

Sample	QT35	QT37	QT38	QT39	QT40	QT41	QT42	QT43	QT44	QT51
Primary lithology	Harzb.	Harzb.	Harzb.	Harzb.	Dunite	Harzb.	Harzb.	Harzb.	Harzb.	Harzb.
Ultramafic unit Profile	SDQ Chicao	SDQ Bananal								
<b>Whole rock major oxides in wt. % (XRF)</b>										
SiO <sub>2</sub>	38.59	38.79	36.94	38.60	38.62	38.86	38.77	38.53	38.60	38.97
TiO <sub>2</sub>	b.d.l.									
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.82	0.87	0.78	0.93	0.31	0.73	1.12	0.71	0.89	0.85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.69	7.55	9.29	7.54	8.57	7.24	6.99	7.75	7.41	7.50
MnO	0.07	0.08	0.09	0.08	0.06	0.09	0.05	0.04	0.06	0.06
MgO	37.64	38.21	37.35	37.67	37.89	38.08	37.23	37.83	37.87	37.42
CaO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.24	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Na <sub>2</sub> O	b.d.l.									
K <sub>2</sub> O	b.d.l.									
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	b.d.l.									
L.O.I.	13.66	13.96	13.09	13.89	13.63	13.79	13.98	13.69	14.10	14.18
Total	98.48	99.46	97.53	98.95	99.08	98.79	98.14	98.54	98.94	98.98
<b>Whole rock trace elements in ppm (ICP-MS)</b>										
Li	1.1900	1.5421	0.2903	2.4085	0.3479	0.7055	2.5042	1.8732	1.2872	1.0158
Be	0.0005	0.0005	0.0007	0.0005	b.d.l.	b.d.l.	0.0002	b.d.l.	0.0005	0.0035
Co	98.47	95.46	120.02	93.68	116.42	99.38	88.92	100.40	92.47	88.61
Ni	1993.70	1927.54	2264.97	1946.55	2354.75	2000.91	5068.05	2039.35	1863.23	3926.42
Zn	43.65	31.92	56.62	37.32	20.84	40.24	43.66	41.24	39.45	26.70
Cr	2336.20	1991.30	5928.43	2059.19	1402.75	2083.99	2949.55	1969.47	2246.30	1923.27
Cu	4.91	1.87	17.88	5.05	3.14	5.36	2.57	5.73	6.08	3.45
As	0.0895	0.1029	0.1311	0.0774	0.1707	0.1063	0.0987	0.1295	0.0887	0.0494
Sb	0.0044	0.0053	0.0049	0.0033	0.0078	0.0047	0.0210	0.0069	0.0066	0.0165
Rb	0.0398	0.0270	0.2207	0.0292	0.0768	0.0537	0.0483	0.0830	0.0623	0.0481
Sr	0.8123	0.6389	0.8322	1.6006	0.5011	0.6839	0.8383	0.7223	0.6053	0.5782
Y	0.0611	0.0486	0.0590	0.0495	0.0313	0.0732	0.0518	0.0647	0.0526	0.0866
Zr	0.0128	0.0104	0.0452	0.0198	0.0146	0.0221	0.0091	0.0088	0.0112	0.0400
Nb	0.0031	0.0027	0.0073	0.0025	0.0034	0.0027	0.0045	0.0020	0.0020	0.0036
Cs	0.0025	0.0074	0.0122	0.0173	0.0062	0.0038	0.0036	0.0302	0.0051	0.0069
Ba	4.6077	0.5227	3.7424	0.8375	1.0299	0.2588	0.3486	0.3826	1.1975	1.0441
La	0.0031	0.0018	0.0048	0.0041	0.0057	0.0056	0.0095	0.0009	0.0013	0.0034
Ce	0.0064	0.0036	0.0085	0.0074	0.0110	0.0106	0.0020	0.0015	0.0021	0.0066
Pr	0.0007	0.0004	0.0011	0.0009	0.0014	0.0011	0.0002	0.0002	0.0002	0.0009
Nd	0.0027	0.0016	0.0042	0.0034	0.0054	0.0048	0.0015	0.0008	0.0008	0.0042
Sm	0.0007	0.0005	0.0013	0.0011	0.0011	0.0014	0.0006	0.0003	0.0002	0.0019
Eu	0.0002	0.0002	0.0006	0.0009	0.0005	0.0006	0.0015	0.0001	0.0001	0.0445
Gd	0.0009	0.0005	0.0024	0.0012	0.0014	0.0021	0.0005	0.0006	0.0006	0.0035
Tb	0.0003	0.0002	0.0006	0.0003	0.0003	0.0008	0.0002	0.0003	0.0002	0.0008
Dy	0.0045	0.0033	0.0059	0.0036	0.0026	0.0075	0.0041	0.0054	0.0037	0.0085
Ho	0.0020	0.0016	0.0019	0.0017	0.0009	0.0024	0.0018	0.0022	0.0018	0.0029
Er	0.0102	0.0086	0.0083	0.0088	0.0043	0.0102	0.0100	0.0121	0.0096	0.0135
Tm	0.0026	0.0023	0.0020	0.0024	0.0010	0.0023	0.0025	0.0027	0.0024	0.0029
Yb	0.0253	0.0231	0.0210	0.0236	0.0110	0.0216	0.0268	0.0271	0.0253	0.0301
Lu	0.0054	0.0050	0.0043	0.0050	0.0026	0.0047	0.0060	0.0058	0.0058	0.0061
Hf	0.0005	0.0007	0.0018	0.0009	0.0006	0.0012	0.0006	0.0008	0.0008	0.0016
Ta	0.0003	0.0003	0.0016	0.0003	0.0005	0.0002	0.0009	0.0003	0.0002	0.0003
W	0.9176	1.0607	11.7474	1.2695	3.7621	1.0608	2.0803	1.1829	0.8392	0.5293
Pb	0.0452	0.1275	0.0646	0.1162	0.1443	0.0639	0.0531	0.0303	0.0300	0.0346
Th	0.0013	0.0006	0.0013	0.0011	0.0022	0.0010	0.0004	0.0003	0.0004	0.0004
U	0.0014	0.0004	0.0012	0.0010	0.0010	0.0006	0.0006	0.0005	0.0004	0.0018
V	31.75	27.12	27.17	30.72	10.86	30.21	38.86	25.41	31.48	27.31
Ti	14.78	9.22	36.96	8.09	6.14	10.92	7.26	21.55	9.19	27.71
Ga	0.6640	0.6993	1.0463	0.7169	0.3496	0.5672	0.7088	0.5680	0.6214	0.7835
Mo	0.0497	0.0309	0.0570	0.0572	0.0500	0.0369	0.0495	0.0558	0.0197	0.0400
Sc	7.3982	7.2146	4.2417	6.5873	3.4774	6.5735	9.8072	6.6104	7.4365	7.6355
Sn	0.0153	0.0184	0.0391	0.0259	0.0189	0.0257	0.0230	0.0246	0.0224	0.0191

L.O.I. is for loss on ignition / b.d.l. is below detection limits

*(continued on next page)*

Appendix 2: continued

Sample	QT54	QT55	QT57	QT58	QT59	QT62	QT65	QT66	MA28b	MA28d
Primary lithology	Harzb.	Harzb.	Harzb.	Harzb.	Harzb.	Harzb.	Harzb.	Harzb.	Harzb.	Harzb.
Ultramafic unit Profile	SDQ Bananal	SDQ Cana Brava	SDQ Cana Brava	SDQ Cana Brava	MDA	MDA				
<i>Whole rock major oxides in wt. % (XRF)</i>										
SiO <sub>2</sub>	38.88	38.76	38.91	38.33	39.26	38.96	38.68	38.99	39.75	39.75
TiO <sub>2</sub>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.02	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.56	0.58	0.67	0.69	0.54	0.86	0.79	0.79	1.11	1.41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.04	7.93	8.54	7.66	7.86	7.63	7.70	7.77	8.40	8.06
MnO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.10	0.08	0.09	0.09	0.14
MgO	37.70	38.09	37.32	37.96	37.87	38.12	37.90	37.53	38.86	38.49
CaO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.08	0.04	0.12
Na <sub>2</sub> O	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.
K <sub>2</sub> O	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.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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.
L.O.I.	13.77	13.57	13.88	13.96	13.53	13.76	13.64	13.60	12.69	12.76
Total	99.00	98.98	99.37	98.64	99.10	99.44	98.79	98.84	101.32	101.28
<i>Whole rock trace elements in ppm (ICP-MS)</i>										
Li	0.6080	0.8175	2.0311	0.8707	1.1926	0.8746	0.7280	2.6091	2.6303	5.5428
Be	0.0000	0.0013	0.0007	0.0012	0.0306	0.0006	0.0004	0.0015	0.0004	0.0007
Co	101.51	102.09	97.27	96.55	101.86	90.73	91.28	98.12	99.82	88.62
Ni	2107.15	2176.72	2150.36	2043.75	2174.96	1849.00	1936.11	2028.11	2067.87	1736.44
Zn	25.94	32.44	48.57	34.57	27.70	46.04	32.86	36.28	38.32	33.89
Cr	1598.78	1590.78	1741.15	2200.78	2095.26	1469.54	861.04	1785.81	2280.84	3264.22
Cu	1.86	2.56	3.59	8.49	7.17	3.96	4.01	2.49	9.85	4.73
As	0.0896	0.0927	0.1251	0.1263	0.1042	0.0532	0.0729	0.0909	1.2069	0.4137
Sb	0.0168	0.0451	0.0177	0.0160	0.0233	0.0101	0.0216	0.0285	0.1119	0.0493
Rb	0.0259	0.0196	0.0333	0.0184	0.0566	0.0768	0.0809	0.2020	0.1282	1.5615
Sr	0.8285	0.6947	0.9136	0.5286	0.6857	1.1658	0.8796	2.8237	1.2030	2.9452
Y	0.1037	0.0757	0.0667	0.1503	0.1080	0.0989	0.0559	0.1611	0.2564	0.2633
Zr	0.0502	0.0880	0.0348	0.0449	0.0145	0.0891	0.0320	0.0348	0.0244	0.0220
Nb	0.0032	0.0028	0.0032	0.0035	0.0031	0.0057	0.0044	0.0231	0.0094	0.0080
Cs	0.0017	0.0015	0.0035	0.0011	0.0126	0.0094	0.0132	0.1373	0.2533	6.6162
Ba	1.0042	0.3663	1.5478	0.3004	0.8316	0.3281	4.0567	7.6318	2.7483	7.6953
La	0.0015	0.0015	0.0012	0.0014	0.0148	0.0079	0.0035	0.0118	0.0051	0.0081
Ce	0.0038	0.0031	0.0021	0.0031	0.0130	0.0181	0.0068	0.0201	0.0089	0.0134
Pr	0.0006	0.0008	0.0003	0.0006	0.0011	0.0026	0.0011	0.0023	0.0011	0.0015
Nd	0.0037	0.0089	0.0012	0.0031	0.0041	0.0137	0.0051	0.0095	0.0043	0.0065
Sm	0.0026	0.0049	0.0005	0.0024	0.0009	0.0055	0.0021	0.0032	0.0019	0.0020
Eu	0.0010	0.0029	0.0032	0.0047	0.0712	0.0022	0.0025	0.0019	0.0016	0.0007
Gd	0.0054	0.0068	0.0010	0.0059	0.0026	0.0078	0.0026	0.0065	0.0063	0.0074
Tb	0.0013	0.0014	0.0004	0.0015	0.0010	0.0015	0.0006	0.0018	0.0023	0.0027
Dy	0.0123	0.0111	0.0056	0.0168	0.0112	0.0123	0.0057	0.0193	0.0258	0.0295
Ho	0.0034	0.0028	0.0024	0.0053	0.0038	0.0034	0.0020	0.0056	0.0087	0.0092
Er	0.0137	0.0097	0.0111	0.0215	0.0158	0.0144	0.0088	0.0216	0.0345	0.0361
Tm	0.0027	0.0018	0.0026	0.0041	0.0030	0.0031	0.0022	0.0045	0.0066	0.0069
Yb	0.0250	0.0165	0.0244	0.0342	0.0257	0.0278	0.0200	0.0390	0.0568	0.0566
Lu	0.0052	0.0032	0.0053	0.0064	0.0050	0.0060	0.0046	0.0077	0.0113	0.0109
Hf	0.0028	0.0026	0.0012	0.0028	0.0014	0.0041	0.0019	0.0008	0.0012	0.0011
Ta	0.0004	0.0004	0.0004	0.0006	0.0006	0.0008	0.0011	0.0010	0.0008	0.0009
W	0.7941	0.7245	1.6823	1.6283	3.2032	1.0523	1.2692	3.0192	2.0026	2.8636
Pb	0.0522	0.0186	0.0497	0.0216	0.3196	0.0928	0.0555	0.1292	0.1832	0.0662
Th	0.0005	0.0003	0.0012	0.0005	0.0005	0.0009	0.0006	0.0017	0.0010	0.0020
U	0.0020	0.0019	0.0008	0.0015	0.0008	0.0008	0.0010	0.0013	0.0003	0.0005
V	20.84	19.62	23.79	24.99	19.22	30.80	28.02	27.98	38.04	44.49
Ti	42.22	12.88	36.67	55.35	48.87	28.98	7.90	18.68	28.98	26.88
Ga	0.4492	0.4482	0.5500	0.6049	0.6104	0.6635	0.5362	0.6028	0.9234	1.3502
Mo	0.0313	0.0281	0.0258	0.0284	0.0399	0.0133	0.0219	0.0165	0.0879	0.0312
Sc	6.1606	4.7768	6.0183	6.2970	5.4747	8.1333	7.3475	7.1971	8.8724	9.6604
Sn	0.0169	0.0239	0.0286	0.0227	0.0261	0.0091	0.0079	0.0156	0.0119	0.0105

L.O.I. is for loss on ignition / b.d.l. is below detection limits

(continued on next page)

Appendix 2: continued

Sample	MA28c	QT67	QT68	QT69	QT70	QT71	QT72	QT73	QT78	QT75
Primary lithology	Harzb.									
Ultramafic unit Profile	MDA	SDT								
<i>Whole rock major oxides in wt. % (XRF)</i>										
SiO <sub>2</sub>	40.42	36.31	38.70	38.42	38.69	38.54	39.30	39.35	39.26	35.39
TiO <sub>2</sub>	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.03	b.d.l.	0.02	b.d.l.	b.d.l.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.73	0.37	1.04	1.11	1.12	1.47	0.76	1.28	1.51	0.93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.59	8.25	7.96	8.11	8.31	8.23	8.09	8.09	7.67	8.00
MnO	0.09	0.13	0.06	0.05	0.06	0.06	0.08	0.06	0.11	0.12
MgO	39.46	36.15	35.73	35.60	36.32	36.51	36.82	35.70	37.94	39.54
CaO	0.04	1.96	0.84	0.69	0.11	b.d.l.	0.55	0.13	0.06	b.d.l.
Na <sub>2</sub> O	b.d.l.									
K <sub>2</sub> O	b.d.l.									
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	b.d.l.									
L.O.I.	12.88	15.53	14.91	14.70	14.27	13.93	13.50	14.13	13.06	14.92
Total	101.34	98.71	99.24	98.68	98.88	98.78	99.10	98.77	99.61	98.89
<i>Whole rock trace elements in ppm (ICP-MS)</i>										
Li	5.4276	3.7232	6.6954	6.9979	2.5584	1.9985	2.4897	7.5837	2.4885	0.4006
Be	0.0005	0.0349	0.0019	0.0022	0.0039	0.0313	0.0059	0.0050	0.0025	0.0060
Co	106.52	97.28	115.27	97.28	95.26	174.57	92.64	84.46	93.08	133.75
Ni	2779.88	2039.32	1942.46	2114.99	2015.42	2269.59	1927.75	1986.78	1786.78	2246.44
Zn	28.21	34.84	34.05	49.26	86.46	30.02	40.01	32.25	40.96	33.32
Cr	855.28	1592.82	1266.70	1725.98	1132.86	1630.47	1633.45	1838.62	1831.98	638.24
Cu	4.97	4.92	7.16	18.87	5.34	26.40	4.81	9.71	7.03	6.62
As	0.3564	0.2777	0.1744	1.9643	0.7969	0.5095	0.3496	0.2391	0.2687	0.0481
Sb	0.0375	0.0376	0.0241	0.1565	0.1670	0.0117	0.0843	0.0159	0.0190	0.0251
Rb	0.2479	0.0918	0.7459	0.7768	0.1208	0.0422	0.0306	0.5173	1.0429	0.0381
Sr	1.7266	12.7803	10.2394	21.2435	1.7424	0.8049	2.7539	1.0803	3.7846	0.4866
Y	0.2958	0.2084	0.1788	0.1581	0.3124	2.0501	0.2518	0.5469	0.6102	0.1066
Zr	0.0345	0.0096	0.1528	0.0900	0.1611	0.4175	0.1818	0.0647	0.0320	0.0972
Nb	0.0075	0.0402	0.0033	0.0103	0.0038	0.6101	0.0109	0.0030	0.0145	0.0661
Cs	0.6955	0.0721	0.5984	1.0029	0.0877	0.0289	0.0234	0.5842	2.5017	0.0019
Ba	35.5952	1.2734	5.0556	1.3862	0.3974	0.4279	4.2116	7.2112	9.9982	0.3649
La	0.0053	0.0882	0.0069	0.0074	0.0133	0.3937	0.0171	0.0071	0.0339	0.0251
Ce	0.0088	0.1139	0.0246	0.0211	0.0355	1.3224	0.0321	0.0102	0.0610	0.0466
Pr	0.0011	0.0116	0.0051	0.0042	0.0056	0.1932	0.0051	0.0017	0.0067	0.0068
Nd	0.0048	0.0348	0.0327	0.0258	0.0311	0.8037	0.0285	0.0138	0.0248	0.0321
Sm	0.0033	0.0118	0.0127	0.0086	0.0127	0.1911	0.0120	0.0138	0.0103	0.0089
Eu	0.0004	0.0595	0.0082	0.0038	0.0105	0.0389	0.0166	0.0181	0.0141	0.0060
Gd	0.0130	0.0247	0.0150	0.0098	0.0219	0.2232	0.0244	0.0373	0.0324	0.0096
Tb	0.0040	0.0054	0.0030	0.0019	0.0050	0.0466	0.0053	0.0092	0.0088	0.0018
Dy	0.0364	0.0388	0.0230	0.0181	0.0406	0.3555	0.0374	0.0756	0.0804	0.0132
Ho	0.0104	0.0085	0.0064	0.0053	0.0112	0.0846	0.0090	0.0200	0.0212	0.0033
Er	0.0353	0.0265	0.0231	0.0227	0.0388	0.2773	0.0284	0.0655	0.0778	0.0122
Tm	0.0060	0.0037	0.0043	0.0043	0.0074	0.0476	0.0045	0.0113	0.0141	0.0027
Yb	0.0491	0.0275	0.0386	0.0402	0.0604	0.3442	0.0347	0.0886	0.1028	0.0236
Lu	0.0078	0.0043	0.0072	0.0077	0.0111	0.0568	0.0060	0.0144	0.0190	0.0046
Hf	0.0017	0.0011	0.0083	0.0048	0.0094	0.0263	0.0085	0.0104	0.0097	0.0054
Ta	0.0006	0.0012	0.0004	0.0005	0.0003	0.0198	0.0012	0.0005	0.0010	0.0020
W	0.9993	1.9090	1.1392	1.2214	1.2718	0.9108	4.1854	1.5844	2.2249	0.3254
Pb	0.0574	0.3237	0.6258	5.3560	0.3304	0.4000	0.1221	0.1311	0.1663	0.1504
Th	0.0008	0.0006	0.0006	0.0007	0.0004	0.0003	0.0012	0.0005	0.0032	0.0011
U	0.0004	0.0044	0.0014	0.0494	0.0301	0.0438	0.0300	0.0193	0.0056	0.0033
V	22.51	17.24	33.63	33.16	36.10	54.01	29.39	31.85	43.15	13.50
Ti	20.07	103.75	63.19	53.65	99.43	208.58	51.67	151.76	122.19	19.41
Ga	0.9189	0.4942	0.7184	0.7807	0.8281	1.1277	0.4857	1.0515	1.2319	0.7345
Mo	0.0203	0.0594	0.1110	0.1802	0.1298	0.0521	0.0178	0.0185	0.0207	0.0251
Sc	6.0193	5.1359	7.5049	7.3182	8.6768	11.3836	6.0573	8.1058	9.3406	4.3998
Sn	0.0142	0.0321	0.0135	0.0220	0.0139	0.0600	0.0253	0.0141	0.0185	0.0188

L.O.I. is for loss on ignition / b.d.l. is below detection limits

(continued on next page)

**Appendix 2: continued**

Sample	QT76	QT77	QT79	QT80	QT15	QT74	QT78b
Primary lithology	Harzb.						
Ultramafic unit Profile	SDT						
<i>Whole rock major oxides in wt. % (XRF)</i>							
SiO <sub>2</sub>	38.72	37.78	38.20	37.79	37.47	39.71	36.84
TiO <sub>2</sub>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.03	0.03	0.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.30	0.35	0.98	1.33	2.09	1.33	0.76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.09	9.03	8.76	8.45	8.93	6.92	8.70
MnO	0.07	0.09	0.07	0.10	0.15	0.05	0.09
MgO	37.01	36.80	36.72	37.90	36.26	35.89	36.06
CaO	0.03	0.63	0.12	b.d.l.	0.63	0.26	2.13
Na <sub>2</sub> O	b.d.l.						
K <sub>2</sub> O	b.d.l.						
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	b.d.l.						
L.O.I.	14.05	13.94	13.65	13.15	13.32	15.23	14.99
Total	99.27	98.63	98.50	98.73	98.88	99.41	99.60

*Whole rock trace elements in ppm (ICP-MS)*

Li	1.5816	0.4926	1.1487	1.7771	-	-	-
Be	0.0033	0.0024	0.0009	0.0019	-	-	-
Co	82.65	79.49	107.69	108.08	-	-	-
Ni	1907.03	2186.66	2217.04	1916.32	-	-	-
Zn	34.57	52.34	33.24	49.08	-	-	-
Cr	1456.63	2346.30	1315.00	1732.25	-	-	-
Cu	7.04	3.58	6.38	9.59	-	-	-
As	0.3311	0.3148	0.3732	0.1228	-	-	-
Sb	0.0389	0.0404	0.0354	0.0125	-	-	-
Rb	0.0392	0.0178	0.0509	0.1266	-	-	-
Sr	0.8506	3.6479	1.1843	1.5385	-	-	-
Y	0.4594	0.1411	0.4355	0.5207	-	-	-
Zr	0.1123	0.0423	0.0442	0.0105	-	-	-
Nb	0.0087	0.0153	0.0098	0.0087	-	-	-
Cs	0.0878	0.0404	0.1002	0.1779	-	-	-
Ba	5.4466	2.3464	2.7089	3.7656	-	-	-
La	0.0168	0.0161	0.0113	0.0159	-	-	-
Ce	0.0242	0.0299	0.0237	0.0237	-	-	-
Pr	0.0029	0.0041	0.0036	0.0020	-	-	-
Nd	0.0128	0.0190	0.0190	0.0050	-	-	-
Sm	0.0059	0.0074	0.0089	0.0055	-	-	-
Eu	0.0234	0.0101	0.0070	0.0122	-	-	-
Gd	0.0199	0.0113	0.0210	0.0244	-	-	-
Tb	0.0055	0.0024	0.0057	0.0071	-	-	-
Dy	0.0581	0.0197	0.0544	0.0696	-	-	-
Ho	0.0164	0.0049	0.0160	0.0194	-	-	-
Er	0.0574	0.0187	0.0583	0.0681	-	-	-
Tm	0.0109	0.0035	0.0106	0.0119	-	-	-
Yb	0.0876	0.0314	0.0847	0.0934	-	-	-
Lu	0.0159	0.0062	0.0153	0.0166	-	-	-
Hf	0.0057	0.0016	0.0032	0.0037	-	-	-
Ta	0.0009	0.0008	0.0005	0.0003	-	-	-
W	1.1544	1.4343	0.9765	0.5678	-	-	-
Pb	0.1566	0.0998	0.0334	0.0253	-	-	-
Th	0.0009	0.0008	0.0006	0.0002	-	-	-
U	0.0127	0.0671	0.0451	0.0033	-	-	-
V	44.77	15.29	33.57	41.95	-	-	-
Ti	94.82	52.22	72.03	103.08	-	-	-
Ga	0.8817	0.5604	0.7777	1.0561	-	-	-
Mo	0.0316	0.0343	0.0176	0.0206	-	-	-
Sc	10.1936	4.0321	9.5581	8.8121	-	-	-
Sn	0.0154	0.0151	0.0182	0.0152	-	-	-

L.O.I. is for loss on ignition / b.d.l. is below detection limits

**Appendix 3:** Whole rock major oxide and trace element compositions of Araguaia belt basalts

<b>Sample Type Locality</b>	<b>QT17b Pillow SDT</b>	<b>QT17c Pillow SDT</b>	<b>QT49a Basalt SDQ</b>	<b>QT49b Basalt SDQ</b>
<i>Whole rock major oxides in wt. % (XRF)</i>				
SiO <sub>2</sub>	47.13	50.39	43.54	40.18
TiO <sub>2</sub>	1.74	1.80	0.95	1.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.68	14.54	13.43	12.09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.57	11.74	9.27	11.24
MnO	0.18	0.17	0.23	0.31
MgO	4.87	5.76	12.91	19.93
CaO	13.43	9.13	14.80	8.06
Na <sub>2</sub> O	2.63	4.36	0.83	1.53
K <sub>2</sub> O	0.04	0.09	0.06	0.11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.13	0.13	b.d.l.	0.12
L.O.I.	2.27	2.55	4.30	5.68
<b>Total</b>	99.66	100.66	100.32	100.42

*Whole rock trace elements in ppm (ICP-MS)*

Be	0.73	0.67	0.39	0.46
Sc	39.77	40.98	39.23	44.29
V	304.75	278.70	226.68	267.67
Cr	282.53	284.42	1058.27	1103.68
Co	69.98	64.08	60.28	60.68
Ni	113.48	91.57	277.33	322.36
Cu	22.50	74.63	123.23	61.60
Zn	87.79	110.10	62.10	81.47
Ga	18.47	15.42	13.13	11.71
As	1.32	0.91	b.d.l.	b.d.l.
Rb	0.67	1.69	0.40	1.45
Sr	36.28	49.89	9.54	16.71
Y	34.97	34.47	17.12	20.63
Zr	100.41	104.62	49.51	62.95
Nb	3.20	3.44	7.70	9.45
Cd	0.17	0.11	0.11	0.06
Sn	1.37	1.22	0.67	0.90
Sb	0.10	0.12	b.d.l.	b.d.l.
Cs	0.15	0.17	0.06	0.49
Ba	14.78	24.10	13.29	28.05
La	3.92	3.52	6.20	7.44
Ce	12.24	11.65	13.49	16.36
Pr	2.12	2.10	1.85	2.17
Nd	11.73	11.95	8.32	10.07
Sm	4.11	4.24	2.38	2.87
Eu	1.45	1.52	1.06	1.07
Gd	4.99	5.10	2.68	3.17
Tb	0.91	0.93	0.46	0.56
Dy	6.09	6.19	3.11	3.69
Ho	1.34	1.37	0.68	0.81
Er	3.62	3.71	1.84	2.18
Tm	0.51	0.53	0.26	0.30
Yb	3.45	3.55	1.75	2.08
Lu	0.52	0.54	0.27	0.32
Hf	2.75	2.99	1.41	1.74
Ta	0.27	0.30	0.60	0.73
W	167.71	104.01	53.09	12.02
Pb	0.61	b.d.l.	0.69	0.47
Th	0.21	0.23	0.64	0.77
U	0.06	0.06	0.18	0.22

b.d.l. is for below detection limits

**Appendix 4:** Representative *in situ* trace element concentrations in serpentine phases of Araguaia belt serpentinites and NIST612 (standard)

<b>Sample Type</b> <b>Serp. Phase</b> <b>Locality</b>	<b>QT31 Residual</b> <b>Mesh core</b> <b>SDQ</b>	<b>QT31 Residual</b> <b>Mesh core</b> <b>SDQ</b>	<b>QT31 Residual</b> <b>Mesh core</b> <b>SDQ</b>	<b>QT31 Residual</b> <b>Mesh rim</b> <b>SDQ</b>	<b>QT31 Residual</b> <b>Mesh rim</b> <b>SDQ</b>	<b>QT31 Residual</b> <b>Mesh rim</b> <b>SDQ</b>
<i>In situ trace element concentrations in ppm (LA-ICP-MS)</i>						
<b>Li</b>	0.3360	0.2700	0.3640	0.2450	0.2770	0.1940
<b>Be</b>	<0.0108	<0.0088	<0.0091	<0.0103	<0.0095	<0.0103
<b>B</b>	118.0700	112.3500	113.8000	106.4800	199.1300	154.9100
<b>Sc</b>	35.6900	31.8000	32.6000	36.6800	34.6100	30.8200
<b>Zn</b>	67.6200	77.8200	66.0900	60.9500	59.7700	58.2000
<b>As</b>	0.2140	0.2050	0.1980	0.2170	0.2470	0.2010
<b>Rb</b>	0.1929	0.0470	0.0258	0.0537	0.0842	0.0378
<b>Sr</b>	0.4740	0.4690	0.4620	0.3510	0.4760	0.5230
<b>Y</b>	0.1755	0.1420	0.1510	0.1236	0.1626	0.1850
<b>Zr</b>	0.0535	0.0368	0.0409	0.0554	0.0476	0.0323
<b>Nb</b>	0.0075	0.0033	0.0129	<0.00204	0.0058	0.0049
<b>Sb</b>	0.0519	0.0291	0.0514	0.1043	0.0174	0.0213
<b>Cs</b>	0.0055	<0.0035	<0.0035	0.0029	0.0089	0.0071
<b>Ba</b>	0.3770	0.3460	0.3750	0.3390	0.6890	0.6680
<b>La</b>	0.0023	0.0026	<0.00207	0.0036	0.0039	0.0022
<b>Ce</b>	0.0027	0.0036	0.0022	0.0058	0.0050	<0.00148
<b>Pr</b>	0.0010	<0.00053	0.0013	0.0010	0.0008	<0.00056
<b>Nd</b>	0.0087	0.0099	<0.0046	<0.0067	0.0076	0.0062
<b>Sm</b>	0.0031	0.0022	0.0054	0.0037	<0.0028	<0.0024
<b>Eu</b>	0.0014	0.0020	0.0011	0.0027	0.0021	0.0020
<b>Gd</b>	<0.00212	0.0027	0.0050	<0.00157	<0.00158	0.0044
<b>Tb</b>	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
<b>Dy</b>	0.0244	0.0186	0.0198	0.0174	0.0232	0.0302
<b>Ho</b>	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
<b>Er</b>	0.0264	0.0228	0.0247	0.0191	0.0210	0.0300
<b>Tm</b>	0.0068	0.0037	0.0050	0.0039	0.0050	0.0058
<b>Yb</b>	0.0468	0.0382	0.0325	0.0345	0.0352	0.0484
<b>Lu</b>	0.0100	0.0078	0.0082	0.0069	0.0084	0.0098
<b>Hf</b>	0.0059	0.0027	0.0050	0.0142	0.0030	0.0039
<b>Ta</b>	<0.00127	<0.00094	0.0009	0.0015	0.0012	<0.00119
<b>W</b>	0.0058	0.0048	0.0049	0.0033	0.0036	0.0045
<b>Pb</b>	0.0043	0.0060	0.0047	0.0475	0.0678	0.0059
<b>Th</b>	0.0005	<0.00083	0.0006	<0.00108	0.0007	<0.00053
<b>U</b>	0.0004	<0.00020	<0.00019	0.0015	0.0007	<0.00013
<b>Ti</b>	19.3300	17.5600	17.1600	20.6100	30.4200	20.9700

N.A. is for not analyzed

(continued on next page)

Appendix 4: Continued

Sample Type Serp. Phase Locality	QT31 Residual Bastite SDQ	QT31 Residual Bastite SDQ	QT31 Residual Bastite SDQ	QT31 Residual Bastite SDQ	QT80 Residual Mesh core SDT	QT80 Residual Mesh core SDT
<i>In situ trace element concentrations in ppm (LA-ICP-MS)</i>						
Li	0.4380	8.2700	3.1100	4.5300	0.7420	0.6510
Be	<0.0082	<0.0144	<0.0076	<0.0117	<0.039	<0.035
B	144.9300	85.2100	107.3700	150.8800	153.9300	164.7400
Sc	44.0200	31.5600	34.6900	35.7200	10.3000	10.5200
Zn	38.8800	106.9900	28.8400	55.1700	54.5700	52.9000
As	0.1930	0.1359	0.1870	0.1830	0.3160	1.3030
Rb	0.1257	0.0674	0.1308	0.0745	0.2860	0.2620
Sr	0.6050	0.3750	0.4360	0.5090	1.1660	1.2260
Y	0.2042	0.1146	0.1484	0.1565	0.6580	0.6700
Zr	0.1800	0.1870	0.1550	0.1760	0.0770	0.0720
Nb	0.0999	0.1408	0.1037	0.1131	0.0075	0.0100
Sb	0.0159	0.0464	0.0320	0.0299	0.1263	0.7650
Cs	0.0048	<0.0035	0.0069	0.0093	0.0400	0.0408
Ba	0.4210	0.3270	0.4340	0.5380	2.8600	3.0400
La	0.0035	0.0030	0.0024	0.0051	0.0225	0.0268
Ce	0.0022	0.0024	0.0042	0.0024	0.0494	0.0613
Pr	0.0009	<0.00122	<0.00072	<0.00097	0.0027	0.0025
Nd	0.0076	0.0079	0.0073	0.0083	0.0272	0.0171
Sm	<0.0040	0.0063	0.0034	0.0053	0.0129	0.0230
Eu	0.0016	0.0022	0.0017	0.0019	0.0152	0.0136
Gd	<0.00191	0.0031	0.0038	0.0033	0.0440	0.0310
Tb	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
Dy	0.0279	0.0170	0.0187	0.0208	0.0826	0.0902
Ho	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
Er	0.0279	0.0209	0.0234	0.0217	0.0844	0.0662
Tm	0.0063	0.0037	0.0054	0.0039	0.0152	0.0142
Yb	0.0561	0.0294	0.0375	0.0422	0.1156	0.1099
Lu	0.0112	0.0056	0.0083	0.0070	0.0226	0.0210
Hf	0.0040	<0.0033	0.0025	0.0043	<0.0062	<0.0064
Ta	<0.00118	<0.00124	0.0010	<0.00153	0.0020	0.0031
W	0.0031	0.0022	0.0044	0.0037	0.0115	0.0060
Pb	0.0591	0.0069	0.0324	0.0078	0.1093	0.1056
Th	0.0015	0.0006	0.0006	<0.00092	0.0181	0.0169
U	0.0005	0.0004	0.0008	0.0002	0.0151	0.0083
Ti	98.6400	46.4300	91.5800	104.8200	33.4100	36.6600

N.A. is for not analyzed

(continued on next page)

Appendix 4: Continued

Sample Type Serp. Phase Locality	QT80 Residual Mesh core SDT	QT80 Residual Mesh rim SDT	QT80 Residual Mesh rim SDT	QT80 Residual Mesh rim SDT	QT80 Residual Bastite SDT	QT80 Residual Bastite SDT
<i>In situ trace element concentrations in ppm (LA-ICP-MS)</i>						
Li	0.7350	6.1000	0.9210	1.1410	4.5200	0.6370
Be	<0.038	<0.036	<0.036	<0.041	<0.049	0.0500
B	173.4800	183.9800	179.5700	195.9400	314.8400	133.9000
Sc	9.4100	18.8700	11.0000	8.8100	18.5300	6.1800
Zn	52.4300	57.3800	65.5200	76.3000	48.4700	50.2300
As	0.2830	0.2040	0.2480	0.2000	0.2080	0.1245
Rb	0.2480	0.4590	0.1660	0.2960	0.3870	0.0859
Sr	0.9750	1.1330	1.0750	0.9160	1.5150	0.6460
Y	0.5130	0.4930	0.5710	0.4340	0.7060	0.2690
Zr	0.0570	<0.038	<0.036	<0.036	<0.041	<0.032
Nb	0.0055	0.0148	0.0105	0.0100	0.0338	0.0044
Sb	0.0907	0.0880	0.0725	0.0179	0.0093	0.0900
Cs	0.0361	0.5660	0.1591	0.1502	0.4940	0.0552
Ba	2.5100	6.0400	3.2000	3.5000	4.8500	1.8780
La	0.0194	0.0162	0.0220	0.0145	0.0135	0.0069
Ce	0.0419	0.0353	0.0429	0.0294	0.0431	0.0160
Pr	0.0023	0.0037	0.0046	0.0034	0.0022	0.0024
Nd	0.0190	<0.0120	<0.0109	0.0199	0.0244	<0.0089
Sm	0.0111	0.0096	0.0158	<0.0089	0.0119	0.0099
Eu	0.0129	0.0101	0.0139	0.0101	0.0144	0.0062
Gd	0.0330	0.0670	0.0600	<0.032	<0.029	0.0381
Tb	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
Dy	0.0664	0.0707	0.0933	0.0560	0.1262	0.0342
Ho	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
Er	0.0763	0.0540	0.0812	0.0617	0.0826	0.0388
Tm	0.0110	0.0136	0.0149	0.0098	0.0165	0.0087
Yb	0.0946	0.0927	0.1181	0.0827	0.1191	0.0521
Lu	0.0163	0.0182	0.0216	0.0167	0.0176	0.0112
Hf	<0.0047	0.0117	<0.0056	0.0099	0.0089	<0.0064
Ta	<0.00188	<0.00209	<0.00248	<0.00218	<0.00196	<0.00171
W	0.0045	<0.0045	0.0054	<0.0032	<0.0031	<0.0030
Pb	0.0925	0.0637	0.0963	0.0616	0.0178	0.0270
Th	0.0108	0.0037	0.0204	0.0029	<0.00133	0.0021
U	0.0035	0.0019	0.0048	0.0100	0.0015	0.0015
Ti	30.6100	230.1900	72.2200	37.7900	93.0300	54.1600

N.A. is for not analyzed

(continued on next page)

Appendix 4: Continued

Sample Type Serp. Phase Locality	QT80 Residual Bastite SDT	QT12b Refert. Mesh core SDQ	QT12b Refert. Mesh core SDQ	QT12b Refert. Mesh core SDQ	QT12b Refert. Mesh rim SDQ	QT12b Refert. Mesh rim SDQ
<i>In situ trace element concentrations in ppm (LA-ICP-MS)</i>						
Li	4.8900	27.8000	1.9700	4.1100	15.9900	<0.72
Be	<0.038	<0.89	1.7600	<0.73	<0.73	0.7200
B	182.7700	199.7200	191.8400	212.6100	203.5300	189.9800
Sc	14.3300	17.5800	14.4800	13.2900	61.3900	16.2000
Zn	52.9900	166.6400	181.6800	129.3500	69.8800	128.4300
As	0.3180	0.4750	0.3840	<0.238	<0.218	0.4250
Rb	0.3180	0.6910	0.3150	0.4360	0.6690	0.1230
Sr	1.6300	1.5460	1.2530	1.1700	0.9220	0.9980
Y	0.8720	3.4200	3.5600	3.7300	2.8500	3.4800
Zr	0.1530	<0.138	1.8900	<0.115	3.3700	0.5280
Nb	0.0220	<0.0101	0.0338	<0.0093	0.0264	0.0193
Sb	0.1850	<0.066	<0.079	<0.073	0.0480	<0.056
Cs	0.2970	<0.086	<0.064	0.0650	0.1650	0.1050
Ba	5.8700	0.5740	0.9450	1.1210	0.6850	0.7520
La	0.0342	0.0322	0.0270	0.0227	0.0264	0.0212
Ce	0.0586	0.1460	0.1103	0.1194	0.1191	0.1022
Pr	0.0042	0.0485	0.0358	0.0406	0.0291	0.0356
Nd	0.0209	0.3370	0.3410	0.3560	0.3210	0.2970
Sm	0.0157	0.1880	0.2730	0.2840	0.2130	0.2400
Eu	0.0171	0.1029	0.0853	0.1017	0.0583	0.1331
Gd	0.0440	0.3450	0.3800	0.4970	0.3000	0.4510
Tb	N.A	0.0746	0.0826	0.0695	0.0722	0.0733
Dy	0.1187	0.5970	0.6630	0.5400	0.5010	0.6140
Ho	N.A	0.1470	0.1259	0.1410	0.1165	0.1430
Er	0.1033	0.4130	0.3580	0.4080	0.3170	0.4270
Tm	0.0200	0.0771	0.0622	0.0519	0.0400	0.0669
Yb	0.1540	0.5040	0.4620	0.4260	0.3420	0.4450
Lu	0.0306	0.0772	0.0785	0.0637	0.0488	0.0722
Hf	0.0097	0.0183	0.0780	0.0108	0.2290	0.0344
Ta	<0.00214	0.0315	0.0240	<0.028	<0.0148	<0.0235
W	<0.0054	<0.126	<0.033	<0.035	0.0270	<0.033
Pb	0.0533	<0.143	0.1240	<0.070	<0.059	0.0500
Th	0.0037	0.0005	0.0032	<0.00	0.0155	0.0006
U	0.0075	<0.0047	0.0023	0.0003	<0.00	<0.00
Ti	69.8500	158.8000	270.9200	144.8900	1796.1500	209.7000

N.A. is for not analyzed

(continued on next page)

Appendix 4: Continued

Sample Type Serp. Phase Locality	QT12b Refert. Mesh rim SDQ	QT71 Refert. Mesh core SDT	QT71 Refert. Mesh core SDT	QT71 Refert. Mesh core SDT	QT71 Refert. Mesh rim SDT	QT71 Refert. Mesh rim SDT
<i>In situ trace element concentrations in ppm (LA-ICP-MS)</i>						
Li	2.0500	2.3000	1.4700	2.3800	1.8500	1.9000
Be	<0.78	<0.67	<0.61	0.8200	<0.70	<0.61
B	193.6200	680.1000	687.4300	602.7100	354.7700	257.6100
Sc	30.0700	7.0100	6.9400	9.7000	20.5500	10.9000
Zn	110.9500	169.3600	116.6000	109.4000	147.5700	209.6000
As	<0.216	0.7770	0.6220	0.7700	0.7380	1.0940
Rb	0.5130	0.0970	0.1460	<0.118	<0.081	0.1650
Sr	1.0850	0.2750	0.3410	0.4880	0.6320	0.7090
Y	3.0000	0.4200	0.3720	0.6060	2.2400	2.2000
Zr	1.8600	0.1670	0.1210	0.1870	0.6430	0.6090
Nb	<0.0090	0.0861	0.0490	0.1420	0.5020	0.6450
Sb	0.0860	<0.062	<0.044	<0.066	<0.059	<0.035
Cs	<0.062	0.0900	<0.046	<0.070	<0.047	<0.043
Ba	0.7790	0.6000	0.5280	1.1190	0.2270	0.2350
La	0.0241	0.0478	0.0850	0.1117	0.3260	0.3430
Ce	0.1169	0.1612	0.1920	0.2790	1.1650	1.2200
Pr	0.0224	0.0173	0.0235	0.0414	0.1594	0.1642
Nd	0.3500	0.1010	0.1610	0.1850	0.6770	0.7510
Sm	0.2410	0.0371	0.0472	<0.041	0.1430	0.2000
Eu	0.0890	0.0186	0.0150	0.0145	0.0310	0.0342
Gd	0.5160	0.0730	0.0620	<0.065	0.2210	0.1990
Tb	0.0697	0.0155	<0.0043	0.0152	0.0467	0.0478
Dy	0.5760	0.0784	0.0652	0.1260	0.3050	0.4360
Ho	0.1237	0.0115	0.0148	0.0249	0.0832	0.0914
Er	0.4150	0.0698	0.0624	0.1130	0.2600	0.3400
Tm	0.0596	0.0117	0.0113	0.0147	0.0521	0.0445
Yb	0.3360	0.0720	0.1039	0.1130	0.4300	0.3630
Lu	0.0676	0.0235	0.0104	0.0183	0.0569	0.0587
Hf	0.1720	<0.0176	<0.0115	0.0067	0.0383	0.0696
Ta	<0.0097	<0.0026	0.0076	0.0224	0.0323	0.0276
W	0.0410	<0.0168	0.0131	0.0101	0.0030	0.0198
Pb	0.1060	0.2290	0.3600	0.3940	0.1540	0.9290
Th	<0.00	<0.00	0.0006	<0.00	0.0003	0.0019
U	0.0010	0.0129	0.0202	0.0101	0.1207	0.0549
Ti	719.9800	123.7500	124.9200	120.3800	434.2000	152.6000

N.A. is for not analyzed

(continued on next page)

Appendix 4: Continued

Sample Type Serp. Phase Locality	QT71	QT71	QT71	QT71	STANDARD	
	Refert. Mesh rim SDT	Refert. Bastite SDT	Refert. Bastite SDT	Refert. Bastite SDT	NIST612 (n=15)	RSD %
<i>In situ trace element concentrations in ppm (LA-ICP-MS)</i>						
Li	1.7900	2.1600	4.0200	3.8600	41.52	3.31
Be	0.9400	<0.59	<0.54	<0.67	-	-
B	256.9300	474.7400	560.6000	376.2700	34.26	7.05
Sc	10.8900	20.7100	21.4400	18.5600	41.08	4.01
Zn	197.3000	107.1700	60.6300	170.3600	37.91	3.26
As	0.9650	0.8280	0.4480	0.7320	37.39	3.55
Rb	<0.067	<0.081	<0.069	0.0950	31.64	1.24
Sr	0.6840	0.6310	0.1740	0.8940	76.20	2.99
Y	2.1200	2.4600	0.5020	4.2700	38.33	4.76
Zr	0.5890	0.4280	0.1410	0.5000	36.04	4.23
Nb	0.6110	0.4650	0.0949	0.5530	38.11	3.73
Sb	0.0460	<0.053	0.0440	0.0550	-	-
Cs	<0.039	<0.043	<0.041	<0.046	41.65	1.64
Ba	0.1620	0.2060	0.1600	0.2650	37.75	2.66
La	0.2880	0.4260	0.1037	0.7910	35.80	3.13
Ce	1.0760	1.3730	0.2880	2.5400	38.37	2.24
Pr	0.1483	0.2100	0.0368	0.3540	37.18	2.64
Nd	0.6120	0.8170	0.1520	1.7100	35.27	3.19
Sm	0.1320	0.2130	0.0570	0.4170	36.76	3.41
Eu	0.0385	0.0534	0.0163	0.0846	34.46	2.86
Gd	0.2610	0.2490	0.0500	0.5000	37.00	4.28
Tb	0.0461	0.0474	0.0118	0.0985	35.98	4.20
Dy	0.4170	0.4120	0.0693	0.6920	36.03	4.42
Ho	0.0733	0.0947	0.0265	0.1690	37.93	4.16
Er	0.2900	0.3120	0.0727	0.5100	37.49	4.40
Tm	0.0443	0.0454	0.0120	0.0996	37.61	4.31
Yb	0.3860	0.4110	0.1080	0.7060	40.01	4.16
Lu	0.0689	0.0687	0.0185	0.1040	37.78	4.51
Hf	0.0477	0.0330	0.0167	0.0202	34.83	4.42
Ta	0.0324	0.0208	<0.0081	0.0388	39.81	3.61
W	<0.0174	0.0118	<0.00	0.0044	39.55	1.28
Pb	0.5090	0.1690	0.0870	0.1680	39.00	2.22
Th	0.0004	<0.00244	<0.00239	0.0008	37.28	3.78
U	0.0477	0.0511	0.0123	0.0510	37.16	1.59
Ti	134.2000	428.7900	103.5900	303.1100	48.95	22.30

N.A. is for not analyzed

**Appendix 5:** Blank and standards values for whole rock trace element compositions (ICP-MS analysis).

STANDARDS	Blank (n=1)	BEN (n=2)		UBN (n=2)		Litterature references*	
	in ppb	Avg. in ppm	RSD %	Avg. in ppm	RSD %	BEN in ppm	UBN in ppm
Li	7.92	7.38	1.61	16.29	1.21	12.63	26.79
Sc	b.d.l	18.90	0.97	10.64	0.51	22.39	13.2
Ti	b.d.l	14199.26	2.08	554.95	0.87	15130.67	560.4
V	2.22	191.26	1.57	56.66	0.92	234.16	71.38
Co	b.d.l	52.26	1.24	87.44	0.68	56.46	99.36
Ni	b.d.l	221.86	0.81	1644.84	0.72	262.67	1965.55
Cu	26.77	57.74	0.87	20.33	0.86	68.74	27.49
Zn	156.87	104.32	2.22	75.09	0.85	123.38	85.33
As	13.69	2.92	2.53	10.14	2.57	1.78	10.9
Rb	0.66	44.16	0.55	3.10	0.79	46.67	3.76
Sr	107.42	1345.02	0.42	7.38	1.23	1391.19	8.17
Y	0.08	25.69	0.86	2.33	0.50	29.4	2.58
Zr	4.99	236.55	1.70	3.26	0.84	270.98	3.85
Nb	0.05	93.52	1.28	0.04	3.02	110.72	0.07
Mo	2.49	2.28	1.32	0.33	3.84	2.85	0.47
Cd	b.d.l	0.11	29.95	0.03	27.01	0.12	0.05
Sb	2.28	0.16	2.00	0.19	5.64	0.26	0.24
Cs	0.33	0.77	4.01	11.61	0.85	0.7	10.83
Ba	22.92	1064.00	0.75	28.30	0.40	1035.33	26.86
La	0.28	84.11	1.17	0.34	1.84	79.01	0.34
Ce	b.d.l	154.97	1.28	0.85	0.65	151.96	0.83
Pr	0.02	17.38	1.16	0.13	1.20	17.38	0.12
Nd	0.22	66.83	1.06	0.64	1.42	66.14	0.62
Sm	b.d.l	12.14	1.12	0.22	2.72	12.12	0.22
Eu	0.02	3.83	1.53	0.09	1.06	3.7	0.08
Gd	0.15	12.28	0.89	0.35	1.36	10.2	0.31
Tb	b.d.l	1.40	1.28	0.07	1.57	1.32	0.06
Dy	b.d.l	6.70	1.39	0.46	0.88	6.69	0.42
Ho	b.d.l	1.14	0.95	0.11	0.72	1.08	0.09
Er	0.13	2.65	1.58	0.31	1.40	2.65	0.28
Tm	0.00	0.32	1.73	0.05	2.12	0.33	0.04
Yb	b.d.l	1.91	1.64	0.32	1.23	1.82	0.29
Lu	0.07	0.26	2.17	0.05	1.70	0.25	0.05
Hf	0.15	5.92	0.99	0.15	3.21	5.77	0.11
Ta	b.d.l	5.89	1.52	0.02	4.40	5.61	0.03
W	0.15	42.15	1.95	24.96	0.57	27	20.14
Pb	6.42	4.04	0.39	11.67	0.36	4.25	13.13
Th	0.23	10.28	1.10	0.07	1.47	10.64	0.07
U	0.20	1.85	1.18	0.06	2.08	2.52	0.06

b.d.l. is below detection limits

\*Values for BEN and UBN are from Georem (<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>)



## CHAPITRE IV : Magnétisme des serpentinites : traçage de l'altération des spinelles chromifères



Cette dernière partie de ce travail a pour but de comparer les serpentinites des différentes unités ultramafiques précédemment abordées. Elle consiste en une étude comparative portant essentiellement sur les propriétés magnétiques de ces serpentinites, plus particulièrement sur la signature magnétique des différents produits d'altération des spinelles chromifères de ces serpentinites. Comme développé par la suite, nous montrons ici que les analyses magnétiques (acquisition de courbes d'IRM, de courbes de susceptibilité magnétique en chauffe, de paramètres d'hystérésis et de FORCs) permettent d'identifier et de quantifier la contribution magnétique relative des différents produits d'altération des spinelles chromifères et de la magnétite produite par la serpentinisation. Les résultats obtenus attestent que les mesures magnétiques, qui présentent l'intérêt d'être rapides, peu onéreuses et donc applicables à un grand nombre d'échantillons (ici 113), peuvent être utilisées pour tracer l'état d'altération des spinelles chromifères. Il est prévu que ce travail fasse l'objet d'une publication intitulée : « *Identification of ferritchromite and Cr-magnetite in Neoproterozoic serpentinites : a magnetic monitoring of Cr-spinels alteration state in ultramafic and mafic rocks* ».

## IV.1. Introduction

Les spinelles et spinelles chromifères sont des minéraux accessoires présents dans l'essentiel des roches mafiques et ultramafiques terrestres et extraterrestres (e.g. Barnes, 2000 ; Gattacceca et al., 2011). Ils sont notamment utilisés comme indicateurs pétrologiques pour une large gamme de roches mafiques et ultramafiques (e.g. Dick & Bullen, 1984; Barnes & Roeder, 2001). Dans les serpentinites, ils constituent souvent la seule phase primaire préservée de la serpentinisation. Ils sont néanmoins sujets à l'altération, notamment en spinelles riches en Fe et en Cr du système Cr-Fe-spinelles, la chromite, la ferritchromite et la Cr-magnétite. Cette altération étant dépendante des conditions métamorphiques auxquelles ils sont soumis, les spinelles (altérés) sont également utilisés comme indicateurs du grade métamorphique subi par leur roche hôte (e.g. Barnes, 2000). Cependant, quelques études attestent d'une forte altération des spinelles chromifères malgré de basses températures dans des environnements hydrothermaux particuliers (e.g. Marques et al., 2007 ; Hodel et al., 2017). Si Ziemniak & Castelli, (2003) se sont penchés sur les propriétés magnétiques des produits d'altération des spinelles chromifères, les études s'intéressant à leurs propriétés et les utilisant en magnétisme des roches sont rares (e.g. Kadzialko-Hofmokl et al., 2008 ; Horen et al., 2014 ; Hodel et al., 2017). Pourtant, ces minéraux de la série des Cr-Fe-spinelles ont des propriétés magnétiques bien particulières, notamment les pôles les plus riches en Fe comme la magnétite chromifère

(par la suite désignée sous le terme de Cr-magnétite), qui a des propriétés proches de celles de la magnétite et peut, par conséquent, porter une forte aimantation.

Dans cette partie du manuscrit, nous nous intéressons aux propriétés magnétiques de ces différents produits d'altération des spinelles chromifères dans les serpentinites des différentes unités ultramafiques abordées au cours de ce travail.

- Les serpentinites des unités ultramafiques de l'Araguaia Belt au Brésil (*Cf.* Chapitre III). Elles présentent une texture pseudomorphique maillée, essentiellement constituée de lizardite et d'assemblages lizardite/chrysotile, attestant d'une serpentinisation statique et un métamorphisme régional n'impliquant pas des températures supérieures à 350 °C (e.g. Mével, 2003 ; Evans, 2004 ; Schwartz et al., 2013). Les spinelles de ces serpentinites sont généralement peu altérés. Ils ne présentent la plupart du temps que de fines auréoles discontinues de ferritchromite et de magnétite.
- Les serpentinites de l'ophiolite de Khzama, située dans la boutonnière du Sirwa, dans l'Anti-Atlas marocain (*Cf.* partie II.2.3). Ces dernières sont essentiellement constituées d'antigorite et présentent généralement une texture non-pseudomorphique caractéristique d'une serpentinisation à haute température (>350 °C, Evans, 2004 ; Schwartz et al., 2013). Néanmoins, des assemblages lizardite/chrysotile prenant parfois la forme de nodules au sein de la matrice antigoritique semblent attester d'un premier épisode de serpentinisation, à plus basse température (<350 °C, Evans, 2004 ; Schwartz et al., 2013), antérieur à l'antigoritisation. Un scénario alors proposé plus tôt dans ce travail est que ces serpentinites ont, probablement, d'abord été serpentinisées en domaine océanique (ici probablement un bassin arrière-arc, *Cf.* partie II.2.3), puis, que le métamorphisme associé à l'empilement de la séquence ophiolitique sur l'arc, et à l'obduction de l'ensemble sur le craton Ouest Africain lors de l'orogénèse panafricaine, soit responsable de l'antigoritisation des serpentinites. Malgré ces évidences d'un métamorphisme à des températures supérieures à 350 °C, les spinelles de ces serpentinites sont très peu altérés. Ils ne présentent que de fines auréoles de magnétite.
- Les serpentinites de l'écaille Sud de la séquence ophiolitique d'Aït Ahmane, dans la boutonnière de Bou Azzer, dans l'Anti-Atlas marocain, sont très similaires à celles de l'ophiolite de Khzama (*Cf.* partie II.2.4). Elles présentent également des nodules constitués d'assemblages lizardite/chrysotile au sein d'une matrice antigoritique. Ainsi,

un scénario de serpentinitisation en deux temps, similaire à celui proposé concernant les serpentinites de Khzama est envisageable pour ces serpentinites. Comme dans le cas des serpentinites de Khzama, les spinelles de ces serpentinites sont très peu altérés et ne présentent que de fines auréoles pas toujours continues de magnétite et de ferritchromite.

- Enfin, les serpentinites de l'écaille Nord de la séquence ophiolitique d'Aït Ahmane, dans la boutonnière de Bou Azzer, dans l'Anti-Atlas marocain (Cf. partie II.2.4). Elles présentent généralement une texture pseudomorphique et sont essentiellement constituées de lizardite et d'assemblages lizardite/chrysotile, attestant d'une serpentinitisation statique et d'un métamorphisme associé à l'obduction n'impliquant pas des températures supérieures à 350 °C (e.g. Mével, 2003 ; Evans, 2004 ; Schwartz et al., 2013). Il a été montré précédemment dans ce travail que ces serpentinites sont localement fortement altérées et contiennent des veines massives et pluricentimétriques de magnétite. Ces particularités sont interprétées comme étant les reliques d'un hydrothermalisme intense, de type fumeur noir, ayant affecté ces serpentinites avant leur obduction (Cf. Hodel et al., 2017 et Hodel et al., soumis, partie II.3). Les spinelles de ces serpentinites semblent avoir été fortement affectés par cet épisode hydrothermal intense et sont très altérés (Hodel et al., 2017). Ils présentent souvent de larges auréoles de ferritchromite et de magnétite chromifère, remplaçant parfois l'intégralité du spinelle initial.

Ici, nous comparons les propriétés magnétiques de ces serpentinites ainsi que l'aspect et la chimie *in situ* des spinelles chromifères qu'elles contiennent. Cette étude révèle le potentiel de la minéralogie magnétique pour détecter et quantifier la contribution relative de ces différentes phases d'altération des spinelles. Ainsi, nous montrons que la minéralogie magnétique permet un traçage de l'état d'altération des spinelles dans les roches ultramafiques (et par extension dans les roches mafiques).

## IV.2. État de l'art

### IV.2.1. Produit d'altération des spinelles : le système $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}_{1-n}\text{Cr}_n)_2\text{O}_4$

L'altération hydrothermale et/ou le métamorphisme syn- ou tardi-obduction (pour les péridotites ou serpentinites ophiolitiques) peuvent modifier de manière significative la composition chimique des spinelles magmatiques. Cette altération se matérialise par une zonation des grains de spinelle primaires et la formation d'auréoles de ferritchromite et/ou de magnétite plus ou moins riche en chrome autour des cœurs des spinelles primaires (e.g. Barnes, 2000 ; Mellini et al., 2005 ; González-Jiménez et al., 2009 ; Saumur & Hattori, 2013 ; Ahmed and Surour, 2016). Dans les cas les plus extrêmes, l'intégralité du grain est transformée en ferritchromite et/ou en magnétite plus ou moins riche en chrome. L' $\text{Al}^{3+}$  libéré par cette altération participe à la formation d'une auréole partielle ou complète de clinocllore autour du grain de spinelle altéré. Une zonation avancée des spinelles est souvent observée dans les roches ultramafiques métamorphisées dans le faciès amphibolite (Barnes, 2000 ; Mellini et al., 2005 ; González-Jiménez et al., 2009 ; Ahmed and Surour, 2016) et est souvent interprétée comme un indicateur de ce grade métamorphique (e.g. Barnes, 2000). Néanmoins de récents travaux attestent de zonations importantes malgré un faciès schiste vert (e.g. Saumur & Hattori, 2013 ; Hodel et al., 2017). Marques et al. (2007) ont également mis en évidence une importante zonation des spinelles dans les serpentinites hydrothermalisées du site hydrothermal de Rainbow, attestant que ces transformations minéralogiques peuvent aussi être fortement influencées par la nature du fluide accompagnant le métamorphisme, ainsi que le rapport fluide/roche, et pas uniquement par le grade métamorphique.

Lors de l'altération des spinelles  $[(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al})\text{O}_4]$  les cations  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  sont préférentiellement substitués par des cations  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , aboutissant à des spinelles du système Cr-Fe dont la formule structurale et la suivante  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}_{1-n}\text{Cr}_n)_2\text{O}_4$ , avec  $0 < n < 1$  représentant la fraction molaire de chromite. Ainsi  $n=1$  décrit la chromite pure ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) et  $n=0$  la magnétite pure ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), les intermédiaires correspondant à la ferritchromite et à la magnétite chromifère (e.g. Ziemniak & Castelli, 2003). La valeur de  $n$  correspondant à la transition entre ferritchromite et Cr-magnétite n'est pas bien contrainte dans la littérature. Ce travail étant essentiellement basé sur les propriétés magnétiques de ces différents oxydes, nous opterons ici pour la nomenclature proposée par Kadziak-Hofmokr et al. (2008) proposant d'employer le terme Cr-magnétite lorsque la ferritchromite présente des propriétés magnétiques très proches

de celles de la magnétite. Contraindre au mieux cette transition constitue un des objectifs de ce travail.

La formule structurale de la série des Fe-Cr-spinelles est basée sur une structure cubique presque idéale, comprenant des agencements d'oxygène regroupés selon des sites tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques (sites A) sont généralement occupés par les cations divalents tels que  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  (et accessoirement  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , etc.), tandis que les sites octaédriques hébergent les cations trivalents tels que le  $Fe^{3+}$  et  $Cr^{3+}$  ou  $Al^{3+}$ . Le pôle pur (*end-member*) chromite ( $FeCr_2O_4$ ) a une structure normale de spinelle (Fig. IV-1) dans laquelle chaque type de cation est situé dans son site de prédilection (i.e. les cations  $Fe^{2+}$  dans les sites tétraédriques et les cations  $Cr^{3+}$  dans les sites octaédriques). La structure magnétique de la chromite est ferromagnétique avec une température de Curie en-dessous de la température ambiante, de 71 K (environ  $-202\text{ }^{\circ}C$ ) (Ziemniak & Castelli, 2003). A l'inverse, le pôle pur opposé, la magnétite ( $Fe^{2+}Fe^{3+}O_4$ ), a une structure de spinelle inverse dans laquelle tous les sites octaédriques sont occupés par les cations trivalents  $Fe^{3+}$ , la moitié des sites octaédriques sont occupés par des cations divalents  $Fe^{2+}$  et l'autre moitié par des cations trivalents  $Fe^{3+}$  (Lenaz et al., 2004). Cet agencement de cations peut être attribué à la température et la pression de cristallisation des spinelles (Sack & Ghiorso, 1991). La structure magnétique de la magnétite est ferrimagnétique avec une température de Curie de  $575\text{ }^{\circ}C$ .

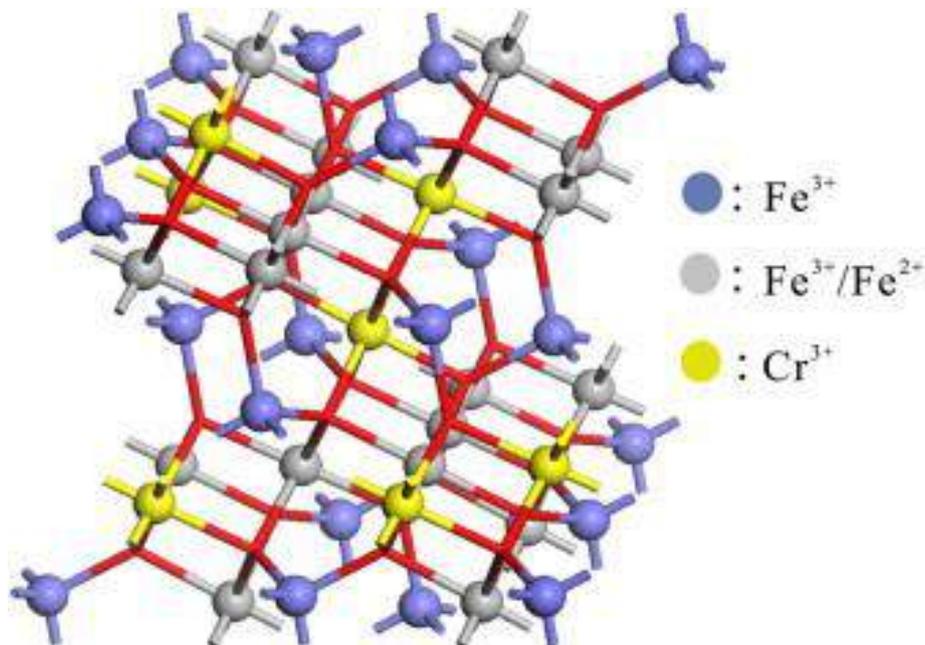


Figure IV-1 : Structure cristallographique de la structure spinelle de la série  $Fe^{2+}(Fe_{1-n}Cr_n)_2O_4$  pour  $n > 0.6$ . Par Liang et al., 2013)

Entre ces deux extrêmes, les propriétés physiques et structurales de la série des Cr-Fe-spinelles  $[\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}_{1-n}\text{Cr}_n)_2\text{O}_4]$  dépendent des différentes contributions des spinelles normales et inverses. Ainsi, les propriétés telles que la température de Curie ou le moment magnétique varient en fonction de  $n$  (Robbins et al. 1971; Ziemniak & Castelli 2003) (Fig. IV-2). Ces deux paramètres décroissent avec l'augmentation de la proportion de Cr (augmentation de  $n$ ). A température ambiante, les Cr-Fe-spinelles deviennent ferrimagnétiques (dominance de structure spinelle inverse) quand la solution solide a un  $n \leq 0.6$ . (Robbins et al., 1971 ; Ziemniak & Castelli, 2003).

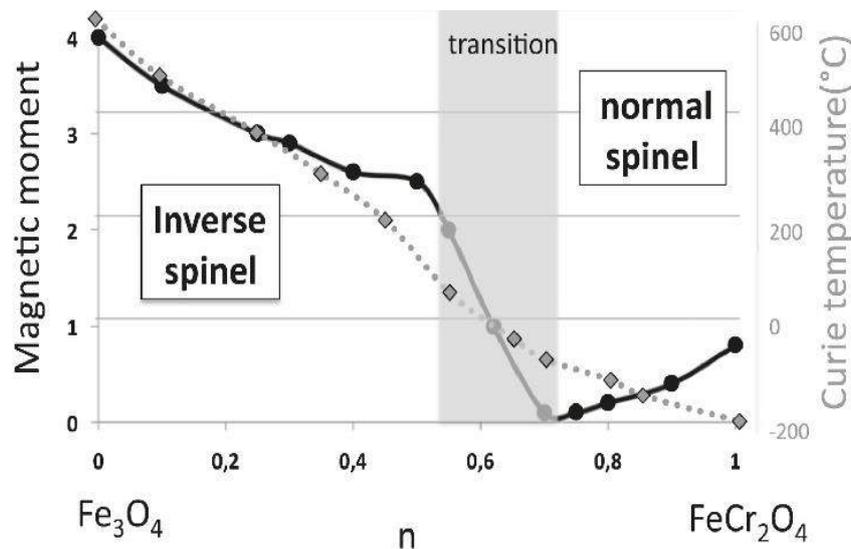


Figure IV-2 : Moment magnétique et températures de curie (décrites par la suite) pour la série des spinelles de type  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}_{1-n}\text{Cr}_n)_2\text{O}_4$  entre le pôle chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $n=1$ ) et le pôle magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $n=0$ ). Ferritchromite et magnétite chromifère sont des intermédiaires entre ces deux pôles purs. Par Horen et al. (2014), d'après Dunlop & Ozdemir, (1997) ; Ziemniak & Castelli, (2003) ; Kadzialko-Hofmokr et al. (2008).

Dans les Fe-Cr-spinelles naturels, les cations tels que Al, Mg, Mn, Ni, Ti sont aussi présents et peuvent eux aussi influencer les propriétés physiques de ces spinelles. Cependant, les expérimentations de Chhaya et al. (1999) ont montré que sur des chromites du pôle pur  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , des ajouts mineurs de Al et Ni ne modifient pas significativement la relation entre la température de Curie ( $T_c$ ) et  $n$ . Ainsi, la détermination du point de Curie devrait pouvoir permettre d'identifier les différents Cr-Fe-spinelles.

#### IV.2.2. Identification de la ferritchromite et de la Cr-magnétite

L'évolution de la température de Curie des phases d'altération de type  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}_{1-n}\text{Cr}_n)_2\text{O}_4$  des spinelles alumineux en chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $n=1$ ), ferritchromite (composition intermédiaire) et magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $n=0$ ) sont représentées sur la Figure IV-2. Ces phases

d'altération devraient être souvent mises en évidence par la diminution progressive de la susceptibilité magnétique entre 300 et 575 °C en raison d'un possible large panel de compositions (n).

Si une telle décroissance de la susceptibilité magnétique est parfois observée pour des températures comprises entre 300 et 500 °C dans les publications proposant une étude magnétique de serpentinites contenant de la ferritchromite, elle n'est jamais réversible (e.g. Horen et al., 2014 ; Hodel et al., 2017) (Fig. IV-3). Horen et al. (2014) interprètent cette décroissance comme le résultat de la déstabilisation de la ferritchromite à partir de 130 °C lors de la chauffe, cette dernière engendrant une production de maghémite se traduisant par une augmentation de la susceptibilité magnétique à partir de cette température puis d'une décroissance de celle-ci au-dessus 300 °C (aussi observé pour de la maghémite dans des basaltes par Gehring et al., 2009), suite à sa transformation en hématite. Cette baisse de la susceptibilité magnétique ne serait donc pas liée directement au produit d'altération des spinelles, mais à la déstabilisation de ces phases (en particulier la ferritchromite) en maghémite lors de la chauffe (à partir de 130 °C). Cette explication est en accord avec le caractère irréversible de la mesure, attestant de la formation de phases magnétiques au cours de la chauffe (Figure IV-3).

En revanche, Kadzialko-Hofmokl et al. (2008) et Hodel et al. (2017) ont observé un point de Curie marqué entre 500 et 540 °C, bien distinct de celui de la magnétite pure à 575 °C, formant un double point de Curie dessinant une marche d'escalier sur la courbe de susceptibilité en chauffe (Fig. IV-3). Dans ces deux études, les données microsondes, ont permis d'identifier cette phase comme étant une Cr-Fe-spinelle très riche en Fe, appelée Cr-magnétite car ayant des propriétés magnétiques très proches de celles de la magnétite.

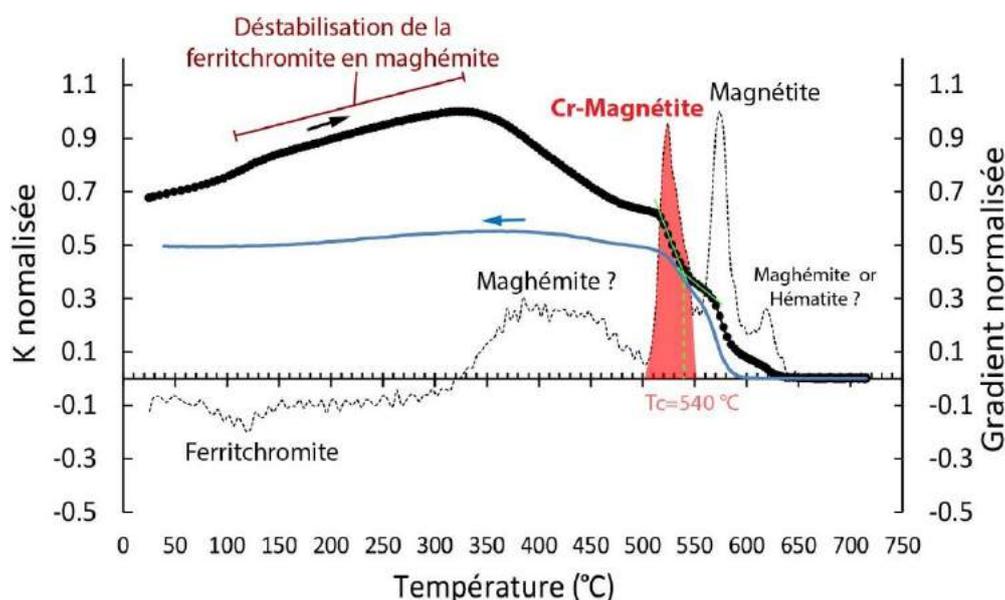


Figure IV-3 : Exemple de courbes de susceptibilité magnétique en chauffe présentant un point de Curie à 540 °C caractéristique de la Cr-magnétique. La déstabilisation de la ferritchromite en maghémite à partir de 130 °C mise en évidence par Horen et al. (2014) est également bien visible ici. La courbe pointillée correspond au gradient normalisé de la courbe de susceptibilité magnétique en chauffe permettant de quantifier la contribution relative de chaque espèce magnétique à la susceptibilité. Modifier d'après Hodel et al. (2017).

En observant d'autres courbes de susceptibilité magnétique en chauffe dans des serpentinites pour lesquelles la Cr-magnétite n'est pas spécifiquement identifiée, il semblerait que son point de Curie soit cependant présent (e.g. Horen et al., 2014). Ceci souligne la nécessité de mieux contraindre les propriétés magnétiques de ces phases d'altération des spinelles, ainsi que leurs domaines de composition (i.e. teneurs en Cr, soit  $n$  dans la formule structurale des Cr-Fe-spinelles).

Cet état de l'art montre bien que les données magnétiques ont un potentiel important concernant la détection et la reconnaissance de ces Cr-Fe-spinelles. En effet, par la mise en évidence des points de Curie des différentes phases ferromagnétiques, il est possible de les identifier. D'autres paramètres comme l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) et la coercivité ( $H_c$ ) des minéraux magnétiques en présence, peuvent permettre leur identification et leur caractérisation.

### IV.3. Méthodes

#### IV.3.1. Chimie *in situ* des éléments majeurs

Les compositions chimiques des spinelles et de leurs différentes phases d'altération ont été déterminées à l'aide d'une microsonde électronique Cameca SXFive au Centre de Micro-Caractérisation Raymond Castaing (Université Toulouse III, Paul Sabatier) et d'une autre microsonde électronique JEOL JXA-8230 au Laboratoire de Microanalyses de l'Université Fédérale d'Ouro Preto (Brésil). Sur la Cameca SXFive, les conditions analytiques étaient : un voltage de 15kV et une intensité de 20 nA. La taille du point d'analyse est d'environ 4  $\mu\text{m}$ . Les standards utilisés sont : l'albite (Na), le corindon (Al), la périclase (Mg), la sanidine (K), la wollastonite (Ca, Si), la pyrophanite (Mn, Ti), l'hématite (Fe), la chromite (Cr) le NiO (Ni), la sphalérite (Zn), la tugtupite (Cl), la barite (Ba) et le topaze (F). Les limites de détections sont de 0.01 wt. %. Sur la JEOL JXA-8230, les conditions analytiques étaient : un voltage de 15kV et une intensité de 20 nA. La taille du point d'analyse est d'environ 5  $\mu\text{m}$ . Les standards utilisés sont : l'anorthoclase (Na), l'olivine (Mg), le corindon (Al), le microcline (K), le quartz (Si), la Cu-augite (Ca), l'ilménite (Mn, Ti), l'almandin (Fe), la chromite (Cr), le standard Glass-

Rhyolitic IR-X (Ni), la gahnite (Zn), la scapolite (Cl), la barite (Ba) et le CaF<sub>2</sub> (F). Les limites de détections sont de 0.01 wt. %. Les concentrations en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été calculées suivant les compositions stœchiométriques du système spinelles (Droop, 1987).

### IV.3.2. Analyses magnétiques

#### IV.3.2.1. Susceptibilité magnétique en chauffe

Les mesures de susceptibilité magnétique en chauffe ont été réalisées à l'aide d'un kappabridge AGICO KLY-3 couplé à une unité de chauffe AGICO CS-3 au laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (France) et au laboratoire USPMag de l'Université de Sao Paulo au Brésil. Un cycle de mesures, consiste en une mesure en continu de la susceptibilité magnétique pendant un cycle complet de chauffe (d'environ 20 °C à 700 °C avec une vitesse de chauffe de 14 °C par minute) et de refroidissement sous atmosphère protectrice (Argon). Les températures de Curie ont été déterminées à l'aide de la méthode des tangentes décrite par Petrovský & Kapička (2006). Les données ont ensuite été traitées à l'aide du logiciel AGICO Cureval 8.0.1. Afin de quantifier la contribution relative de chaque espèce magnétique à la susceptibilité magnétique, nous utilisons comme dans Hodel et al. (2017) le gradient normalisé de la courbe de susceptibilité magnétique en chauffe  $[(K_{T_{n+1}} - K_{T_n}) / (T_{n+1} - T_n)]$ .

#### IV.3.2.2. Susceptibilité magnétique à basses températures

Les mesures de susceptibilité à basses températures ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de l'Université Toulouse III Paul Sabatier (France). Elles ont été acquises avec un MPMS XL de Quantum design. La fréquence utilisée est de 1000 Hz.

#### IV.3.2.3. Paramètres d'hystérésis et acquisition de courbes d'IRM

Les acquisitions de courbes d'aimantation rémanente isotherme (IRM) et de cycles d'hystérésis (Cf. partie I.3.4) ont été réalisées sur un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM, *vibrating sample magnetometer*, Princeton Measurements Corporation) à l'Institut de Physique du Globe de Paris (France) et au laboratoire USPMag de l'Université de Sao Paulo au Brésil. Les courbes d'IRM ont été traitées via le logiciel Maxummix proposé par Maxbauer et al. (2016).

Les FORCs (*First order reversal curves*, Cf. partie I.3.4) ont également été mesurés sur un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM, *vibrating sample magnetometer*, Princeton Measurements Corporation) au laboratoire USPMag de l'Université de Sao Paulo au Brésil.

Pour chaque échantillon, 100 FORCs ont été mesurés avec un temps de moyenne sur chaque point de 200 ms (*averaging time*) et une pause d'une seconde entre chaque mesure. Les diagrammes de FORC ont été générés à l'aide du logiciel FORCinel v3.0 (Harrison & Feinberg, 2008) avec un facteur de lissage (*smoothing factor*) de 6 (Roberts et al., 2000) et une correction du paramagnétisme.

## IV.4. Résultats

### IV.4.1. Pétrographie et chimie minérale des spinelles et des phases d'altérations

Les compositions en éléments majeurs des auréoles d'altération des spinelles des serpentinites de l'Araguaia belt sont données en Annexe 5, celles des serpentinites de Khzama en Annexe 6, d'Aït Ahmane Sud, en Annexe 7 et celles d'Aït Ahmane Nord en Annexe 8, à la fin de ce manuscrit.

Les spinelles des différents massifs de serpentinite échantillonnés présentent différents degrés d'altération. Ceux des serpentinites des unités ultramafiques de l'Araguaia Belt (Brésil, Cf. Chapitre III), de l'ophiolite de Khzama (boutonnière du Sirwa, Maroc, Cf. Chapitre II) ainsi que de l'écaille Sud de la séquence ophiolitique d'Aït Ahmane (boutonnière de Bou Azzer, Maroc, Cf. Chapitre II) sont généralement peu altérés (Fig. IV-4a, c, e). Ils présentent de larges cœurs de spinelles préservés, entourés de fines auréoles parfois discontinues composées de deux types de Cr-Fe-spinelles, un présentant des teneurs en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comprises entre 0 et 5 wt. % (correspondant à un n compris entre 0 et 0.08 dans la formule structurale des Cr-Fe-spinelles, Fe<sup>2+</sup>(Fe<sub>1-n</sub>Cr<sub>n</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) et un seconde plus riche en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (décroissant rarement sous 13 wt. % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, correspondant à un n de 0.21) (Fig. IV-4b, d, f). Les auréoles d'altération des spinelles des serpentinites de l'Araguaia Belt (Brésil) sont parfois plus épaisses et oblitèrent même, bien que rarement, l'intégralité du spinelle primaire. La plupart des auréoles d'altération des spinelles de ces serpentinites de l'Araguaia Belt présentent la particularité d'être très riches en SiO<sub>2</sub> (jusqu'à 18.50 wt. %) et en MgO (21.24 wt. %), reflétant sans doute un mélange avec des phases de serpentines. Des observations supplémentaires en microscopie électronique ainsi que de nouvelles analyses à la microsonde électronique sont prévues, afin de déterminer s'il s'agit d'auréoles d'altération poreuses intégrant des phases de serpentine ou d'autres silicates (e.g. Ahmed & Surour, 2016), ou s'il s'agit d'un problème analytique (décalage du faisceau de la microsonde lors des mesures).

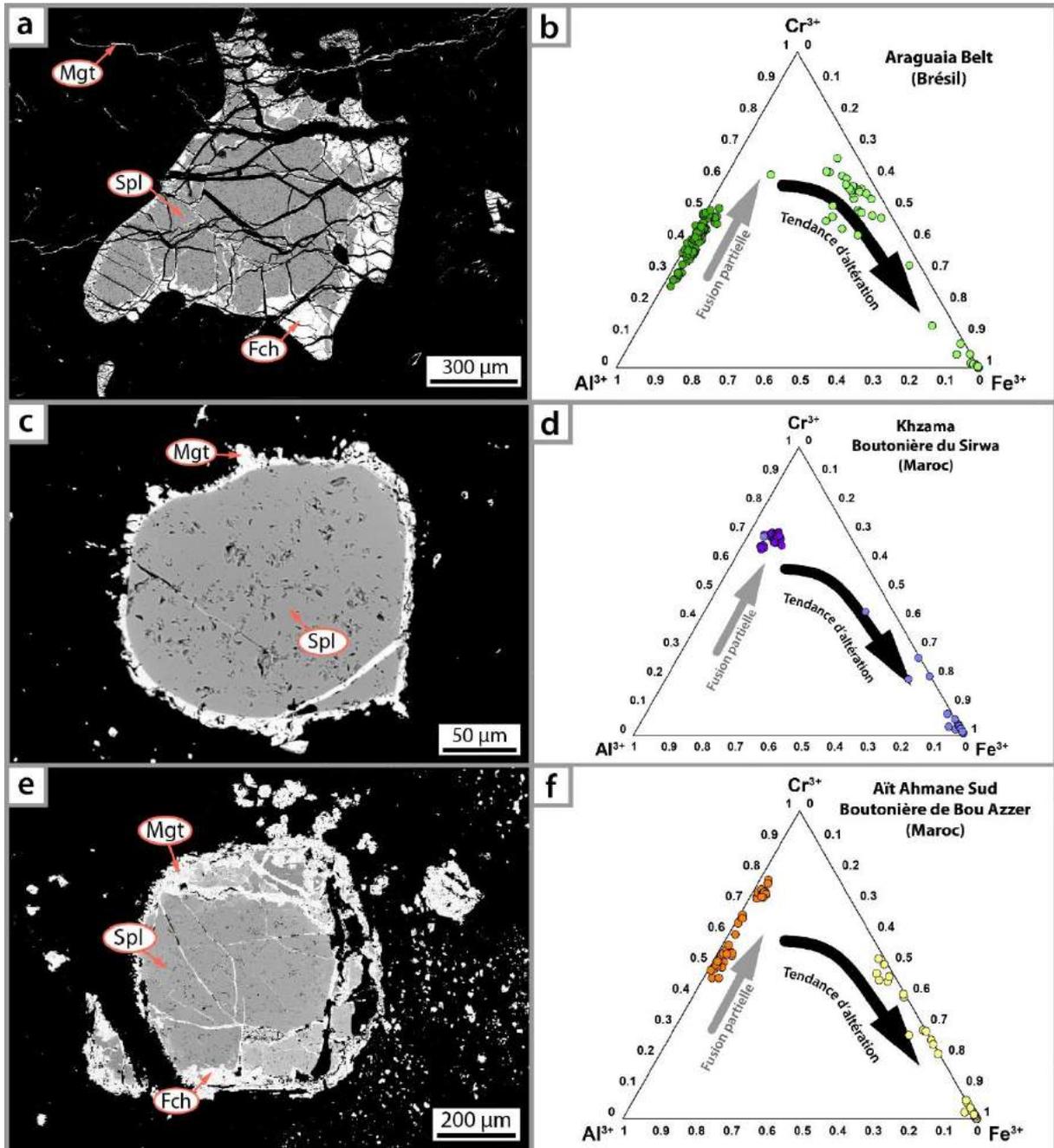


Figure IV-4 : (a, c, e) Images réalisées en microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés (BSE, *back-scattered electrons*) d'exemples de spinelles des serpentinites (a) de l'Araguaia Belt, (b) de l'ophiolite de Khzama et d'Aït Ahmane Sud. (b, d, f) Diagrammes triangulaires des concentrations en cations trivalents Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> et Fe<sup>3+</sup> dans les spinelles (couleurs foncées) et leurs auréoles d'altération (couleurs claires) de ces trois unités ultramafiques. Les abréviations correspondent à : Spl : cœurs de spinelle préservés de l'altération, Fch : ferrichromite (contenant plus de 13 wt. % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Mgt : magnétite (contenant moins de 5 wt. % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Les spinelles des serpentinites de l'écaïlle nord de la séquence ophiolitique d'Aït Ahmane, qui ont vraisemblablement subi un hydrothermalisme intense, sont quant à eux, beaucoup plus altérés (*Cf.* Chapitre II, article Hodel et al., 2017) (Fig. IV-5).

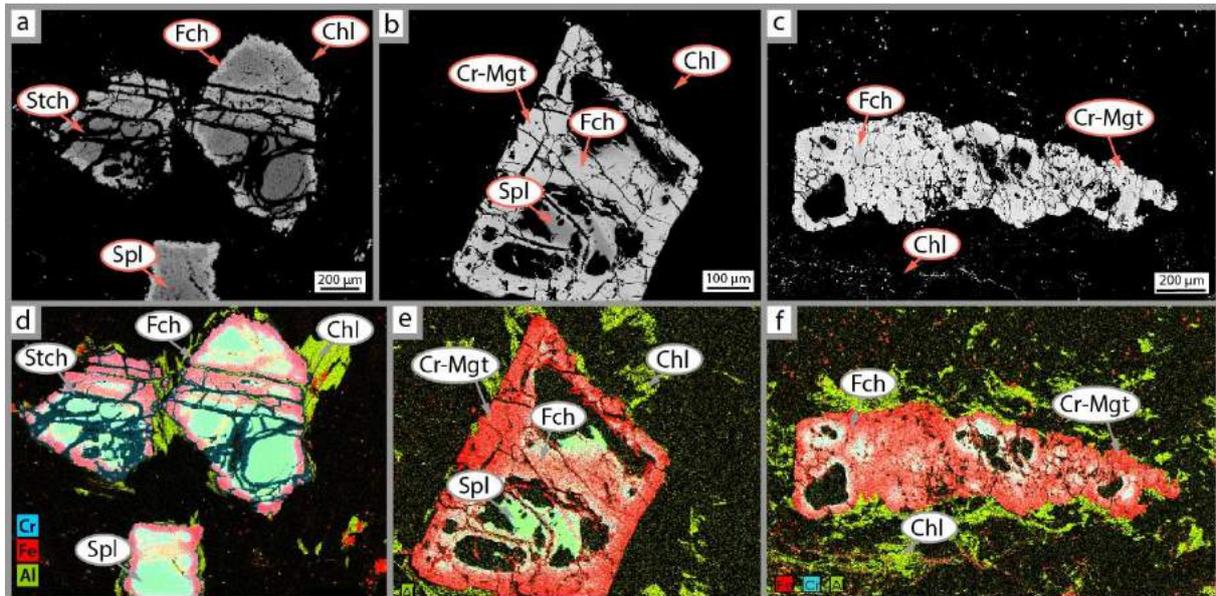


Figure IV-5 : (a, c, e) Images réalisées en microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés (BSE, *back-scattered electrons*) de spinelles des serpentinites hydrothermalisées d'Aït Ahmane Nord présentant divers degrés d'altération (de plus en plus altérées de a vers c). (b, d, f) Cartographies multi-élémentaires (Al, Cr, Fe) des mêmes grains de spinelle altérés. Les abréviations correspondent à : Stch : stichtite, Spl : cœurs de spinelle préservés de l'altération, Fch : ferritchromite, Cr-Mgt : magnétite (environ 10 à 15 wt. % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Modifié d'après Hodel et al. (2017).

Ils présentent souvent de larges auréoles de Cr-Fe-spinelle, remplaçant parfois l'intégralité du spinelle initial (Hodel et al., 2017) (Fig. IV-5c, f.). Hodel et al. (2017) ont mis en évidence une large gamme de composition de ces Cr-Fe-spinelles (en rose, Fig. IV-6), ainsi que la présence de Cr-magnétite présentant des caractéristiques magnétiques proches de la magnétite mais une température de Curie plus basse, aux alentours de 535 °C (Fig. IV-3). Néanmoins la teneur en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de ces phases d'altération n'est jamais inférieure 9.70 wt. % (correspondant à un n de 0.15 dans la formule structurale des Cr-Fe-spinelles). L'altération des spinelles est également responsable de la précipitation de chlorite (Fig. IV-5).

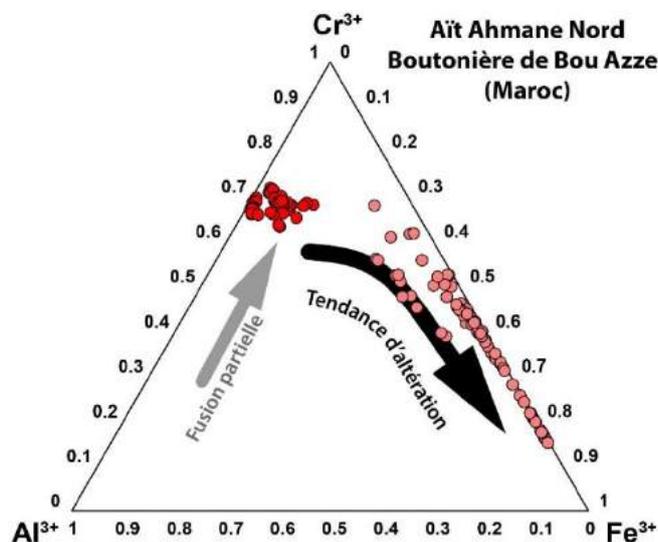


Figure IV-6 : Diagramme triangulaire des concentrations en cations trivalents  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans les spinelles (points rouges) et leurs auréoles d'altération (points roses) des serpentinites d'Aït Ahmane Nord

#### IV.4.2. Détermination des transitions de phases et des points de Curie

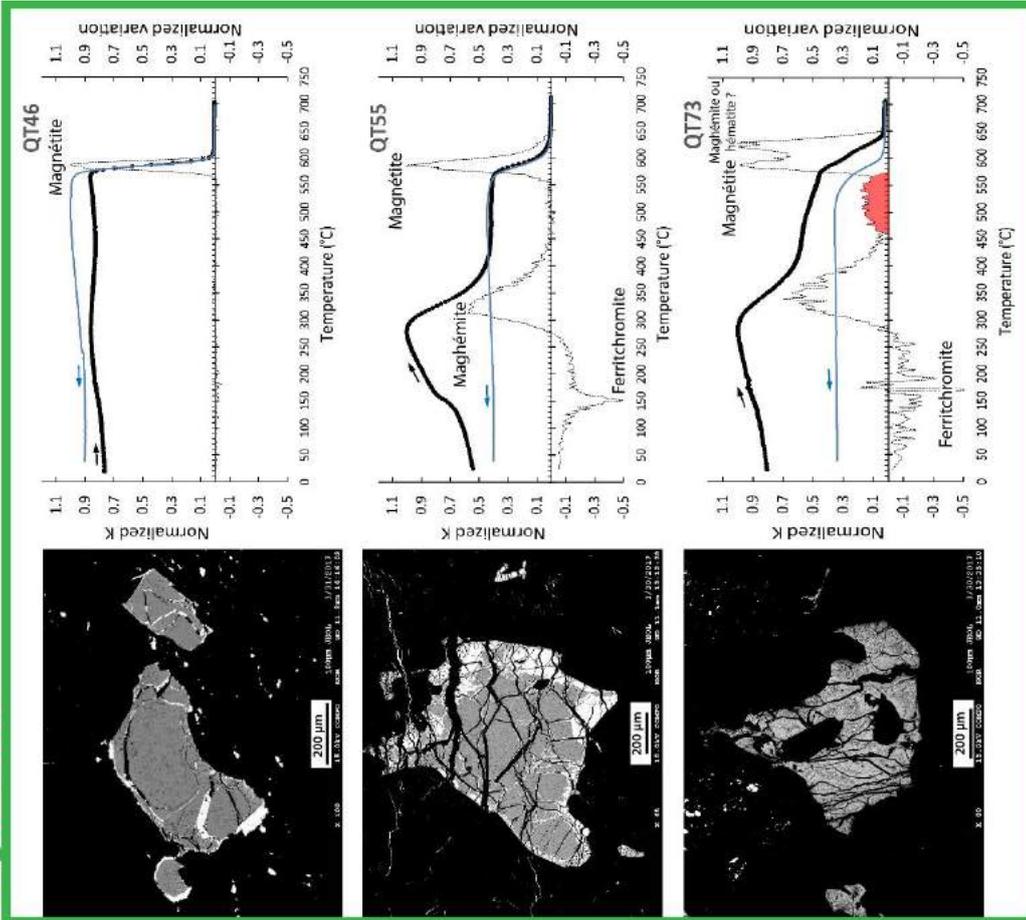
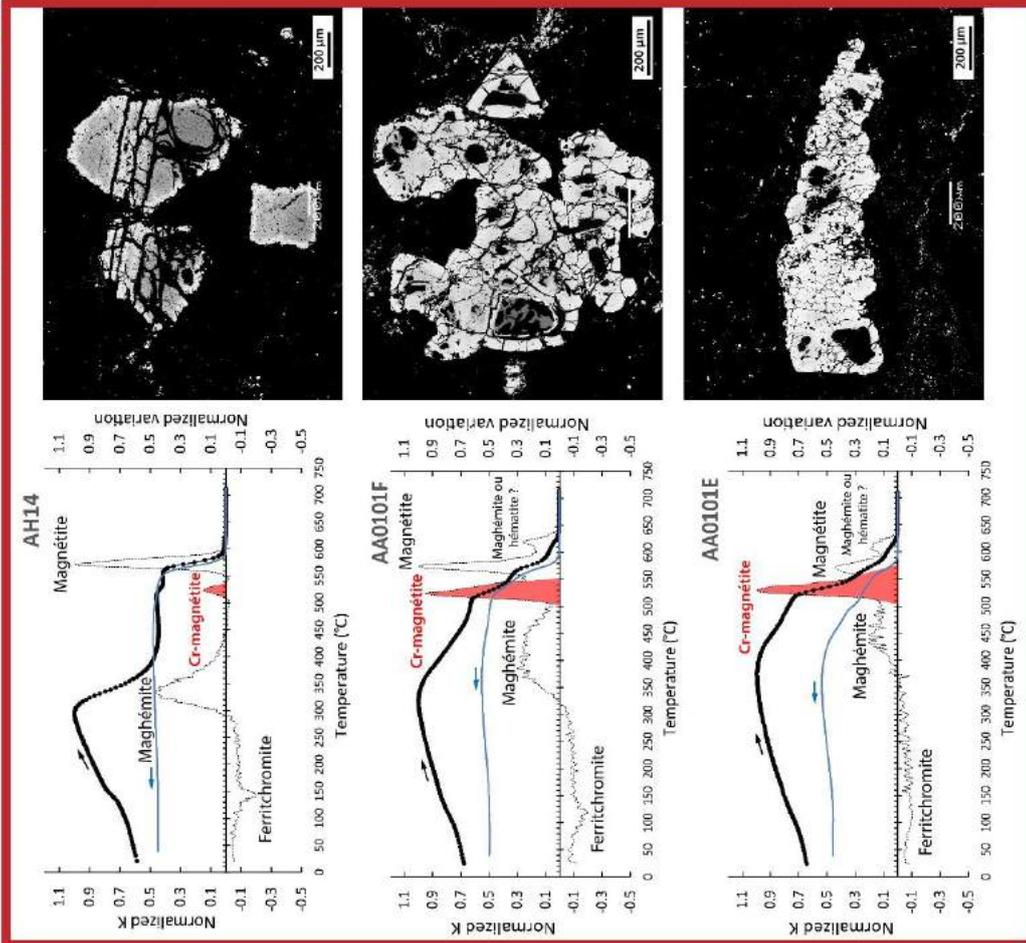
Les courbes de susceptibilité magnétique en chauffe réalisées pour les serpentinites des quatre unités ultramafiques montrent plusieurs transformations minéralogiques et points de Curie. Il apparaît sur toutes les courbes une augmentation subite de la susceptibilité magnétique aux environs de 130 °C lors de la première chauffe (Fig. IV-7). Cette augmentation n'est pas réversible. La susceptibilité magnétique continue de croître pour atteindre un maximum entre 300 et 350 °C. Une première diminution de la susceptibilité magnétique s'en suit jusqu'entre 400 et 450 °C, marquant un premier point de Curie plus ou moins franc entre ces températures. Ensuite, les courbes sont généralement stables jusqu'à 500°C, température à partir de laquelle, elle diminue fortement en indiquant un ou deux points de Curie autour de 535 et de 575 °C.

Ce double point de Curie autour de la température de Curie de la magnétite n'est présent que pour les serpentinites d'Aït Ahmane Nord et jamais dans celles des unités ultramafiques de l'Araguaia Belt (à l'exception d'un échantillon, QT73), d'Aït Ahmane Sud et de l'ophiolite de Khzama, qui comportent seulement le point de Curie de la magnétite quasi-pure aux alentours de 575 °C (Fig. IV-7).

Nous avons précédemment mis en évidence que l'altération des spinelles dans les serpentinites hydrothermalisées d'Aït Ahmane Nord été très liée à l'épisode hydrothermal responsable de la formation des veines de magnétite (Cf. Chapitre II, Hodel et al., 2017 et Hodel et al., soumis). Dans Hodel et al. (2017) nous avons introduit le rapport  $CrM/M$ , correspondant au rapport des contributions relatives de la Cr-Magnétite ( $T_c = 530-540$  °C) par rapport à celle de la magnétite quasi-pure ( $T_c = 575$  °C), calculées à partir du gradient normalisé des courbes de susceptibilité magnétique en chauffe (Fig. IV-7). Nous avons aussi montré que ce rapport  $CrM/M$  augmente drastiquement (de 0.13 à 2.12) à mesure que l'on se rapproche des veines de magnétite, attestant que la Cr-magnétite devenait la phase magnétique dominante dans ces serpentinites altérées.

Figure IV-7 : Mesures de susceptibilité magnétique en chauffe et images BSE des spinelles types de chaque échantillons pour les serpentinites d'Aït Ahmane Nord (Maroc), dont les spinelles sont très altérés, voir intégralement remplacés par de la ferritchromite et de la magnétite chromifère, et pour les serpentinites de l'Araguaia Belt (Brésil), dont les spinelles sont moins altérés (à l'exception des spinelles de l'échantillon QT73, intégralement remplacés par de la ferritchromite et de la magnétite chromifère). La courbe en pointillés correspond au gradient normalisé de la courbe de susceptibilité magnétique en chauffe permettant de quantifier la contribution relative de chaque espèce magnétique à la susceptibilité magnétique.

Aït Ahmane Nord Araguaia Belt



Les courbes de susceptibilité à basses températures (Fig. IV-8) permettent de distinguer des points de Curie en dessous de la température ambiante. Nous avons sélectionné pour ces analyses deux échantillons de serpentinites de l'unité d'Aït Ahmane Nord (AH14, dont les spinelles sont relativement peu altérés, Fig. IV-5a, d et AA0101E, dont les spinelles sont très altérés, Fig. IV-5c, f) en raison de l'évidence de la présence du plus grand nombre de phases magnétiques différentes. Sur ces courbes de susceptibilité en froid, deux transitions sont visibles. Une première transition apparaît vers 120K et pourrait ainsi correspondre à la transition de Verwey de la magnétite (Fig. IV-10). La présence de Cr et possiblement d'Al dans le réseau cristallin de la magnétite engendre une baisse de cette transition (initialement à 121K pour la magnétite pure) ou une suppression de cette transition entre une structure de spinelle inverse vers une structure monoclinique lors du refroidissement (Gattacceca et al., 2011). Cette transition semble en effet plus large pour l'échantillon AA0101E (Fig. IV-8b) bien que cela puisse être dû à la dispersion des données. En revanche, une transition est nettement visible vers 40-50K pour les deux échantillons. La transition apparaît légèrement à plus haute température et plus large dans l'échantillon AH14 (autour de 50K, Fig. IV-8a) que dans l'échantillon AA0101E où elle est bien marquée autour de 40K (Fig. IV-8b).

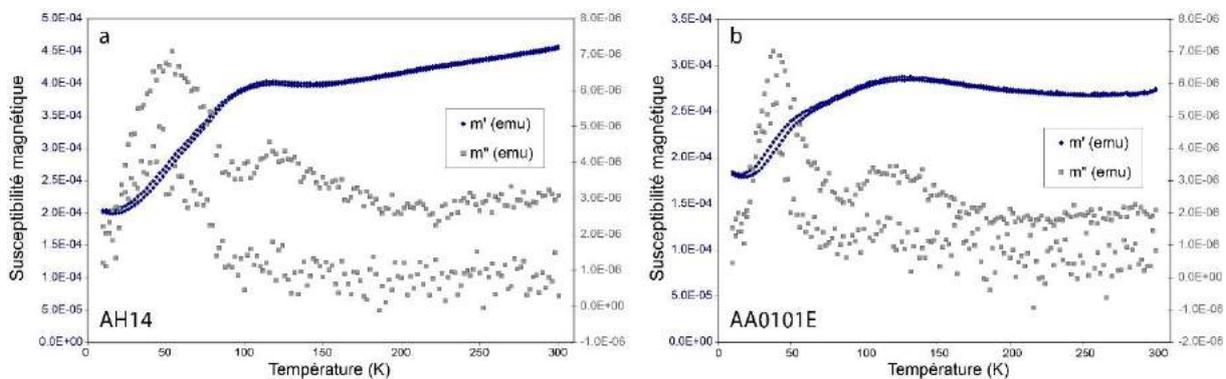


Figure IV-8 : Mesures de susceptibilité magnétique à basses températures pour deux serpentinites de l'unité ultramafique d'Aït Ahmane Nord : AH14 dont les spinelles sont assez peu altérés et AA0101E dont les spinelles sont intégralement remplacés par de la ferritchromite et de la magnétite chromifère.

#### IV.4.3. La taille des grains

Les résultats des analyses magnétiques réalisées sur des serpentinites de l'Araguaia betl sont donnés en Annexe 9, celles des serpentinites de Khzama, d'Aït Ahmane Sud et Nord en Annexe 10, à la fin de ce manuscrit.

Les paramètres d'hystérésis apportent une première évaluation de la taille des grains des populations magnétiques en présence dans la roche analysée. Pour cela, ces paramètres sont

classiquement représentés dans un diagramme de Day (Day et al., 1977 ; Dunlop, 2002a, 2002b, Cf. partie I.3.4) dans lequel les différentes aires représentent des domaines de tailles différentes (du plus petit au plus grossiers SD pour *single domain*, PSD pour *pseudo-single domain* et MD pour *multi domain*) (Fig. IV-9). Il est cependant important de mentionner que ces classifications ne permettent pas de distinguer les mélanges de grains de tailles différentes.

Comme évoqué précédemment (Cf. partie II.3, Hodel et al. 2017), les serpentinites hydrothermalisées d'Aït Ahmane Nord présentent des grains magnétiques de tailles plus grossières que ce qui est généralement décrit pour des serpentinites, tandis que les serpentinites moins affectées par l'épisode hydrothermal présentent des tailles de grains similaires à celles rapportées dans la littérature (e.g. Oufi et al., 2002 ; Maffione et al., 2014 ; Bonnemains et al., 2016, Fuji et al., 2016a) (Fig. IV-9). Les échantillons les moins altérés (triangles rouge, Fig. IV-9) présentent des rapports  $M_r/M_s$  variant entre 0.03 et 0.20 et pour des rapports  $H_{cr}/H_c$  compris entre 1.99 et 4.16. Les échantillons les plus hydrothermalisés (triangles vert, Fig. IV-9) sont eux caractérisés par de très hauts rapports  $H_{cr}/H_c$ , compris entre 3.63 et 6.50 et des rapports  $M_r/M_s$  inférieurs à 0.04.

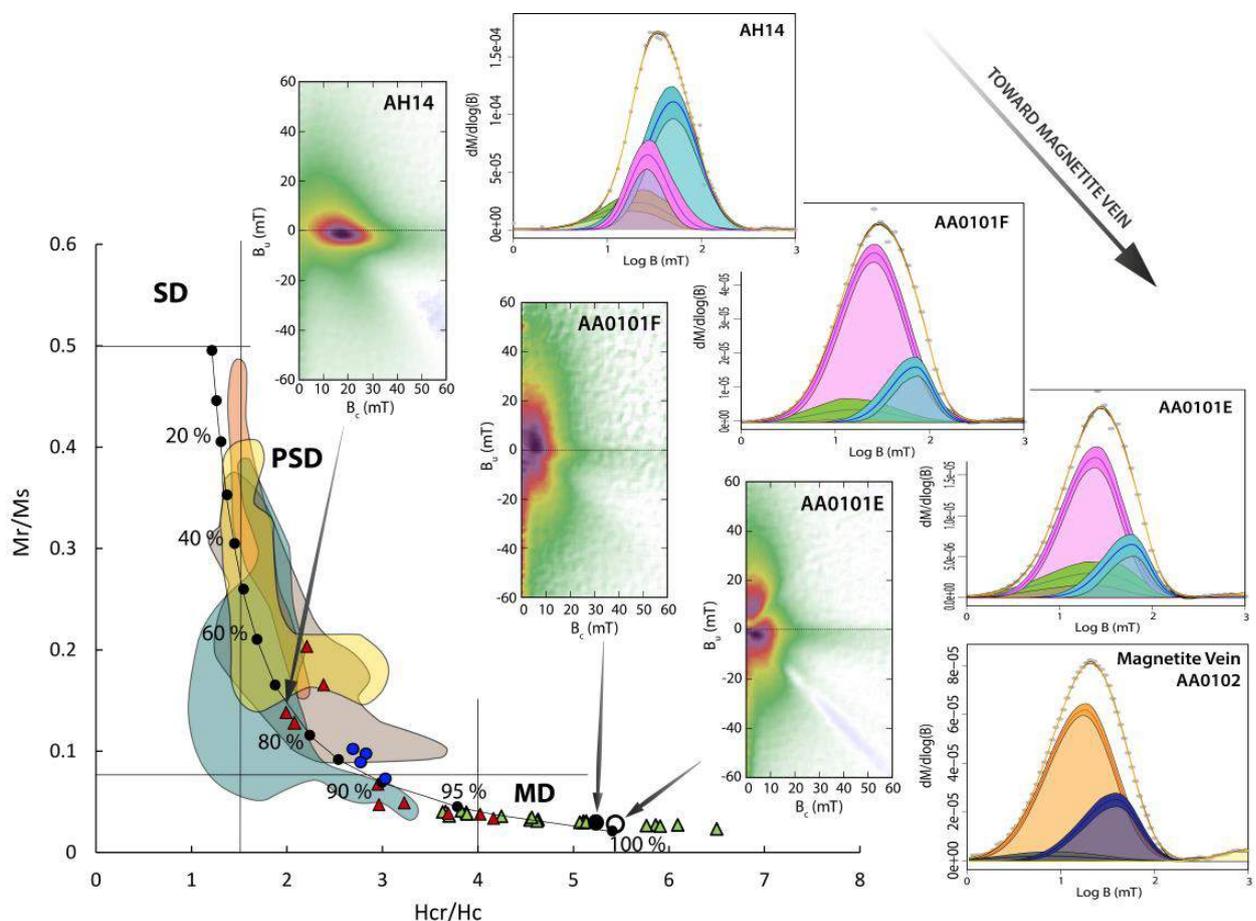


Figure IV-9 : Représentation des rapports des paramètres d'hystérésis dans un diagramme de Day (Day et al., 1977) pour les serpentinites d'Aït Ahmane Nord. Les triangles verts correspondent aux serpentinites très affectées par l'épisode hydrothermal précédemment évoqué et les rouges aux serpentinites moins affectées. Les cercles bleus correspondent à la magnétite pure des veines de magnétite massives. Les différentes aires délimitées par les lignes noires représentent des domaines de différentes tailles de grain, du plus petit au plus grossier : SD pour *single domain*, PSD pour *pseudo-single domains* et MD pour *multi domains*. Les champs de couleur sur le diagramme correspondent aux données de la littérature pour des serpentinites et des péridotites serpentinisées issues de Oufi et al. (2002) en bleu, de Maffione et al. (2014) en rouge, de Bonnemains et al. (2016) en jaune, et enfin de Fujii et al. (2016a) en marron. La courbe noire est une courbe de mélange théorique entre des grains SD et MD, les pourcentages correspondent à la portion de MD (Dunlop et al., 2002b). Ce diagramme révèle que les grains magnétiques sont bien plus grossiers dans les serpentinites hydrothermalisées que dans le reste de l'échantillonnage ou dans les serpentinites de la littérature. Cette tendance est confirmée par les diagrammes de FORC (au centre) et les déconvolutions de courbes d'IRM (à droite), qui indiquent des coercivités bien plus basses (caractéristiques des gros grains, MD) dans les serpentinites les plus hydrothermalisées.

Dans les autres serpentinites marocaines, celles du massif d'Aït Ahmane Sud et celles de l'ophiolite de Khzama, les tailles de grains sont similaires à celles couramment observées pour des serpentinites (e.g. Oufi et al., 2002 ; Maffione et al., 2014 ; Bonnemains et al., 2016, Fuji et al., 2016a) (Fig. IV-10). Les serpentinites du massif d'Aït Ahmane Sud présentent une plus large gamme de taille de grains magnétiques que celles de l'ophiolite de Khzama, avec des rapports  $M_r/M_s$  variant entre 0.04 et 0.27 et 0.04 et 0.08 respectivement et des rapports  $H_{cr}/H_c$  compris entre 1.53 et 3.97 et 2.16 et 4.21 respectivement.

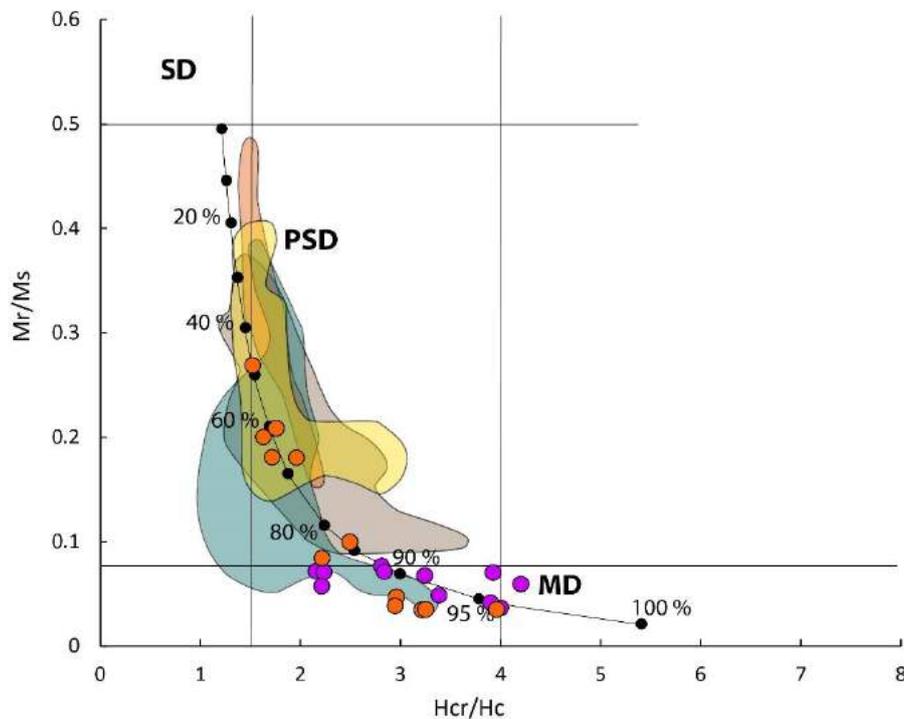


Figure IV-10 : Représentation des rapports des paramètres d'hystérésis dans un diagramme de Day (Day et al., 1977) pour les serpentinites d'Aït Ahmane Sud (en orange) et de l'ophiolite de Khzama (en violet). Les différentes aires délimitées par les lignes noires représentent des domaines de différentes tailles de grain, du plus petit au plus grossier : SD pour *single domain*, PSD pour *pseudo-single domains* et MD pour *multi domains*. Les champs de couleur de références sont les mêmes que dans la Figure IV-9. La courbe noire est une courbe de mélange théorique entre des grains SD et MD, les pourcentages correspondent à la portion de MD (Dunlop et al., 2002b).

Les serpentinites des unités ultramafiques brésiliennes de l'Araguaia Belt présentent, comme les serpentinites de l'unité d'Aït Ahmane Sud, une large gamme de variation de la taille des grains magnétiques et des tailles similaires à celles couramment observées dans les serpentinites (e.g. Oufi et al., 2002 ; Maffione et al., 2014 ; Bonnemains et al., 2016, Fuji et al., 2016a) (Fig. IV-11). Les rapports  $M_{rs}/M_s$  et  $H_{cr}/H_c$  des serpentinites de l'Araguaia Belt sont respectivement compris entre 0.03 et 0.43 et 1.62 et 4.3 (mis à part un échantillon ayant un rapport  $H_{cr}/H_c$  de 4.92, QT40, Fig. IV-11).

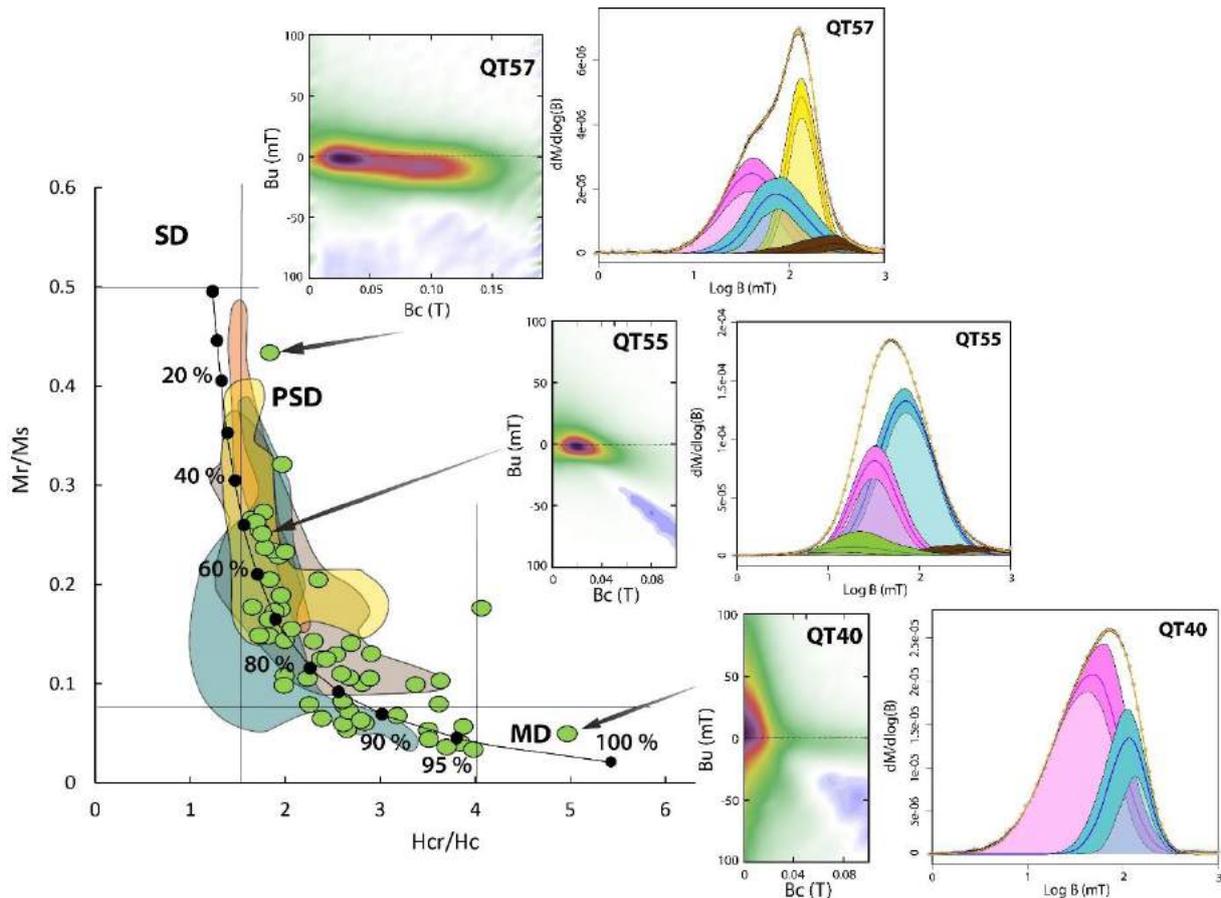


Figure IV-11 : Représentation des rapports des paramètres d'hystérésis dans un diagramme de Day (Day et al., 1977) pour les serpentinites de l'Araguaia Belt. Les différentes aires délimitées par les lignes noires représentent des domaines de différentes tailles de grain, du plus petit au plus grossier : SD pour *single domain*, PSD pour *pseudo-single domains* et MD pour *multi domains*. Les champs de couleur de références sont les mêmes que dans la Figure IV-9. La courbe noire est une courbe de mélange théorique entre des grains SD et MD, les pourcentages correspondent à la portion de MD (Dunlop et al., 2002b). Les diagrammes du centre sont des diagrammes de FORC et les courbes à droites des acquisitions d'IRM.

Afin de contraindre au mieux les répartitions de tailles de grains, des acquisitions d'IRM et de FORC (Cf. partie I.3.4) ont été réalisées sur les serpentinites de l'unité Nord d'Aït Ahmane (Maroc) et de de l'Araguaia Belt (Brésil). Pour les serpentinites de la section marocaine d'Aït Ahmane Nord, les données d'IRM attestent de l'accroissement d'une composante de basse coercivité avec la taille des grains (Fig. IV-9). Elle est aussi reflétée par des FORCs indiquant

des tailles de grains grandissantes, allant d'une taille monodomaine (SD) pour les serpentinites peu affectées par l'hydrothermalisme, celles présentant les rapports  $H_{cr}/H_c$  les plus bas (même si cet échantillon se trouve dans le domaine PSD du diagramme de Day) vers des grains clairement multidomaines (ou montrant un double vortex caractéristique des très gros grains) pour les serpentinites hydrothermalisées se trouvant dans le domaine MD du diagramme de Day (Fig. IV-9). De la même manière, pour les serpentinites brésiliennes de l'Araguaia Belt, les IRM et les FORCs indiquent la présence de grains monodomaines, pseudomonodomaines et multidomaines (Fig. IV-11 et Fig. IV-12). L'échantillon QT57, montrant le plus haut rapport  $M_{rs}/M_r$  (0.43) est en réalité composé de deux types oxydes magnétiques de coercivités contrastées (Fig. IV-11). Ce signal correspond probablement à un mélange de magnétite et d'hématite. Cette présence d'hématite est aussi détectée pour des échantillons présentant des tailles de grains de magnétite plus importante (échantillon QT33, Fig. IV-12). Comme le montre leur diagramme de FORC, les échantillons présentant un bas rapport  $M_{rs}/M_s$  et haut rapport  $H_{cr}/H_c$  sont déjà des grains monodomaines bien qu'ils ne tombent pas graphiquement dans le champ des grains SD dans le diagramme de Day (Fig. IV-11).

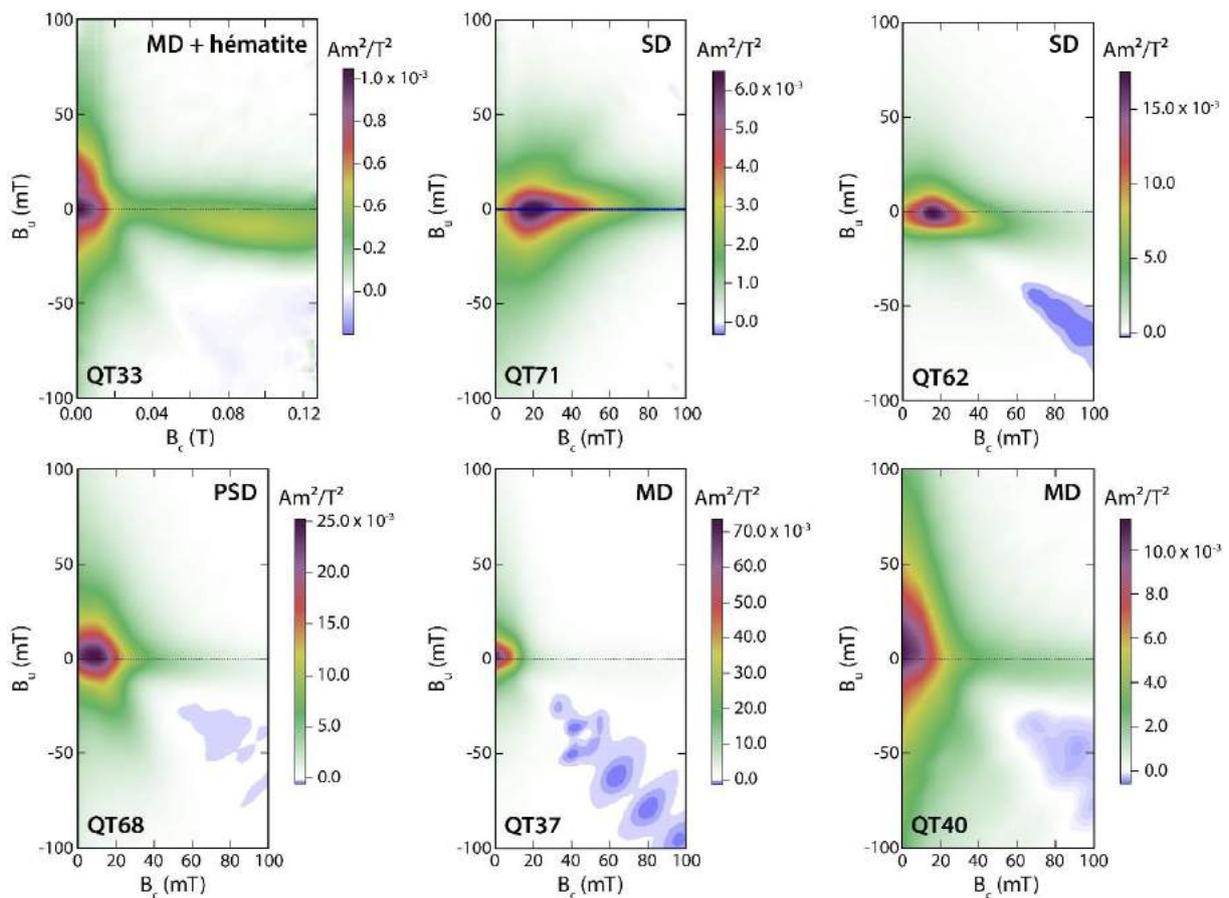


Figure IV-12 : Sélection de diagrammes de FORCs illustrant le large panel de tailles de grains au sein des serpentinites de l'Araguaia belt.

## IV.5. Discussion

### IV.5.1. Identification des phases magnétiques présentes

Les courbes de susceptibilité magnétique en chauffe révèlent plusieurs points de Curie et des transformations minéralogiques, indiquant la présence de différentes phases magnétiques dans les serpentinites de tous les massifs étudiés. La partie de haute température des courbes ( $T < 500$  °C) témoigne de la présence de magnétite pure, parfois associée à un peu d'hématite pour quelques échantillons des serpentinites des quatre massifs. Cette phase d'hématite est aussi exprimée dans les acquisitions de FORCs et d'IRM lorsqu'elle est visible en susceptibilité magnétique en chauffe. En plus de ces minéraux classiques que sont l'hématite et la magnétite, les courbes de susceptibilité magnétique en chauffe ainsi que les mesures de susceptibilité magnétique à basses températures permettent ici de détecter la présence des minéraux de la suite des Cr-Fe-spinelles.

#### IV.5.1.1. Cr-magnétite

La phase ayant une température de Curie autour de 535 °C correspond probablement à de la magnétite contenant des impuretés. Cette phase est uniquement présente dans les serpentinites de l'unité nord d'Aït Ahmane. L'élargissement de la transition de Verwey visible en magnétométrie à basses températures (Fig. IV-8) pourrait également correspondre à une magnétite contenant des impuretés, mais de nouvelles mesures de ce type devront être réalisées pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

Les analyses chimiques réalisées à la microsonde électronique sur les auréoles d'altérations autour des spinelles des serpentinites hydrothermalisées de cette unité d'Aït Ahmane Nord indiquent bien la présence d'une phase du système Cr-Fe-spinelles très riche en Fe (jusqu'à 86.10 wt.%, soit un  $n$  de 0.15 dans la formule structurale de cette série  $[\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}_{1-n}\text{Cr}_n)_2\text{O}_4]$ ) (Fig. IV-13). Cependant, cette valeur de  $n$  correspondrait selon la théorie à une température de Curie de 478 °C, soit une température inférieure à celle que nous obtenons ici (Robbins et al., 1971 ; Ziemniak and Castelli, 2003) (Fig. IV-2). La température de Curie de 535 °C que nous observons est en effet sensée correspondre à un  $n$  de 0.07 (Robbins et al., 1971 ; Ziemniak and Castelli, 2003) (Fig. IV-2).

Un tel  $n$  n'a été mesuré que dans les auréoles de magnétite des spinelles des unités de l'Araguaia Belt, de Khzama et d'Aït Ahmane Sud (Fig. IV-13) qui ne présentent pourtant qu'un

seul point de Curie à 575 °C, caractéristique de la magnétite pure (hormis un seul échantillon sur parmi les serpentinites de l'Araguaia Belt). Il y a donc une contradiction entre les données théoriques et les résultats obtenus ici. L'absence de décroissance progressive des températures de Curie à partir de 450°C qui devrait refléter la large gamme de composition de ces Cr-Fe-spinelles est également étonnante.

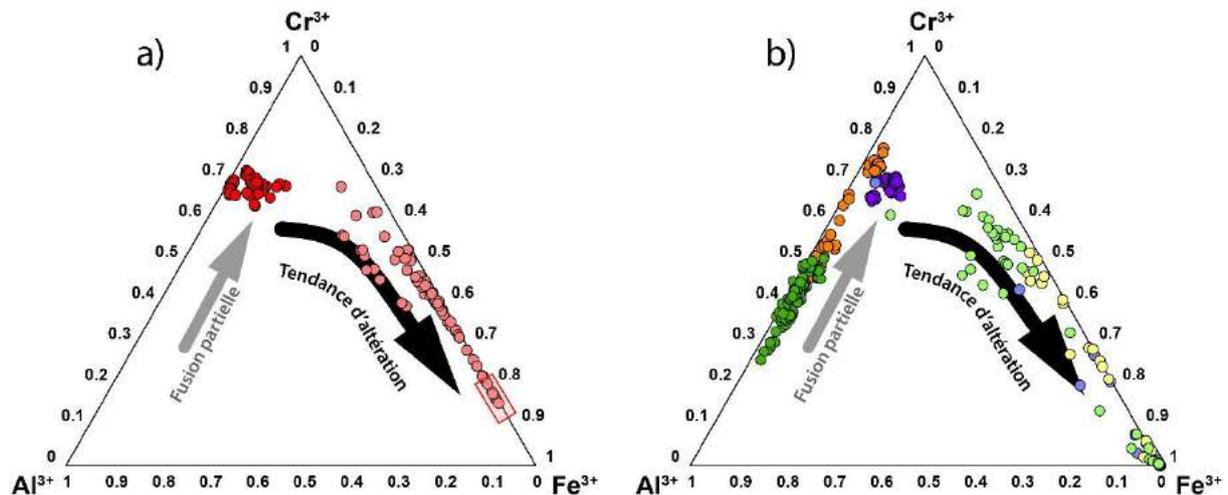


Figure IV-13 : Diagrammes triangulaires des concentrations des trois cations trivalents  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans les spinelles et les Cr-Fe-spinelles produits par leurs altération dans (a) les serpentinites de l'unité ultramafique d'Aït Ahmane Nord, pour lesquelles les mesures magnétiques révèlent la présence de Cr-magnétite, caractérisée par une température de Curie marquée aux alentours de 530-540 °C ; et (b) les serpentinites des trois autres unités étudiées Aït Ahmane Sud (en orange et jaune), Khzama (en violet) et de l'Araguaia Belt (en vert) pour lesquelles la Cr-magnétite n'est pas mise en évidence par les mesures magnétiques. Le cadre rouge sur le diagramme (a) représente la composition déduite de la Cr-magnétite.

Un exemple de double point de Curie dans l'intervalle 500-575 °C, similaire à celui observé dans les serpentinites d'Aït Ahmane Nord, a été observé dans des serpentinites dévoniennes du massif de Braszowice-Brzeznicza (Pologne, Kądziałko-Hofmokl et al., 2010). Ces auteurs interprètent le premier point de Curie aux alentours de 500-540 °C comme reflétant la présence de Cr-magnétite. Or, comme dans le cas d'Aït Ahmane Nord, le  $n$  mesuré pour les produits d'altération des spinelles de ces serpentinites est toujours supérieur à 0.1 contredisant ici aussi la théorie. Il est également important de noter que dans la même étude, une autre unité (Mnich) présente des  $n$  compris entre 0 et 0.2 mais n'affiche que le point de Curie de la magnétite quasi-pure contredisant, là encore, la théorie.

Ainsi, d'après nos mesures et l'exemple des serpentinites polonaises de Kądziałko-Hofmokl et al. (2010), la phase magnétite ayant un point de Curie compris entre 530 et 545 °C correspond à un Cr-Fe-spinelle ayant des  $n$  compris entre 0.1 et 0.2 (soit une teneur en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  comprise entre environ 6 et 13 wt. %, Fig. IV-13). Cette phase peut être désignée sous le terme de Cr-magnétite car elle a des propriétés magnétiques similaires à celle de la magnétite. Les Cr-

Fe-spinelles moins chromifères ( $n < 0.1$ , soit  $\text{Cr}_2\text{O}_3 < 5 \text{ wt. } \%$ ) ne semblent pas induire de point de Curie distinguable de celui de la magnétite quasi-pure et seront généralement assimilés à de la magnétite. Cela précise le domaine de la Cr-magnétite généralement utilisé dans les études portant sur la chimie des spinelles et de leurs produits d'altération, inspiré des travaux de Barnes & Roeder, (2001) (Fig. IV-14).

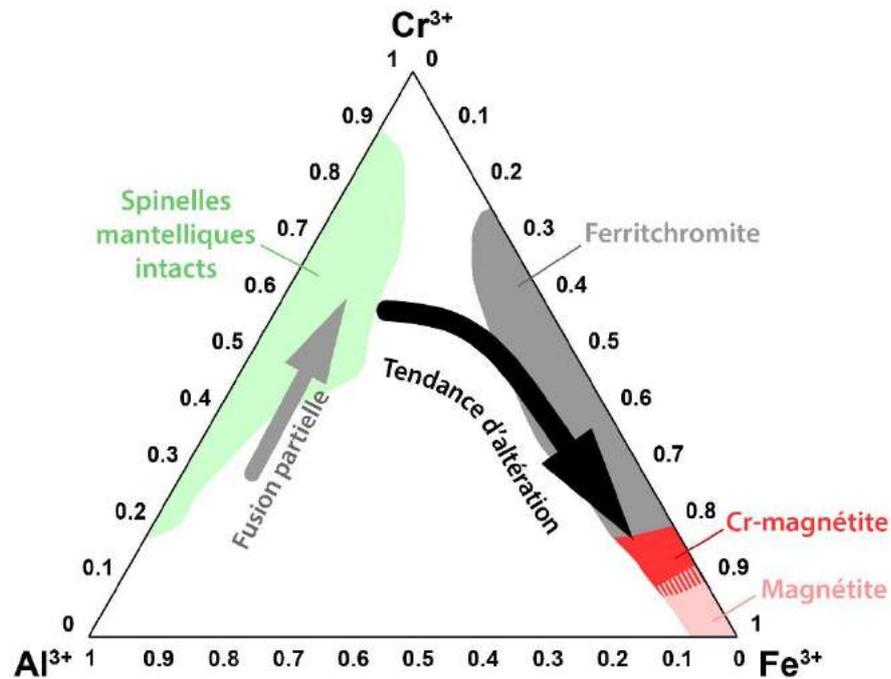


Figure IV-14 : Diagramme triangulaire des concentrations des trois cations trivalents  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  illustrant les domaines de composition des différents Cr-Fe-spinelles résultant de l'altération des spinelles mantelliques d'après Ahmed & Surour, (2016) réalisé à partir des travaux de Barnes & Roeder, (2001), mis à jour avec un domaine plus contraint pour la Cr-magnétite.

Les serpentinites de Aït Ahmane Nord sont également particulières de par les tailles importantes des grains magnétiques qu'elles contiennent ( $H_{cr}/H_c$  compris entre 3.63 et 6.50 pour les serpentinites les plus hydrothermalisées, et les plus riches en Cr-Magnétite) (Fig. IV-9). Ces tailles des grains sont plus importantes que celles habituellement décrites pour les serpentinites dans la littérature (e.g. Oufi et al., 2002 ; Maffione et al., 2014 ; Bonnemains et al., 2016, Fuji et al., 2016a) (Fig. IV-9). Ces gros grains ne sont pas non plus observés dans les serpentinites des trois autres massifs étudiés ici (Fig. IV-10 et Fig. IV-11). Il est fort probable que ces grains magnétiques correspondent aux larges auréoles de Cr-magnétite autour de spinelles dans ces serpentinites (Hodel et al., 2017).

Une nouvelle étude sur des échantillons synthétiques serait nécessaire pour comprendre les différences de comportements magnétiques entre les Cr-Fe-spinelles présentant un  $0.2 < n < 0.1$  ( $T_c$  environs  $535 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et ceux dont le  $n$  est inférieur à 0.1 (se comportant comme la

magnétite pure). Une telle étude pourrait aussi permettre de comprendre pourquoi malgré une grande gamme de  $n$  (Fig. IV-13), un seul ou un double point de Cuire s'exprime (Fig. IV-7), plutôt qu'une décroissance progressive de la susceptibilité magnétique, comme prédit par la théorie (Robbins et al., 1971 ; Ziemniak and Castelli, 2003) (Fig. IV-2).

#### IV.5.1.2. Ferritchromite

Une autre caractéristique des courbes de susceptibilité magnétique en chauffe tant pour les serpentinites du Brésil que pour celles du Maroc, est l'accroissement soudain de la susceptibilité lors de la première chauffe entre 130 et 150 °C (Fig. IV-7). Cet accroissement correspond probablement à une transformation chimique que certains auteurs attribuent à la déstabilisation d'une phase de ferritchromite (Horen et al., 2014 ; Hodel et al., 2017). Cet accroissement soudain se poursuit par une augmentation plus douce jusqu'à 300-400 °C formant un bombement qui n'est pas présent lors du refroidissement, indiquant bien la formation d'une phase qui est ensuite transformée à nouveau. Hormis cette bosse, les courbes sont généralement réversibles, c'est-à-dire qu'elles retrouvent quasiment la même valeur de susceptibilité magnétique lors du retour à la température ambiante. Ceci indique bien qu'il s'agit de la transformation d'une phase non-magnétique ou faiblement magnétique en phase magnétique qui se déstabilise elle-même en une phase non- ou faiblement magnétique. Horen et al. (2014) et Hodel et al. (2017) ont proposé que cette tendance particulière soit due à la transformation d'une ferritchromite peu ou pas magnétique en une phase transitionnelle, peut-être de la maghémite qui se transformerait ensuite elle-même partiellement en hématite (Fig. IV-7). En effet, la forme du bombement est caractéristique de la maghémite (voir par exemple Gehring et al., 2009). La transformation pourrait être liée à une oxydation amenant à une mobilité des cations dans les différents sites par ségrégation dynamique (Domenichini et al., 1999, 2002).

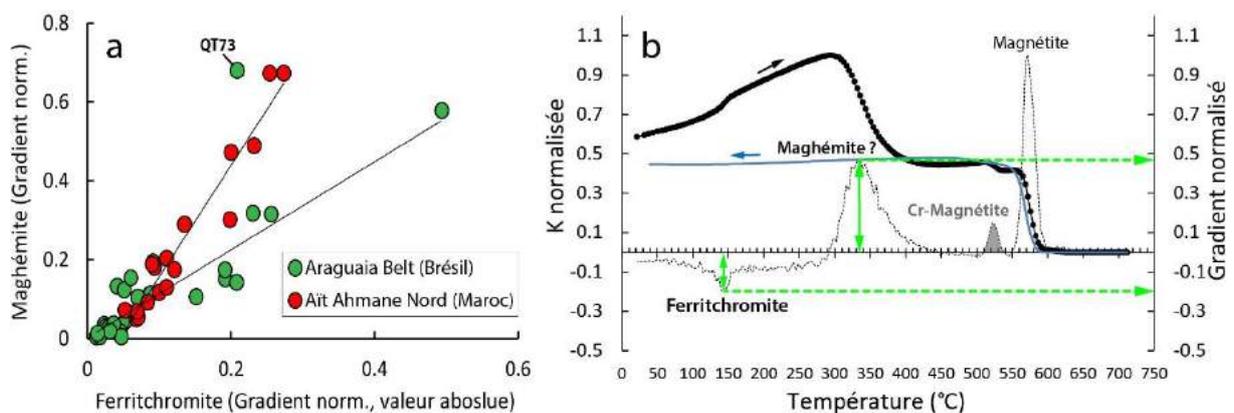


Figure IV-15 : (a) Diagramme binaire représentant la valeur du gradient normalisé de la déstabilisation de la prétendue maghémite par rapport à la valeur absolue du gradient normalisé de la déstabilisation de la ferritchromite visibles sur les courbes de susceptibilité magnétique en chauffe (b) exemple de courbe illustrant à quoi correspondent ces deux paramètres.

Le lien entre la formation de cette probable maghémite et la déstabilisation de la ferritchromite est clairement mis en évidence par des corrélations linéaires entre les contributions relatives de la déstabilisation de la ferritchromite à 130 °C et de celle de la maghémite passé 300 °C en termes de susceptibilité magnétique (Fig. IV-15).

La transition visible à 40-50 K (soit -223-233 °C) sur les courbes de susceptibilité magnétique à basse température est trop basse pour correspondre à un point de Curie théorique dans la gamme des ferritchromites présentes ici. Ce signal pourrait correspondre aux cœurs de spinelle préservés. Encore une fois, une vérification expérimentale de ces courbes théoriques serait nécessaire pour interpréter au mieux ces données.

#### IV.5.2. Processus d'altération

Les résultats présentés ici mettent en évidence des signatures magnétiques contrastées, associées à différents états d'altération des spinelles magmatiques des serpentinites des quatre massifs étudiés. Ces différences d'altération sont également visibles pétrographiquement et sont confirmées par la chimie *in situ* des différentes phases de Cr-Fe-spinelles en résultant. Pour les serpentinites de l'Araguaia belt, d'Aït Ahmane Sud et de Khzama, l'altération des spinelles est généralement peu importante et marquée par des bordures franches composées essentiellement de magnétite ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 < 5 \text{ wt. } \%$ ) ainsi que de ferritchromite ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 > 13 \text{ wt. } \%$ ) (Fig. IV-4 et Fig. IV-13b). A l'inverse les spinelles des serpentinites hydrothermalisées du massif d'Aït Ahmane Nord sont intensément altérées. Elles présentent une zonation importante, consistant en une transition graduelle de la ferritchromite à la Cr-magnétite ( $13 \text{ wt. } \% < \text{Cr}_2\text{O}_3 < 9.7 \text{ wt. } \%$ ) en bordure de grain (Fig. IV-5 et Fig. IV-13a).

Cette différence de schéma d'altération pourrait expliquer la différence de corrélation entre l'intensité de la déstabilisation de la ferritchromite et l'intensité de la déstabilisation de la maghémite produite par cette dernière entre les serpentinites d'Aït Ahmane Nord et celles de l'Araguaia Belt (Fig. IV-15). En effet, la gamme de composition plus large des ferritchromites d'Aït Ahmane Nord (largeur importante et caractère graduel des auréoles) pourrait expliquer leur déstabilisation plus progressive, moins marquée que pour les serpentinites de l'Araguaia Belt.

Une altération avancée des spinelles telle qu'observée dans les serpentinites d'Aït Ahmane Nord est généralement associée à un métamorphisme de type amphibolite, impliquant des températures de l'ordre de 500-600 °C (e.g. Barnes, 2000 ; Mellini et al., 2005 ; González-Jiménez et al., 2009 ; Ahmed and Surour, 2016). Or, comme détaillé précédemment dans Hodel et al. (2017), les serpentinites de l'unité ultramafique d'Aït Ahmane Nord ne présentent aucune évidence d'un tel métamorphisme. Elles présentent en effet des textures pseudomorphiques constituées de lizardite et d'assemblage lizardite/chrysotile (Cf. Chapitre II), témoignant de températures n'excédant pas les 350 °C (e.g. Evans, 2004 ; Schwartz et al., 2013). Inversement, les serpentinites de l'ophiolite de Khzama et de l'écaille d'Aït Ahmane Sud sont largement antigoritisées, attestant de températures plus importantes (>350 °C, e.g. Evans, 2004 ; Schwartz et al., 2013) et les spinelles de ces serpentinites sont très peu altérées (Fig. IV-4c, e). Les serpentinites d'Aït Ahmane Nord présentent en revanche la particularité d'avoir été affectées par un hydrothermalisme important, vraisemblablement un hydrothermalisme abyssal de type fumeur noir, à l'origine de la formation des veines magnétites massives qu'elles abritent et de l'altération importante des spinelles qu'elles contiennent (Cf. Chapitre II, Hodel et al., 2017 ; Hodel et al., soumis).

Ainsi, l'altération des spinelles dans les serpentinites semble également contrôlée par l'abondance de fluide associé au métamorphisme et par les propriétés physico-chimiques de ce dernier, notamment, son état redox (des conditions oxydantes favorisant la mobilité des cations trivalents), son pH (les ph acides favorisant la mobilité des métaux de transitions) et sa température. Une forte altération des spinelles chromifères associées à des assemblages minéralogiques de basses températures comme la lizardite et le chrysotile dans les serpentinites, ou plus largement des minéraux du faciès schiste vert dans d'autres roches (terrestres ou extraterrestres), pourrait alors être un indicateur d'une activité hydrothermale importante, comme c'est le cas pour les serpentinites d'Aït Ahmane Nord.

## IV.6. Conclusion

Cette étude couplée à celle présentée dans Hodel et al. (2017) révèle le potentiel qu'ont les mesures de susceptibilité magnétique en chauffe concernant la mise en évidence et l'identification des différents Cr-Fe-spinelles produits par l'altération des spinelles chromifères. Elles permettent en effet d'identifier la Cr-magnétite, caractérisée par un point de Curie marqué entre 530 et 540 °C, ainsi qu'une ferritchromite, mise en évidence par sa déstabilisation en maghémite à partir de 130 °C, produisant une augmentation de la susceptibilité magnétique à

cette température. Nous montrons également ici, ainsi que dans Hodel et al. (2017), qu'une courbe de variation normalisée des courbes de susceptibilité magnétique en chauffe permet une quantification relative des contributions des différentes phases magnétique à cette susceptibilité. Ces courbes ont notamment permis d'établir un lien clair entre la déstabilisation de la ferritchromite aux alentours de 130 °C et la déstabilisation de la maghémite produite à partir de 300 °C. Nous avons également proposé dans Hodel et al. (2017) un nouveau proxy magnétique, le rapport CrM/M, permettant de quantifier la contribution relative de la Cr-magnétite par rapport à celle de la magnétite (pure ou quasi pure, notamment celle formée lors de la serpentinitisation). La valeur numérique que constitue ce rapport peut être utilisée pour comparer efficacement les données magnétiques avec d'autres types de données chiffrées (compositions chimiques, densité, susceptibilité magnétique, etc.). Une telle approche peut bien sûr être étendue à d'autres espèces magnétiques, dans n'importe quel type d'échantillons.

Le couplage des données magnétiques et de chimie *in situ*, ainsi que la comparaison des résultats obtenus pour les quatre massifs, ont aussi permis de caractériser chimiquement la Cr-magnétite résultant de l'altération des spinelles magmatiques. Ainsi, la Cr-magnétite caractérisée par une température de Curie comprise entre 530 et 540 °C, correspond à un Cr-Fe-spinelle défini par la formule structurale  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}_{1-n}\text{Cr}_n)_2\text{O}_4$  avec un n compris entre 0.2 et 0.1, correspondant à des concentration en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de l'ordre de 6 à 13 wt. %.

Nous mettons aussi en évidence à travers la comparaison des degrés d'altération des spinelles des quatre massifs ici étudiés, cette altération n'est pas uniquement tributaire d'un haut grade métamorphique (amphibolite,  $T > 550$  °C, e.g. Barnes, 2000). En effet, les spinelles hautement altérées des serpentinites hydrothermalisées d'Aït Ahmane Nord ( $T < 350$  °C, Hodel et al., 2017, Hodel et al., soumis) semblent indiquer que l'abondance de fluide associé au métamorphisme, ainsi que les propriétés physico-chimiques de ce fluide (état red-ox, pH, température, etc.), peuvent également contrôler l'altération des spinelles, même à basse température ( $< 350$  °C). Ainsi, une forte altération des spinelles chromifères associées à des assemblages minéralogiques de basses températures pourrait être un indicateur d'une activité hydrothermale importante dans des roches ultramafiques ou mafiques, terrestres ou extraterrestres.

# CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES



## Conclusion générale

Les travaux présentés ici portent sur l'étude géochimique et magnétique des serpentinites d'ophiolites associées à des sutures panafricaines en bordure des cratons ouest africain et amazonien. Cette thèse se focalise sur la fin du Précambrien, le Néoprotérozoïque, une période charnière dans l'histoire de la Terre, par l'étude de ces objets géologiques datés entre 800 et 700 Ma. En effet, ces unités ophiolitiques sont des témoins des subductions et de la lithosphère océanique passée, associées à la dislocation du supercontinent Rodinia. L'étude des processus de serpentinitisation témoigne aussi du paléoenvironnement océanique tel que l'hydrothermalisme abyssal et la chimie de l'océan profond au Néoprotérozoïque. Ce travail a permis d'apporter des contraintes sur les contextes géodynamiques associés aux unités ophiolitiques de l'Anti-Atlas et de l'Araguaia Belt ici étudiées. Il met aussi en évidence l'intérêt des mesures magnétiques dans l'étude de la mobilité du fer lors de processus hydrothermaux affectant des serpentinites, ainsi que leur capacité à tracer le degré d'altération des spinelles chromifères dans les serpentinites, approche pouvant être étendue à d'autres types de roches. Enfin, une contrainte majeure sur la chimie des océans au Néoprotérozoïque est proposée par la détermination du  $\delta^{18}\text{O}$  des océans profonds entre 760 et 700 Ma.

Les premières cibles de ce travail sont les massifs ophiolitiques de Khzama et d'Aït Ahmane affleurant dans l'Anti-Atlas marocain. Les études de terrain, pétrographiques et géochimiques (les premières réalisées sur les roches ultramafiques de ces unités) ont dans un premier temps permis de confirmer le lien supposé entre ces sections ophiolitiques et les complexes d'arc intra-océaniques fossiles d'Iriri-Tachakoucht-Tourtit pour Khzama et de Bougmane pour les unités d'Aït Ahmane. En effet, en plus d'être associées à des laves d'arc (Bodinier et al., 1984 ; Naidoo et al., 1991 ; El Boukhari *et al.*, 1992), les serpentinites de ces unités sont caractérisées par de très faibles concentrations en éléments incompatibles comme Al, Ti, HREE et HFSE et par des spinelles présentant des Cr# très élevés et des Mg# bas, attestant d'un protolithe hautement réfractaire, caractéristique d'une zone de subduction. Le contexte le plus probable concernant la genèse de ces sections de lithosphère est ainsi un même centre d'accrétion arrière-arc intra-océanique, à la marge du supercontinent Rodinia, en accord avec les reconstitutions paléogéographiques (Torsvik, 2003 ; Li et al., 2008, 2013). Nous proposons également un modèle concernant la formation des veines de magnétite massives et l'altération des serpentinites et des spinelles chromifères de l'unité d'Aït Ahmane Nord. Il apparaît que le triptyque serpentinites altérées, spinelles altérées et veines de magnétite

centimétriques, constitue un système hydrothermal abyssal fossile, de type fumeur noir. Dans ce type d'hydrothermalisme, le fluide n'est autre qu'un dérivé d'eau de mer, partiellement équilibré avec la lithosphère océanique traversée. Ainsi, les compositions isotopiques de l'oxygène des veines de magnétite précipitées à partir de ce fluide nous ont permis de proposer une valeur du  $\delta^{18}\text{O}$  des océans néoprotérozoïques profonds de  $-1.33 \pm 0.98 \text{ ‰}$  (VSMOW), soit une valeur très similaire à l'actuel (entre  $-1$  et  $+1 \text{ ‰}$  VSMOW). Cette valeur d'une précision encore jamais atteinte pour une période si ancienne, de par la qualité de l'archive isotopique que constitue la magnétite pure de ces veines, constitue une nouvelle valeur de référence pour l'estimation des paléotempératures. Elle tranche également le débat concernant la constance ou la croissance du  $\delta^{18}\text{O}$  des océans au cours des temps géologiques en attestant d'une constance de ce dernier au moins depuis le Néoprotérozoïque.

Concernant le travail sur les unités ophiolitiques démembrées de l'Araguaia belt au Brésil, il s'agit, comme pour les serpentinites marocaines, de la première étude apportant des données géochimiques en éléments traces (en roche totale) sur les unités ultramafiques de ces sections. Nous mettons ici en évidence que ces unités sont sans doute les reliques de la partie sommitale d'une colonne mantellique constituée de roches résiduelles hautement réfractaires et présentant d'importantes évidences de percolation de magma. L'étude géochimique de ces serpentinites atteste qu'elles dérivent d'un protolithe périclitique ayant enduré une fusion partielle importante ( $14 < f < 24 \%$ ). Nos travaux de modélisation géochimique indiquent qu'elles pourraient résulter d'une fusion anhydre au niveau d'une dorsale médio-océanique associée à des processus de refertilisation magmatique semblables à ceux modélisés pour les périclites et serpentinites récentes. La chimie des cœurs des spinelles de ces serpentinites est en accord avec ces modèles de fusion et témoigne aussi d'interactions du protolithe de ces serpentinites avec des magmas de type MORB. Les basaltes associés aux roches ultramafiques présentent des signatures N-MORB et E-MORB. Ces évidences géochimiques vont à l'encontre du contexte de supra-subduction proposé par Paixão (2009) concernant la genèse de ces sections de lithosphère. Les données acquises au cours de ce travail nous permettent de proposer ici deux nouvelles hypothèses. La nature proximale des métasédiments faiblement métamorphisés abritant les écailles ophiolitiques (*Tocantins group*) ainsi que l'absence de section crustale développée semblent s'accorder avec les précédents travaux de Kotschoubey et al. (2005) présentant ces unités comme les restes d'un proto-océan ou d'une marge passive hyperextendue en bordure du craton amazonien. Cependant, le caractère hautement réfractaire des serpentinites semble peu compatible avec cette hypothèse. Ainsi, bien que ce fort appauvrissement puisse

être attribué à un héritage (une fusion antérieure de la lithosphère sous-continentale), nous proposons une hypothèse alternative. L'ensemble du *Tocantins Group* pourrait constituer un prisme d'accrétion fossile associés à une subduction de vergence Est, au sein duquel sont piégés des fragments de lithosphère océanique plus mature, issus de la plaque plongeante. Les restes de l'éventuel arc volcanique associé, ce dernier constituant le prolongement de l'arc de Goiás (Néoprotérozoïque) situé au Sud de l'Araguaia Belt, pourraient être aujourd'hui sous le bassin de Paranaíba (Paléozoïque). Concernant l'histoire hydrothermale des roches ultramafiques, les observations pétrographiques et géochimiques indiquent une serpentinisation statique impliquant des températures généralement inférieures à 350 °C et s'étant probablement opérée en deux temps : une première serpentinisation en domaine océanique, suivie d'un deuxième épisode de métasomatisme impliquant des fluides issus des sédiments encaissants, responsable de très forts enrichissements en LILE (notamment Cs et Ba) ainsi qu'en B et en Li dans les serpentinites, notamment en bordure de grains.

Dans une étude comparative de l'état d'altération des spinelles chromifères des serpentinites des quatre unités cibles de ce travail, le couplage des données magnétiques et de chimie minérale, a permis d'identifier et de caractériser la Cr-magnétite résultant de l'altération des spinelles magmatiques. Caractérisée par une température de Curie comprise entre 530 et 540 °C, la Cr-magnétite correspond à un Cr-Fe-spinelle  $[\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}_{1-n}\text{Cr}_n)_2\text{O}_4]$  dont les concentrations en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont de l'ordre de 6 à 13 wt. %, correspondant à un n compris entre 0.2 et 0.1. Une utilisation originale des courbes de susceptibilité magnétique en chauffe a également permis d'établir un lien clair entre la déstabilisation de la ferritchromite aux alentours de 130 °C et la déstabilisation de la maghémite produite par cette dernière à partir de 300 °C. Cette approche permet également la quantification des contributions relatives des différentes phases magnétiques à la susceptibilité magnétique. Nous finissons enfin en proposant qu'une altération importante des spinelles chromifères malgré des évidences de basse température (<350 °C) peut être un indicateur d'une activité hydrothermale importante.

Dans son ensemble, ce travail de thèse montre que l'étude des serpentinites, même anciennes, permet d'apporter des contraintes fortes sur la géodynamique et le paléoenvironnement ancien, ici dans le contexte de la dislocation du supercontinent Rodinia.

## Perspectives

Au terme de ce travail de recherche de trois ans, si des éléments de réponse ont été apportés, de nombreuses questions scientifiques ont aussi été soulevées. Les perspectives de recherche à court terme sont multiples, qu'il s'agisse des unités ophiolitiques marocaines, brésiliennes et néoprotérozoïques en général. Je détaille ici celles qui me motivent le plus.

### Concernant les serpentinites marocaines

Des travaux de modélisation géochimique sont en cours dans le cadre d'une collaboration avec Antoine Triantafyllou sur les unités ophiolitiques de Khzama et d'Aït Ahmane. Si une grande partie des résultats obtenus sur ces unités a été présentée dans ce manuscrit, ces derniers seront prochainement associés à ces travaux de modélisation ainsi qu'à une étude pétro-géochimique des roches mafiques en vue d'une publication. La finalité de cette dernière sera de proposer un modèle géodynamique commun, expliquant la genèse de ces sections de lithosphère océanique néoprotérozoïque et leur obduction sur les complexes d'arc puis sur le craton ouest africain.

Une collaboration est également amorcée avec Baptiste Debret (ULB, Bruxelles, Belgique) afin d'approfondir les travaux portant sur la mobilité du fer impliqué dans la formation des veines de magnétite uniques des serpentinites d'Aït Ahmane Nord. Ce travail consistera dans un premier temps, dans l'analyse des compositions isotopiques du fer dans les serpentinites et dans les veines de magnétite.

Une perspective à plus long terme consiste en un travail sur des BIFs trouvés sur le terrain par Antoine Triantafyllou à proximité d'Aït Ahmane, notamment sur l'étude de l'éventuel lien entre ces BIFs et l'activité hydrothermale abyssale identifiée au sein des serpentinites d'Aït Ahmane Nord.

### Concernant les serpentinites brésiliennes

Le travail présenté ici sur les serpentinites de l'Araguaia Belt s'inscrit dans un travail d'équipe portant sur l'intégralité de la suture. Les perspectives à court terme concernant les unités ophiolitiques de l'Araguaia Belt consistent essentiellement dans la contrainte de leur contexte de formation et d'obduction. Elton L. Dantas (Université de Brasilia) mène actuellement une étude géochronologique d'envergure sur les unités ophiolitiques de l'Araguaia Belt et les sédiments associés (*Tocantins Group*) échantillonnés lors de la dernière

mission de terrain réalisée dans le cadre de ce travail de thèse. Les objectifs de cette étude sont doubles, ils consistent (1) à dater avec plus de précision les roches mafiques des unités ophiolitiques afin de mieux contraindre, dans le temps, l'accrétion de ces sections de lithosphère (ou leur exhumation dans le cadre d'une marge hyperextendue), et (2) à obtenir une statistique importante sur l'âge des zircons détritiques des sédiments du *Tocantins Group* et de l'*Estrondo Group*, afin de mieux contraindre les sources de ces sédiments. Une source majeure entre 700 et 550 Ma serait un argument fort en faveur de la proximité d'un arc volcanique (qui, s'il existe, serait aujourd'hui sous le bassin de Paranaíba, dans la continuité de l'arc de Goiás plus au Sud).

Toujours dans l'optique de mieux contraindre l'origine de ces unités ophiolitiques, une autre perspective, concernant les serpentinites de l'Araguaia Belt, est de réaliser une étude complète des isotopes du Re et de l'Os afin de confirmer ou d'infirmer l'éventuel épisode de fusion hérité (potentiellement à 1.88 Ga) avancé pour expliquer le caractère hautement réfractaire des méta-harzburgites dans l'hypothèse d'une transition océan-continent.

Aussi, et enfin, une collaboration est lancée avec Céline Martin de l'Université de Charlotte (Caroline du Nord, USA) concernant les fortes concentrations en B des serpentinites de l'Araguaia Belt. Encore embryonnaire, cette collaboration consiste dans un premier temps à réaliser une étude pilote concernant les compositions isotopiques du B dans ces serpentinites.

### À plus long terme

Une des thématiques de recherche émergente de ce travail que j'aimerais développer à l'avenir est l'étude approfondie des processus hydrothermaux du Néoprotérozoïque. En effet, ces processus pourraient avoir eu des répercussions majeures, à l'échelle globale, sur la chimie des océans et sur le paléoenvironnement en général.



## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES



- Abrajano, T.A., Sturchio, N.C., Kennedy, B.M., Lyon, G.L., Muehlenbachs, K., and Bohlke, J.K., 1990, Geochemistry of reduced gas related to serpentinization of the Zambales ophiolite, Philippines: *Applied Geochemistry*, v. 5, p. 625–630, doi: 10.1016/0883-2927(90)90060-I.
- Ader, M., Sansjofre, P., Halverson, G.P., Busigny, V., Trindade, R.I.F., Kunzmann, M., and Nogueira, A.C.R., 2014, Ocean redox structure across the Late Neoproterozoic Oxygenation Event: A nitrogen isotope perspective: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 396, p. 1–13.
- Admou, H., 2000, Structuration de la paléo suture ophiolitique panafricaine de Bou Azzer-Siroua (Anti-Atlas central, Maroc): *Faculté des Sciences*. Marrakech.
- Admou, H., and Juteau, T., 1998, Discovery of a fossil oceanic hydrothermal system in the Late Precambrian Khzama ophiolite (Siroua massif, Anti-Atlas range, Morocco): *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Series IIA Earth and Planetary Science*, v. 5, p. 335–340.
- Admou, H., Razin, P., Egal, E., Youbi, N., Soulimani, A., Blein, O., Chevremont, P., Gasquet, D., Barbanson, L., Bouabdelli, M., and Anzar, C., 2013, Notice explicative de la Carte géologiques du Maroc (1/50 000), feuille Aït Ahmane: *Notes et Mémoires du service Géologique du Maroc*, p. carte.
- Agranier, A., Lee, C.-T.A., Li, Z.-X.A., and Leeman, W.P., 2007, Fluid-mobile element budgets in serpentinized oceanic lithospheric mantle: Insights from B, As, Li, Pb, PGEs and Os isotopes in the Feather River Ophiolite, California: *Chemical Geology*, v. 245, p. 230–241.
- Agricola, G., 1556, *De re metallica* (English translation: 1950): New York.
- Agrinier, P., and Cannat, M., 1997, Oxygen-isotope constraints on serpentinization processes in ultramafic rocks from the Mid-Atlantic Ridge (23°N): v. 153.
- Ahmed, A.H., 2013, Highly depleted harzburgite–dunite–chromitite complexes from the Neoproterozoic ophiolite, south Eastern Desert, Egypt: A possible recycled upper mantle lithosphere: *Precambrian Research*, v. 233, p. 173–192.
- Ahmed, A.H., Arai, S., Abdel-Aziz, Y.M., Ikenne, M., and Rahimi, A., 2009, Platinum-group elements distribution and spinel composition in podiform chromitites and associated rocks from the upper mantle section of the Neoproterozoic Bou Azzer ophiolite, Anti-Atlas, Morocco: *Journal of African Earth Sciences*, v. 55, p. 92–104, doi: 10.1016/j.jafrearsci.2009.02.005.
- Ahmed, H., Arai, S., Abdel-Aziz, Y.M., and Rahimi, A., 2005, Spinel composition as a petrogenetic indicator of the mantle section in the Neoproterozoic Bou Azzer ophiolite, Anti-Atlas, Morocco: *Precambrian Research*, v. 138.
- Ahmed, A.H., and Surour, A.A., 2016, Fluid-related modifications of Cr-spinel and olivine from ophiolitic peridotites by contact metamorphism of granitic intrusions in the Ablah area, Saudi Arabia: *Journal of Asian Earth Sciences*, v. 533, doi: 10.1016/j.jseaes.2016.03.010.
- Aït Malek, H.A., Gasquet, D., Bertrand, J.M., and Leterrier, J., 1998, Géochronologie U-Pb sur zircon de granitoïdes éburnéens et panafricains dans les boutonnières protérozoïques d'Igherm, du Kerdous et du Bas Drâa (Anti-Atlas occidentale, Maroc): *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, v. 327, p. 819–826.

- Allen, D.E., and Seyfried, W.E., 2005, REE controls in ultramafic hosted MOR hydrothermal systems: An experimental study at elevated temperature and pressure: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, p. 675–683, doi: 10.1016/j.gca.2004.07.016.
- Allerton, S., and Tivey, M.A., 2001, Magnetic polarity structure of the lower oceanic crust: *Geophysical Research Letters*, v. 28, p. 423–426, doi: 10.1029/2000GL008493.
- Alt, J.C., and Shanks, W.C., 2003, Serpentinization of abyssal peridotites from the MARK area, Mid-Atlantic Ridge: sulfur geochemistry and reaction modeling: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67, p. 641–653, doi: 10.1016/S0016-7037(02)01142-0.
- Alvarenga, C.J.S., Moura, C.A. V., Gorayeb, P.S.S., and Abreu F. A. M., 2000, Paraguay and Araguaia belts: Rio de Janeiro.
- Álvaro, J.J., Bellido, F., Gasquet, D., Pereira, M.F., Quesada, C., and Sánchez-García, T., 2014, Diachronism in the late Neoproterozoic–Cambrian arc-rift transition of North Gondwana: A comparison of Morocco and the Iberian Ossa-Morena Zone: *Journal of African Earth Sciences*, v. 98, p. 113–132, doi: 10.1016/J.JAFREARSCI.2014.03.024.
- Anderson, D.L., 1982, Hotspots, polar wander, Mesozoic convection and the geoid: *Nature*, v. 297, p. 391–393.
- Andreani, M., 2003, Les microstructures de déformation des serpentines et la partition sismique-asismique: exemple de la Californie: Université Joseph-Fourier - Grenoble I.
- Andreani, M., Escartin, J., Delacour, A., Ildefonse, B., Godard, M., Dymont, J., Fallick, A.E., and Fouquet, Y., 2014, Tectonic structure, lithology, and hydrothermal signature of the Rainbow massif (Mid-Atlantic Ridge 36°14'N): *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 15, p. 3543–3571, doi: 10.1002/2014GC005269.
- Andreani, M., Godard, M., and 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., in *GGeophysical Research EGU2009*, doi: 10.1029/2006GC001373.
- Andreani, M., Mével, C., Boullier, A.-M., and Escartín, J., 2007, Dynamic control on serpentine crystallization in veins: Constraints on hydration processes in oceanic peridotites: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 8, p. n/a-n/a, doi: 10.1029/2006GC001373.
- Anonyme, 1972, Penrose field conference on ophiolites, in *Geotimes*.
- Antonio, P.Y.J., D'Agrella-Filho, M.S., Trindade, R.I.F., Nédélec, A., de Oliveira, D.C., da Silva, F.F., Roverato, M., and Lana, C., 2017, Turmoil before the boring billion: Paleomagnetism of the 1880–1860 Ma Uatumã event in the Amazonian craton: *Gondwana Research*, v. 49, p. 106–129, doi: 10.1016/j.gr.2017.05.006.
- Arai, S., 1992, Chemistry of chromian spinel in volcanic rocks a potential guide to magma chemistry: *Mineralogical Magazine*.
- Arai, S., 1994, Compositional variation of olivine-chromian spinel in Mg-rich magmas as a guide to their residual spinel peridotites: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 59, p. 279–293, doi: 10.1016/0377-0273(94)90083-3.

- Arnold, T., Zorn, T., Bernhard, G., and Nitsche, H., 1998, Sorption of uranium(VI) onto phyllite: *Chemical Geology*, v. 151, p. 129–141, doi: 10.1016/S0009-2541(98)00075-8.
- Asimow, P.D., and Langmuir, C.H., 2003, The importance of water to oceanic mantle melting regimes: *Nature*, v. 421, p. 815–820.
- Augustin, N., Paulick, H., Lackschewitz, K.S., Eisenhauer, A., Garbe-Schönberg, D., Kuhn, T., Botz, R., and Schmidt, M., 2012, Alteration at the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field: Constraints from trace element and Sr-O isotope data: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 13, p. n/a-n/a, doi: 10.1029/2011GC003903.
- Aumento, F., and Loubat, H., 1971, The Mid-Atlantic Ridge Near 45 °N. Serpentinized Ultramafic Intrusions: *Canadian Journal of Earth Sciences*, v. 8, p. 631–663, doi: 10.1139/e71-062.
- Auzende, A.-L., 2003, Evolution des microstructures des serpentinites en contexte convergent: effet du degré de métamorphisme et de la déformation.: Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.
- Auzende, A.-L., Devouard, B., Guillot, S.E., Daniel, I., Baronnet, A., and Lardeaux, J.-M., 2002, Serpentinites from Central Cuba: petrology and HRTEM study: *European Journal of Mineralogy*, v. 14, p. 905–914, doi: 10.1127/0935-1221/2002/0014-0905.
- Bach, W., Peucker-Ehrenbrink, B., Hart, S.R., and Blusztajn, J.S., 2003, Geochemistry of hydrothermally altered oceanic crust: DSDP/ODP Hole 504B - Implications for seawater-crust exchange budgets and Sr- and Pb-isotopic evolution of the mantle: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 4, doi: 10.1029/2002GC000419.
- 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, Geophys. Geosystems* 5.
- Baldwin, G.J., Nägler, T.F., Greber, N.D., Turner, E.C., and Kamber, B.S., 2013, Mo isotopic composition of the mid-Neoproterozoic ocean: An iron formation perspective: *Precambrian Research*, v. 230, p. 168–178.
- Barazangi, M., and Isacks, B., 1971, Lateral variations of seismic-wave attenuation in the upper mantle above the inclined earthquake zone of the Tonga Island Arc: Deep anomaly in the upper mantle: *Journal of Geophysical Research*, v. 76, p. 8493–8516, doi: 10.1029/JB076i035p08493.
- Barbey, P., Oberli, F., Burg, J.P., Nachit, H., Pons, J., Meier, M., 2004. The Palaeoproterozoic in western Anti-Atlas (Morocco): a clarification. *J. African Earth Sci.* 39, 239–245.
- Barnes, S.J., 2000, Chromite in Komatiites, II. Modification during Greenschist to Mid-Amphibolite Facies Metamorphism: *Journal of Petrology*, v. 41, p. 387–409.
- Barnes, S.J., and Roeder, P.L., 2001, The Range of Spinel Compositions in Terrestrial Mafic and Ultramafic Rocks: *Journal of Petrology*, v. 42, p. 2279–2302.
- Barnes, J.D., and Sharp, Z.D., 2006, Achlorine isotope study of DSDP/ODP serpentinized ultramafic rocks: Insights into the serpentinization process: *Chemical Geology*, v. 228, p. 246–265, doi: 10.1016/j.chemgeo.2005.10.011.

- Barnes, J.D., Sharp, Z.D., and Fischer, T.P., 2008, Chlorine isotope variations across the Izu-Bonin-Mariana arc: *Geology*, v. 36, p. 883, doi: 10.1130/G25182A.1.
- Baronnet, A., and Devouard, B., 1996, Topology and crystal growth of natural chrysotile and polygonal serpentine: *Journal of Crystal Growth*, v. 166, p. 952–960.
- Baronnet, A., Mellini, M., and Devouard, B., 1994, Sectors in polygonal serpentine. A model based on dislocations: *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 21, p. 330–343.
- Barrat, J.A., Zanda, B., Moynier, F., Bollinger, C., Liorzou, C., and Bayon, G., 2012, Geochemistry of CI chondrites: Major and trace elements, and Cu and Zn Isotopes: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 83, p. 79–92, doi: 10.1016/j.gca.2011.12.011.
- Barriga, F., Fouquet, Y., Almeida, A., and Biscoito, M., 1998, Discovery of the Saldanha hydrothermal field on the FAMOUS segment of the MAR (36°30' N): *Eos Trans. Am. Geophys.*
- Barth, M.G., Mason, P.R.D., Davies, G.R., Drury, M.R., 2008. The Othris Ophiolite, Greece: A snapshot of subduction initiation at a mid-ocean ridge. *Lithos* 100, 234–254.
- Batuyev, B.N., Krotov, A.G., Markov, V.F., Cherkashev, G.A., Krasnov, S.G., Lisitsyn, Y.D., 1994. Massive sulfide deposits discovered and sampled at 14°45' N. *Bridg. Newslett* 6, 6–10.
- Beard, J., and Hopkinson, L., 2000, A fossil, serpentinization-related hydrothermal vent, Ocean Drilling Program Leg 173, Site 1068 (Iberia Abyssal Plain): Some aspects of mineral and fluid chemistry: *Journal of Geophysical Research*.
- Bekker, A., Holland, H., Wang, P., and Rumble III, D., 2004, Dating the rise of atmospheric oxygen: *Nature*, v. 427, p. 117.
- Bekker, A., Slack, J.F., Planavsky, N., Krapez, B., Hofmann, A., Konhauser, K.O., and Rouxel, O.J., 2010, Iron Formation: The Sedimentary Product of a Complex Interplay among Mantle, Tectonic, Oceanic, and Biospheric Processes: *Economic Geology*, v. 105, p. 467–508.
- Belkacim, S., Gasquet, D., Liégeois, J.P., Arai, S., Gahlan, H.A., Ahmed, H., and Ikenne, M., 2017, The Ediacaran volcanic rocks and associated mafic dykes of the Ouarzazate Group (Anti-Atlas, Morocco): Clinopyroxene composition, whole-rock geochemistry and Sr-Nd isotopes constraints from the Ouzellarh-Siroua salient (Tifnoute valley): *Journal of African Earth Sciences*, v. 127, p. 113–135.
- Beltenev, V., Ivanov, V., and Rozhdestvenskaya, I., 2007, A new hydrothermal field at 13°30' N on the Mid-Atlantic Ridge: *InterRidge News*.
- Bengtson, S., and Zhao, Y., 1992, Predatorial Borings in Late Precambrian Mineralized Exoskeletons: *Science*, v. 257, p. 367–369.
- Beraaouz, E.H., Ikenne, M., Mortaji, A., Madi, A., Lahmam, M., and Gasquet, D., 2004, Neoproterozoic granitoids associated with the Bou-Azzer ophiolitic melange (Anti-Atlas, Morocco): evidence of adakitic magmatism in an arc segment at the NW edge of the West-African craton: *Journal of African Earth Sciences*, v. 39, p. 285–293.
- Berman, R.G., Engi, M., Greenwood, H.J., and Brown, T.H., 1986, Derivation of Internally-Consistent Thermodynamic Data by the Technique of Mathematical Programming: a Review with Application the System MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O: *Journal of Petrology*, v. 27, p. 1331–1364.

- Berndt, M.E., Allen, D.E., and Seyfried, W.E., 1996, Reduction of CO<sub>2</sub> during serpentinization of olivine at 300 °C and 500 bar: *Geology*, v. 24, p. 351.
- Berner, R.A., 2004, *The Phanerozoic Carbon Cycle: CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>*: Oxford University Press.
- Bizimis, M., Salters, V.J.M., and Bonatti, E., 2000, Trace and REE content of clinopyroxenes from supra-subduction zone peridotites. Implications for melting and enrichment processes in island arcs: *Chemical Geology*, v. 165, p. 67–85.
- Blein, O., Baudin, T., Chèvremont, P., Soulaïmani, A., Admou, H., Gasquet, P., Cocherie, A., Egal, E., Youbi, N., Razin, P., Bouabdelli, M., and Gombert, P., 2014, Geochronological constraints on the polycyclic magmatism in the Bou Azzer-El Graara inlier (Central Anti-Atlas Morocco): *Journal of African Earth Sciences*, v. 99, p. 287–306.
- Bodinier, J.L., Dupuy, C., and Dostal, J., 1984, Geochemistry of Precambrian ophiolites from Bou Azzer, Morocco: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 87, p. 43–50.
- Bodinier, J.-L., and Godard, M., 2003, Orogenic, Ophiolitic, and Abyssal Peridotites, in *Treatise on Geochemistry*, Elsevier, v. 2, p. 1–73.
- Bodinier, J.L., Vasseur, G., Vernières, J., Dupuy, C., and Fabries, J., 1990, Mechanisms of Mantle Metasomatism: Geochemical Evidence from the Lherz Orogenic Peridotite: *Journal of Petrology*, v. 31, p. 597–628, doi: 10.1093/petrology/31.3.597.
- Bogdanov, Y.A., Sagalevitch, A.M., Chernyaev, E.S., Ashadze, A.M., Gurvich, E.G., Lukashin, V.N., Ivanov, G.V., Peresypkin, V.N., 1995. A study of the hydrothermal field at 14°45' N on the Mid- Atlantic Ridge using the “Mir” submersibles. *Bridg. Newslett.* 9, 9–13.
- Bohn, S., Douady, S., and Couder, Y., 2005, Four Sided Domains in Hierarchical Space Dividing Patterns: *Physical Review Letters*, v. 94, p. 54503.
- Bohn, S., Pauchard, L., and Couder, Y., 2005, Hierarchical crack pattern as formed by successive domain divisions.: *Physical Review E*, v. 71, p. 46214, doi: 10.1103/PhysRevE.71.046214.
- Boillot, G., Grimaud, S., Mauffret, A., Mougénot, D., Kornprobst, J., Mergoïl-Daniel, J., and Torrent, G., 1980, Ocean-continent boundary off the Iberian margin: A serpentinite diapir west of the Galicia Bank: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 48, p. 23–34.
- Bonatti, E., Lawrence, J., and Morandi, N., 1984, Serpentinization of oceanic peridotites: temperature dependence of mineralogy and boron content: *Earth and Planetary Science Letters*.
- Bonatti, E., Ottonello, G., and Hamlyn, P.R., 1986, Peridotites from the Island of Zabargad (St. John), Red Sea: Petrology and geochemistry: *Journal of Geophysical Research*, v. 91, p. 599, doi: 10.1029/JB091iB01p00599.
- Bonnemains, D., Carlut, J., Escartín, J., Mével, C., Andreani, M., and Debret, B., 2016, Magnetic signatures of serpentinization at ophiolite complexes: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 17, p. 2969–2986, doi: 10.1002/2016GC006321.
- Boschi, C., Bonatti, E., Ligi, M., Brunelli, D., Cipriani, A., Dallai, L., D’Orazio, M., Früh-Green, G.L., Tonarini, S., Barnes, J.D., and Bedini, R.M., 2013, Serpentinization of mantle

- peridotites along an uplifted lithospheric section, Mid Atlantic Ridge at 11° N: *Lithos*, v. 178, p. 3–23, doi: 10.1016/j.lithos.2013.06.003.
- Boschi, C., Dini, A., Früh-Green, G., and Kelley, D., 2008, Isotopic and element exchange during serpentinization and metasomatism at the Atlantis Massif (MAR 30 N): insights from B and Sr isotope data: *Geochimica et Cosmochimica*.
- Bose, K., and Ganguly, J., 1995, Experimental and theoretical studies of the stabilities of talc, antigorite and phase A at high pressures with applications to subduction processes: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 136, p. 109–121, doi: 10.1016/0012-821X(95)00188-I.
- Bostock, M.G., Hyndman, R.D., Rondenay, S., and Peacockk, S.M., 2002, An inverted continental Moho and serpentinization of the forearc mantle: *Nature*, v. 417, p. 536–538.
- Boudier, F., Baronnet, A., and Mainprice, D., 2010, Serpentine Mineral Replacements of Natural Olivine and their Seismic Implications: Oceanic Lizardite versus Subduction-Related Antigorite: *Journal of Petrology*, v. 51, p. 495–512, doi: 10.1093/petrology/egp049.
- Boudier, F., and Nicolas, A., 1972, Fusion partielle gabbroïque dans la lherzolite de Lanzo (Alpes piémontaises): *Schweizerische Mineralogische und Petrographische*.
- Boudier, F., and Nicolas, A., 1985, Harzburgite and lherzolite subtypes in ophiolitic and oceanic environments: *Earth and Planetary Science Letters Elsevier Science Publishers B.V.*, v. 76.
- Boudier, F., and Nicolas, A., 1995, Nature of the Moho Transition Zone in the Oman Ophiolite: *Journal of Petrology*, v. 36, p. 777–796, doi: 10.1093/petrology/36.3.777.
- Bousquet, R., El Mamoun, R., Saddiqi, O., Goffé, B., Möller, A., and Madi, A., 2008, Mélanges and ophiolites during the Pan-African orogeny: the case of the Bou-Azzer ophiolite suite (Morocco): *Geological Society, London, Special Publications*, v. 297, p. 233–247, doi: 10.1144/SP297.11.
- 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*, v. 51, p. 1597–1615, doi: 10.1093/petrology/egq031.
- Bowen, N., and Tuttle, O., 1949, The system MgO—SiO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O: *GSA Bulletin*.
- Bowyer, F., Wood, R.A., and Poulton, S.W., 2017, Controls on the evolution of Ediacaran metazoan ecosystems: A redox perspective: *Geobiology*, v. 15, p. 516–551.
- Brasse, H., Kapinos, G., Mütschard, L., Alvarado, G.E., Worzewski, T., and Jegen, M., 2009, Deep electrical resistivity structure of northwestern Costa Rica: *Geophysical Research Letters*, v. 36, p. n/a-n/a, doi: 10.1029/2008GL036397.
- Braun, M.G., and Kelemen, P.B., 2002, Dunite distribution in the Oman Ophiolite: Implications for melt flux through porous dunite conduits: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 3, p. 1–21, doi: 10.1029/2001GC000289.
- Brocks, J.J., Logan, G.A., Buick, R., and Summons, R.E., 1999, Archean Molecular Fossils and the Early Rise of Eukaryotes: *Sciences*, v. 285, p. 1033–1036.

- Bühn, B., Stanistreet, I.G., and Okrusch, M., 1992, Late Proterozoic outer shelf manganese and iron deposits at Otjosondu (Namibia) related to the Damaran oceanic opening: *Economic Geology*, v. 87.
- Burgath, K.-P., Marchig, V., and Mussallam, K., 1997, Data report : Mineralogical, structural, and chemical variability of mantle sections from holes 920B and 920D.: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, v. 153.
- Butler, R.F., 1992, *Paleomagnetism : magnetic domains to geologic terranes*: Blackwell Scientific Publications, 319 p.
- Cameron, W.E., 1985, Petrology and origin of primitive lavas from the Troodos ophiolite, Cyprus: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 89, p. 239–255, doi: 10.1007/BF00379457.
- Campbell, I.H., and Allen, M.C., 2008, Formation of supercontinents linked to increases in atmospheric oxygen SEVENSTEPINCREASESINATMOSPHERICO<sub>2</sub>: *Nature Geoscience*, v. 1, p. 554–558, doi: 10.1038/ngeo259.
- Canfield, D., 1998, A new model for Proterozoic ocean chemistry: *Nature*, v. 396, p. 450–453.
- Canfield, D.E., Poulton, S.W., Knoll, A.H., Narbonne, G.M., Ross, G., Goldberg, T., and Strauss, H., 2008, Ferruginous Conditions Dominated Later Neoproterozoic Deep-Water Chemistry: *Science*, v. 321.
- Canfield, D.E., Poulton, S.W., and Narbonne, G.M., 2007, Late-Neoproterozoic Deep-Ocean Oxygenation and the Rise of Animal Life: *Science*, v. 315.
- Canfield, D.E., and Teske, A., 1996, Late Proterozoic rise in atmospheric oxygen concentration inferred from phylogenetic and sulphur-isotope studies: *Nature*, v. 382, p. 127–132.
- Cann, J.R., 1970, New Model for the Structure of the Ocean Crust: *Nature*, v. 226, p. 83–127, doi: 10.1016/0040-1951(66)90015-1.
- Cannat, M., 1993, Emplacement of mantle rocks in the seafloor at mid-ocean ridges: *Journal of Geophysical Research*, v. 98, p. 4163–4172.
- Cannat, M., 1996, How thick is the magmatic crust at slow spreading oceanic ridges? *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 101, p. 2847–2857, doi: 10.1029/95JB03116.
- Cannat, M., Fontaine, F., and Escartín, J., 2010, Serpentinization and associated hydrogen and methane fluxes at slow spreading ridges, in *American Geophysical Union*, p. 241–264, doi: 10.1029/2008GM000760.
- Cannat, M., Sauter, D., Mendel, V., Ruellan, E., Okino, K., Escartin, J., Combier, V., and Baala, M., 2006, Modes of seafloor generation at a melt-poor ultraslow-spreading ridge: *Geology*, v. 34.
- Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J., Yeghicheyan, D., 2001. Routine Analyses of Trace Elements in Geological Samples using Flow Injection and Low Pressure On-Line Liquid Chromatography Coupled to ICP-MS: A Study of Geochemical Reference Materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostand. Geoanalytical Res.* 25, 187–198.

- Carlson, R.L., 2001, The abundance of ultramafic rocks in Atlantic Ocean crust: *Geophysical Journal International*, v. 144, p. 37–48, doi: 10.1046/j.0956-540X.2000.01280.x.
- Caruso, L.J., and Chernosky, J. V., 1979, The stability of lizardite: *The Canadian Mineralogist*, v. 17.
- Chabane, A., 1991, Les roches vertes du Protérozoïque Supérieur de Khzama (Siroua, AntiAtlas, Maroc). Un exemple d'ophiolite d'avant arc formé en contexte de faille transformante: Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc.
- Chalot-Prat, F., Gasquet, D., Roger, J., Hassenforder, B., Chevremont, P., Baudin, T., & Mortaji, A., 2001. Mémoire explicatif, carte géol. Maroc (1/50000), Feuille Sidi Bou'addi. Notes et Mémoires Serv. Géol. Maroc 415.
- Chapman, J.A., and Zussman, J., 1959, Further electron optical observations on crystals of antigorite: *Acta Crystallographica*, v. 12, p. 550–552, doi: 10.1107/S0365110X59001621.
- Charlou, J., Donval, J., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., and Holm, N., 2002, Geochemistry of high H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR): *Chemical Geology*, v. 191, p. 345–359, doi: 10.1016/S0009-2541(02)00134-1.
- Charlou, J.L., Donval, J.P., Konn, C., Ondréas, H., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., and Fourré, E., 2010, High production and fluxes of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> and evidence of abiotic hydrocarbon synthesis by serpentinization in ultramafic-hosted hydrothermal systems on the Mid-Atlantic Ridge, in *American Geophysical Union*, p. 265–296, doi: 10.1029/2008GM000752.
- Chen, L., Chu, F.-Y., Zhu, J.-H., Dong, Y.-H., Yu, X., Li, Z.-G., and Tang, L.-M., 2015, Major and trace elements of abyssal peridotites: evidence for melt refertilization beneath the ultraslow-spreading Southwest Indian Ridge (53° E segment): *International Geology Review*, v. 57, p. 1715–1734, doi: 10.1080/00206814.2015.1029014.
- Chhaya, U.V., Trivedi, B.S., and Kulkarni, R.G., 1999, Magnetic properties of the mixed spinel NiAl<sub>2</sub>xCr<sub>x</sub>Fe<sub>2-3x</sub>O<sub>4</sub>: *Physica B: Condensed Matter*, v. 262, p. 5–12.
- Choi, S.H., Shervais, J.W., and Mukasa, S.B., 2008, Supra-subduction and abyssal mantle peridotites of the Coast Range ophiolite, California: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 156, p. 551–576, doi: 10.1007/s00410-008-0300-6.
- Choubert, G., 1963, Histoire géologique du Précambrien de l'Anti-Atlas: *Notes Mém. Serv. Géol. Maroc*, p. 164–352.
- Choubert, G., and Faure Muret, A., 1970, Livret guide de l'excursion Anti-Atlas occidental et central. Colloque int. sur les corrélations du Précambrien: *Notes Mém. Serv. Géol. Maroc*, p. 229:259 pp.
- Christensen, N., 1978, Ophiolites, seismic velocities and oceanic crustal structure: *Tectonophysics*, v. 47, p.
- Christensen, D.H., and Ruff, L.J., 1988, SEISMIC COUPLING AND OUTER RISE EARTHQUAKES: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 93, p. 13421–13444.

- Chumakov, N., 2007, Climates and climate zonality of the Vendian: geological evidence. (eds). *The Rise and Fall of the Ediacaran Biota: Geological Society, London, Special Publications*, v. 286, p. 15–26.
- Ciazela, J., Koepke, J., Dick, H.J.B., and Muszynski, A., 2015, Mantle rock exposures at oceanic core complexes along mid-ocean ridges: *Geologos*, v. 21, doi: 10.1515/logos-2015-0017.
- Clites, E.C., Droser, M.L., and Gehling, J.G., 2012, The advent of hard-part structural support among the Ediacara biota: Ediacaran harbinger of a Cambrian mode of body construction: *Geology*, v. 40, p. 307–310.
- Cohen, P.A., Schopf, J.W., Butterfield, N.J., Kudryavtsev, A.B., and Macdonald, F.A., 2011, Phosphate biomineralization in mid-Neoproterozoic protists: *Geology*, v. 39, p. 539–542.
- Coleman, R.G., 1977, *Ophiolites : Ancient Oceanic Lithosphere?* Springer Berlin Heidelberg, 229 p.
- Coleman, R.G., 1971, Plate tectonic emplacement of upper mantle peridotites along continental edges: *Journal of Geophysical Research*, v. 76, p. 1212–1222, doi: 10.1029/JB076i005p01212.
- Coleman, R., 1963, Serpentinities, rodingites, and tectonic inclusions in Alpine-type mountain chains: *Geological Society of America, Special Papers*.
- Coleman, R.G., and Keith, T.E., 1971, A Chemical Study of Serpentinization--Burro Mountain, California: *Journal of Petrology*, v. 12, p. 311–328, doi: 10.1093/petrology/12.2.311.
- Cox, G.M., Halverson, G.P., Stevenson, R.K., Vokaty, M., Poirier, A., Kunzmann, M., Li, Z.-X., Denyszyn, S.W., Strauss, J. V., and Macdonald, F.A., 2016, Continental flood basalt weathering as a trigger for Neoproterozoic Snowball Earth: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 446, p. 89–99, doi: 10.1016/j.epsl.2016.04.016.
- Craddock, P.R., Bach, W., Seewald, J.S., Rouxel, O.J., Reeves, E., and Tivey, M.K., 2010, Rare earth element abundances in hydrothermal fluids from the Manus Basin, Papua New Guinea: Indicators of sub-seafloor hydrothermal processes in back-arc basins: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, p. 5494–5513, doi: 10.1016/j.gca.2010.07.003.
- Crawford, A.R., and Daily, B., 1971, Probable Non-synchronicity of Late Precambrian Glaciations: *Nature*, v. 230, p. 111–112, doi: 10.1038/230111a0.
- Cressey, B.A., 1979, Electron microscopy of serpentine textures: *Canadian Mineralogist*, v. 17, p. 741–756.
- Cressey, B.A., and Zussman, J., 1976, Electron microscopic studies of serpentinities: *Canadian Mineralogist*, v. 14, p. 307–313.
- D'lemos, R.S., Inglis, J.D., and Samson, S.D., 2006, A newly discovered orogenic event in Morocco: Neoproterozoic ages for supposed Eburnean basement of the Bou Azzer inlier, Anti-Atlas Mountains: *Precambrian Research*, v. 147, p. 65–78
- Day, R., Fuller, M., Schmidt, V.A., 1977. Hysteresis properties of titanomagnetites: Grain-size and compositional dependence. *Phys. Earth Planet. Inter.* 13, 260–267.

- Debret, B., 2013, Serpentinites, vecteurs des circulations fluides et des transferts chimiques de l'océanisation à la subduction : exemple dans les Alpes occidentales: Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.
- Debret, B., Andreani, M., Godard, M., Nicollet, C., Schwartz, S., and Lafay, R., 2013, Trace element behavior during serpentization/de-serpentization of an eclogitized oceanic lithosphere: A LA-ICPMS study of the Lanzo ultramafic massif (Western Alps): *Chemical Geology*, v. 357, p. 117–133, doi: 10.1016/j.chemgeo.2013.08.025.
- Debret, B., Andreani, M., Muñoz, M., Bolfan-Casanova, N., Carlut, J., Nicollet, C., Schwartz, S., and Trcera, N., 2014b, Evolution of Fe redox state in serpentine during subduction: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 400, p. 206–218, doi: 10.1016/j.epsl.2014.05.038.
- Debret, B., Koga, K.T., Cattani, F., Nicollet, C., Van den Bleeken, G., and Schwartz, S., 2016a, Volatile (Li, B, F and Cl) mobility during amphibole breakdown in subduction zones: *Lithos*, v. 244, p. 165–181, doi: 10.1016/j.lithos.2015.12.004.
- Debret, B., Koga, K.T., Nicollet, C., Andreani, M., and Schwartz, S., 2014a, F, Cl and S input via serpentinite in subduction zones: implications for the nature of the fluid released at depth: *Terra Nova*, v. 26, p. 96–101, doi: 10.1111/ter.12074.
- Debret, B., Millet, M.-A., Pons, M.-L., Bouilhol, P., Inglis, E., and Williams, H., 2016b, Isotopic evidence for iron mobility during subduction: *Geology*, v. 44, p. 215–218, doi: 10.1130/G37565.1.
- Decitre, S., Deloule, E., Reisberg, L., James, R., Agrinier, P., and Mével, C., 2002, Behavior of Li and its isotopes during serpentization of oceanic peridotites: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 3, p. 1–20, doi: 10.1029/2001GC000178.
- De Faria, D.L.A., Venâncio Silva, S., and de Oliveira, M.T., 1997, Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides: *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 28, p. 873–878.
- 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*, v. 72, p. 5111–5127, doi: 10.1016/j.gca.2008.07.018.
- Deschamps, F., 2010, Caractérisation in situ des serpentines en contexte de subduction: De la nature à l'expérience:
- Deschamps, F., Godard, M., Guillot, S., Chauvel, C., Andreani, M., Hattori, K., Wunder, B., and France, L., 2012, Behavior of fluid-mobile elements in serpentines from abyssal to subduction environments: Examples from Cuba and Dominican Republic: *Chemical Geology*, v. 312–313, p. 93–117, doi: 10.1016/j.chemgeo.2012.04.009.
- Deschamps, F., Godard, M., Guillot, S., and Hattori, K., 2013, Geochemistry of subduction zone serpentinites: A review: *Lithos*, v. 178, p. 96–127, doi: 10.1016/j.lithos.2013.05.019.
- Deschamps, F., Guillot, S., Godard, M., Andreani, M., and Hattori, K., 2011, Serpentinites act as sponges for fluid-mobile elements in abyssal and subduction zone environments: *Terra Nova*, v. 23, p. 171–178, doi: 10.1111/j.1365-3121.2011.00995.x.
- Deschamps, F., Guillot, S., Godard, M., Chauvel, C., Andreani, M., and Hattori, K., 2010, In situ characterization of serpentinites from forearc mantle wedges: Timing of serpentization

- and behavior of fluid-mobile elements in subduction zones: *Chemical Geology*, v. 269, p. 262–277, doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.10.002.
- Dewey, J., and Bird, J., 1971, Origin and emplacement of the ophiolite suite: Appalachian ophiolites in Newfoundland: *Journal of Geophysical Research*, v. 76, p. 2120-2121.
- Dick, H.J.B., 1977, Partial melting in the Josephine Peridotite; I, The effect on mineral composition and its consequence for geobarometry and geothermometry: *American Journal of Science*, v. 277, p. 801–832, doi: 10.2475/ajs.277.7.801.
- Dick, H.J.B., and Bullen, T., 1984, Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 86, p. 54–76, doi: 10.1007/BF00373711.
- Dick, H.J.B., Fisher, R.L., and Bryan, W.B., 1984, Mineralogic variability of the uppermost mantle along mid-ocean ridges: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 69, p. 88–106, doi: 10.1016/0012-821X(84)90076-1.
- Dick, H.J.B., Lin, J., and Schouten, H., 2003, An ultraslow-spreading class of ocean ridge: *Nature*, v. 426, p. 405–412, doi: 10.1038/nature02128.
- Dick, H.J.B., Lissenberg, C.J., and Warren, J.M., 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*, v. 51, p. 425–467, doi: 10.1093/petrology/egp088.
- Dilek, Y., 2003, Ophiolite pulses, mantle plumes and orogeny: *Geological Society Special Publications*, v. 218, p. 9–19.
- Dilek, Y., and Flower, M.F.J., 2003, Arc-trench rollback and forearc accretion: 2. A model template for ophiolites in Albania, Cyprus, and Oman: *Geological Society, London, Special Publications*, v. 218.
- Dilek, Y., and Furnes, H., 2011, Ophiolite genesis and global tectonics: Geochemical and tectonic fingerprinting of ancient oceanic lithosphere: *Geological Society of America Bulletin*, v. 123, p. 387–411, doi: 10.1130/B30446.1.
- Dilek, Y., and Robinson, P.T., 2003, Ophiolites in Earth history: introduction: *Geological Society Special Publications*, v. 218.
- Domenichini, B., Amilain-Basset, K., and Bourgeois, S., 2002, Dynamic segregation during ferrite oxidation revealed by XPS: *Surface and Interface Analysis*, v. 34, p. 527–530, doi: 10.1002/sia.1353.
- Domenichini, B., Perriat, P., Merle, J., Basset, K., Guigue-Millot, N., Bourgeois, S., Nowotny, J., Sikora, I., Jr., J.B.W., Nowotny, J., Kingery, W.D., Lea, C., Seah, M.P., Plessis, J. Du, et al., 1999, Dynamic segregation phenomena during oxidation of titanium ferrites: *Journal of Materials Chemistry*, v. 9, p. 1179–1183, doi: 10.1039/a808732f.
- Donnadieu, Y., Goddérés, Y., Ramstein, G., Nédélec, A., and Meert, J., 2004, A “snowball Earth” climate triggered by continental break-up through changes in runoff: *Nature*, v. 428, p. 303–306, doi: 10.1038/nature02408.

- Douville, E., Bienvenu, P., Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Appriou, P., and Gamo, T., 1999, Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 63, p. 627–643, doi: 10.1016/S0016-7037(99)00024-1.
- Douville, E., Charlou, J.L., Oelkers, E.H., Bienvenu, P., Colon, C.F.J., Donval, J.P., Fouquet, Y., Prieur, D., and Appriou, P., 2002, The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids: *Chemical geology*, v. 184, p. 37–48.
- Droop, G.T.R., 1987. A general equation for estimating Fe<sup>3+</sup> concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineral. Mag.* 51, 431–435.
- Drouin, M., 2008, Imprégnation magmatique de la lithosphère océanique : étude microstructurale et géochimique de séries gabbroïques forées à la dorsale Médio-Atlantique: Montpellier 2.
- Dubertret, L., 1953, Géologie des roches vertes du nord-ouest de la Syrie et du Hatay (Turquie): Sequanian stromatoporoids from South-West Arabia: *Mus. Nat. Hist. nat. Paris, Notes Mém. Moyen Orient.*, p. 6–179.
- Dubois-Cote, V., Hebert, R., Dupuis, C., Wang, C., Li, Y., Dostal, J., 2005. Petrological and geochemical evidence for the origin of the Yarlung Zangbo ophiolites, southern Tibet. *Chem. Geol.* 214, 265–286.
- Dunlop, D.J., 1983, Determination of domain structure in igneous rocks by alternating field and other methods: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 63, p. 353–367.
- Dunlop, D.J., 2002a, Theory and application of the Day plot (Mrs/Ms versus Hcr/Hc) 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data: *Journal of Geophysical Research*, v. 107, p. 2056, doi: 10.1029/2001JB000486.
- Dunlop, D.J., 2002b, Theory and application of the Day plot (Mrs/Ms versus Hcr/Hc) 2. Application to data for rocks, sediments, and soils: *Journal of Geophysical Research*, v. 107, p. 2057, doi: 10.1029/2001JB000487.
- Dunlop, D.J., and Özdemir, O., 1997, *Rock magnetism : fundamentals and frontiers*: Cambridge University Press, 573 p.
- Dyment, J., Arkani-Hamed, J., and Ghods, A., 1997, Contribution of serpentinized ultramafics to marine magnetic anomalies at slow and intermediate spreading centres: insights from the shape of the anomalies: *Geophysical Journal International*, v. 129, p. 691–701.
- Egli, R., 2013, VARIFORC: An optimized protocol for calculating non-regular first-order reversal curve (FORC) diagrams: *Global and Planetary Change*, v. 110, p. 302–320.
- Eiler, J.M., Crawford, A., Elliott, T., Farley, K.A., Valley, J.W., Stolper, E.M., 2000. Oxygen Isotope Geochemistry of Oceanic-Arc Lavas. *J. Petrol.* 41, 229–256.
- Eiler, J.M., Schiano, P., Valley, J.W., Kita, N.T., Stolper, E.M., 2008. Oxygen-isotope and trace element constraints on the origins of silica-rich melts in the subarc mantle. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 8.

- Eittreim, S., and Ewing, J., 1975, Vema fracture zone transform fault: *Geology*, v. 3, p. 555.
- El Bahat, A., Ikenne, M., Söderlund, U., Cousens, B., Youbi, N., Ernst, R., Hafid, A., 2013. U–Pb baddeleyite ages and geochemistry of dolerite dykes in the Bas Drâa Inlier of the Anti-Atlas of Morocco: Newly identified 1380 Ma event in the West African Craton. *Lithos* 174, 85–98.
- El Boukhari, A., Chabane, A., Rocci, G., and Thae, J.L., 1992, Upper Proterozoic ophiolites of the Siroua Massif (Anti-Atlas, Morocco) a marginal sea and transform fault system: *Journal of African Earth Sciences*, v. 14, p. 67–80.
- Elderfield, H., and Schultz, A., 1996, Mid-Ocean Ridge Hydrothermal Fluxes and the Chemical Composition of the Ocean: *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 24, p. 191–224, doi: 10.1146/annurev.earth.24.1.191.
- El Hadi, H., Simancas, J.F., Martínez-Poyatos, D., Azor, A., Tahiri, A., Montero, P., Fanning, C.M., Bea, F., and González-Lodeiro, F., 2010, Structural and geochronological constraints on the evolution of the Bou Azzer Neoproterozoic ophiolite (Anti-Atlas, Morocco): *Precambrian Research*, v. 182, p. 1–14, doi: 10.1016/j.precamres.2010.06.011.
- Ennih, N., and Liégeois, J.P., 2008, The boundaries of the West African craton, with special reference to the basement of the Moroccan metacratonic Anti-Atlas belt: *Geological Society, London, Special Publications*, v. 297, p. 1–17.
- Escartín, J., Hirth, G., and Evans, B., 1997, Effects of serpentinization on the lithospheric strength and the style of normal faulting at slow-spreading ridges: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 151.
- Escartín, J., Mével, C., MacLeod, C.J., and McCaig, A.M., 2003, Constraints on deformation conditions and the origin of oceanic detachments: The Mid-Atlantic Ridge core complex at 15°45'N: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 4, doi: 10.1029/2002GC000472.
- Escuder-Viruete, J., Pérez-Estaún, A., Weis, D., and Friedman, R., 2010, Geochemical characteristics of the Río Verde Complex, Central Hispaniola: Implications for the paleotectonic reconstruction of the Lower Cretaceous Caribbean island-arc: *Lithos*, v. 114, p. 168–185, doi: 10.1016/j.lithos.2009.08.007.
- Escuder Viruete, J., Díaz de Neira, A., Hernáiz Huerta, P.P., Monthel, J., Senz, J.G., Joubert, M., Lopera, E., Ullrich, T., Friedman, R., Mortensen, J., and Pérez-Estaún, A., 2006, Magmatic relationships and ages of Caribbean Island arc tholeiites, boninites and related felsic rocks, Dominican Republic: *Lithos*, v. 90, p. 161–186, doi: 10.1016/j.lithos.2006.02.001.
- Evans, B.W., 2008, Control of the Products of Serpentinization by the Fe<sup>2+</sup> Mg<sup>À1</sup> Exchange Potential of Olivine and Orthopyroxene: *Journal of Petrology*, v. 49, p. 1873–1887.
- Evans, B.W., 2010, Lizardite versus antigorite serpentinite: Magnetite, hydrogen, and life(?): *Geology*, v. 38, p. 879–882, doi: 10.1130/G31158.1.
- Evans, M.E., 1972, Single-domain particles and TRM in rocks: *Earth Sciences Geophysics*, v. 2, p. 139–148.
- Evans, D.A.D., 2000, Stratigraphic, geochronological, and paleomagnetic constraints upon the Neoproterozoic climatic paradox.: *American Journal of Science*, p. 347–433.

- Evans, B.W., 2004, The Serpentinite Multisystem Revisited: Chrysotile Is Metastable: *International Geology Review*, v. 46, p. 479–506, doi: 10.2747/0020-6814.46.6.479.
- Evans, B.W., Hattori, K., and Baronnet, A., 2013, Serpentinite: What, Why, Where? *Elements*, v. 9.
- Evans, B.W., Johannes, W., Oterdoom, H., and Trommsdorf, V., 1976, Stability of chrysotile and antigorite in the serpentine multisystem: *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, v. 56, p. 79–93.
- Evans, D.A.D., Li, Z.X., and Murphy, J.B., 2016, Four-dimensional context of Earth's supercontinents: Geological Society, London, Special Publications, v. 424.
- Evans, D.A.D., and Raub, T.D., 2011, Chapter 7 Neoproterozoic glacial palaeolatitudes: a global update: Geological Society, London, Memoirs, v. 36.
- Evrard, C., 2012, Processus métallogéniques associés aux interactions hydrothermales entre l'eau de mer et les roches ultrabasiques du manteau, exemple de la ride Médio-Atlantique: Université de Bretagne occidentale – Brest.
- Farquhar, J., Bao, H., and Thiemens, M., 2000, Atmospheric Influence of Earth's Earliest Sulfur Cycle: *Science*, v. 289, p. 756–758.
- Fekkak, A., Pouclet, A., Ouguir, H., Ouazzani, H., Badra, L., and Gasquet, D., 2001, Géochimie et signification géotectonique des volcanites du Cryogénien inférieur du Saghro (Anti-Atlas oriental, Maroc)/Geochemistry and geotectonic significance of Early Cryogenian volcanics of Saghro (Eastern Anti-Atlas, Morocco): *Geodinamica Acta*, v. 14, p. 373–385.
- Fike, D.A., Grotzinger, J.P., Pratt, L.M., and Summons, R.E., 2006, Atmospheric Influence of Earth's Earliest Sulfur Cycle: *Nature*, v. 444, p. 744–747.
- Fischer, T.P., and Marty, B., 2005, Volatile abundances in the sub-arc mantle: insights from volcanic and hydrothermal gas discharges: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 140, p. 205–216, doi: 10.1016/j.jvolgeores.2004.07.022.
- Flower, M., 2003, Ophiolites, historical contingency, and the wilson cycle., in Dilek, Y. and Newcomb, S. eds., *Ophiolite Concept and the Evolution of Geological Thought*, Geological Society of America, p. 504.
- Font, E., Nédélec, A., Trindade, R.I.F., and Moreau, C., 2010, Fast or slow melting of the Marinoan snowball Earth? The cap dolostone record: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 295, p. 215–225.
- Fouquet, Y., Cambon, P., Etoubleau, J., Charlou, J., Ondréas, H., Barriga, F.J.A.S., Cherkashov, G., Semkova, T., Poroshina, I., Bohn, M., Donval, J., Henry, K., Murphy, P., and Rouxel, O., 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 D. C., AGU, p. 321–367.
- Franklin, J.M., Gibson, H.L., Jonasson, I.R., and Galley, A.G., 2005, Volcanogenic massive sulfide deposits: *ECONOMIC GEOLOGY 100TH ANNIVERSARY VOLUME*, p. 523–560.

- Frei, R., Gaucher, C., Poulton, S.W., and Canfield, D.E., 2009, Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes: *Nature*, v. 461, p. 250–253.
- Fretzdorff, S., Livermore, R.A., Devey, C.W., Leat, P.T., and Stoffers, P., 2002, Petrogenesis of the Back-arc East Scotia Ridge, South Atlantic Ocean: *Journal of Petrology*, v. 43, p. 1435–1467, doi: 10.1093/petrology/43.8.1435.
- Frost, B.R., and Beard, J.S., 2007, On Silica Activity and Serpentinization: *Journal of Petrology*, v. 48, p. 1351–1368, doi: 10.1093/petrology/egm021.
- Frost, B.R., Evans, K.A., Swapp, S.M., Beard, J.S., and Mothersole, F.E., 2013, The process of serpentinization in dunite from New Caledonia: *Lithos*, v. 178, p. 24–39.
- Früh-Green, G.L., Kelley, D.S., Bernasconi, S.M., Karson, J.A., Ludwig, K.A., Butterfield, D.A., Boschi, C., and Proskurowski, G., 2003, 30,000 Years of Hydrothermal Activity at the Lost City Vent Field: *Science*, v. 301.
- Fryer, P., Wheat, C.G., and Mottl, M.J., 1999, Mariana blueschist mud volcanism: Implications for conditions within the subduction zone: *Geology*, v. 27, p. 103.
- Fujii, M., Okino, K., Sato, H., Nakamura, K., Sato, T., and Yamazaki, T., 2016, Variation in magnetic properties of serpentinized peridotites exposed on the Yokoniwa Rise, Central Indian Ridge: Insights into the role of magnetite in serpentinization: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 17, p. 5024–5035, doi: 10.1002/2016GC006511.
- Fujii, M., Okino, K., Sato, T., Sato, H., and Nakamura, K., 2016, Origin of magnetic highs at ultramafic hosted hydrothermal systems: Insights from the Yokoniwa site of Central Indian Ridge: doi: 10.1016/j.epsl.2016.02.018.
- Furnes, H., Dilek, Y., and de Wit, M., 2015, Precambrian greenstone sequences represent different ophiolite types: *Gondwana Research*, v. 27, p. 649–685, doi: 10.1016/j.gr.2013.06.004.
- Furnes, H., De Wit, M., and Dilek, Y., 2014, Four billion years of ophiolites reveal secular trends in oceanic crust formation: *Geoscience Frontiers*, v. 5, p. 571–603.
- Furnes, H., de Wit, M., Staudigel, H., Rosing, M., and Muehlenbachs, K., 2007, A Vestige of Earth's Oldest Ophiolite: *Science*, v. 315.
- Furukawa, Y., 1993, Depth of the decoupling plate interface and thermal structure under arcs: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 98, p. 20005–20013, doi: 10.1029/93JB02020.
- Gahlan, H.A., Arai, S., Ahmed, A.H., Ishida, Y., Abdel-Aziz, Y.M., and Rahimi, A., 2006, Origin of magnetite veins in serpentinite from the Late Proterozoic Bou-Azzer ophiolite, Anti-Atlas, Morocco: An implication for mobility of iron during serpentinization: *Journal of African Earth Sciences*, v. 46, p. 318–330, doi: 10.1016/j.jafrearsci.2006.06.003.
- Gaillard, F., Scaillet, B., and Arndt, N.T., 2011, Atmospheric oxygenation caused by a change in volcanic degassing pressure: *Nature*, v. 478, p. 229–232.
- Gallo, D.G., Fox, P.J., and Macdonald, K.C., 1986, A Sea Beam investigation of the Clipperton Transform Fault: The morphotectonic expression of a fast slipping transform boundary: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 91, p. 3455–3467, doi: 10.1029/JB091iB03p03455.

- Gasquet, D., Ennih, N., Liégeois, J.-P., Soullaimani, A., and Michard, A., 2008, The Pan-African Belt, in *Continental Evolution: The Geology of Morocco*, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, p. 33–64, doi: 10.1007/978-3-540-77076-3\_2.
- Gasquet, D., Levresse, G., Cheilletz, A., Azizi-Samir, M.R., and Mouттаqi, A., 2005, Contribution to a geodynamic reconstruction of the Anti-Atlas (Morocco) during Pan-African times with the emphasis on inversion tectonics and metallogenic activity at the Precambrian–Cambrian transition: *Precambrian Research*, v. 140, p. 157–182.
- Gasquet, D., Chevremont, P., Baudin, T., Chalot-PratF., Guerrot, C., Cocherie, A., Cheilletz, A., 2004. Polycyclic magmatism in the Tagragra d’Akka and Kerdous–Tafeltast inliers (Western Anti-Atlas, Morocco). *J. African Earth Sci.* 39, 267–275.
- Gattacceca, J., Rochette, P., Lagroix, F., Mathé, P.-E., and Zanda, B., 2011, Low temperature magnetic transition of chromite in ordinary chondrites: *Geophysical Research Letters*, v. 38.
- Gaucher, C., Sial, A.N., Halverson, G.P., and Frimmel, H.E., 2009, Chapter 1 The Neoproterozoic and Cambrian: A Time of Upheavals, Extremes and Innovations, *Neoproterozoic-Cambrian Tectonics, Global Change and Evolution: A focus On South Western Gondwana.: Developments in Precambrian Geology*, p. 3–11.
- Gee, J.S., and Kent, D.V., 2007, Source of Oceanic Magnetic Anomalies and the Geomagnetic Polarity Timescale, in *Treatise on Geophysics*, Elsevier, p. 455–507.
- Gehring, A.U., Fisher, H., Louvel, M., Kunze, K., and Weidler, P.G., 2009, High temperature stability of natural maghemite: a magnetic and spectroscopic study: *Geophysical Journal International*, v. 179, p. 1361–1371.
- German, C.R., Parson, L.M., HEAT Scientific Team, German, C.R., Parson, L.M., Bougault, H., Coller, D., Critchley, M., Dapoigny, A., Day, C., Eardley, D., Fearn, A., Flewellen, C., Kirk, R., et al., 1996, Hydrothermal exploration near the Azores Triple Junction: tectonic control of venting at slow-spreading ridges? *Earth and Planetary Science Letters*, v. 138, p. 93–104.
- Gernon, T.M., Hincks, T.K., Tyrrell, T., Rohling, E.J., and Palmer, M.R., 2016, Snowball Earth ocean chemistry driven by extensive ridge volcanism during Rodinia breakup. *Nature Geoscience*, 9, 242–248.
- Gerya, T., 2014, Precambrian geodynamics: Concepts and models: *Gondwana Research*, v. 25, p. 442–463.
- Gerya, T. V., Stöckhert, B., and Perchuk, A.L., 2002, Exhumation of high-pressure metamorphic rocks in a subduction channel: A numerical simulation: *Tectonics*, v. 21, p. 6-1-6–19, doi: 10.1029/2002TC001406.
- Godard, M., Bodinier, J.-L., and Vasseur, G., 1995, Effects of mineralogical reactions on trace element redistributions in mantle rocks during percolation processes: A chromatographic approach: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 133, p. 449–461.
- Godard, M., Jousselin, D., and 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*, v. 180, p. 133–148.

- Godard, M., Lagabrielle, Y., Alard, O., and 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:.
- Gold, D.A., Caron, A., Fournier, G.P., and Summons, R.E., 2017, Paleoproterozoic sterol biosynthesis and the rise of oxygen: *Nature*, v. 543, p. 420–423.
- González-Jiménez, J.M., Kerestedjian, T., Fernández, J.A.P., and Linares, F.G., 2009, Metamorphism on Chromite Ores from the Dobromirski Ultramafic Massif, Rhodope Mountains (SE Bulgaria): *Geologica Acta*, v. 7, p. 413–429.
- Gorayeb, P.S.S., 1989, Corpos serpentínicos da Faixa Araguaia na região de Araguacema-Pequizeiro-Conceição do Araguaia (Goiás-Pará): *Revista Brasileira de Geociências*, v. 19, p. 51–62.
- Gorczyk, W., Guillot, S., Gerya, T. V., and Hattori, K., 2007, Asthenospheric upwelling, oceanic slab retreat, and exhumation of UHP mantle rocks: Insights from Greater Antilles: *Geophysical Research Letters*, v. 34, p. L21309.
- Gray, D.R., Foster, D.A., Meert, J.G., Goscombe, B.D., Armstrong, R., Trouw, R.A.J., and Passchier, C.W., 2008, A Damara orogen perspective on the assembly of southwestern Gondwana: Geological Society, London, Special Publications, v. 294.
- Green, D.H., and Ringwood, A.E., 1967, The genesis of basaltic magmas: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 15, p. 103–190, doi: 10.1007/BF00372052.
- Gregory, R.T., and Taylor, H.P., 1981, An oxygen isotope profile in a section of Cretaceous oceanic crust, Samail Ophiolite, Oman: Evidence for  $\delta^{18}\text{O}$  buffering of the oceans by deep (>5 km) seawater-hydrothermal circulation at mid-ocean ridges: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 86, p. 2737–2755.
- Grobéty, B., 2003, Polytypes and higher-order structures of antigorite: A TEM study: *American Mineralogist*, v. 88.
- Groppo, C., Rinaudo, C., Cairo, S., Gastaldi, D., and Compagnoni, R., 2006, Micro-Raman spectroscopy for a quick and reliable identification of serpentine minerals from ultramafics: *European Journal of Mineralogy*, v. 18.
- Gruau, G., Bernard-Griffiths, J., Lécuyer, C., 1998. The origin of U-shaped rare earth patterns in ophiolite peridotites: assessing the role of secondary alteration and melt/rock reaction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 3545–3560.
- Guillot, S., Hattori, K., Agard, P., Schwartz, S., and Vidal, O., 2009, Exhumation Processes in Oceanic and Continental Subduction Contexts: A Review, in Springer, Berlin, Heidelberg, p. 175–205, doi: 10.1007/978-3-540-87974-9\_10.
- Guillot, S., Hattori, K.H., and de Sigoyer, J., 2000, Mantle wedge serpentinization and exhumation of eclogites: Insights from eastern Ladakh, northwest Himalaya: *Geology*, v. 28, p. 199.
- Guillot, S., Hattori, K.H., De Sigoyer, J., Nägler, T., and Auzende, A.-L., 2001, Evidence of hydration of the mantle wedge and its role in the exhumation of eclogites: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 193, p. 115–127.

- Guillot, S., Schwartz, S., Reynard, B., Agard, P., and Prigent, C., 2015, Tectonic significance of serpentinites: *Tectonophysics*, v. 646, p. 1–19, doi: 10.1016/j.tecto.2015.01.020.
- Halverson, G.P., Hoffman, P.F., Schrag, D.P., Maloof, A.C., and Rice, A.H.N., 2005, Toward a Neoproterozoic composite carbon-isotope record: *Geological Society of America Bulletin*, v. 117, p. 1181, doi: 10.1130/B25630.1.
- Harland, W.B., 1964, Critical evidence for a great infra-Cambrian glaciation: *Geologische Rundschau*, v. 54, p. 45–61, doi: 10.1007/BF01821169.
- Harrison, R.J., and Feinberg, J.M., 2008, FORCinel: An improved algorithm for calculating first-order reversal curve distributions using locally weighted regression smoothing: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 9, p. n/a-n/a, doi: 10.1029/2008GC001987.
- Hart, S.R., Zindler, A., 1986. In search of a bulk-Earth composition. *Chem. Geol.* 57, 247–267.
- Harvey, J., Savov, I.P., Agostini, S., Cliff, R.A., and Walshaw, R., 2014, Si-metasomatism in serpentinitized peridotite: The effects of talc-alteration on strontium and boron isotopes in abyssal serpentinites from Hole 1268a, ODP Leg 209: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 126, p. 30–48, doi: 10.1016/j.gca.2013.10.035.
- Hattori, K.H., and 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*, v. 8.
- Hattori, K.H., and Guillot, S., 2003, Volcanic fronts form as a consequence of serpentinite dehydration in the forearc mantle wedge: *Geology*, v. 31, p. 525.
- Hawkesworth C.J., Gallagher K., Hergt J.M., and McDermott F., 1993a, Melting and melt movement in the Earth - Trace element fractionation processes in the generation of island arc basalts: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 342.
- Hawkesworth, C., Cawood, P., and Dhuime, B., 2013b, Continental growth and the crustal record: *Tectonophysics*, v. 609, p. 651–660.
- Hawkesworth, C.J., Dhuime, B., Pietranik, A.B., Cawood, P.A., Kemp, A.I.S., and Storey, C.D., 2010, The generation and evolution of the continental crust: *Journal of the Geological Society*, v. 167.
- Hawkesworth, C.J., Gallagher, K., Hergt, J.M., and McDermott, F., 1993c, Mantle and Slab Contributions in ARC Magmas: *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 21, p. 175–204, doi: 10.1146/annurev.earth.21.050193.001135.
- Hawkesworth, C.J., Hergt, J.M., Ellam, R.M., and McDermott, F., 1991a, The behaviour and influence of fluids in subduction zones - Element fluxes associated with subduction related magmatism: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 335.
- Hawkesworth, C.J., Hergt, J.M., McDermott, F., and Ellam, R.M., 1991b, Destructive margin magmatism and the contributions from the mantle wedge and subducted crust: *Australian Journal of Earth Sciences*, v. 38, p. 577–594, doi: 10.1080/08120099108727993.

- Hebert, R., Adamson, A.C., and Komor, S.C., 1990, Metamorphic petrology of ODP Leg 109, Hole 670A, serpentized peridotites: Serpentinization processes at a slow spreading ridge environment.; Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, v. 106/109, p. 103–113.
- Hébert, R., Gueddari, K., LaFlèche, M.R., Beslier, M.-O., and Gardien, V., 2001, Petrology and geochemistry of exhumed peridotites and gabbros at non-volcanic margins: ODP Leg 173 West Iberia ocean-continent transition zone: Geological Society, London, Special Publications, v. 187.
- Hefferan, K.P., Admou, H., Hilal, R., Karson, J.A., Saquaque, A., Juteau, T., Bohn, M.M., Samson, S.D., and Kornprobst, J.M., 2002, Proterozoic blueschist-bearing mélange in the Anti-Atlas Mountains, Morocco: Precambrian Research, v. 118, p. 179–194, doi: 10.1016/S0301-9268(02)00109-2.
- Hefferan, K.P., Admou, H., Karson, J.A., and Saquaque, A., 2000, Anti-Atlas (Morocco) role in Neoproterozoic Western Gondwana reconstruction: Precambrian Research, v. 103, p. 89–96, doi: 10.1016/S0301-9268(00)00078-4.
- Hefferan, K., Soulaïmani, A., Samson, S.D., Admou, H., Inglis, J., Saquaque, A., and Heywood, N., 2014, A reconsideration of Pan African orogenic cycle in the Anti-Atlas Mountains, Morocco: Journal of African Earth Sciences, v. 98, p. 34–46.
- Hermann, J., Müntener, O., and Scambelluri, M., 2000, The importance of serpentinite mylonites for subduction and exhumation of oceanic crust: Tectonophysics, v. 327, p. 225–238.
- Herzberg, C., 2004, Geodynamic Information in Peridotite Petrology: Journal of Petrology, v. 45, p. 2507–2530, doi: 10.1093/petrology/egh039.
- Heslop, D., Dekkers, M.J., Kruiver, P.P., and Van Oorschot, I.H.M., 2002, Analysis of isothermal remanent magnetization acquisition curves using the expectation-maximization algorithm: Geophysical Journal International, v. 148, p. 58–64.
- Hess, H.H., 1962, History of ocean basins., in Engel, A.E.J., James, H.L., and Leonard, B.F. eds., Petrologic Studies, The Burlington Volume., CO, Geological Society of America, p. 599–620.
- Hilairt, N., Reynard, B., Wang, Y., Daniel, I., Merkel, S., Nishiyama, N., and Petitgirard, S., 2007, High-Pressure Creep of Serpentine, Interseismic Deformation, and Initiation of Subduction: Science, v. 318.
- Le Hir, G., Donnadiou, Y., Goddérès, Y., Pierrehumbert R.T., Halverson, G.P., Macouin, M., Nédélec, A., and Ramstein, G., 2009, The snowball Earth aftermath: Exploring the limits of continental weathering processes: Earth and Planetary Science Letters, v. 277, p. 453–463.
- Hirschmann, M.M., Asimow, P.D., Ghiorso, M.S., and Stolper, E.M., 1999, Calculation of Peridotite Partial Melting from Thermodynamic Models of Minerals and Melts. III. Controls on Isobaric Melt Production and the Effect of Water on Melt Production: Journal of Petrology, v. 40, p. 831–851, doi: 10.1093/etroj/40.5.831.
- Hodel, F., Macouin, M., Triantafyllou, A., Carlut, J., Berger, J., Rousse, S., Ennih, N., and Trindade, R.I.F., 2017, Unusual massive magnetite veins and highly altered Cr-spinels as relics

- of a Cl-rich acidic hydrothermal event in Neoproterozoic serpentinites (Bou Azzer ophiolite, Anti-Atlas, Morocco): *Precambrian Research*, v. 300, doi: 10.1016/j.precamres.2017.08.005.
- Hoffman, P.F., Lamothe, K.G., LoBianco, S.J.C., Hodgskiss, M.S.W., Bellefroid, E.J., Johnson, B.W., Hodgin, E.B., and Halverson, G.P., 2017, Sedimentary depocenters on Snowball Earth: Case studies from the Sturtian Chuos Formation in northern Namibia: *Geosphere*, v. 811–837, p. 811–837.
- Hoffman, P.F., and Schrag, D.P., 2002, The snowball Earth hypothesis: testing the limits of global change: *Terra Nova*, v. 14, p. 129–155, doi: 10.1046/j.1365-3121.2002.00408.x.
- Hofmann, A.W., 1988. Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 90, 297–314.
- Holland, H.D., 1984, *The chemical evolution of the atmosphere and oceans.*: Princeton University Press.,.
- Holland, H.D., 2006, The oxygenation of the atmosphere and oceans.: *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, v. 361, p. 903–915.
- Holland, H.D., 2002, Volcanic gases, black smokers, and the great oxidation event: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 66, p. 3811–3826, doi: 10.1016/S0016-7037(02)00950-X.
- Hopkinson, L.J., Dee, S., and Boulter, C.A., 2000, Moving reactive interfaces and fractal carbonate replacement patterns in serpentinites: evidence from the southern Iberia Abyssal Plain: *Mineralogical Magazine*, v. 64, p. 791–800, doi: 10.1180/002646100549797.
- Horen, H., Soubrand, M., Kierczak, J., Joussein, E., and Néel, C., 2014, Magnetic characterization of ferrichromite in soils developed on serpentinites under temperate climate: *Geoderma*, v. 235, p. 83–89, doi: 10.1016/j.geoderma.2014.06.026.
- Huston, D.L., Pehrsson, S., Eglington, B.M., and Zaw, K., 2010, *The Geology and Metallogeny of Volcanic-Hosted Massive Sulfide Deposits: Variations through Geologic Time and with Tectonic Setting: Economic Geology*, v. 105.
- Hyde, W.T., Crowley, T.J., Baum, S.K., and Peltier, W.R., 2000, Neoproterozoic “snowball Earth” simulations with a coupled climate/ice-sheet model.: *Nature*, v. 405, p. 425–9, doi: 10.1038/35013005.
- Hyndman, R.D., and Peacock, S.M., 2003, Serpentinization of the forearc mantle: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 212, p. 417–432, doi: 10.1016/S0012-821X(03)00263-2.
- Ikenne, M., Söderlund, U., Ernst, R.E., Pin, C., Youbi, N., and Hafid, A., 2017, A c. 1710 Ma mafic sill emplaced into a quartzite and calcareous series from Ighrem, Anti-Atlas – Morocco: Evidence that the Taghdout passive margin sedimentary group is nearly 1 Ga older than previously thought: *Journal of African Earth Sciences*, v. 127, p. 62–76.
- Ildefonse, B., Blackman, D.K., John, B.E., Ohara, Y., Miller, D.J., and MacLeod, C.J., 2007, Oceanic core complexes and crustal accretion at slow-spreading ridges: *Geology*, v. 35, p. 623, doi: 10.1130/G23531A.1.

- Inglis, J.D., D'Lemos, R.S., Samson, S.D., and Admou, H., 2005, Geochronological Constraints on Late Precambrian Intrusion, Metamorphism, and Tectonism in the Anti-Atlas Mountains: *The Journal of Geology*, v. 113, p. 439–450, doi: 10.1086/430242.
- Inglis, J.D., MacLean, J.S., Samson, S.D., D'Lemos, R.S., Admou, H., and Hefferan, K., 2004, A precise U–Pb zircon age for the Bleïda granodiorite, Anti-Atlas, Morocco: implications for the timing of deformation and terrane assembly in the eastern Anti-Atlas: *Journal of African Earth Sciences*, v. 39, p. 277–283, doi: 10.1016/J.JAFREARSCI.2004.07.041.
- Ionov, D.A., Savoyant, L., Dupuy, C., 1992. Application of the ICP-MS technique to trace element analysis of peridotites and their minerals. *Geostand. Geoanalytical Res.* 16, 311–315.
- Ishii, T., Robinson, P.T., Maekawa, H., and Fiske, R., 1992, Petrological Studies of Peridotites from Diapiric Serpentinite Seamounts in the Izu-Ogasawara-Mariana Forearc, Leg 125, in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, 125 Scientific Results, Ocean Drilling Program*, v. 125, p. 445–486.
- Isley, A.E., and Abbott, D.H., 1999, Plume-related mafic volcanism and the deposition of banded iron formation: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 104, p. 15461–15477, doi: 10.1029/1999JB900066.
- Iyer, K., Austrheim, H., John, T., and Jamtveit, B., 2008, Serpentinization of the oceanic lithosphere and some geochemical consequences: Constraints from the Leka Ophiolite Complex, Norway: *Chemical Geology*, v. 249, p. 66–90, doi: 10.1016/j.chemgeo.2007.12.005.
- Jagoutz, E., Palme, H., Baddenhausen, H., Blum, K., Cendales, M., Dreibus, G., Spettel, B., Lorenz, V., Wänke, H., 1979. The abundance of major, minor and trace elements in the Earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* 10th 2031–2050.
- Jambon, A., Déruelle, B., Dreibus, G., and Pineau, F., 1995, Chlorine and bromine abundance in MORB: the contrasting behaviour of the Mid-Atlantic Ridge and East Pacific Rise and implications for chlorine geodynamic cycle: *Chemical Geology*, v. 126, p. 101–117, doi: 10.1016/0009-2541(95)00112-4.
- James, R.H., Elderfield, H., and Palmer, M.R., 1995, The chemistry of hydrothermal fluids from the Broken Spur site, 29°N Mid-Atlantic ridge: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, p. 651–659, doi: 10.1016/0016-7037(95)00003-1.
- Janecky, D.R., and Seyfried, W.E., 1986, Hydrothermal serpentinization of peridotite within the oceanic crust: Experimental investigations of mineralogy and major element chemistry: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 50, p. 1357–1378.
- Johnson, K.T.M., Dick, H.J.B., and Shimizu, N., 1990, Melting in the oceanic upper mantle: An ion microprobe study of diopsides in abyssal peridotites: *Journal of Geophysical Research*, v. 95, p. 2661, doi: 10.1029/JB095iB03p02661.
- Jones, D.S., 2016, Cracking the Neoproterozoic atmosphere: *Geology*, v. 44, p. 687–688.
- Kądziałko-Hofmokl, M., Delura, K., Bylina, P., Jeleńska, M., and Kruczyk, J., 2008, Mineralogy and magnetism of Fe-Cr spinel series minerals from podiform chromitites and

dunites from Tapadła (Sudetic ophiolite, SW Poland) and their relationship to palaeomagnetic results of the dunites: *Geophysical Journal International*, v. 175, p. 885–900.

Kądziółko-Hofmokl, M., Jeleńska, M., Delura, K., and Bylina, P., 2010, Magnetic mineralogy and paleomagnetism of serpentinized ultramafic rocks from the Braszowice–Brzeźnica fragment of Sudetic paleozoic ophiolite: *Acta Geophysica*, p. 269–299.

Kamenetsky, V.S., Crawford, A.J., Eggins, S., and Mühe, R., 1997, Phenocryst and melt inclusion chemistry of near-axis seamounts, Valu Fa Ridge, Lau Basin: insight into mantle wedge melting and the addition of subduction components: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 151, p. 205–223, doi: 10.1016/S0012-821X(97)81849-3.

Karhu, J.A., and Holland, H.D., 1996, Carbon isotopes and the rise of atmospheric oxygen: *Geology*, v. 24, p. 867–870.

Karson, J.A., 1992, Tectonics of slow spreading ridges: *Oceanus*, Woods Hole Ocean. Instit., v. 34, p. 51–59.

Kaufman, A.J., Corsetti, F.A., and Varni, M.A., 2007, The effect of rising atmospheric oxygen on carbon and sulfur isotope anomalies in the Neoproterozoic Johnnie Formation, Death Valley, USA: *Chemical Geology*, v. 237, p. 47–63.

Kawakatsu, H., and Watada, S., 2007, Seismic Evidence for Deep-Water Transportation in the Mantle: *Science*, v. 316, p. 1468–1471, doi: 10.1126/science.1140855.

Kelemen, P.B., 1990, Reaction Between Ultramafic Rock and Fractionating Basaltic Magma I. Phase Relations, the Origin of Calc-alkaline Magma Series, and the Formation of Discordant Dunite: *Journal of Petrology*, v. 31, p. 51–98, doi: 10.1093/petrology/31.1.51.

Kelemen, P.B., Dick, H.J.B., and Quick, J.E., 1992, Formation of harzburgite by pervasive melt/rock reaction in the upper mantle: *Nature*, v. 358, p. 635–641, doi: 10.1038/358635a0.

Kelemen, P.B., and Hirth, G., 2012, Reaction-driven cracking during retrograde metamorphism: Olivine hydration and carbonation: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 345–348, p. 81–89, doi: 10.1016/j.epsl.2012.06.018.

Kelemen, P.B., Kikawa, E., Miller, D.J., and Shipboard Scientific Party, 2007, Leg 209 summary: processes in a 20-km-thick conductive boundary layer beneath the Mid-Atlantic Ridge, 14°–16°N. In: Kelemen, P. B., Kikawa, E. & Miller, D. J. (eds).: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, v. 209, p. 1–33.

Kelemen, P.B., Kikawa, E., Miller, D.J., and Shipboard Scientists, 2004, *Proceedings of Ocean Drilling Program, Initial Reports*, 209: Ocean Drilling Program, doi: 10.2973/odp.proc.sr.209.001.2007.

Kelemen, P.B., Shimizu, N., and Salters, J.M., 1995, Extraction of mid-ocean-ridge basalt from the upwelling mantle by focused flow of melt in dunite channels: *Nature*, v. 375, p. 747–753, doi: 10.1038/375747a0.

Kelley, D., Karson, J., Blackman, D., and Fruh-Green, G., 2001, An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30 degrees N: *Nature*.

- Kelley, D.S., Karson, J.A., Früh-Green, G.L., Yoerger, D.R., Shank, T.M., Butterfield, D.A., Hayes, J.M., Schrenk, M.O., Olson, E.J., Proskurowski, G., Jakuba, M., Bradley, A., Larson, B., Ludwig, K., et al., 2005, A Serpentinite-Hosted Ecosystem: The Lost City Hydrothermal Field: *Science*, v. 307.
- Kellogg, L.H., Hager, B.H., and van der Hilst, R.D., 1999, Compositional Stratification in the Deep Mantle: *Science*, v. 283.
- Kennedy, M.J., 1996, Stratigraphy, sedimentology, and isotopic geochemistry of Australian Neoproterozoic postglacial cap dolostones: deglaciation,  $\delta^{13}\text{C}$  excursions, and carbonate precipitation: *Journal of sedimentary Research*,.
- Keppler, H., 1996, Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids: *Nature*, v. 380, p. 237–240, doi: 10.1038/380237a0.
- Kerrick, D., 2002, Serpentinite Seduction: *Science*, v. 298.
- Khain, E., 2003, The Palaeo-Asian ocean in the Neoproterozoic and early Palaeozoic: new geochronologic data and palaeotectonic reconstructions: *Precambrian Research*, v. 122, p. 329–358, doi: 10.1016/S0301-9268(02)00218-8.
- Kirschvink, J.F., 1992, *The Proterozoic biosphere: a multidisciplinary study* (J. Schopf & C. Klein, Eds.): New York, Cambridge University Press, 1348 p.
- Klein, F., and Bach, W., 2009, Fe-Ni-Co-O-S Phase Relations in Peridotite-Seawater Interactions: *Journal of Petrology*, v. 50, p. 37–59, doi: 10.1093/petrology/egn071.
- Klein, F., Bach, W., Humphris, S.E., Kahl, W.-A., Jöns, N., Moskowitz, B., and Berquó, T.S., 2014, Magnetite in seafloor serpentinite—Some like it hot: *Geology*, v. 42.
- Klein, F., Bach, W., Jöns, N., McCollom, T., Moskowitz, B., and Berquó, T., 2009, Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 73, p. 6868–6893, doi: 10.1016/j.gca.2009.08.021.
- Klein, C., and Hurlbut, C.S., 1993, *Manual of mineralogy*, 21st edition, revised after Dana J. D.: Wiley and Sons.
- Klein, F., and McCollom, T.M., 2013, From serpentinization to carbonation: New insights from a CO<sub>2</sub> injection experiment: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 379, p. 137–145, doi: 10.1016/j.epsl.2013.08.017.
- Klinkhammer, G., Elderfield, H., Edmond, J., and Mitra, A., 1994, Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, p. 5105–5113, doi: 10.1016/0016-7037(94)90297-6.
- Knoll, A.H., 1992, The early evolution of eukaryotes: a geological perspective: *Science*, v. 256, p. 622.
- Kodolányi, J., Pettke, T., Spandler, C., Kamber, B.S., and Gméling, K., 2012, Geochemistry of Ocean Floor and Fore-arc Serpentinites: Constraints on the Ultramafic Input to Subduction Zones: *Journal of Petrology*, v. 53, p. 235–270, doi: 10.1093/petrology/egr058.

- Kogiso, T., Tatsumi, Y., and Nakano, S., 1997, Trace element transport during dehydration processes in the subducted oceanic crust: 1. Experiments and implications for the origin of ocean island basalts: *Earth and Planetary Science Letters*.
- Kotschoubey, B., Hieronymus, B., and Albuquerque, C.A.R., 2005, Disrupted peridotites and basalts from the Neoproterozoic Araguaia belt (northern Brazil): Remnants of a poorly evolved oceanic crust? *Journal of South American Earth Sciences*, v. 20, p. 211–230.
- Kouyaté, D., Söderlund, U., Youbi, N., Ernst, R., Hafid, A., Ikenne, M., Chaham, K.R.K., 2013. U–Pb baddeleyite and zircon ages of 2040 Ma, 1650 Ma and 885 Ma on dolerites in the West African Craton (Anti-Atlas inliers): Possible links to break-up of Precambrian supercontinents. *Lithos* 174, 71–84. doi:10.1016/J.LITHOS.2012.04.028
- Krawczyk-Bärsch, E., Arnold, T., Reuther, H., Brandt, F., Bosbach, D., and Bernhard, G., 2004, Formation of secondary Fe-oxyhydroxide phases during the dissolution of chlorite – effects on uranium sorption: *Applied Geochemistry*, v. 19, p. 1403–1412.
- Kröner, A., 1977, Non-synchronicity of late Precambrian glaciations in Africa: *J. Geol.*, v. 85, p. 289–300.
- Kruiver, P.P., Dekkers, M.J., and Heslop, D., 2001, Quantification of magnetic coercivity components by the analysis of acquisition curves of isothermal remanent magnetisation: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 189, p. 269–276.
- Kump, L.R., 2008, The rise of atmospheric oxygen: *Nature*, v. 451.
- Kump, L.R., and Seyfried, W.E., 2005, Hydrothermal Fe fluxes during the Precambrian: Effect of low oceanic sulfate concentrations and low hydrostatic pressure on the composition of black smokers:., doi: 10.1016/j.epsl.2005.04.040.
- Kunze, G., 1961, Antigorit. Strukturtheoretische Grundlagen und ihre praktische Bedeutung für die weitere Serpentin-Forschung: *Fortschr. Mineral.*, v. 39, p. 206–324.
- Kunze, G., 1958, Die gewellte Struktur des Antigorits. II: *Zeitschrift für Kristallographie*, v. 110, p. 282–320, doi: 10.1524/zkri.1958.110.16.282.
- 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*, v. 343, p. 38–54, doi: 10.1016/j.chemgeo.2013.02.008.
- Lameyre, J., 1986, *Roches et minéraux : matériaux de la terre et témoins de son histoire*: Doin.
- Laporte, D., Rapaille, C., and Provost, A., 1997, Wetting Angles, Equilibrium Melt Geometry, and the Permeability Threshold of Partially Molten Crustal Protoliths, in Springer, Dordrecht, p. 31–54, doi: 10.1007/978-94-017-1717-5\_3.
- Leblanc, M., 1981, Chapter 17 The Late Proterozoic Ophiolites of Bou Azzer (Morocco): Evidence for Pan-African Plate Tectonics: *Developments in Precambrian Geology*, v. 4, p. 435–451, doi: 10.1016/S0166-2635(08)70022-7.
- Leblanc, M., 1975, *Ophiolites précambriennes et gîtes arséniés de Cobalt (Bou Azzer - Maroc)*: Université Paris VI, Paris.

- Lecointre, G., and Le Guyader, H., 2006, *The tree of life: a phylogenetic classification*: Harvard University Press,.
- Lécuyer, C., and Allemand, P., 1999, Modelling of the oxygen isotope evolution of seawater: implications for the climate interpretation of the  $\delta^{18}\text{O}$  of marine sediments: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 63, p. 351–361, doi: 10.1016/S0016-7037(98)00277-4.
- Lenaz, D., Skogby, H., Princivalle, F., and Helenius, U., 2004, Structural changes and valence states in the  $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-FeCr}_2\text{O}_4$  solid solution series: *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 31, p. 633–642, doi: 10.1007/s00269-004-0420-0.
- Lenton, T.M., Boyle, R.A., Poulton, S.W., Shields-Zhou, G.A., and Butterfield, N.J., 2014, Co-evolution of eukaryotes and ocean oxygenation in the Neoproterozoic era: *Nature Geoscience*, v. 7, p. 257–265.
- Le Voyer, M., Rose-Koga, E.F., Shimizu, N., Grove, T.L., and Schiano, P., 2010, Two Contrasting  $\text{H}_2\text{O}$ -rich Components in Primary Melt Inclusions from Mount Shasta: *Journal of Petrology*, v. 51, p. 1571–1595, doi: 10.1093/petrology/egq030.
- Li, Y., 1982, A brief discussion on the mean oceanic residence time of elements: *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Li, Z.X., Bogdanov, S.V., Collins, A.S., Davidson, A., De Waele, B., Ernst, R.E., Fitzsimons, I.C.W., Fuck, R.A., Gladkochub, D.P., Jacobs, J., Karlstrom, K.E., Lu, S., Natapov, L.M., Pease, V., et al., 2008, Assembly, configuration, and break-up history of Rodinia: A synthesis: *Precambrian Research*, v. 160, p. 179–210.
- Li, Z.-X., Evans, D.A.D., and Halverson, G.P., 2013, Neoproterozoic glaciations in a revised global palaeogeography from the breakup of Rodinia to the assembly of Gondwanaland: *Sedimentary Geology*, v. 294, p. 219–232, doi: 10.1016/j.sedgeo.2013.05.016.
- Li, Z., Li, X.H., Kinny, P.D., and Wang, J., 1999, The breakup of Rodinia: did it start with a mantle plume beneath South China? *Earth and Planetary Science Letters*, v. 173, p. 171–181, doi: 10.1016/S0012-821X(99)00240-X.
- Liang, X., Zhong, Y., Zhu, A., He, H., Yuan, P., Zhu, J., and Jiang, Z., 2013, The valence and site occupancy of substituting metals in magnetite spinel structure  $\text{Fe}_3\text{-xMxO}_4$  (M = Cr, Mn, Co and Ni) and their influence on thermal stability: An XANES and TG-DSC investigation: *Solid State Sciences*, v. 15, p. 115–122.
- Liou, J.G., Hacker, B.R., and Zhang, R.Y., 2000, *Into the Forbidden Zone*: *Science*, v. 287.
- Liu, A.G., Kenchington, C.G., and Mitchell, E.G., 2015, Remarkable insights into the paleoecology of the Avalonian Ediacaran macrobiota: *Gondwana Research*, v. 27, p. 1355–1380.
- Longming, L., Shoufa, L., Guangfu, X., Yang, J., and Jian, H., 2017, First Direct Evidence of Pan-African Orogeny Associated with Gondwana Assembly in the Cathaysia Block of Southern China: *Nature, Scientific Reports*, v. 7.
- Love, G.D., Grosjean, E., Stalvies, C., Fike, D.A., Grotzinger, J.P., Bradley, A.S., Kelly, A.E., Bhatia, M., Meredith, W., Snape, C.E., Bowring, S.A., Condon, D.J., and Summons, R.E., 2009,

- Fossil steroids record the appearance of Demospongiae during the Cryogenian period: *Nature*, v. 457, p. 718–721.
- Lupton, J.E., 1995, Hydrothermal Plumes: Near and Far Field, in American Geophysical Union, p. 317–346, doi: 10.1029/GM091p0317.
- Lyons, T.W., Reinhard, C.T., and Planavsky, N.J., 2014, The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere: *Nature*, v. 506, p. 307–315, doi: 10.1038/nature13068.
- Macdonald, K.C., Scheirer, D.S., and Carbotte, S.M., 1991, Mid-Ocean Ridges: Discontinuities, Segments and Giant Cracks: *Science*, v. 253, p. 986–994.
- Macdonald, F.A., Schmitz, M.D., Crowley, J.L., Roots, C.F., Jones, D.S., Maloof, A.C., Strauss, J. V., Cohen, P.A., Johnston, D.T., and Schrag, D.P., 2010, Calibrating the Cryogenian: *Science*, v. 327.
- Macdonald, F.A., and Wordsworth, R., 2017, Initiation of Snowball Earth with volcanic sulfur aerosol emissions: *Geophysical Research Letters*, v. 44, p. 1938–1946, doi: 10.1002/2016GL072335.
- Macgabhann, B.A., 2005, Age constraints on Precambrian glaciations and the subdivision of Neoproterozoic time: IUGS Ediacaran Subcommission Circular.
- Macouin, M., Roques, D., Rouse, S., Ganne, J., Denèle, Y., and Trindade, R.I.F., 2015, Is the Neoproterozoic oxygen burst a supercontinent legacy? *Frontiers in Earth Science*, v. 3, p. 44, doi: 10.3389/feart.2015.00044.
- Maffione, M., Morris, A., Plümper, O., and van Hinsbergen, D.J.J., 2014, Magnetic properties of variably serpentinitized peridotites and their implication for the evolution of oceanic core complexes: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 15, p. 923–944.
- Malthe-Sørensen, A., Jamtveit, B., and Meakin, P., 2006, Fracture Patterns Generated by Diffusion Controlled Volume Changing Reactions: *Physical Review Letters*, v. 96, p. 245501, doi: 10.1103/PhysRevLett.96.245501.
- Malusà, M.G., Polino, R., Feroni, A.C., Ellero, A., Ottria, G., Baidder, L., and Musumeci, G., 2007, Post-Variscan tectonics in eastern Anti-Atlas (Morocco): *Terra Nova*, v. 19, p. 481–489, doi: 10.1111/j.1365-3121.2007.00775.x.
- Malvoisin, B., 2013, Conditions réductrices associées à la serpentinisation : suivi magnétique de l'hydratation de l'olivine de San Carlos, étude de cas naturels et application à la production industrielle d'H<sub>2</sub>: Université de Grenoble.
- Malvoisin, B., 2015, Mass transfer in the oceanic lithosphere: Serpentinization is not isochemical: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 430, p. 75–85, doi: 10.1016/j.epsl.2015.07.043.
- Malvoisin, B., Carlut, J., and Brunet, F., 2012, Serpentinization of oceanic peridotites: 1. A high-sensitivity method to monitor magnetite production in hydrothermal experiments: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 117, p. n/a-n/a, doi: 10.1029/2011JB008612.

- Manatschal, G., and Müntener, O., 2009, A type sequence across an ancient magma-poor ocean–continent transition: the example of the western Alpine Tethys ophiolites: *Tectonophysics*, v. 473, p. 4–19, doi: 10.1016/j.tecto.2008.07.021.
- Marcaillou, C., Muñoz, M., Vidal, O., Parra, T., and Harfouche, M., 2011, Mineralogical evidence for H<sub>2</sub> degassing during serpentinization at 300°C/300bar: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 303, p. 281–290, doi: 10.1016/j.epsl.2011.01.006.
- Marcaillou, C., 2011. Serpentinisation et production d’hydrogène en contexte de dorsale lente : approche expérimentale et numérique. Université de Grenoble.
- Marchesi, C., Garrido, C.J., Godard, M., Belley, F., Ferré, E., 2009. Migration and accumulation of ultra-depleted subduction-related melts in the Massif du Sud ophiolite (New Caledonia). *Chem. Geol.* 266, 171–186. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.06.004
- Marchesi, C., Garrido, C.J., Godard, M., Proenza, J.A., Gervilla, F., Blanco-Moreno, J., 2006. Petrogenesis of highly depleted peridotites and gabbroic rocks from the Mayarí-Baracoa Ophiolitic Belt (eastern Cuba). *Contrib. to Mineral. Petrol.* 151, 717–736.
- Marques, A.F.A., Barriga, F., Chavagnac, V., and Fouquet, Y., 2006, Mineralogy, geochemistry, and Nd isotope composition of the Rainbow hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: *Mineralium Deposita*, v. 41, p. 52–67, doi: 10.1007/s00126-005-0040-8.
- Marques, A.F.A., Barriga, F.J.A.S., and 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*, v. 245, p. 20–39.
- Martin, A.P., Condon, D.J., Prave, A.R., and Lepland, A., 2013, A review of temporal constraints for the Palaeoproterozoic large, positive carbonate carbon isotope excursion: *Earth-Science Reviews*, v. 127, p. 242–261.
- Martin, C., Flores, K.E., and Harlow, G.E., 2016, Boron isotopic discrimination for subduction-related serpentinites: *Geology*, v. 44.
- Martin, B., and Fyfe, W.S., 1970, Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization: *Chemical Geology*, v. 6, p. 185–202, doi: 10.1016/0009-2541(70)90018-5.
- Martin, M.W., Grazhdankin, D.V., Bowring, S.A., Evans, D.A.D., Fedonkin, M.A., and Kirschvink, J.L., 2000, Age of Neoproterozoic Bilatarian Body and Trace Fossils, White Sea, Russia: Implications for Metazoan Evolution: *Science*, v. 288, p. 841–845.
- Martínez, S.S., Arenas, R., Fernández-Suárez, J., and Jeffries, T.E., 2009, From Rodinia to Pangaea: ophiolites from NW Iberia as witness for a long-lived continental margin: *Geological Society, London, Special Publications*, v. 327, p. 317–341, doi: 10.1144/SP327.14.
- Matsuno, T., Seama, N., Evans, R.L., Chave, A.D., Baba, K., White, A., Goto, T., Heinson, G., Boren, G., Yoneda, A., and Utada, H., 2010, Upper mantle electrical resistivity structure beneath the central Mariana subduction system: *Geochemistry Geophysics Geosystems*, v. 11, p. Q09003, doi: 10.1029/2010GC003101.
- Mawson, D., 1949. The Elatina glaciation. *Trans. R. Soc. S. Aust.* 73, 117–121.

- Maxbauer, D.P., Feinberg, J.M., and Fox, D.L., 2016, MAX UnMix: A web application for unmixing magnetic coercivity distributions: *Computers & Geosciences*, v. 95, p. 140–145, doi: 10.1016/j.cageo.2016.07.009.
- Mayergoyz, I., 1986, Mathematical models of hysteresis: *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 22, p. 603–608, doi: 10.1109/TMAG.1986.1064347.
- McCollom, T.M., and Seewald, J.S., 2001, A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO<sub>2</sub> to hydrocarbons during serpentinization of olivine: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, p. 3769–3778, doi: 10.1016/S0016-7037(01)00655-X.
- McCulloch, M.T., and Gamble, J.A., 1991, Geochemical and geodynamical constraints on subduction zone magmatism: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 102, p. 358–374, doi: 10.1016/0012-821X(91)90029-H.
- McDonough, W.F., and Sun, S. -s., 1995, The composition of the Earth: *Chemical Geology*, v. 120, p. 223–253, doi: 10.1016/0009-2541(94)00140-4.
- McElhinny, M.W., Giddings, J.W., and Embleton, B.J.J., 1974, Palaeomagnetic results and late Precambrian glaciations: *Nature*, v. 248, p. 557–561, doi: 10.1038/248557a0.
- McKenzie, D., and Bickle, M.J., 1988, The Volume and Composition of Melt Generated by Extension of the Lithosphere: *Journal of Petrology*, v. 29, p. 625–679, doi: 10.1093/petrology/29.3.625.
- McMenamin, M., and McMenamin, D., 1990, *The emergence of animals: The Cambrian Breakthrough*. New York: Columbia University Press,.
- Melchert, B., Devey, C., and German, C., 2008, First evidence for high-temperature off-axis venting of deep crustal/mantle heat: The Nibelungen hydrothermal field, southern Mid-Atlantic Ridge: *Earth and Planetary*.
- Mellini, M., 1982, The crystal structure of lizardite 1T: hydrogen bonds and polytypism: *American Mineralogist*, v. 67, p. 587–59.
- Mellini, M., Rumori, C., and Viti, C., 2005, Hydrothermally reset magmatic spinels in retrograde serpentinites: formation of “ferritchromit” rims and chlorite aureoles: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 149, p. 266–275, doi: 10.1007/s00410-005-0654-y.
- Mellini, M., Trommsdorff, V., and Compagnoni, R., 1987, Antigorite polysomatism: behaviour during progressive metamorphism: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 97, p. 147–155, doi: 10.1007/BF00371235.
- Mellini, M., and Zanazzi, P.F., 1987, Crystal structures of lizardite - 1T and lizardite - 2H1 from Colli, Italy: *American Mineralogist*, v. 72, p. 943–948.
- Métrich, N., and Mandeville, C.W., 2010, Sulfur in Magmas: *Elements*, v. 6.
- Mével, C., 2003, Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges: *Comptes Rendus Geoscience*, v. 335, p. 825–852, doi: 10.1016/j.crte.2003.08.006.
- Mével, C., and Stamoudi, C., 1996, Hydrothermal alteration of the upper-mantle section at Hess Deep: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, v. 147.

- Middleton, A.P., and Whittaker, E.J.W., 1976, The structure of Povlen-type chrysotile: *Canadian Mineralogist*, v. 14, p. 301–306.
- Minshull, T.A., 2009, Geophysical characterisation of the ocean–continent transition at magma-poor rifted margins: *Comptes Rendus Geoscience*, v. 341, p. 382–393, doi: 10.1016/j.crte.2008.09.003.
- Missenard, Y., Zeyen, H., Frizon de Lamotte, D., Leturmy, P., Petit, C., Sébrier, M., and Saddiqi, O., 2006, Crustal versus asthenospheric origin of relief of the Atlas Mountains of Morocco: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 111.
- Miyashiro, A., 1973, The Troodos ophiolitic complex was probably formed in an island arc: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 19, p. 218–224, doi: 10.1016/0012-821X(73)90118-0.
- Miyashiro, A., Shido, F., and Ewing, M., 1969, Composition and origin of serpentinites from the Mid-Atlantic Ridge near 24° and 30° North Latitude: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 23, p. 117–127, doi: 10.1007/BF00375173.
- Molnar, P., and Oliver, J., 1969, Lateral variations of attenuation in the upper mantle and discontinuities in the lithosphere: *Journal of Geophysical Research*, v. 74, p. 2648–2682, doi: 10.1029/JB074i010p02648.
- Moody, J.B., 1976, An experimental study on the serpentinization of iron-bearing olivines: *The Canadian Mineralogist*, v. 14.
- Moore, D.E., and Lockner, D.A., 2007, Comparative Deformation Behavior of Minerals in Serpentinized Ultramafic Rock: Application to the Slab-Mantle Interface in Subduction Zones: *International Geology Review*, v. 49, p. 401–415, doi: 10.2747/0020-6814.49.5.401.
- Morishita, T., Hara, K., Nakamura, K., Sawaguchi, T., Tamura, A., Arai, S., Okino, K., Takai, K., and 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*, v. 50, p. 1299–1325, doi: 10.1093/petrology/egp025.
- Moura, C.A. V., and Gaudette, H.E., 1993, Evidence of Brasilianno/Panafrican deformation in the Araguaia belt : implication for Gondwana evolution: *Revista Brasileira de Geociencias*, v. 23, p. 117–123.
- Moura, C.A. V., Pinheiro, B.L.S., Nogueira, A.C.R., Gorayeb, P.S.S., and Galarza, M.A., 2008, Sedimentary provenance and palaeoenvironment of the Baixo Araguaia Supergroup: constraints on the palaeogeographical evolution of the Araguaia Belt and assembly of West Gondwana: *Geological Society, London, Special Publications*, v. 294.
- Müller, R.D., Sdrolias, M., Gaina, C., and Roest, W.R., 2008, Age, spreading rates, and spreading asymmetry of the world's ocean crust: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 9, p. n/a-n/a, doi: 10.1029/2007GC001743.
- Müntener, O., Manatschal, G., Desmurs, L., and Pettke, T., 2010, Plagioclase Peridotites in Ocean-Continent Transitions: Refertilized Mantle Domains Generated by Melt Stagnation in the Shallow Mantle Lithosphere: *Journal of Petrology*, v. 51, p. 255–294, doi: 10.1093/petrology/egp087.

- Myers, J.D., Marsh, B.D., and Sinha, A.K., 1985, Strontium isotopic and selected trace element variations between two Aleutian volcanic centers (Adak and Atka): implications for the development of arc volcanic plumbing systems: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 91, p. 221–234, doi: 10.1007/BF00413349.
- Naidoo, D.D., Bloomer, S.H., Saquaque, A., and Hefferan, K., 1991, Geochemistry and significance of metavolcanic rocks from the Bou Azzer-El Graara ophiolite (Morocco): *Precambrian research*, v. 53, p. 79–97.
- Nance, R.D., Worsley, T.R., and Moody, J.B., 1988, The Supercontinent Cycle: *Scientific American*, v. 259, p. 72–79, doi: 10.1038/scientificamerican0788-72.
- Navon, O., and Stolper, E., 1987, Geochemical Consequences of Melt Percolation: The Upper Mantle as a Chromatographic Column: *The Journal of Geology*, v. 95, p. 285–307, doi: 10.1086/629131.
- Nazarova, K.A., 1994, Serpentinized peridotites as a possible source for oceanic magnetic anomalies: *Marine Geophysical Researches*, v. 16, p. 455–462, doi: 10.1007/BF01270519.
- Neal, C., and Stanger, G., 1983, Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 66, p. 315–320.
- Nicolas, A., 1989, Structures of ophiolites and dynamics of oceanic lithosphere: Kluwer Academic Publishers, 367 p.
- Niu, Y., 2004, Bulk-rock Major and Trace Element Compositions of Abyssal Peridotites: Implications for Mantle Melting, Melt Extraction and Post-melting Processes Beneath Mid-Ocean Ridges: *Journal of Petrology*, v. 45, doi: 10.1093/petrology/egh068.
- Niu, Y., 1997, Mantle Melting and Melt Extraction Processes beneath Ocean Ridges: Evidence from Abyssal Peridotites: *Journal of Petrology*, v. 38, p. 1047–1074.
- Nogueira, A.C., Riccomini, C., Sial, A.N., Moura, C.A.V., and Fairchild, T.R., 2003, Soft-sediment deformation at the base of the Neoproterozoic Puga cap carbonate (southwestern Amazon craton, Brazil): Confirmation of rapid icehouse to greenhouse transition in snowball Earth: *Geology*, v. 31, p. 613–616.
- O’hanley, D., 1991, Fault-related phenomena associated with hydration and serpentine recrystallization during serpentinization: *Canadian Mineralogist*, p. 21–35.
- O’Hanley, D.S., 1996, Serpentinite: Record of Tectonic and Petrologic History: 277 p.
- O’Hanley, D.S., 1992, Solution to the volume problem in serpentinization: *Geology*, v. 20.
- O’Hanley, D.S., and Wicks, F.J., 1995, Conditions of formation of lizardite, chrysotile and antigorite, Cassiar, British Columbia: *The Canadian Mineralogist*, v. 33.
- Och, L.M., and Shields-Zhou, G.A., 2012, The Neoproterozoic oxygenation event: Environmental perturbations and biogeochemical cycling: *Earth-Science Reviews*, v. 110, p. 26–57, doi: 10.1016/J.EARSCIREV.2011.09.004.
- Ogg, J.G., Ogg, G., and Gradstein, F.M., 2016, *A Concise Geologic Time Scale*: Elsevier,.

- Ohara, Y., 2016, The Godzilla Megamullion, the largest oceanic core complex on the earth: a historical review: *Island Arc*, v. 25, p. 193–208, doi: 10.1111/iar.12116.
- Ohtsuka, T., Kubo, K., and Sato, N., 1986, Raman spectroscopy of thin corrosion films on iron at 100 to 150 C in air.
- Olivier, N., and Boyet, M., 2006, Rare earth and trace elements of microbialites in Upper Jurassic coral- and sponge-microbialite reefs: *Chemical Geology*, v. 230, p. 105–123, doi: 10.1016/j.chemgeo.2005.12.002.
- Ondréas, H., Cannat, M., Fouquet, Y., and Normand, A., 2012, Geological context and vents morphology of the ultramafic-hosted Ashadze hydrothermal areas (Mid-Atlantic Ridge 13°N): *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 13, p. n/a-n/a, doi: 10.1029/2012GC004433.
- Orberger, B., Metrich, 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 Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 158, p. 575–581, doi: 10.1016/S0168-583X(99)00342-0.
- Oufi, O., Cannat, M., and Horen, H., 2002, Magnetic properties of variably serpentinized abyssal peridotites: *Journal of Geophysical Research*, v. 107, p. 2095, doi: 10.1029/2001JB000549.
- Özdemir, Ö., and Banerjee, S., 1984, High temperature stability of maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): *Geophysical Research Letters*.
- Pabst, S., Zack, T., Savov, I.P., Ludwig, T., Rost, D., and Vicenzi, E.P., 2011, Evidence for boron incorporation into the serpentine crystal structure: *American Mineralogist*, v. 96, p. 1112–1119, doi: 10.2138/am.2011.3709.
- Paixão, M.A.P., 2009, *Complexo ofiolítico Quatipuru, Pará, Brasil: Universiade de Brasilia*.
- Paixão, M.A.P., Nilson, A.A., and Dantas, E.L., 2008, The Neoproterozoic Quatipuru ophiolite and the Araguaia fold belt, central-northern Brazil, compared with correlatives in NW Africa: *Geological Society, London, Special Publications*, v. 294.
- Palandri, J.L., and Reed, M.H., 2004, Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 68, p. 1115–1133, doi: 10.1016/j.gca.2003.08.006.
- Parkinson, I.J., and Pearce, J.A., 1998, Peridotites from the Izu-Bonin-Mariana Forearc (ODP Leg 125): Evidence for Mantle Melting and Melt-Mantle Interaction in a Supra-Subduction Zone Setting: *Journal of Petrology*, v. 39, p. 1577–1618, doi: 10.1093/petroj/39.9.1577.
- Parman, S.W., and Grove, T.L., 2004, Harzburgite melting with and without H<sub>2</sub>O: Experimental data and predictive modeling: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 109, doi: 10.1029/2003JB002566.
- Parsons, B., 1982, Causes and consequences of the relation between area and age of the ocean floor: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 87, p. 289–302.
- Paulick, H., Bach, W., Godard, M., De Hoog, J.C.M., Suhr, G., and 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*, v. 234, p. 179–210, doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.04.011.
- Pauling, L., 1930, The structures of chlorites: *Proceedings of National Academy of Sciences*, p. 578–582.
- Pearce, J.A., 1982, Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries, In: Thorpe R.S.: *Andesites: Orogenic Andesites and related rocks*, v. John Wiley & Sons, p. 526–547.
- Pearce, J.A., Barker, P.F., Edwards, S.J., Parkinson, I.J., and Leat, P.T., 2000, Geochemistry and tectonic significance of peridotites from the South Sandwich arc-basin system, South Atlantic: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 139, p. 36–53.
- Pearce, J.A., and Cann, J.R., 1973, Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 19, p. 290–300, doi: 10.1016/0012-821X(73)90129-5.
- Pearce, J.A., and Cann, J.R., 1971, Ophiolite origin investigated by discriminant analysis using Ti, Zr and Y: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 12, p. 339–349, doi: 10.1016/0012-821X(71)90220-2.
- Pearce, J.A., Van Der Lan, S.H., Arculus, R.J., Murton, B.J., Ishii, T., Peate, D.W., and Parkinson, I.J., 1992, Boninite and harzburgites leg125 (Bonin-Marianna forearc): a case study of magma genesis during the initial stages of subduction: *Proc. ODP Sci. Res.*, v. 125, p. 623–659.
- Pearce, J.A., Lippard, S.J., and Roberts, S., 1984, Characteristics and tectonic significance of supra-subduction zone ophiolites: *Geological Society, London, Special Publications*, v. 16.
- Pearce, J.A., and Peate, D.W., 1995, Tectonic Implications of the Composition of Volcanic ARC Magmas: *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 23, p. 251–285.
- Pearce, J.A., and Stern, R.J., 2006, Origin of back-arc basin magmas: Trace element and isotope perspectives, in *American Geophysical Union*, p. 63–86, doi: 10.1029/166GM06.
- Pearce, J.A., Stern, R.J., Bloomer, S.H., and Fryer, P., 2005, Geochemical mapping of the Mariana arc-basin system: Implications for the nature and distribution of subduction components: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 6.
- Peate, D.W., Pearce, J.A., Hawkesworth, C.J., Colley, H., Edwards, C.M.H., and Hirose, K., 1997, Geochemical Variations in Vanuatu Arc Lavas: the Role of Subducted Material and a Variable Mantle Wedge Composition: *Journal of Petrology*, v. 38, p. 1331–1358.
- Pecoits, E., Konhauser, K.O., Aubet, N.R., Heaman, L.M., Veroslavsky, G., Stern, R.A., and Gingras, M.K., 2012, Bilaterian Burrows and Grazing Behavior at 585 Million Years Ago: *Science*, v. 336, p. 1693–1696.
- Penny, A.M., Wood, R., Curtis, A., Bowyer, F., Tostevin, R., and Hoffman, K.-H., 2014, Ediacaran metazoan reefs from the Nama Group, Namibia: *Science*, v. 344, p. 1504–1506.

- Péron-Pinvidic, G., and Manatschal, G., 2009, The final rifting evolution at deep magma-poor passive margins from Iberia-Newfoundland: a new point of view: *International Journal of Earth Sciences*, v. 98, p. 1581–1597, doi: 10.1007/s00531-008-0337-9.
- Perrillat, J., Daniel, I., Koga, K., Reynard, B., Cardon, H., and Crichton, W., 2005, Kinetics of antigorite dehydration: A real-time X-ray diffraction study: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 236, p. 899–913, doi: 10.1016/j.epsl.2005.06.006.
- Peters, C., and Thompson, R., 1998, Magnetic identification of selected natural iron oxides and sulphides: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 183, p. 365–374.
- Petriglieri, J.R., Salvioli-Mariani, E., Mantovani, L., Tribaudino, M., Lottici, P.P., Laporte-Magoni, C., and Bersani, D., 2015, Micro-Raman mapping of the polymorphs of serpentine: *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 46, p. 953–958, doi: 10.1002/jrs.4695.
- Petrovský, E., Kapička, A., 2006. On determination of the Curie point from thermomagnetic curves. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 111, n/a-n/a. doi:10.1029/2006JB004507
- Piper, J.D.A., Beckmann, G.E.J., and Badham, J.P.N., 1976, Palaeomagnetic Evidence for a Proterozoic Super-Continent: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, v. 280, p. 469–490.
- Pirard, C., Hermann, J., and O'Neill, H.S.C., 2013, Petrology and Geochemistry of the Crust-Mantle Boundary in a Nascent Arc, Massif du Sud Ophiolite, New Caledonia, SW Pacific: *Journal of Petrology*, v. 54, p. 1759–1792, doi: 10.1093/petrology/egt030.
- Planavsky, N.J., McGoldrick, P., Scott, C.T., Li, C., Reinhard, C.T., Kelly, A.E., Chu, X., Bekker, A., Love, G.D., and Lyons, T.W., 2011, Widespread iron-rich conditions in the mid-Proterozoic ocean: *Nature*, v. 477, p. 448–451.
- Plank, T., 2005, Constraints from Thorium/Lanthanum on Sediment Recycling at Subduction Zones and the Evolution of the Continents: *Journal of Petrology*, v. 46, p. 921–944.
- Plank, T., Kelley, K.A., Murray, R.W., and Stern, L.Q., 2007, Chemical composition of sediments subducting at the Izu-Bonin trench: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 8.
- Plank, T., and Langmuir, C.H., 1992, Effects of the melting regime on the composition of the oceanic crust: *Journal of Geophysical Research*, v. 97, p. 19749, doi: 10.1029/92JB01769.
- Plank, T., and Langmuir, C.H., 1998, The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle: *Chemical Geology*, v. 145, p. 325–394.
- Plank, T., and Langmuir, C.H., 1993, Tracing trace elements from sediment input to volcanic output at subduction zones: *Nature*, v. 362, p. 163–165.
- Plank, T., and 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: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific results*, College Station, Texas, v. 123.
- Plumper, O., Royne, A., Magraso, A., Jamtveit, 2012, The interface-scale mechanism of reaction-induced fracturing during serpentinization: *Geology*, v. 40, p. 1103–1106.
- Pockalny, R.A., Detrick, R.S., and Fox, P.J., 1988, Morphology and tectonics of the Kane Transform from Sea Beam bathymetry data: *Journal of Geophysical Research*, v. 93, p. 3179.

- Pope, E.C., Bird, D.K., and Rosing, M.T., 2012, Isotope composition and volume of Earth's early oceans: *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 109, p. 4371–4376.
- Poucllet, A., Aarab, A., Fekkak, A., and Benharref, M., 2007, Geodynamic evolution of the northwestern Paleo-Gondwanan margin in the Moroccan Atlas at the Precambrian-Cambrian boundary: *Geological Society of America Special Papers*, v. 423, p. 27–60.
- Poulton, S.W., Guilbaud, R., Butterfield, N.J., Zhu, M., and Shields-Zhou, G.A., 2015, A global transition to ferruginous conditions in the early Neoproterozoic oceans: *Nature Geoscience*, v. 8, p. 466–470, doi: 10.1038/ngeo2434.
- Prinzhofer, A., and Allègre, C.J., 1985, Residual peridotites and the mechanisms of partial melting: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 74, p. 251–265.
- Proskurowski, G., Lilley, M.D., Seewald, J.S., Früh-Green, G.L., Olson, E.J., Lupton, J.E., Sylva, S.P., and Kelley, D.S., 2008, Abiogenic Hydrocarbon Production at Lost City Hydrothermal Field: *Science*, v. 319.
- Raitt, R.W., 1963, The crustal rocks: *The Sea*, p. 84–102.
- Ranero, C., Villaseñor, A., Morgan, J.P., and Weinrebe, W., 2005, Relationship between bend-faulting at trenches and intermediate-depth seismicity: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 6, p. n/a-n/a, doi: 10.1029/2005GC000997.
- Reeder, R.J., Nugent, M., Lamb, G.M., Tait, C. D., and Morris, D.E., 2000, Uranyl Incorporation into Calcite and Aragonite: XAFS and Luminescence Studies: *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 638–644, doi: 10.1021/ES990981J.
- Renard, M., Lagabrielle, Y., Martin, E., and De Rafélis, M., 2015, *Éléments de géologie* : 15e éd. du « Pomerol ».
- Reynard, B., 2013, Serpentine in active subduction zones: *Lithos*, v. 178, p. 171–185.
- Reynard, B., Hilairet, N., Balan, E., and Lazzari, M., 2007, Elasticity of serpentines and extensive serpentinization in subduction zones: *Geophysical Research Letters*, v. 34.
- Reynard, B., Mibe, K., and de Moortèle, B. Van, 2011, Electrical conductivity of the serpentinised mantle and fluid flow in subduction zones: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 307, p. 387–394, doi: 10.1016/j.epsl.2011.05.013.
- Ridgwell, A.J., Kennedy, M.J., and Caldeira, K., 2003, Carbonate Deposition, Climate Stability, and Neoproterozoic Ice Ages: *Science*, v. 302.
- Robbins, M., Wertheim, G.K., Sherwood, R.C., and Buchanan, D.N.E., 1971, Magnetic properties and site distributions in the system  $\text{FeCr}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{Fe}_2+\text{Cr}_2-x\text{Fe}_x\text{3}+\text{O}_4)$ : *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 32, p. 717–729, doi: 10.1016/S0022-3697(71)80412-2.
- Roberts, A.P., Pike, C.R., and Verosub, K.L., 2000, First-order reversal curve diagrams: A new tool for characterizing the magnetic properties of natural samples: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 105, p. 28461–28475, doi: 10.1029/2000JB900326.
- Robinson, P.T., Melson, W.G., O'Hearn, T., and Schmincke, H.-U., 1983, Volcanic glass compositions of the Troodos ophiolite, Cyprus: *Geology*, v. 11, p. 400.

- De Roever, W.P., 1957, Sind die alpinotypen Peridotitmassen vielleicht tektonisch verfrachtete Bruchstücke der Peridotitschale? *Geol. Rundschau.*, v. 46, p. 137–146.
- Rosensweig, R.E., 1985, Directions in ferrohydrodynamics: *Journal of Applied Physics*, v. 57, p. 4259–4264, doi: 10.1063/1.334579.
- Rouméjon, S., and Cannat, M., 2014, Serpentinization of mantle-derived peridotites at mid-ocean ridges: Mesh texture development in the context of tectonic exhumation: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 15, p. 2354–2379, doi: 10.1002/2013GC005148.
- Rouméjon, S., Cannat, M., Agrinier, P., Godard, M., and Andreani, M., 2015, Serpentinization and Fluid Pathways in Tectonically Exhumed Peridotites from the Southwest Indian Ridge (62–65 E): *Journal of Petrology*, v. 56, p. 703–734, doi: 10.1093/petrology/egv014.
- Routhier, P., 1946, Vulcano-plutons sous-marins du cortège ophiolitique: *C. R. Acad. Sci. Paris*, v. 222, p. 192–194.
- Rumori, C., Mellini, M., and Viti, C., 2004, Introduction Oriented, non-topotactic olivine → serpentine replacement in mesh-textured, serpentinized peridotites: *Eur. J. Mineral.*, v. 16, p. 731–741, doi: 10.1127/0935-1221/2004/0016-0731.
- Runcorn, S.K., 1962, Towards a Theory of Continental Drift: *Nature*, v. 193, p. 311–314.
- Russell, M.J., Hall, A.J., and Martin, W., 2010, Serpentinization as a source of energy at the origin of life: *Geobiology*, v. 8, p. 355–371, doi: 10.1111/j.1472-4669.2010.00249.x.
- Sack, R.O., and Ghiorso, M.S., 1991, An internally consistent model for the thermodynamic properties of Fe-Mg-titanomagnetite-aluminate spinels: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 106, p. 474–505, doi: 10.1007/BF00321989.
- Sahoo, S.K., Planavsky, N.J., Jiang, G., Kendall, B., Owens, J.D., Wang, X., Shi, X., Anbar, A.D., and Lyons, T.W., 2016, Oceanic oxygenation events in the anoxic Ediacaran ocean: *Geobiology*, v. 14, p. 457–468, doi: 10.1111/gbi.12182.
- Sahoo, S.K., Planavsky, N.J., Kendall, B., Wang, X., Shi, X., Scott, C., Anbar, A.D., Lyons, T.W., and Jiang, G., 2012, Ocean oxygenation in the wake of the Marinoan glaciation: *Nature*, v. 489, p. 546–549.
- Salters, V.J.M., and Stracke, A., 2004, Composition of the depleted mantle: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 5, p. n/a-n/a, doi: 10.1029/2003GC000597.
- Samson, S.D., Inglis, J.D., D’Lemos, R.S., Admou, H., Blichert-Toft, J., and Hefferan, K., 2004, Geochronological, geochemical, and Nd–Hf isotopic constraints on the origin of Neoproterozoic plagiogranites in the Tasriwine ophiolite, Anti-Atlas orogen, Morocco: *Precambrian Research*, v. 135, p. 133–147, doi: 10.1016/j.precamres.2004.08.003.
- Santosh, M., Maruyama, S., Sawaki, Y., and Meert, J.G., 2014, The Cambrian Explosion: Plume-driven birth of the second ecosystem on Earth: *Gondwana Research*, v. 25, p. 945–965.
- Saquaque, A., Admou, H., Karson, J., Hefferan, K., and Reuber, I., 1989, Precambrian accretionary tectonics in the Bou Azzer-El Graara region, Anti-Atlas, Morocco: *Geology*, v. 17, p. 1107.

- Saumur, B.M., and Hattori, K., 2013, Zoned Cr-spinel and ferritchromite alteration in forearc mantle serpentinites of the Rio San Juan Complex, Dominican Republic: *Mineralogical Magazine*, v. 77.
- Savov, I.P., Ryan, J.G., D'Antonio, M., and Fryer, P., 2007, Shallow slab fluid release across and along the Mariana arc-basin system: Insights from geochemistry of serpentinitized peridotites from the Mariana fore arc: *Journal of Geophysical Research*, v. 112, p. B09205.
- Savov, I.P., Ryan, J.G., D'Antonio, M., Kelley, K., and Mattie, P., 2005, Geochemistry of serpentinitized peridotites from the Mariana Forearc Conical Seamount, ODP Leg 125: Implications for the elemental recycling at subduction zones: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 6, p. n/a-n/a, doi: 10.1029/2004GC000777.
- Scambelluri, M., Bottazzi, P., Trommsdorff, V., Vannucci, R., Hermann, J., Gómez-Pugnaire, M.T., and López-Sánchez Vizcaino, V., 2001c, Incompatible element-rich fluids released by antigorite breakdown in deeply subducted mantle: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 192, p. 457–470, doi: 10.1016/S0012-821X(01)00457-5.
- Scambelluri, M., Fiebig, J., Malaspina, N., Müntener, O., and Pettke, T., 2004, Serpentinite Subduction: Implications for Fluid Processes and Trace-Element Recycling: *International Geology Review*, v. 46, p. 595–613, doi: 10.2747/0020-6814.46.7.595.
- Scambelluri, M., Müntener, O., Hermann, J., Piccardo, G.B., and Trommsdorff, V., 1995, Subduction of water into the mantle: History of an Alpine peridotite: *Geology*, v. 23, p. 459.
- Scambelluri, M., and Philippot, P., 2001b, Deep fluids in subduction zones: *Lithos*, v. 55, p. 213–227, doi: 10.1016/S0024-4937(00)00046-3.
- Scambelluri, M., Rampone, E., and Piccardo, G.B., 2001a, Fluid and Element Cycling in Subducted Serpentinite: a Trace-Element Study of the Erro-Tobbio High-Pressure Ultramafites (Western Alps, NW Italy): *Journal of Petrology*, v. 42, p. 55–67.
- Schmidt, K., Koschinsky, A., Garbe-Schönberg, D., de Carvalho, L.M., and Seifert, R., 2007, Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation: *Chemical Geology*, v. 242, p. 1–21, doi: 10.1016/j.chemgeo.2007.01.023.
- Schmidt, M.W., and Poli, S., 1998, Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 163, p. 361–379, doi: 10.1016/S0012-821X(98)00142-3.
- Schouten, H., Klitgord, K.D., and Whitehead, J.A., 1985, Segmentation of mid-ocean ridges: *Nature*, v. 317, p. 225–229, doi: 10.1038/317225a0.
- 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*, v. 342, p. 193–206, doi: 10.1016/S0040-1951(01)00162-7.
- Schwartz, S., 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*, v. 178, p. 197–210, doi: 10.1016/j.lithos.2012.11.023.

- Scott, C., Lyons, T.W., Bekker, A., Shen, Y., Poulton, S.W., Chu, X., and Anbar, A.D., 2008, Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean: *Nature*, v. 452, p. 456–459.
- Seifert, K., and Brunotte, D., 1996, Geochemistry of serpentized mantle peridotite from site 897 in the Iberia abyssal plain: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, v. 149.
- Seyfried, W.E., Foustoukos, D.I., and Fu, Q., 2007, Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 71, p. 3872–3886, doi: 10.1016/j.gca.2007.05.015.
- Seyfried, W.E., Pester, N.J., Ding, K., and Rough, M., 2011, Vent fluid chemistry of the Rainbow hydrothermal system (36°N, MAR): Phase equilibria and in situ pH controls on seafloor alteration processes: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 75, p. 1574–1593.
- Seyler, M., and Bonatti, E., 1997, Regional-scale melt-rock interaction in lherzolitic mantle in the Romanche Fracture Zone (Atlantic Ocean): *Earth and Planetary Science Letters*, v. 146, p. 273–287, doi: 10.1016/S0012-821X(96)00220-8.
- Sherwood Lollar, B., Frapé, S.K., Weise, S.M., Fritz, P., Macko, S.A., and Welhan, J.A., 1993, Abiogenic methanogenesis in crystalline rocks: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 5087–5097, doi: 10.1016/0016-7037(93)90610-9.
- Shinjo, R., Chung, S.-L., Kato, Y., and Kimura, M., 1999, Geochemical and Sr-Nd isotopic characteristics of volcanic rocks from the Okinawa Trough and Ryukyu Arc: Implications for the evolution of a young, intracontinental back arc basin: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 104, p. 10591–10608, doi: 10.1029/1999JB900040.
- Sinton, J.M., and Detrick, R.S., 1992, Mid-ocean ridge magma chambers: *Journal of Geophysical Research*, v. 97, p. 197, doi: 10.1029/91JB02508.
- Skelton, A.D., and Valley, J.W., 2000, The relative timing of serpentinisation and mantle exhumation at the ocean–continent transition, Iberia: constraints from oxygen isotopes: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 178, p. 327–338, doi: 10.1016/S0012-821X(00)00087-X.
- Smith, E., and Dent, G., 2005, *The Raman Experiment - Raman Instrumentation, Sample Presentation, Data Handling and Practical Aspects of Interpretation*, in *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*, Chichester, UK, John Wiley & Sons, Ltd, p. 23–70.
- Snow, J.E., and Dick, H.J.B., 1995, Pervasive magnesium loss by marine weathering of peridotite: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, p. 4219–4235.
- Soulaimani, A., Jaffal, M., Maacha, L., Kchikach, A., Najine, A., Saidi, A., 2006. Modélisation magnétique de la suture ophiolitique de Bou Azzer–El Graara (Anti-Atlas central, Maroc). Implications sur la reconstitution géodynamique panafricaine. *Comptes Rendus Geosci.* 338, 153–160.
- Sousa, M., Tourinho, F., and Rubim, J., 2000, Use of Raman micro-spectroscopy in the characterization of MIFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Fe, Zn) electric double layer ferrofluids: *Journal of Raman*.

- Soyer, W., and Unsworth, M., 2006, Deep electrical structure of the northern Cascadia (British Columbia, Canada) subduction zone: Implications for the distribution of fluids: *Geology*, v. 34, p. 53, doi: 10.1130/G21951.1.
- Spence, G.H., Le Heron, D.P., and Fairchild, I.J., 2016, Sedimentological perspectives on climatic, atmospheric and environmental change in the Neoproterozoic Era: *Sedimentology*, v. 63, p. 253–306.
- Spencer, A.M., and Spencer, M.O., 1972, The Late Precambrian/Lower Cambrian Bonahaven Dolomite of Islay and its stromatolites.: *Scottish Journal of Geology*, v. 8, p. 269–282.
- Spinnler, G.E., 1985, HRTEM study of antigorite, pyroxene-serpentine reactions and chlorite. Unpublished PhD Thesis: Arizona State University, USA..
- Steinmann, G., 1927, Die ophiolitischen Zonen in den mediterranen Kettengebirgen, in *Compte Rendu, XIV e Congrès Géologique International, Madrid*, p. 637–667.
- Stephens, C.J., 1997, Heterogeneity of oceanic peridotite from the Western Canyon Wall at MARK : Results from Site 920: *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific results*, v. 153, p. 285–303.
- Stern, R.J., 2002, Subduction zones: *Reviews of Geophysics*, v. 40, p. 1012.
- Stern, R.J., and Bloomer, S.H., 1992, Subduction zone infancy: Examples from the Eocene Izu-Bonin-Mariana and Jurassic California arcs: *GSA Bulletin*, v. 104.
- 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*, v. 67, p. 4179–4203, doi: 10.1016/S0016-7037(03)00307-7.
- Stueber, A.M., Huang, W.H., and Johns, W.D., 1968, Chlorine and fluorine abundances in ultramafic rocks: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 32, p. 353–358.
- Sumner, D., Kirschvink, J., and Runnegar, B., 1987, Soft-sediment paleomagnetic fold tests of late Precambrian glaciogenic sediments: *Eos*, v. 68, p. 1251.
- Sutra, E., and Manatschal, G., 2012, How does the continental crust thin in a hyperextended rifted margin? Insights from the Iberia margin: *Geology*, v. 40, p. 139–142.
- Symons, D.T.A., and Cioppa, M.T., 2000, Crossover plots: A useful method for plotting SIRM data in paleomagnetism: *Geophysical Research Letters*, v. 27, p. 1779–1782.
- Szitkar, F., Dymant, J., Fouquet, Y., Honsho, C., and Horen, H., 2014, The magnetic signature of ultramafic-hosted hydrothermal sites: *Geology*, v. 42, p. 715–718, doi: 10.1130/G35729.1.
- Szitkar, F., Tivey, M.A., Kelley, D.S., Karson, J.A., Früh-Green, G.L., and Denny, A.R., 2017, Magnetic exploration of a low-temperature ultramafic-hosted hydrothermal site (Lost City, 30°N, MAR):, doi: 10.1016/j.epsl.2016.12.033.
- Takazawa, E., Frey, F.A., Shimizu, N., Obata, M., and Bodinier, J.L., 1992, Geochemical evidence for melt migration and reaction in the upper mantle: *Nature*, v. 359, p. 55–58.
- Tatsumi, Y., 1986, Formation of the volcanic front in subduction zones: *Geophysical Research Letters*, v. 13, p. 717–720, doi: 10.1029/GL013i008p00717.

- Tatsumi, Y., Sakuyama, M., Fukuyama, H., and Kushiro, I., 1983, Generation of arc basalt magmas and thermal structure of the mantle wedge in subduction zones: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 88, p. 5815–5825, doi: 10.1029/JB088iB07p05815.
- Thomas, R.J., Chevallier, L.P., Gresse, P.G., Harmer, R.E., Eglinton, B.M., Armstrong, R.A., de Beer, C.H., Martini, J.E.J., de Kock, G.S., Macey, P.H., and Ingram, B.A., 2002, Precambrian evolution of the Sirwa Window, Anti-Atlas Orogen, Morocco: *Precambrian Research*, v. 118, p. 1–57, doi: 10.1016/S0301-9268(02)00075-X.
- Thomas, R.J., Fekkak, A., Ennih, N., Errami, E., Loughlin, S.C., Gresse, P.G., Chevallier, L.P., and Liégeois, J.P., 2004, A new lithostratigraphic framework for the Anti-Atlas Orogen, Morocco: *Journal of African Earth Sciences*, v. 39, p. 217–226.
- Tian, L., Castillo, P.R., Hawkins, J.W., Hilton, D.R., Hanan, B.B., and Pietruszka, A.J., 2008, Major and trace element and Sr–Nd isotope signatures of lavas from the Central Lau Basin: Implications for the nature and influence of subduction components in the back-arc mantle: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 178, p. 657–670.
- Tilmann, F., Flueh, E., Planert, L., Reston, T., and Weinrebe, W., 2004, Microearthquake seismicity of the Mid-Atlantic Ridge at 5°S: A view of tectonic extension: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 109, doi: 10.1029/2003JB002827.
- Toft, P.B., Arkani-Hamed, J., and Haggerty, S.E., 1990, The effects of serpentinization on density and magnetic susceptibility: a petrophysical model: *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v. 65, p. 137–157, doi: 10.1016/0031-9201(90)90082-9.
- Tohver, E., D’Agrella-Filho M.S., and Trindade, R.I.F., 2006, Paleomagnetic record of Africa and South America for the 1200–500 Ma interval, and evaluation of Rodinia and Gondwana assemblies: *Precambrian Research*, v. 147, p. 193–222.
- Toomey, D.R., Solomon, S.C., and Purdy, G.M., 1988, Microearthquakes beneath Median Valley of Mid-Atlantic Ridge near 23°N: Tomography and tectonics: *Journal of Geophysical Research*, v. 93, p. 9093, doi: 10.1029/JB093iB08p09093.
- Torsvik, T.H., 2003, The Rodinia Jigsaw Puzzle: *Science*, v. 300.
- Torsvik, T.H., Carter, L.M., Ashwal, L.D., Bhushan, S.K., Pandit, M.K., and Jamtveit, B., 2001, Rodinia refined or obscured: palaeomagnetism of the Malani igneous suite (NW India): *Precambrian Research*, v. 108, p. 319–333, doi: 10.1016/S0301-9268(01)00139-5.
- Triantafyllou, A., 2016, Géodynamique d’un système d’arc océanique néoprotozoïque de l’anti-atlas marocain ; contribution à la résolution du paradoxe de la croissance continentale. Université de Nantes, Université de Mons.
- Triantafyllou, A., Berger, J., Baele, J.-M., Diot, H., Ennih, N., Plissart, G., Monnier, C., Watlet, A., Bruguier, O., Spagna, P., and Vandycke, S., 2016, The Tachakoucht–Irirri–Tourtit arc complex (Moroccan Anti-Atlas): Neoproterozoic records of polyphased subduction-accretion dynamics during the Pan-African orogeny: *Journal of Geodynamics*, v. 96, p. 81–103.
- Trindade, R.I.F., and Macouin, M., 2007, Palaeolatitude of glacial deposits and palaeogeography of Neoproterozoic ice ages: *Comptes Rendus Geoscience*, v. 339, p. 200–211.

- Trommsdorff, V., Sánchez-Vizcaíno, V.L., Gómez-Pugnaire, M.T., and Müntener, O., 1998, High pressure breakdown of antigorite to spinifex-textured olivine and orthopyroxene, SE Spain: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 132, p. 139–148
- Tucholke, B.E., Lin, J., and Kleinrock, M.C., 1998, Megamullions and mullion structure defining oceanic metamorphic core complexes on the Mid-Atlantic Ridge: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 103, p. 9857–9866, doi: 10.1029/98JB00167.
- Tucholke, B.E., Sawyer, D.S., and Sibuet, J.-C., 2007, Breakup of the Newfoundland–Iberia rift: Geological Society, London, Special Publications, v. 282.
- Uehara, S., and Shirozu, H., 1985, Variations in chemical composition and structural properties of antigorites.: *Mineralogical Journal*, v. 12, p. 299–318, doi: 10.2465/minerj.12.299.
- Ulmer, P., and Trommsdorff, V., 1995, Serpentine Stability to Mantle Depths and Subduction-Related Magmatism: Source: Science, New Series J. F. Bonaparte, in *Actas II Cong. Arg. Pal. Bioestr. Buenos Aires Buenos Aires J. F. Bonaparte, Opera Lilloana A Geological Time Scale*, v. 26822058, p. 858–861.
- Ulrich, M., 2010, Péridotites et serpentinites du complexe ophiolitique de la Nouvelle-Calédonie.: Université de Nouvelle Calédonie.
- Ulrich, M., Picard, C., Guillot, S., Chauvel, C., Cluzel, D., and Meffre, S., 2010, Multiple melting stages and refertilization as indicators for ridge to subduction formation: The New Caledonia ophiolite: *Lithos*, v. 115, p. 223–236, doi: 10.1016/j.lithos.2009.12.011.
- Uysal, I., Ersoy, E.Y., Dilek, Y., Escayola, M., Sarıfakıoğlu, E., Saka, S., and Hirata, T., 2015, Depletion and refertilization of the Tethyan oceanic upper mantle as revealed by the early Jurassic Refahiye ophiolite, NE Anatolia—Turkey: *Gondwana Research*, v. 27, p. 594–611.
- Uysal, I., Ersoy, E.Y., Dilek, Y., Kapsiotis, A., and Sarıfakıoğlu, E., 2016, Multiple episodes of partial melting, depletion, metasomatism and enrichment processes recorded in the heterogeneous upper mantle sequence of the Neotethyan Eldivan ophiolite, Turkey: *Lithos*, v. 246, p. 228–245, doi: 10.1016/j.lithos.2016.01.004.
- Uysal, İ., Ersoy, E.Y., Karşlı, O., Dilek, Y., Sadıklar, M.B., Ottley, C.J., Tiepolo, M., and Meisel, T., 2012, Coexistence of abyssal and ultra-depleted SSZ type mantle peridotites in a Neo-Tethyan Ophiolite in SW Turkey: Constraints from mineral composition, whole-rock geochemistry (major–trace–REE–PGE), and Re–Os isotope systematics: *Lithos*, v. 132, p. 50–69, doi: 10.1016/j.lithos.2011.11.009.
- Vasseur, G., Vernières, J., and Bodinier, J.-L., 1991, Modelling of Trace Element Transfer between Mantle Melt and Heterogranular Peridotite Matrix: *Journal of Petrology*, v. Special\_Volume, p. 41–54, doi: 10.1093/petrology/Special\_Volume.2.41.
- Vaughan, A.P.M., and Scarrow, J.H., 2003, Ophiolite obduction pulses as a proxy indicator of superplume events? *Earth and Planetary Science Letters*, v. 213, p. 407–416.
- Vernières, J., Godard, M., and Bodinier, J.-L., 1997, A plate model for the simulation of trace element fractionation during partial melting and magma transport in the Earth's upper mantle: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 102, p. 24771–24784.

- 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*, v. 75, p. 1249–1271, doi: 10.1016/j.gca.2010.12.007.
- Vils, F., Pelletier, L., Kalt, A., Müntener, O., and 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*, v. 72, p. 5475–5504, doi: 10.1016/j.gca.2008.08.005.
- Viti, C., and Mellini, M., 1998, Mesh textures and bastites in the Elba retrograde serpentinites: *European Journal of Mineralogy*, v. 10.
- Viti, C., Mellini, M., Rumori, C., 2005. Exsolution and hydration of pyroxenes from partially serpentinized harzburgites. *Mineral. Mag.* 69, 491–508. doi:10.1180/0026461056940265
- Von Bargen, N., and Waff, H.S., 1986, Permeabilities, interfacial areas and curvatures of partially molten systems: Results of numerical computations of equilibrium microstructures: *Journal of Geophysical Research*, v. 91, p. 9261, doi: 10.1029/JB091iB09p09261.
- Waff, H.S., and Bulau, J.R., 1979, Equilibrium fluid distribution in an ultramafic partial melt under hydrostatic stress conditions: *Journal of Geophysical Research*, v. 84, p. 6109.
- 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*, v. 140, p. 217–240, doi: 10.1016/j.jvolgeores.2004.07.023.
- Walsh, G.J., Benziane, F., Aleinikoff, J.N., Harrison, R.W., Yazidi, A., Burton, W.C., Quick, J.E., and Saadane, A., 2012, Neoproterozoic tectonic evolution of the Jebel Saghro and Bou Azzer—El Graara inliers, eastern and central Anti-Atlas, Morocco: *Precambrian Research*, v. 216, p. 23–62, doi: 10.1016/j.precamres.2012.06.010.
- Wannamaker, P.E., Caldwell, T.G., Jiracek, G.R., Maris, V., Hill, G.J., Ogawa, Y., Bibby, H.M., Bennie, S.L., and Heise, W., 2009, Fluid and deformation regime of an advancing subduction system at Marlborough, New Zealand: *Nature*, v. 460, p. 733–736.
- Warren, J.M., 2016, Global variations in abyssal peridotite compositions: *Lithos*, v. 248–251, p. 193–219, doi: 10.1016/j.lithos.2015.12.023.
- Warren, J.M., Shimizu, N., 2010. Cryptic Variations in Abyssal Peridotite Compositions: Evidence for Shallow-level Melt Infiltration in the Oceanic Lithosphere. *J. Petrol.* 51, 395–423.
- Werner, C.-D., and Pilot, J., 1997, Data report: Geochemistry and mineral chemistry of ultramafic rocks from the Kane area (MARK): *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, v. 153.
- Whittaker, E.J.W., 1953, The structure of chrysotile: *Acta Crystallographica*, v. 6, p. 747–748.
- Wicks, F.J., and O’Hanley, D.S., 1988, Serpentine minerals; structures and petrology: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 19.
- Wicks, F.J., and Whittaker, E.J.W., 1975, A reappraisal of the structures of the serpentine minerals: *The Canadian Mineralogist*, v. 13.

- Wicks, F.J., and Whittaker, E.J.W., 1977, Serpentine textures and serpentinization: Canadian Mineralogist, v. 15, p. 459–488.
- Williams, G. E., 1979, Sedimentology, stable-isotope chemistry and paleoenvironment of dolostones capping late Precambrian glacial sequences in Australia: J. Geol. Soc. Australia., v. 26, p. 377–386.
- Williams, H., Hoffman, P.F., Lewry, J.F., Monger, J.W., and Rivers, T., 1991, Anatomy of North America: thematic geologic portrayals of the continent: Tectonophysics, v. 187, p. 117–134, doi: 10.1016/0040-1951(91)90416-P.
- Williams, G., and Schmidt, P., 2000, Proterozoic equatorial glaciation: Has “Snowball Earth” a snowball’s chance? The Australian Geologist, v. 117, p. 21–25.
- Wilson, J.T., 1966, Did the Atlantic Close and then Re-Open? Nature, v. 211, p. 676–681.
- Wilson, J.T., 1954, The Development and Structure of the Crust, in Kuiper, G.P. ed., The Earth as a Planet, Chicago, The University of Chicago Press, p. 138–214.
- Wilson, J.P., Grotzinger, J.P., Fischer, W.W., Hand, K.P., Jensen, S., Knoll, A.H., Abelson, J., Metz, J.M., McLoughlin, N., and Cohen, P.A., 2012, Deep-water incised valley deposits at the Ediacaran-Cambrian boundary in southern Namibia contain abundant Treptichnus pedum: Palaios, v. 27, p. 252–273.
- Wood, R., Ivantsov, A.Y., and Zhuravlev, A.Y., 2017, First macrobiota biomineralization was environmentally triggered: Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences, v. 284.
- Workman, R.K., and Hart, S.R., 2005, Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM): Earth and Planetary Science Letters, v. 231, p. 53–72.
- Worsley, T.R., Nance, D., and Moody, J.B., 1984, Global tectonics and eustasy for the past 2 billion years: Marine Geology, v. 58, p. 373–400.
- Wunder, B., Deschamps, F., Watenphul, A., Guillot, S., Meixner, A., Romer, R.L., and Wirth, R., 2010, The effect of chrysotile nanotubes on the serpentine-fluid Li-isotopic fractionation: Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 159, p. 781–790.
- Wunder, B., and Schreyer, W., 1997, Antigorite: High-pressure stability in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (MSH): Lithos, v. 41, p. 213–227, doi: 10.1016/S0024-4937(97)82013-0.
- Wunder, B., Wirth, R., and Gottschalk, M., 2001, Antigorite: Pressure and temperature dependence of polysomatism and water content: European Journal of Mineralogy, v. 13, p. 485–495, doi: 10.1127/0935-1221/2001/0013-0485.
- Xiao, S., Zhang, Y., and Knoll, A.H., 1998, Three-dimensional preservation of algae and animal embryos in a Neoproterozoic phosphorite: Nature, v. 391, p. 553–558.
- Yada, K., 1967, Study of chrysotile asbestos by a high resolution electron microscope: Acta Crystallographica, v. 23, p. 704–707, doi: 10.1107/S0365110X67003524.
- Yada, K., 1971, Study of microstructure of chrysotile asbestos by high-resolution electron microscopy: Acta Crystallographica Section A, v. 27, p. 659–664.

Yakubchuk, A.S., Nikishin, A.M., and Ishiwatari, A., 1994, Proceedings of the 29th International Geological Congress (A. Ishiwatari, J. Malpas, & H. Ishizuka, Eds.): Kyoto, Japan, VSP, 273-286 p.

You, C., Castillo, P., Gieskes, J., and Chan, L., 1996, Trace element behavior in hydrothermal experiments: implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones: *Earth and Planetary*.

Yuan, X., Chen, Z., Xiao, S., Zhou, C., and Hua, H., 2011, An early Ediacaran assemblage of macroscopic and morphologically differentiated eukaryotes: *Nature*, v. 470, p. 390–393.

Zhang, S.-B., Wu, R.-X., and Zheng, Y.-F., 2012, Neoproterozoic continental accretion in South China: Geochemical evidence from the Fuchuan ophiolite in the Jiangnan orogen: *Precambrian Research*, v. 220–221, p. 45–64.

Ziemniak, S.E., and Castelli, R.A., 2003, Immiscibility in the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ – $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  spinel binary: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 64, p. 2081–2091.

Zussman, J., Brindley, G.W., and Comer, J.J., 1957, Electron diffraction studies of serpentine minerals: *American Mineralogist*, p. 666–670.



# LISTE DES FIGURES ET TABLES



## Figures

- Figure I-1 :** (a) Évolution de la teneur en oxygène dans l’atmosphère selon Lyons et al. (2014). Deux modèles sont illustrés : la courbe rouge montre deux étapes marquées concernant l’évolution des concentrations en oxygène (le GOE, *Great Oxygenation Event* et le NOE, *Neoproterozoic Oxygenation Event*). La courbe bleue correspond au nouveau modèle de Lyons et al. (2014), présentant plus de variations et des amorces plus précoces pour le GOE et le NOE. Les flèches bleues illustrent de possibles pulses de la concentration en oxygène dans l’atmosphère avant le GOE. (b) Compilation des isotopes du carbone (courbe noire) et du soufre (points rouges et gris). Modifié à partir de Lyons et al. (2014). Les principales périodes de dépôt de BIFs au cours de l’histoire de la Terre (*Banded Iron Formation*) sont indiquées par des traits orange (Isley et Abbott, 1999)..... 12
- Figure I-2 :** Chronologie de l’apparition et de l’évolution de la vie complexe au Néoprotérozoïque, adaptée et modifiée de Bowyer et al. (2017). Phylogénie simplifiée des métazoaires. Représentations d’artiste de la faune d’Ediacara (Liu et al., 2015) ainsi que de la faune de Burgess. Les 10 étapes clés de l’évolution au Néoprotérozoïque sont accompagnées de photographies et décrites dans le texte. La division des temps géologiques et la position des glaciations sont indiquées selon Ogg et al. (2016)..... 16
- Figure I-3 :** Marqueurs glaciaires d’après Hoffman & Schrag (2002). (a) Galet strié des diamictites de Jbéliat (Mauritanie). (b) *Dropstone* à la base de la Formation Ghaub (Namibie)..... 17
- Figure I-4 :** Compilation des dépôts glaciaires néoprotérozoïques et des paléolatitudes associées, déterminées grâce au paléomagnétisme (Evans, 2000 ; Evans & Raub, 2011)..... 18
- Figure I-5 :** Spectres de distribution en âge des zircons détritiques (d’après Hawkesworth et al., 2010) mettant en évidence les supercontinents formés au cours de l’histoire de la Terre. Les flèches rouges représentent les pics orogéniques identifiés par Runcorn (1962), via les premières compilations d’âges radiogéniques..... 20
- Figure I-6 :** Reconstitution paléogéographique (basée sur des données paléomagnétiques) du supercontinent Rodinia à la fin de son assemblage à 900 Ma. Par Li et al. (2008)..... 21
- Figure I-7 :** Cartes paléogéographiques illustrant la dislocation de Rodinia, d’après Li et al. (2008). L’orogénèse panafricaine est représentée en rouge..... 22
- Figure I-8 :** Compilation de la distribution de la teneur en oxygène (Lyons et al., 2014), des dépôts de VMS (Franklin et al., 2005), des dépôts de BIF (Isley et Abbott, 1999 ; Franklin et al., 2005), ainsi que des *greenstone belts* et ophiolites (Furnes et al., 2015) durant le Précambrien. La présence des supercontinents est indiquée par des barres vertes..... 24
- Figure I-9 :** Carte présentant la répartition mondiale des ophiolites et des ceintures orogéniques associées. D’après Dilek & Furnes, (2011) et Furnes et al. (2014)..... 26
- Figure I-10 :** Carte paléogéographique illustrant la dislocation de Rodinia à 750 Ma, d’après Li et al. (2008). Les localisations approximatives des sections de lithosphère océanique correspondant aux ophiolites cibles de ce travail sont indiquées par des étoiles rouges (AT : Anti-Atlas, Maroc, AB : Araguaia Belt, Brésil)..... 27

**Figure I-11 :** Carte paléogéographique de Gondwana à la fin de son assemblage, au début du Cambrien (540 Ma). La carte met aussi en évidence les différentes ceintures orogéniques de l'épisode panafricain. D'après Gray et al. (2008), Santosh et al. (2014) et Longming et al. (2017). Les localisations approximatives des ophiolites cibles de ce travail sont indiquées par des étoiles rouges. Les autres principales ophiolites néoprotozoïques recensées par Furnes et al. (2014, 2015) sont représentées par des cercles oranges. Une représentation détaillée des nombreuses ophiolites du bouclier Arabo-nubien est disponible dans Furnes et al. (2015).... 28

**Figure I-12 :** Représentation schématique de sections de dorsales et de la lithosphère produite pour différents types de dorsales médio-océaniques. (a) Bloc diagramme de l'axe d'une dorsale rapide de type EPR (*East Pacific Rise*). Caractérisée par un dôme continue, et une section crustale épaisse (jusqu'à 10 km) et continue de en raison d'apports magmatiques importants et ininterrompus (modifié d'après Renard et al., 2015). (b) Bloc diagramme d'une section de dorsale lente magmatique caractérisée par une vallée axiale et une section crustale fine, affectée par de nombreuses failles. Les gabbros constituant la base de la croute ne sont pas continus et forment des poches isolées (modifié d'après Renard et al., 2015). (c) Section similaire à (b) présentant de larges décrochements mettant à nu les roches mantelliques (OCC, ou mégamullion, modifié d'après Renard et al., 2015). (d) Bloc diagramme d'une section de dorsale lente à ultra lente lors d'une phase d'accrétion amagmatique où les péridotites mantelliques et quelques roches mafiques sont mises à l'affleurement sur le plancher océanique (e.g. 9°- 16°E, SWIR, modifié d'après Ciazela et al., 2015). (e) Exemple de l'hétérogénéité du magmatisme et donc de la lithosphère océanique au sein des segments de la ride médio-atlantique d'après Cannat et al. (1996) et Drouin, (2008)..... 32

**Figure I-13 :** (a) Représentation schématique de l'obduction d'une section de lithosphère océanique sur une marge passive (ophiolites téthysiennes). D'après Nicolas (1989). (b) Obduction sur une marge active par le blocage d'une zone de subduction. Deux sutures ophiolitiques en résultent, correspondant ici au domaine océanique (1) et au domaine arrière arc (2). Modifié d'après Mattauer (1985)..... 33

**Figure I-14 :** Illustration du concept de lithosphère SSZ par un modèle d'évolution dans le temps de la zone de subduction des Mariannes d'après Flower (2003). Les taux de fusion des péridotites (f) pour chacun des types de lithosphère sont des estimations et peuvent fortement varier. Ils sont issus des travaux de Johnson et al. (1990) ; Arai, (1992) ; Ishii et al. (1992) ; Parkinson & Pearce, (1998) ; Warren et al. (2016). (a) Initiation de la subduction le long d'une discontinuité. La plaque pacifique, plus vieille et plus dense, entre en subduction. (b) Mise en extension de la zone en aplomb de la subduction par le retrait de la plaque plongeante. Formation d'une lithosphère SSZ et d'un proto-arc boninitique (également caractérisés par l'abondance de tholéiites d'arc, IAT, *Island Arc Tholeiites*, future ophiolite SSZ selon Pearce et al., 1984). (c) Poursuite du retrait du panneau plongeant et de la dynamique extensive. Développement d'un arc volcanique (laves calco-alcalines, andésitiques) et d'un centre d'accrétion arrière-arc (caractérisé pas la présence de BABB, *Back-Arc Basin Basalts*, dont la composante géochimique de subduction est moins marquée que celle des IAT et des boninites). (d) La subduction et le retrait du panneau plongeant se poursuivent actuellement dans la zone des Mariannes. La dynamique fortement extensive du bassin arrière-arc se traduit par la formation d'un nouvel arc et d'un nouveau centre d'accrétion arrière-arc..... 37

- Figure I-15 :** Signature géochimique normalisée au N-MORB (basaltes générés au niveau des dorsales médio-océaniques) pour des basaltes issus d'un contexte (a) non-SSZ et (b) SSZ, ici des tholéiites d'arc. Par Pearce et al. (1984)..... 38
- Figure I-16 :** Cartographies géochimiques du rapport Ba/Nb, représentatif de la composante subduction dans les basaltes de deux célèbres systèmes arrière-arc : (a) le système de Scotia South-sandwich et (b) le système des Mariannes. A noter que le rapport Ba/Nb est bien plus fort à proximité de la fosse (au niveau de l'arc) qu'en domaine arrière-arc. Cela confère aux BABB une composante de subduction moins marquée par rapport aux boninites et aux IAT, permettant de les identifier. Par Pearce & Stern, (2006)..... 39
- Figure I-17 :** Représentation schématique des sections lithosphériques caractéristiques des différents types d'ophiolites proposées par Dilek et Furnes (2011), faisant la distinction entre : ophiolites non-liées à une zone de subduction (à droite) et ophiolites liées à une zone de subduction (à gauche). Ici les ophiolites de type avant-arc et arrière-arc sont regroupées sous le terme *SSZ ophiolites*. Par Furnes et al. (2014), d'après Dilek & Furnes (2011)..... 41
- Figure I-18 :** Classification minéralogique des roches plutoniques ultrabasiqes en fonction de leur proportion entre olivine (ol), clinopyroxène (cpx) et orthopyroxène (opx). Modifié d'après Lameyre (1986)..... 42
- Figure I-19 :** Initiation de la fusion aux joints de grains et percolation des magmas lors de la fusion partielle. (a) Initiation de la fusion aux joints de grains et (b) interconnexion des zones fondues en joints de grains. (c) Diminution de l'angle de mouillage permettant la mise en connexion de la porosité et la circulation des liquides. D'après Von Bargen & Waff, (1986) et Laporte et al. (1997)..... 43
- Figure I-20 :** Représentation schématique de la fusion et de la stratification du manteau à l'aplomb d'une dorsale médio-océanique. Les péridotites sont de plus en plus réfractaires vers le haut de la colonne mantellique où les taux de fusion sont plus importants. D'après Plank & Langmuir (1992)..... 44
- Figure I-21 :** (a) Modélisation de l'évolution des concentrations en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et en CaO par rapport à la concentration en MgO au cours de la fusion du manteau primitif. Modifié de Niu, (1997). (b) Diagrammes de variation binaires du Mg# (Mg/(Mg+FeTot)) et de la concentration en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des orthopyroxènes ainsi que du Cr# (Cr/(Cr+Al)) des spinelles par rapport à la composition modale en olivine au cours de la fusion. Modifié de Dick et al, (1984)..... 44
- Figure I-22 :** (a) Comparaison entre les concentrations en REE d'une compilation de péridotites abyssales résiduelles et les concentrations en REE modélisées pour la fusion partielle d'une source DMM (*Depleted MORB Mantle*, Workman & Hart, 2005). Par Warren (2016). (b) Modélisation d'interactions magma riche/péridotite résiduelle visant à expliquer les concentrations en LREE trop élevées pour résulter d'une simple fusion partielle. Modifié d'après Godard et al. (2000)..... 46
- Figure I-23 :** Représentation schématique de l'initiation du *rifting* qui aboutira par la suite à la formation de deux marges passives et des infiltrations de magma associées. Par Guillot et al. (2015)..... 47
- Figure I-24 :** Concentrations en REE pour une compilation (réalisée dans le cadre de ce travail) de péridotites et serpentinites abyssales (Niu, 2004 ; Paulick et al., 2006 ; Godard et al., 2008 ;

Augustin et al., 2012 ; Kodolányi et al., 2012 ; Boschi et al., 2013 ; Andreani et al., 2014 ; Chen et al., 2015) et de péridotites et serpentinites associées à des marges passives (Seifert & Brunotte, 1996 ; Müntener et al., 2010 ; Kodolányi et al., 2012). Les valeurs de normalisation à la chondrite sont issues de Barrat et al. (2012)..... 47

**Figure I-25 :** (a) Concentrations en REE pour une compilation (réalisée dans le cadre de ce travail) de péridotites et serpentinites abyssales (Niu, 2004 ; Paulick et al., 2006 ; Godard et al., 2008 ; Augustin et al., 2012 ; Kodolányi et al., 2012 ; Boschi et al., 2013 ; Andreani et al., 2014 ; Chen et al., 2015) et de péridotites et serpentinites associées à des zones de subduction, plus précisément du coin mantellique (Parkinson & Pearce, 1998 ; Pearce et al., 2000 ; Savov et al., 2005, 2007 ; Kodolányi et al., 2012). Les valeurs de normalisation à la chondrite sont issues de Barrat et al. (2012). (b) Diagramme binaire représentant le Cr# ( $(Cr/(Cr+Al))$ ) en fonction du Mg# ( $(Mg/(Mg+Fe^{2+}))$ ) pour les spinelles de péridotites abyssales (Warren, 2016) et liées à une zone de subduction (Izu Bonin, Ishii et al., 1992 ; Parkinson & Pearce, 1998). La flèche noire correspond à la tendance d'évolution de ces deux paramètres géochimiques au cours de la fusion partielle (Arai, 1994). La source DMM est issue de Workman & Hart, (2005)..... 48

**Figure I-26 :** Diagramme ternaire représentant la perte au feu (L.O.I, *Loss On Ignition*), la somme des oxydes majeurs et la teneur en SiO<sub>2</sub> en roche totale pour 899 péridotites serpentinisées et serpentinites. Hormis pour les échantillons riches en talc, le budget géochimique ne semble pas être affecté par la serpentinitisation. Par Deschamps et al. (2013). 53

**Figure I-27 :** Concentration en CaO (wt. %) par rapport à la concentration en MgO (wt. %) de la compilation de Deschamps et al. (2013). Les concentrations sont recalculées de sorte à ne pas prendre en compte l'hydratation. Par Deschamps et al. (2013)..... 54

**Figure I-28 :** Représentation graphique du rapport MgO/SiO<sub>2</sub> en fonction du rapport Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> des péridotites abyssales compilées par Malvoisin (2015). La zone rouge correspond au Terrestrial array et aux compositions de péridotites dont la perte au feu (L. O. I) est inférieure à 4 wt. %. La majorité des péridotites serpentinisées présente des valeurs de MgO/SiO<sub>2</sub> plus basses que le champ des péridotites non altérées, attestant de la baisse de ce rapport lors de la serpentinitisation. D'après Malvoisin (2015)..... 56

**Figure I-29 :** (a) Couche tétraédrique et (b) octaédrique constitutives des phyllosilicates de type TO (d'après Klein et Hurlbut, 1993)..... 57

**Figure I-30 :** Structures cristallographiques des trois principales variétés de serpentinite : (a) la lizardite, (b) le chrysotile et (c) l'antigorite. Les triangles symbolisent les tétraèdres silicatés et les carrés représentent les octaèdres magnésiens (Mével, 2003)..... 58

**Figure I-31 :** Structure cristallographique de la lizardite-1T. (a) Vue selon la direction [010] et (b) selon la direction [001] (d'après Mellini, 1982). Les tétraèdres des couches T sont représentés en violet et les octaèdres des couches O en jaune. Les atomes de Si apparaissent en bleu, les atomes d'O en rouge, les atomes d'hydrogène en rose et les atomes de magnésium en jaune. Le cadre en pointillé limite la maille cristallographique dont les paramètres sont les suivants : a=5.3 Å, b=9.2 Å et c=7.2 Å. D'après Auzende, (2003)..... 59

**Figure I-32:** Représentation schématique de (a) l'enroulement des feuilletts, (b) du mode d'enroulement cylindrique et (c) de l'enroulement en spirale. D'après Ulrich, (2010)..... 60

- Figure I-33** : Structure cristallographique de l'antigorite. A correspond à la longueur d'onde de modulation (Auzende, 2003)..... 61
- Figure I-34** : Projection schématique selon b (en haut) et c (en bas) de la structure de l'antigorite. (1) module à 8 tétraèdres (8-reversal) ; (2) module à 6 tétraèdres (6-reversal) ; (3) module de type lizardite. Pour cet exemple,  $m=19$  (Spinnler, 1985 ; Grobéty, 2003 ; Ulrich, 2010)..... 61
- Figure I-35** : Serpentine polygonale autour d'un cœur de chrysotile observée selon l'axe c au microscope électronique à transmission et cliché de diffraction associé (en bas à droite, Andreani, 2003)..... 62
- Figure I-36** : Diagramme pression/température présentant les champs de stabilité des différentes variétés de serpentine à partir de données expérimentales et d'observations sur des serpentinites naturelles. (I) Déstabilisation de la lizardite et apparition de l'antigorite (Evans, 2004). (II) Limite supérieure du domaine de stabilité de la lizardite dans des serpentinites naturelles (Schwartz et al., 2013). (III) Initiation de la déshydratation de l'antigorite en conditions anhydres (Perrillat et al., 2005). (IV) Limite de stabilité de l'antigorite synthétique dans un system MSH (MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Wunder & Schreyer, 1997). (V) Courbe de déstabilisation totale de l'antigorite (Ulmer & Trommsdorff, 1995). Les domaines métamorphiques sont représentés par les traits gris en pointillés et un gradient de subduction froide par le trait gris plus épais (Liou et al., 2000). Par Guillot et al. (2015)..... 63
- Figure I-37** : Représentation schématique du processus d'antigoritisation affectant des serpentinites naturelles sous un gradient métamorphique haute pression. Seules la lizardite et l'antigorite sont considérées. (a) Pour un faciès schiste vert inférieur, la lizardite est la seule variété de serpentine présente. (b) Pour un faciès schiste bleu basse température, l'antigorite apparaît en bordure de grains par des processus de dissolution-précipitation. (c) Pour un faciès schiste bleu moyenne température, l'antigorite devient la phase majoritaire. L'antigorite est présente à l'intergrain et les coeurs de grains sont composés d'un mélange d'antigorite et de lizardite. (d) Pour un faciès schiste bleu haute température, l'antigorite est l'unique variété de serpentine en présence. Elle apparaît sous la forme de lames interpénétrées oblitérant la texture maillée initiale (Cf. partie I.3.2.4. *Pétrographie des serpentinites*). Par Schwartz et al. (2013). .....64
- Figure I-38** : Photographies en microscopie optique en lumière naturelle (a, c, e) et polarisée analysée (b, d, f). (a, b) Dunite partiellement serpentinisée présentant une texture pseudomorphique de type maillée où la serpentine (Srp, probablement de la lizardite, associée à du chrysotile et de la serpentine polygonale) remplace partiellement les olivines (Ol) en bordure de grains. De la magnétite (Mgt) est associée à la serpentine en intergrains et des chromites (Chr) sont également présentes (massif de Sumail, ophiolite d'Oman). (c, d) Harzburgite intégralement serpentinisée présentant également une texture pseudomorphique. Deux bastites (Bst, ici anciens Opx) sont bien visibles de part et d'autre d'un îlot présentant une texture maillée (anciennement des olivines). Les variétés de serpentine en présence sont là aussi essentiellement de la lizardite, associée à du chrysotile. On note également la présence de magnétite à l'intergrain (Serra do Tapa, *Araguaia Belt*, Brésil). (e, f) Matrice antigoritique (Atg) présentant une texture non pseudomorphique et veine de chrysotile (Ctl) de type crack-seal (Andreani, 2003) associée à de la calcite (Cal), dans une harzburgite intégralement serpentinisée (Aït Ahmane, ophiolite de Bou Azzer, Maroc)..... 68

- Figure I-39** : Exemple de diffractogramme pour une analyse de diffraction des rayons X réalisée sur une serpentinite de l'unité ultramafique d'Aït Ahmane (Ophiolite de Bou Azzer, Anti-Atlas, Maroc), permettant l'identification de lizardite et de chrysotile comme phases de serpentine et de chlorite (Chl), magnétite (Mgt) et chromite (Chr) comme phases accessoires (Hodel et al. 2017). Les piques de référence pour chaque espèce minérale sont disponibles sur la base de données *RRUFF.info*..... 69
- Figure I-40** : Exemple de photographies réalisées au MET permettant d'identifier avec certitude les différentes variétés structurales de serpentines. (a) Structure plane de la lizardite. Seuls les atomes de Mg et de Si sont visibles sur l'image produite. De par la faible distance entre les atomes de magnésium, ils apparaissent comme une bande sombre continue. Chaque paire d'atomes de Si apparaît comme une tache sombre. (b) Section d'un nanotube de chrysotile dont le cœur est vide. (c) Structure modulée de l'antigorite. Par Evans et al. (2013)..... 70
- Figure I-41** : Spectres Raman caractéristiques des trois principales variétés de serpentine (chrysotile, lizardite, antigorite). Par Debret, (2013)..... 71
- Figure I-42** : Exemple de cartographie Raman réalisée sur un échantillon de serpentinite naturelle. Apparaissent, en rouge, l'antigorite, en vert le chrysotile et en bleu la lizardite (Petriglieri et al., 2015)..... 72
- Figure I-43** : Représentation schématique des principaux contextes propices à la serpentinisation (Kerrick, 2002). De droite à gauche : Serpentinisation à l'axe des dorsales médio-océaniques, au niveau de failles transformantes. / Serpentinisation au niveau de champs hydrothermaux à l'axe des dorsales. / Serpentinisation via des failles normales associées à la flexure de la plaque plongeante au niveau des fosses de subduction. / Serpentinisation du coin mantellique par les fluides issus de la déshydratation de la plaque subduite en contexte de subduction..... 74
- Figure I-44** : (a) Distribution des occurrences de peridotites abyssales recensées illustrant la dénudation importante du manteau au niveau des dorsales lentes. EPR correspond à la dorsale Est Pacifique (East Pacific Rise), CIR à la dorsale centre indienne, ride de Carlsberg (Central Indian Ridge), MAR à la dorsale médio-atlantique (Mid-Atlantic Ridge), AAR à la dorsale américano-antarctique (American -Antarctic Ridge), Artic à la dorsale arctique et SWIR, à la dorsale sud-ouest indienne (South West Indian Ridge). Par Warren (2016). (b) Représentation schématique en 3 dimensions d'un océanic core complex (OCC), ici l'*Atlantis massif*, situé à 30°N au niveau de la dorsale médio-atlantique. Par Guillot et al. (2015)..... 75
- Figure I-45** : Représentation schématique d'un système hydrothermal de type fumeur noir présentant les différents processus ayant lieu le long de la boucle hydrothermale (trait bleu épais). Les flèches noires dirigées vers le bas qui précèdent le nom d'un minéral (olivine et pyroxène) indiquent sa dissolution. Les phases à l'équilibre apparaissent en marron clair et les espèces en solution sont indiquées en bleu. Lorsque que ces dernières sont précédées d'une flèche noire vers le bas, leur concentration diminue dans la solution et inversement, lorsqu'elles sont précédées d'une flèche vers le haut leur concentration augmente dans la solution. Par Marcaillou, (2012)..... 77
- Figure I-46** : Schéma conceptuel de la formation d'une marge hyperextendue, ainsi que de la mise à l'affleurement et de la serpentinisation des roches mantelliques associées. Par Guillot et al. (2015)..... 78

- Figure I-47 :** Tendances de variations des concentrations en HFSE (ici Nb en A et Th en B) et en LREE (ici La en A et Ce en B) dans des péridotites serpentinisées reflétant des interactions magma/roche (melt/rock) et des processus d'altération hydrothermale tel que la serpentinitisation. Modifié de Paulick et al. (2006)..... 80
- Figure I-48 :** Compilation (réalisée dans le cadre de ce travail) des concentrations en REE des serpentinites abyssales. En noir sont représentées des serpentinites abyssales n'ayant pas de lien évident avec des systèmes hydrothermaux abyssaux (Paulick et al., 2006 ; Kodolányi et al., 2012). En vert sont représentés les spectres de serpentinites associées à des systèmes hydrothermaux de type fumeur noir (Marques et al., 2006 ; Paulick et al., 2006 ; Augustin et al., 2012 ; Andreani et al., 2014). Le champ rouge correspond aux serpentinites les plus hydrothermalisées, constituant le *stockwork* sulfuré (SMS, *semi massive stockwork*) du champ hydrothermal de Rainbow (Marques et al., 2006). La ligne rouge en pointillés correspond à la composition en REE du fluide hydrothermal de Rainbow (Douville et al., 2002)..... 81
- Figure I-49 :** (a) Diagramme représentant la composition de serpentinites abyssales normalisées à la composition du protolithe péridotitique illustrant les gains et les pertes en certains éléments au cours de la serpentinitisation en domaine océanique. D'après Andreani et al. (2009). (b) Variations des concentrations en Cl et B dans les serpentinites abyssales (compilation des données de Vils et al., 2008 ; Kodolányi et al., 2012 ; Boschi et al., 2013). A titre de comparaison, le manteau primitif est représenté en jaune (McDonough & Sun, 1995). ..... 83
- Figure I-50 :** Spectres des concentrations en éléments traces normalisées au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) pour une compilation (réalisée dans le cadre de ce travail) de serpentinites abyssales (ici serpentinisées dans des contextes de dorsales médio-océaniques, Paulick et al., 2006 ; Augustin et al., 2012 ; Kodolányi et al., 2012 ; Boschi et al., 2013 ; Andreani et al., 2014). Les bandes bleues mettent en évidence les éléments pouvant être enrichis lors de la serpentinitisation en domaine abyssale (Cs, Rb, Ba, U, LREE, Pb, Sr, EU). La plupart de ces éléments peuvent également être enrichis dans les péridotites (avant la serpentinitisation donc) par des interactions magma/roche (refertilisation magmatique). Dans ce cas des éléments incompatibles tels que les HFSE, le Th et les HREE (surmontés par des flèches rouges) sont généralement eux aussi enrichis (Cf. Fig. I-47)..... 83
- Figure I-51 :** Compositions en As par rapport à celles en Sb et en Ba pour des serpentinites serpentinisées en contexte abyssal. Mise en évidence des tendances d'enrichissement en ces éléments selon que le fluide de serpentinitisation soit hydrothermal ou qu'il ait interagi avec des sédiments. Modifié d'après Debret, (2013)..... 87
- Figure I-52 :** Concentrations en S et Cl dans des phases de serpentines abyssales comparées à celles des minéraux primaires. Les cercles gris et bleu foncé correspondent à des échantillons issus de missions IOP (Orberger et al. 1999 ; Debret et al., 2014a) et les cercle bleu foncé correspond à des échantillons ophiolitiques (Lanzo, océan Ligure). D'après Debret et al. (2014a)..... 88
- Figure I-53 :** Représentation schématique illustrant le cadre géologique de la serpentinitisation associés à la subduction et ses conséquences sur le magmatisme d'arc. Par Deschamps et al. (2013)..... 89

- Figure I-54 :** Profil de tomographie sismique interprété de la zone de subduction de Cascadia mettant en évidence la présence d'une zone serpentinisée dans le coin mantellique (Bostock et al., 2002)..... 90
- Figure I-55 :** Spectres des concentrations en éléments traces normalisées au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) pour : (a) une compilation de serpentinites de la plaque plongeante (compilation de Deschamps et al. 2013, en bleu ciel) et de serpentinites abyssales (réalisée dans le cadre de ce travail, Paulick et al., 2006 ; Augustin et al., 2012 ; Kodolányi et al., 2012 ; Boschi et al., 2013 ; Andreani et al., 2014, en bleu foncé) ; pour (b) une compilation de serpentinites issues du coin mantellique (compilation de Deschamps et al. 2013, en noir) les serpentinites abyssales sont représentées en bleu à titre de comparaison. Les bandes bleues mettent en évidence les éléments pouvant être enrichis lors de la serpentinitisation en domaine abyssal, ainsi que par les fluides de déshydratation des serpentinites de la plaque plongeante dans le coin mantellique. La plupart de ces éléments peuvent également être enrichis dans les péridotites (avant la serpentinitisation donc) par des interactions magma/roche (refertilisations magmatiques). Dans ce cas des éléments incompatibles tels que les HFSE, le Th et les HREE (surmontés par des flèches rouges) sont généralement eux aussi enrichis (Cf. partie I.3.3.2. *Chimie des serpentinites et serpentines abyssales*). La bande verte mets en évidence les éléments enrichis lors d'interactions avec les sédiments du prisme d'accrétion et ceux entraînés dans le chenal de subduction (Cs, Rb, Ba)..... 92
- Figure I-56 :** Concentrations en As par rapport à celles en Sb et en Ba pour des serpentinites serpentinisées en contexte abyssal et issues de zones de subduction. Mise en évidence des tendances d'enrichissements en ces éléments selon que les fluides impliqués soient des fluides hydrothermaux (en contexte abyssal, e.g. serpentinites de Rainbow, triangle bleu ciel) ou qu'il s'agisse d'un fluide associés à des interactions avec des sédiments ou à leur déshydratation, riches en LILE (ici, Ba). Modifié d'après Debret, (2013)..... 92
- Figure I-57 :** Concentrations en FME (B, Li, As, Sb, Cs et Sr) dans les phases de serpentine pour des échantillons de serpentinites échantillonnées le long du gradient métamorphique alpin (Chenaillet, Queyras, Viso). Illustration du *trap-and-release* system de Lafay et al., (2013) : incorporation des FME dans les serpentines au cours de premiers kilomètres de l'enfoncement de la plaque plongeante puis du relargage de ces éléments lors de l'antigoritisation plus en profondeur. Par Lafay et al. (2013)..... 93
- Figure I-58 :** Concentrations en S, Cl et F dans les polymorphes de serpentine et les olivines secondaires montrant l'évolution de ces concentration durant le métamorphisme prograde affectant les serpentinites de la plaque plongeante depuis leur formation en contexte océanique jusqu'à leur déshydratation en faciès éclogitique. (a) S vs. Cl. (b) S vs. F. Les carrés correspondent aux textures maillées, les cercles aux bastites et les diamants pointés aux antigorites. Par Debret et al. (2014a)..... 94
- Figure I-59 :** Coupe schématique d'une zone de subduction présentant les principales caractéristiques géochimiques des serpentinites associées aux différents contextes de serpentinitisation (abyssale, de plaque plongeante et de coin mantellique). Par Deschamps et al. (2013). Les échanges géochimiques en liens avec la serpentinitisation sont représentés par des flèches noires et blanches et ont été actualisés d'après les travaux de Debret, (2013) et Lafay et al. (2013)..... 95

- Figure I-60 :** Compilation réalisée dans le cadre de ce travail des concentrations en éléments traces pour les trois types de basaltes associés aux zones de subductions normalisée au N-MORB (basalte généré au niveau des dorsales médio-océaniques, Hofmann et al., 1988). Tholéites d'arc (IAT, *Island Arc Tholeites*, Peate et al., 1997 ; Pearce et al., 2005 ; Escuder-Viruete et al., 2006, 2010), basaltes des bassins arrière-arc (BABB, *Back Arc Basin Basalts*, Shinjo et al., 1999 ; Fretzdorff et al., 2002 ; Pearce et al., 2005 ; Tian et al., 2008), Boninites (concentrations de référence issues de la base de données Georoc, <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc>)..... 96
- Figure I-61 :** Évolution du rapport  $Fe^{3+}/Fe_{Total}$  en roche totale avec le taux de serpentinisation attestant de l'oxydation du fer au cours de la serpentinisation. Les valeurs sont issues de Debret et al. (2014b), Klein et al. (2014), Bonnemains et al. (2016)..... 97
- Figure I-62 :** Compilation des mesures de susceptibilité magnétique représentées en fonction du taux de serpentinisation pour des péridotites serpentinisées dans différents contextes (marge passive, ride médio-océanique, zone d'avant arc)..... 99
- Figure I-63 :** (a, b) Images de microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés (a) d'une serpentinite riche en magnétite (environ 6 wt. %) échantillonnée à la dorsale médio-atlantique (ODP Leg 153, MARK area) et (b) d'une serpentinite pauvre en magnétite (moins de 0.1 wt. %) échantillonnée au niveau de la marge ibérique (ODP Leg 173, Iberia margin). Concernant les abréviations, Mag correspond à la magnétite, Srp à la serpentine, Brc à la brucite, And à l'andradite, Pn à la pentlandite et Aw à l'awaruite. Par Klein et al. (2014)..... 93
- Figure I-64 :** Évolution en fonction du rapport eau/roche (a) des concentrations des différents produits de serpentinisation et (b) de la quantité de fer ( $Mg\# = Mg/(Mg+Fe)$ ) dans ces produits, et de la quantité de fer ferrique dans la serpentinite pour le cas simple de la serpentinisation d'un protolithe dunitique (Fo90) à 300°C. D'après Klein et al. (2009)..... 100
- Figure I-65 :** Évolution en fonction de la température (a) des concentrations des différents produits de serpentinisation et (b) de la quantité de fer ( $Mg\# = Mg/(Mg+Fe)$ ) dans ces produits, et de la quantité de fer ferrique dans la serpentinite pour le cas simple d'un protolithe dunitique (Fo90) serpentinisé à 500 bars. D'après Klein et al. (2009)..... 101
- Figure I-66 :** Concentrations en  $FeO_{Total}$  dans les phases serpentineuses par rapport à la susceptibilité magnétique des serpentinites en roche totale pour différents contextes de serpentinisation (ophiolitique pour Pindos et Oman, et abyssale pour les serpentinites de l'ophiolite du Chenaillet et de la dorsale médio-atlantique). Selon les auteurs de cette figure (Bonnemains et al., 2016), les différences de répartition du fer observées ici selon les contextes sont liées à des différences de température de serpentinisation. D'après Bonnemains et al. (2016)..... 102
- Figure I-67 :** Exemple de cartographie magnétique du site hydrothermal de Rainbow (comparée à la bathymétrie). Les sites hydrothermaux sont caractérisés par de fortes anomalies positives de l'aimantation. Par Sztikar et al. (2014)..... 103
- Figure I-68 :** À droite, les différents types de comportements magnétiques par Rosensweig, (1985). À gauche, évolution de l'aimantation (M) lors de l'application d'un champ magnétique pour les différents types d'états magnétiques. D'après Malvoisin (2013)..... 104

**Figure I-69 :** Moment magnétique (courbe noire) et températures de Curie (décrites par la suite, courbe grise) pour la série des spinelles de type  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}_{1-n}\text{Cr}_n)_2\text{O}_4$  entre le pôle chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $n=1$ ) et le pôle magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $n=0$ ). Ferritchromite et magnétite chromifère sont des intermédiaires entre ces deux pôles purs. Par Horen et al. (2014), d'après Dunlop & Ozdemir, (1997) ; Ziemniak & Castelli, (2003) ; Kadzialko-Hofmokl et al. (2008)..... 105

**Figure I-70 :** Exemple de courbes thermomagnétiques attestant que la magnétite est le principal porteur de l'aimantation dans les serpentinites (a) une serpentinite de la dorsale médio-atlantique (b) une serpentinite de l'ophiolite d'Oman. Par Bonnemains et al. (2016)..... 107

**Figure I-71 :** Cycle d'hystérésis caractéristique d'un minéral, ferro-, antiferro- ou ferrimagnétique comme la magnétite. Les flèches indiquent le chemin suivi par l'aimantation  $M$  lors de l'application d'un champ  $H$  et de son inversion. Cette mesure permet d'obtenir les paramètres d'hystérésis ( $M$ ,  $M_s$ ,  $H_c$ ,  $H_{cr}$ ). Modifié d'après Butler (1992)..... 107

**Figure I-72 :** Représentation graphique de l'aimantation à saturation et de l'abondance de magnétite par rapport à la susceptibilité magnétique pour des serpentinites issues de contextes géodynamiques différents, impliquant des températures de serpentinisation différentes (basses en domaine ophiolitique pour les serpentinites de Pindos et Oman, et hautes en domaine abyssal pour les serpentinites de l'ophiolite du Chenaillet et de la dorsale médio-atlantique). Modifié d'après Bonnemains et al. (2016).....109

**Figure I-73 :** Diagrammes présentant l'évolution de (a) l'abondance de magnétite et (b) le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  en roche totale en fonction de la température pour des serpentinites échantillonnées le long du gradient métamorphique associé à la subduction de la plaque plongeante. Par Debret et al. (2014b)..... 110

**Figure I-74 :** Diagramme de Day (Day et al. 1977) présentant la variation des rapports  $M_{rs}/M_s$  et  $H_{cr}/H_c$ . Les trois types de grains sont représentés, SD, PSD et MD, ainsi qu'une courbe de mélange théorique entre grains SD et MD (Dunlop et al, 2002b). Les champs de couleurs correspondent à une compilation de données pour des serpentinites et péridotites serpentinisées : en bleu, Oufi et al. (2002) ; en marron, Fujii et al. (2016a) ; en rouge, Maffione et al. (2014) ; en jaune, Bonnemains et al. (2016)..... 111

**Figure I-75 :** Exemple de courbes d'IRM et de leur traitement (CLG, *cumulative log-gaussian*, Kruiver et al., 2001) pour (a) une andésite présentant deux composantes de magnétite différentes. La magnétite 1, de plus faible coercivité, correspond sans doute à une population de grains plus gros que ceux de la composante magnétite 2. (b) Une ignimbrite présentant une composante magnétite et une composante hématite. Les paramètres SIRM,  $B_{1/2}$  et DP sont représentés. Modifié d'après Antonio et al. (2017)..... 113

**Figure I-76 :** (a) Exemple de diagrammes de FORC réalisés sur des péridotites serpentinisées (taux de serpentinisation  $Sc$ , compris entre 6 et 51 %) et une serpentinite ( $Sc = 95\%$ ) illustrant une croissance de la taille des grains de magnétites au cours de la serpentinisation. (b) Exemple de cycles d'hystérésis partiels mesurés. Modifier d'après Maffione et al. (2014)..... 114

**Figure II-1 :** Carte géologique schématique de l'Anti-Atlas et des différentes boutonnières précambriennes : (1) le massif du Sahgro, (2) la boutonnière de Bou Azzer, (3) la boutonnière de Zenaga, (4) la boutonnière du Sirwa, (5) la boutonnière d'Ighrem-Izazen-Iguerda, (6) la boutonnière de Tagragra d'Akka, (7) la boutonnière de Kerdous et (8) la boutonnière d'Ifni.

Cette carte est redessinée d'après les travaux de Gasquet et al. (2005, 2008).  
 ..... 117

**Figure II-2 :** (a et b) Cartes contextuelles et géologiques schématiques de l'Anti-Atlas redessinées d'après les travaux de Gasquet et al. (2005, 2008). (c) Carte géologique simplifiée de la séquence ophiolitique d'Aït Ahmane et des unités plutono-métamorphiques (notamment le complexe d'arc intra-océanique de Bougmane, Triantafyllou, 2016) et volcano-sédimentaires associées au sein de la boutonnière de Bou Azzer. D'après Admou et al. (2013). Les âges pour le complexe de Tichibanine-Ben Lgrad sont de Admou et al. (2013). Ceux du complexe de Bougmane de D'Lemos et al. (2006), Hefferan et al. (2014) et Blein et al. (2014). Les âges des plutons de diorite quartzique sont de Inglis et al. (2005), El Hadi et al. (2010) et Walsh et al. (2012). (d) Carte géologique simplifiée de la boutonnière du Sirwa par Triantafyllou (2016) représentant les unités ophiolitiques de Khzama ainsi que les roches plutoniques constituant l'arc intra-océanique fossile d'Iriri-Tachakoucht-Tourtit (Triantafyllou et al., 2016). L'âge du plagiogranite ophiolitique de Khzama est issu de Samson et al. (2004) et les âges des roches du complexe d'arc d'Iriri-Tachakoucht-Tourtit de Triantafyllou et al. (2016). ..... 120

**Figure II-3 :** Modèle schématique de l'évolution du complexe d'arc océanique de Bougmane modifié d'après Triantafyllou (2016). Les modifications concernent la localisation probable de l'ophiolite d'Aït Ahmane dans ce modèle. .... 123

**Figure II-4 :** Modèle schématique de l'évolution du complexe d'arc océanique d'Iriri-Tachakoucht-Tourtit, modifié d'après Triantafyllou (2016). BAB : bassin arrière-arc, *back arc basin* ; WAC : craton Ouest Africain, *West African Craton*. .... 125

**Figure II-5 :** (a et b) Cartes contextuelles et géologiques schématiques de l'Anti-Atlas redessinées d'après les travaux de Gasquet et al. (2005, 2008). (c) Carte géologique simplifiée de la boutonnière du Sirwa par Triantafyllou (2016) représentant les unités ophiolitiques de Khzama ainsi que les roches plutoniques constituant l'arc intra-océanique fossile d'Iriri-Tachakoucht-Tourtit (Triantafyllou et al., 2016). L'âge du plagiogranite ophiolitique de Khzama est issu de Samson et al. (2004) et les âges des roches du complexe d'arc d'Iriri-Tachakoucht-Tourtit de Triantafyllou et al. (2016). La zone d'échantillonnage des serpentinites est représentée par le cadre rouge en pointillés. .... 128

**Figure II-6 :** Microphotographies présentant (a) une serpentinite principalement composée de lamelles d'antigorite, observée en LPNA et (b) la même vue en LPA. (c) Une serpentinite riche en magnétite où les lamelles d'antigorite sont moins abondantes et la matrice lizarditique (assemblage lizardite/chrysotile) plus représentée, observée en LPNA et (d) la même zone observées en LPA. Les abréviations correspondent à : Spl : spinelle chromifère, Atg : antigorite, Liz : lizardite, Ctl : chrysotile, Mgt : magnétite et Bst : bastite. .... 130

**Figure II-7 :** Spectre Raman de la matrice lizarditique composée d'un mélange de lizardite et de chrysotile et des lamelles d'antigorite. .... 131

**Figure II-8 :** Images au microscope électronique à balayage, en électrons rétrodiffusés (BSE), de grains de spinelle chromifère dans des serpentinites du complexe ophiolitique de Khzama. Les abréviations désignent : Spl : spinelle chromifère, Mgt : magnétite. .... 131

**Figure II-9 :** (a) Diagramme binaire représentant le Cr# des spinelles en fonction de leur Mg# (25 grains dans 4 échantillons). Les champs de référence sont de Warren, (2016) pour le

domaine abyssal et d'Ishii et al. (1992) et Parkinson & Pearce, (1998) pour les péridotites associées à des zones de subduction (SSZ, *supra-subduction zone*), la tendance d'évolution de ces rapports avec la fusion partielle est de Arai, (1994). (b) Diagramme binaire représentant le Cr# des spinelles en fonction de la teneur en TiO<sub>2</sub> (wt. %), d'après Pearce et al. (2000)..... 132

**Figure II-10 :** Diagramme binaire représentant le rapport MgO/SiO<sub>2</sub> et le rapport Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> pour les serpentinites de l'ophiolite de Khzama. A titre de comparaison, une compilation réalisée dans le cadre de ce travail représente les valeurs de ces rapports pour les péridotites et les serpentinites abyssales (en bleu) et pour les péridotites et serpentinites associées à une zone de subduction (en marron). Les données concernant les péridotites et serpentinites abyssales sont issues de Snow & Dick (1995), Casey et al. (1997), Niu (2004), Paulick et al. (2006), Godard et al. (2008), Augustin et al. (2012), Boschi et al. (2013), Andreani et al. (2014), Chen et al. (2015). Les données pour les péridotites et serpentinites associées à des zones de subduction (interprétées comme étant issues du coin mantellique et non de la plaque subduite) sont quant à elles issues de Ishii et al. (1992), Parkinson & Pearce (1998), Pearce et al. (2000), Savov et al. (2005, 2007), Marchesi et al. (2006, 2009), Kodolányi et al. (2012). Les valeurs pour le manteau primitif (PM) sont de McDonough & Sun (1995)..... 134

**Figure II-11 :** Diagrammes binaires représentant les concentrations en éléments majeurs des serpentinites de Khzama par rapport à leur concentration en MgO (wt. %). La compilation utilisée pour les péridotites et serpentinites abyssales et les péridotites et serpentinites associées à une zone de subduction est la même que celle présentée Figure II-10. Les valeurs pour le manteau primitif (PM) sont de McDonough & Sun (1995). Les tendances d'évolution des compositions au cours de la fusion partielle sont issues de Niu, (1997)..... 135

**Figure II-12 :** Diagramme binaire représentant les concentrations en Ti (ppm) par rapports aux concentrations en Yb (ppm) des serpentinites de l'ophiolite de Khzama. De la même manière que pour les Figures II-10 et II-11, une compilation des concentrations en éléments traces de péridotites et serpentinites abyssales et associées à des zones de subduction est représentée à titre de comparaison. Les données concernant les péridotites abyssales sont issues de Niu (2004), Paulick et al. (2006), Godard et al. (2008), Chen et al. (2015) et les données concernant les péridotites associées à des zones de subduction de Parkinson & Pearce (1998), Pearce et al. (2000), Kodolányi et al. (2012). Les valeurs pour le manteau primitif (PM) sont de McDonough & Sun (1995)..... 136

**Figure II-13 :** Diagrammes (a) des concentrations en REE normalisées à la chondrite et (b) des concentrations en éléments traces normalisées au manteau primitif. Le champ pour le domaine abyssal correspond aux données compilées de Niu (2004), Paulick et al. (2006), Godard et al. (2008), Augustin et al. (2012), Boschi et al. (2013), Andreani et al. (2014), Chen et al. (2015) et les données concernant les péridotites associées à des zones de subduction de Parkinson & Pearce (1998), Pearce et al. (2000), Savov et al. (2005, 2007), Kodolányi et al. (2012). Les valeurs pour la chondrite sont de Barrat et al. (2012) et pour le manteau primitif de McDonough & Sun (1995)..... 137

**Figure II-14 :** (a et b) Cartes contextuelles et géologiques schématiques de l'Anti-Atlas redessinées d'après les travaux de Gasquet et al. (2005, 2008). (c) Carte géologique simplifiée de la séquence ophiolitique d'Aït Ahmane et des unités plutono-métamorphiques (notamment le complexe d'arc intra-océanique de Bougmane, Triantafyllou, 2016) et volcano-sédimentaires

associées au sein de la boutonnière de Bou Azzer. D'après Admou et al. (2013). Les âges pour le complexe de Tichibanine-Ben Lgrad sont de Admou et al. (2013). Ceux du complexe de Bougmane de D'Lemos et al. (2006), Hefferan et al. (2014) et Blein et al. (2014). Les âges des plutons de diorites quartziques sont de Inglis et al. (2005), El Hadi et al. (2010) et Walsh et al. (2012). Les deux zones d'échantillonnage (i.e. l'unité ultramafique d'Aït Ahmane Nord et l'unité ultramafique d'Aït Ahmane Sud) sont délimitées sur la carte par des cadres en pointillés rouges..... 138

**Figure II-15 :** Photographies de terrain : (a) Vue panoramique représentant une partie de l'unité ultramafique d'Aït Ahmane Nord ainsi que les roches environnantes. (b) Gabbros lités de la séquences ophiolitique. (c) Affleurement de harzburgite intégralement serpentinisée du massif d'Aït Ahmane Nord. (d) Affleurement de serpentinite de l'unité ultramafique de Aït Ahmane Sud..... 140

**Figure II-16 :** Photographies de terrain des veines de magnétite massives et pluricentimétriques des serpentinites de l'unité ultramafique de Aït Ahmane Nord: (a) Exemple de veine de magnétite dans des serpentinites hydrothermalisées, notez l'éponte marquée dans les serpentinites au contact (b) Exemple de veine massive (c) Exemple de veine fibreuse présentant une fabrique sigmoïdale (d) Autre veine de magnétite d'apparence fibreuse dans des serpentinites hydrothermalisées..... 141

**Figure II-17 :** Microphotographies d'échantillons de serpentinites provenant d'Aït Ahmane Nord présentant (a) un exemple de harzburgite intégralement serpentinisée observée en LPNA présentant une texture maillée (mesh) aussi qu'une bastite (Opx serpentinisé). Les coeurs de maille sont composés d'un assemblage lizardite chrysotile et les intergrains de lizardite. (b) la même vue en LPA ; (c) la texture maillée d'une dunite intégralement serpentinisée présentant des patchs alliant lames d'antigorite et chlorite, observée en LPA et (d) un exemple de veine fibreuse de chrysotile recoupant une texture maillée, observée en LPA. Les abréviations correspondent à : M. Serp : texture maillée de serpentine après olivine, Mgt : magnétite, Bst : bastite, Atg : antigorite, Chl : Chlorite, Ctl : chrysotile..... 142

**Figure II-18 :** Spectres Raman caractéristiques des coeurs de grains de la texture maillée qui sont composés d'un mélange de lizardite et de chrysotile et bordures de grains qui sont constituées de lizardite..... 143

**Figure II-19 :** (a, c, e) Images en électrons rétrodiffusés et (b, d, f) microphotographies en LPNA illustrant la déstabilisation de la texture maillée et la diminution d'abondance de magnétite dans les serpentinites abritant les veines de magnétite. (a, b) Serpentinite présentant une texture maillée riche en magnétite caractéristique des serpentinites d'Aït Ahmane Nord. (c,d) Serpentinite altérée à proximité d'une veine de magnétite massive présentant une texture maillée déstabilisée (toujours constituée de lizardite et de chrysotile) et beaucoup moins riche en magnétite. (e, f) Serpentinite en contact direct avec une veine (éponte plus claire, Fig. II-16a) représentative du stade ultime d'altération des serpentinites associées à ces veines. Les abréviations correspondent à : Serp : serpentine et Mgt : magnétite..... 144

**Figure II-20 :** (a, b, c) Images en électrons rétrodiffusés (BSE, *back-scattered electrons*) et (d, e, f) cartographies multi-élémentaires réalisées au microscope électronique à balayage, illustrant l'altération des spinelles chromifères en ferritchromite et en magnétite chromifère dans les serpentinites abritant les veines de magnétite. (a, d) Exemple de spinelles peu altérés

caractéristiques des serpentinites d'Aït Ahmane Nord. (b, c) Spinelle altéré en ferritchromite et magnétite chromifère dans une serpentinite altérée à proximité d'une veine de magnétite massive (même échantillon que sur la Figure II-19c et d). (e, f) Spinelle chromifère quasiment intégralement remplacé par de la ferritchromite et de la magnétite chromifère dans une serpentinite en contact direct avec une veine (éponge plus claire, Fig. II-16a, même échantillon que sur la Figure II-19e, f). Les abréviations correspondent à : Stch : stichtite, Spl : spinelle chromifère, Fch : ferritchromite, Cr-Mgt : magnétite chromifère (15-10 wt. % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et Chl : chlorite..... 145

**Figure II-21 :** (a, b) Scans haute résolution d'une portion de lame mince d'une serpentinite d'Aït Ahmane Sud (a) en LPNA et (b) en LPA. (c, d) Microphotographie d'un « nodule » de lizardite riche en magnétite au sein de la matrice antigoritique plus claire (c) en LPNA et (d) en LPA. Le cadre rouge sur les scans correspond à la zone couverte par les microphotographies. Les abréviations correspondent à : Liz : lizardite, Atg : Antigorite, Spl : spinelle chromifère, Mgt : magnétite, Cal : calcite..... 146

**Figure II-22 :** (a, b) Mêmes scans haute résolution que ceux de la Figure II-21a, b. (c) Spectre de Raman hautes fréquences de la lizardite ( $\pm$  chrysotile) de la serpentine constituant les nodules et de l'antigorite constituant la matrice antigoritique utilisé pour réaliser la cartographie Raman qui suit. (c) Zone cible de la cartographie Raman réalisée comprenant dans sa partie supérieure une portion d'un nodule de lizardite (ici en clair) et dans sa partie inférieure la matrice antigoritique (ici plus foncée). Chaque point contenu dans le cadre vert a fait l'objet d'une analyse Raman. Les résultats ponctuels obtenus ont ensuite été extrapolés pour obtenir une cartographie des différents polymorphes en présence (ici script basé sur l'intensité du pic de l'antigorite à 3670 cm<sup>-1</sup>). (d) Cartographie Raman obtenue après traitement permettant d'observer la distribution de l'antigorite et de la lizardite au sein des nodules. Le cadre rouge sur les scans correspond à la zone cartographiée..... 147

**Figure II-23 :** Images au microscope électronique à balayage, en électrons rétrodiffusés (BSE), de grains de spinelles chromifères dans des serpentinites de l'écaille ultramafique d'Aït Ahmane Nord. Les abréviations désignent : Spl : spinelle chromifère, Mgt : magnétite..... 148

**Figure II-24 :** (a) Diagramme binaire représentant le Cr# des spinelles chromifères des serpentinites d'Aït Ahmane en fonction de leur Mg# (50 grains dans 11 échantillons). Les champs de référence sont de Warren, (2016) pour le domaine abyssal et d'Ishii et al. (1992) et Parkinson & Pearce, (1998) pour les péridotites associées à des zones de subduction (SSZ, *supra-subduction zone*), la tendance d'évolution de ces rapports avec la fusion partielle est de Arai, (1994). (b) Diagramme binaire représentant le Cr# des spinelles en fonction de leur teneur en TiO<sub>2</sub> (wt. %), d'après Pearce et al. (2000)..... 149

**Figure II-25 :** Diagramme binaire représentant le rapport MgO/SiO<sub>2</sub> et le rapport Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> pour les serpentinites des unités ultramafiques d'Aït Ahmane. La compilation des serpentinites et péridotites abyssales et SSZ est la même que celle utilisée pour la Figure II-10. Les valeurs pour le manteau primitif (PM) sont de McDonough & Sun (1995)..... 150

**Figure II-26 :** Diagrammes binaires représentant les concentrations en éléments majeurs des serpentinites d'Aït Ahmane Nord et Sud par rapport à leur concentration en MgO (wt. %). La compilation utilisée pour les péridotites et serpentinites abyssales et celles associées à une zone de subduction et la même que celle présentée Figure II-10. Les valeurs pour le manteau primitif

(PM) sont de McDonough & Sun (1995). Les tendances d'évolution des compositions au cours de la fusion partielle sont issues de Niu, (1997)..... 151

**Figure II-27 :** Diagramme binaire représentant les concentrations en Ti (ppm) par rapport aux concentrations en Yb (ppm) des serpentinites des unités ultramafiques d'Aït Ahmane. La compilation utilisée pour les péridotites et serpentinites abyssales et celles issues de zone de subduction est la même pour la Figure II-12. Les valeurs du manteau primitif (PM) sont de McDonough & Sun (1995)..... 152

**Figure II-28 :** Diagrammes (a, c) des concentrations en REE normalisées à la chondrite des serpentinites d'Aït Ahmane Sud et Nord, (b, d) des concentrations en éléments traces normalisées au manteau primitif des serpentinites d'Aït Ahmane Sud et Nord. La compilation utilisées pour les péridotites et serpentinites abyssales et celles associées à des zones de subduction est la même que pour la Figure II-13. Les valeurs pour la chondrite sont de Barrat et al. (2012) et pour le manteau primitif de McDonough & Sun (1995)..... 153

**Figure II-29 :** Diagrammes des concentrations en Nb (normalisées au manteau primitif), en SiO<sub>2</sub> et en FeO<sub>Total</sub> par rapport au rapport La/Yb (normalisé au manteau primitif) dans (a, b, c) les serpentinites d'Aït Ahmane Nord, les croix noires correspondent à des veines d'antigorite et (d, e, f) dans les serpentinites de Khzama en jaune et Aït Ahmane Nord en orange. Les valeurs du manteau primitif sont de McDonough & Sun (1995)..... 157

**Figure III-1 :** Reconstitution paléogéographique de Gondwana à la fin de son assemblage, au début du Cambrien (540 Ma). La carte met aussi en évidence les différentes ceintures orogéniques de l'épisode panafricain. Les localisations approximatives des unités ophiolitiques cibles de ce travail sont indiquées par des étoiles rouges. Les autres principales ophiolites néoprotozoïques recensées par Furnes et al. (2014, 2015) sont représentées par des cercles roses. Une représentation détaillée des nombreuses ophiolites du bouclier Arabo-nubien est disponible dans Furnes et al. (2015). Modifié d'après Gray et al. (2008), Santosh et al., (2014) et Longming et al. (2017)..... 201

**Figure IV-1 :** Structure cristallographique de la structure spinelle de la série Fe<sup>2+</sup>(Fe<sub>1-n</sub>Cr<sub>n</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour n>0.6. Par Liang et al., 2013)..... 269

**Figure IV-2 :** Moment magnétique et températures de curie (décrites par la suite) pour la série des spinelles de type Fe<sub>2+</sub>(Fe<sub>1-n</sub>Cr<sub>n</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> entre le pôle chromite (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, n=1) et le pôle magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, n=0). Ferritchromite et magnétite chromifère sont des intermédiaires entre ces deux pôles purs. Par Horen et al. (2014), d'après Dunlop & Ozdemir, (1997) ; Ziemniak & Castelli, (2003) ; Kadziak-Hofmokl et al. (2008)..... 270

**Figure IV-3 :** Exemple de courbes de susceptibilité magnétique en chauffe présentant un point de Curie à 540 °C caractéristique de la Cr-magnétique. La déstabilisation de la ferritchromite en maghémite à partir de 130 °C mise en évidence par Horen et al. (2014) est également bien visible ici. La courbe pointillée correspond au gradient normalisé de la courbe de susceptibilité magnétique en chauffe permettant de quantifier la contribution relative de chaque espèce magnétique à la susceptibilité. Modifier d'après Hodel et al. (2017)..... 271

**Figure IV-4 :** (a, c, e) Images réalisées en microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés (BSE, *back-scattered electrons*) d'exemples de spinelles des serpentinites (a) de l'Araguaia Belt, (b) de l'ophiolite de Khzama et d'Aït Ahmane Sud. (b, d, f) Diagrammes

triangulaires des concentrations en cations trivalents  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Fe^{3+}$  dans les spinelles (couleurs foncées) et leurs auréoles d'altération (couleurs claires) de ces trois unités ultramafiques. Les abréviations correspondent à : Spl : coeurs de spinelle préservés de l'altération, Fch : ferritchromite (contenant plus de 13 wt. % de  $Cr_2O_3$ ), Mgt : magnétite (contenant moins de 5 wt. % de  $Cr_2O_3$ )..... 275

**Figure IV-5 :** (a, c, e) Images réalisées en microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés (BSE, *back-scattered electrons*) de spinelles des serpentinites hydrothermalisées d'Aït Ahmane Nord présentant divers degrés d'altération (de plus en plus altérées de a vers c). (b, d, f) Cartographies multi-élémentaires (Al, Cr, Fe) des mêmes grains de spinelle altérés. Les abréviations correspondent à : Stch : stichtite, Spl : coeurs de spinelle préservés de l'altération, Fch : ferritchromite, Cr-Mgt : magnétite (environ 10 à 15 wt. % de  $Cr_2O_3$ ). Modifié d'après Hodel et al. (2017)..... 276

**Figure IV-6 :** Diagramme triangulaire des concentrations en cations trivalents  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Fe^{3+}$  dans les spinelles (points rouges) et leurs auréoles d'altération (points roses) des serpentinites d'Aït Ahmane Nord..... 276

**Figure IV-7 :** Mesures de susceptibilité magnétique en chauffe et images BSE des spinelles types de chaque échantillons pour les serpentinites d'Aït Ahmane Nord (Maroc), dont les spinelles sont très altérés, voir intégralement remplacés par de la ferritchromite et de la magnétite chromifère, et pour les serpentinites de l'Araguaia Belt (Brésil), dont les spinelles sont moins altérés (à l'exception des spinelles de l'échantillon QT73, intégralement remplacés par de la ferritchromite et de la magnétite chromifère). La courbe en pointillés correspond au gradient normalisé de la courbe de susceptibilité magnétique en chauffe permettant de quantifier la contribution relative de chaque espèce magnétique à la susceptibilité magnétique..... 278

**Figure IV-8 :** Mesures de susceptibilité magnétique à basses températures pour deux serpentinites de l'unité ultramafique d'Aït Ahmane Nord : AH14 dont les spinelles sont assez peu altérés et AA0101E dont les spinelles sont intégralement remplacés par de la ferritchromite et de la magnétite chromifère..... 279

**Figure IV-9 :** Représentation des rapports des paramètres d'hystérésis dans un diagramme de Day (Day et al., 1977) pour les serpentinites d'Aït Ahmane Nord. Les triangles verts correspondent au serpentinites très affectées par l'épisode hydrothermal précédemment évoqué et les rouges aux serpentinites moins affectées. Les cercles bleus correspondent à la magnétite pure des veines de magnétite massives. Les différentes aires délimitées par les lignes noires représentent des domaines de différentes tailles de grain, du plus petit au plus grossier : SD pour *single domain*, PSD pour *pseudo-single domains* et MD pour *multi domains*. Les champs de couleur sur le diagramme correspondent aux données de la littérature pour des serpentinites et des péridotites serpentinisées issues de Oufi et al. (2002) en bleu, de Maffione et al. (2014) en rouge, de Bonnemains et al. (2016) en jaune, et enfin de Fujii et al. (2016a) en marron. La courbe noire est une courbe de mélange théorique entre des grains SD et MD, les pourcentages correspondent à la portion de MD (Dunlop et al., 2002b). Ce diagramme révèle que les grains magnétiques sont bien plus grossiers dans les serpentinites hydrothermalisées que dans le reste de l'échantillonnage ou dans les serpentinites de la littérature. Cette tendance est confirmée par les diagrammes de FORC (au centre) et les déconvolutions de courbes d'IRM (à droite), qui indiquent des coercivités bien plus basses (caractéristiques des gros grains, MD) dans les serpentinites les plus hydrothermalisées..... 280

**Figure IV-10 :** Représentation des rapports des paramètres d’hystérésis dans un diagramme de Day (Day et al., 1977) pour les serpentinites d’Aït Ahmane Sud (en orange) et de l’ophiolite de Khzama (en violet). Les différentes aires délimitées par les lignes noires représentent des domaines de différentes tailles de grain, du plus petit au plus grossier : SD pour *single domain*, PSD pour *pseudo-single domains* et MD pour *multi domains*. Les champs de couleur de références sont les mêmes que dans la Figure IV-9. La courbe noire est une courbe de mélange théorique entre des grains SD et MD, les pourcentages correspondent à la portion de MD (Dunlop et al., 2002b)..... 281

**Figure IV-11 :** Représentation des rapports des paramètres d’hystérésis dans un diagramme de Day (Day et al., 1977) pour les serpentinites de l’Araguaia Belt. Les différentes aires délimitées par les lignes noires représentent des domaines de différentes tailles de grain, du plus petit au plus grossier : SD pour *single domain*, PSD pour *pseudo-single domains* et MD pour *multi domains*. Les champs de couleur de références sont les mêmes que dans la Figure IV-9. La courbe noire est une courbe de mélange théorique entre des grains SD et MD, les pourcentages correspondent à la portion de MD (Dunlop et al., 2002b). Les diagrammes du centre sont des diagrammes de FORC et les courbes à droites des acquisitions d’IRM..... 282

**Figure IV-12 :** Sélection de diagrammes de FORCs illustrant le large panel de tailles de grains au sein des serpentinites de l’Araguaia belt..... 283

**Figure IV-13 :** Diagrammes triangulaires des concentrations des trois cations trivalents  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Fe^{3+}$  dans les spinelles et les Cr-Fe-spinelles produits par leurs altération dans (a) les serpentinites de l’unité ultramafique d’Aït Ahmane Nord, pour lesquelles les mesures magnétiques révèlent la présence de Cr-magnétite, caractérisée par une température de Curie marquée aux alentours de 530-540 °C ; et (b) les serpentinites des trois autres unités étudiées Aït Ahmane Sud (en orange et jaune), Khzama (en violet) et de l’Araguaia Belt (en vert) pour lesquelles la Cr-magnétite n’est pas mise en évidence par les mesures magnétiques. Le cadre rouge sur le diagramme (a) représente la composition déduite de la Cr-magnétite..... 285

**Figure IV-14 :** Diagramme triangulaire des concentrations des trois cations trivalents  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Fe^{3+}$  illustrant les domaines de composition des différents Cr-Fe-spinelles résultant de l’altération des spinelles mantelliques d’après Ahmed & Surour, (2016) réalisé à partir des travaux de Barnes & Roeder, (2001), mis à jour avec un domaine plus contraint pour la Cr-magnétite..... 286

**Figure IV-15 :** (a) Diagramme binaire représentant la valeur du gradient normalisé de la déstabilisation de la prétendue maghémite par rapport à la valeur absolue du gradient normalisé de la déstabilisation de la ferritchromite visibles sur les courbes de susceptibilité magnétique en chauffe (b) exemple de courbe illustrant à quoi correspondent ces deux paramètres..... 287

## Tables

**Tableau I-1 :** Pics caractéristiques des trois principales variétés de serpentine en spectroscopie Raman (chrysotile, lizardite, antigorite, d’après Debret, 2013). Les pics notés en rouge sont particulièrement discriminants..... 72

**Tableau I-2 :** Récapitulatif des propriétés magnétiques (ici Ms, Hc et Tc) des principaux oxydes de fer présents dans les serpentinites. D’après Özdemir & Banerjee (1984), Dunlop & Özdemir (1997)..... 108



# ANNEXES



ANNEXE 1: Compositions en éléments majeurs des cœurs des spinelles des serpentinites de Khzama (Boutonnière du Sirwa, Maroc).

Echant. Grains	SH02 (6 spinelles analysés)						SH05b (5 spinelles analysés)					SH08 (6 spinelles analysés)						SH10 (8 spinelles analysés)									
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8		
<b>MgO</b>	8.12	8.79	7.96	8.02	7.81	7.77	6.87	6.01	7.67	6.06	6.21	9.27	8.96	8.97	8.73	8.62	7.62	6.04	5.27	5.99	5.68	6.16	6.60	4.93	6.02		
<b>MnO</b>	0.20	0.19	0.27	0.23	0.26	0.26	0.26	0.32	0.18	0.25	0.27	0.17	0.17	0.10	0.21	0.17	0.27	0.96	0.24	0.30	0.25	0.25	0.22	0.36	0.36		
<b>FeO</b>	25.44	24.31	25.64	25.36	25.54	25.63	27.11	29.87	26.93	29.62	29.50	23.83	23.67	23.31	24.37	25.52	27.25	29.21	30.43	30.05	29.93	29.92	29.03	31.31	30.15		
<b>NiO</b>	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.06	0.04	0.03	0.11	0.09	0.06	0.02	0.02	0.06	0.04	0.02	0.06	0.08	0.06	0.03	0.06	0.06	0.09	0.06	0.05		
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14.39	14.34	14.08	14.52	14.63	14.58	11.25	11.65	11.52	11.57	11.65	12.04	12.07	12.35	11.54	11.09	10.91	10.40	10.73	10.81	10.63	10.46	10.40	10.75	10.49		
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	49.76	49.83	49.13	48.54	48.80	49.18	48.24	48.44	50.47	49.22	48.65	51.67	51.73	52.01	52.12	51.88	51.14	49.12	50.18	50.22	50.59	51.21	51.80	49.98	50.71		
<b>SiO<sub>2</sub></b>	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.	0.03	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.	0.01	b.d.l.		
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.16	0.20	0.19	0.20	0.17	0.19	0.18	0.16	0.15	0.15	0.18	0.21	0.20	0.18	0.21	0.19	0.21	0.15	0.22	0.17	0.13	0.17	0.17	0.13	0.16		
<b>ZnO</b>	0.23	0.20	0.16	0.24	0.25	0.20	0.15	0.22	0.18	0.13	0.22	0.16	0.26	0.13	0.11	0.19	0.09	0.44	0.27	0.07	0.17	0.20	0.15	0.08	0.19		
<b>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
<b>CaO</b>	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	1.36	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	b.d.l.	0.04	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	b.d.l.	0.03	0.01	0.02	0.05	0.00		
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.02	0.01	0.05	b.d.l.	0.01	0.01	0.01	0.02	0.05	0.01	0.00	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.03	0.03	0.06	b.d.l.	0.02	0.01	0.03	b.d.l.		
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.00	0.00	0.00	b.d.l.	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	b.d.l.	0.00	0.00	b.d.l.	0.00	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.00	0.00	0.01		
<b>F</b>	0.53	0.75	0.61	0.76	0.66	0.61	0.64	0.56	0.58	0.55	0.65	0.66	0.66	0.83	0.78	0.56	0.61	0.63	0.58	0.63	0.73	0.67	0.64	0.72	0.64		
<b>Cl</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	b.d.l.	b.d.l.	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	b.d.l.	0.00	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.00	0.00	b.d.l.		
<b>Total</b>	98.71	98.38	97.92	97.61	97.92	98.25	95.83	97.05	97.60	97.43	97.15	97.78	97.48	97.70	97.81	98.06	97.92	96.79	97.77	98.08	97.88	98.85	98.85	98.12	98.50		
<i>Atomes d'Oxygène = 4</i>																											
<b>Si</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0010	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0005	-	
<b>Ti</b>	0.0039	0.0049	0.0048	0.0050	0.0042	0.0048	0.0046	0.0041	0.0038	0.0040	0.0048	0.0052	0.0050	0.0046	0.0054	0.0048	0.0054	0.0040	0.0058	0.0044	0.0035	0.0043	0.0045	0.0034	0.0040		
<b>Al VI</b>	0.5634	0.5614	0.5567	0.5751	0.5784	0.5748	0.4604	0.4756	0.4626	0.4707	0.4749	0.4769	0.4803	0.4906	0.4600	0.4414	0.4384	0.4280	0.4393	0.4388	0.4341	0.4220	0.4182	0.4400	0.4249		
<b>Cr</b>	1.3077	1.3095	1.3034	1.2905	1.2944	1.3007	1.3259	1.3268	1.3602	1.3438	1.3306	1.3728	1.3816	1.3854	1.3938	1.3859	1.3791	1.3566	1.3792	1.3679	1.3868	1.3865	1.3985	1.3726	1.3786		
<b>Fe3+</b>	0.1228	0.1201	0.1338	0.1245	0.1198	0.1160	0.2052	0.1913	0.1729	0.1785	0.1852	0.1408	0.1291	0.1142	0.1362	0.1647	0.1721	0.2093	0.1718	0.1881	0.1722	0.1847	0.1750	0.1817	0.1887		
<b>Fe2+</b>	0.5846	0.5556	0.5858	0.5888	0.5967	0.6011	0.5832	0.6742	0.5948	0.6768	0.6681	0.5290	0.5398	0.5427	0.5532	0.5564	0.6049	0.6438	0.7129	0.6777	0.6957	0.6719	0.6541	0.7280	0.6783		
<b>FeT</b>	0.7074	0.6757	0.7196	0.7133	0.7165	0.7171	0.7884	0.8654	0.7677	0.8554	0.8533	0.6698	0.6689	0.6569	0.6893	0.7211	0.7771	0.8531	0.8847	0.8658	0.8679	0.8566	0.8291	0.9098	0.8670		
<b>Mn2+</b>	0.0056	0.0053	0.0077	0.0064	0.0073	0.0074	0.0076	0.0095	0.0051	0.0074	0.0079	0.0049	0.0050	0.0028	0.0060	0.0049	0.0077	0.0284	0.0071	0.0089	0.0073	0.0072	0.0062	0.0105	0.0104		
<b>Mg</b>	0.4025	0.4355	0.3980	0.4019	0.3907	0.3874	0.3558	0.3102	0.3896	0.3119	0.3204	0.4644	0.4512	0.4507	0.4402	0.4343	0.3877	0.3146	0.2731	0.3077	0.2934	0.3146	0.3359	0.2554	0.3085		
<b>Zn</b>	0.0056	0.0050	0.0039	0.0061	0.0061	0.0048	0.0038	0.0056	0.0044	0.0032	0.0056	0.0039	0.0064	0.0032	0.0027	0.0048	0.0023	0.0113	0.0068	0.0018	0.0043	0.0051	0.0038	0.0022	0.0049		
<b>Ni</b>	0.0016	0.0017	0.0017	0.0012	0.0014	0.0016	0.0010	0.0009	0.0030	0.0024	0.0017	0.0006	0.0006	0.0016	0.0012	0.0005	0.0017	0.0021	0.0016	0.0008	0.0018	0.0016	0.0024	0.0016	0.0014		
<b>V</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
<b>Na</b>	0.0015	0.0006	0.0035	-	0.0006	0.0008	0.0007	0.0016	0.0030	0.0008	0.0003	0.0007	0.0011	0.0015	0.0009	0.0016	0.0003	0.0018	0.0019	0.0037	-	0.0015	0.0005	0.0021	-		
<b>Ca</b>	0.0006	0.0003	0.0006	0.0006	0.0002	0.0003	0.0518	0.0003	0.0003	0.0003	0.0004	0.0005	-	0.0016	0.0005	0.0007	0.0003	0.0001	0.0005	-	0.0010	0.0004	0.0007	0.0019	0.0001		
<b>K</b>	0.0002	0.0001	0.0001	-	0.0003	0.0003	0.0000	0.0001	0.0003	0.0002	0.0001	0.0002	-	0.0001	0.0000	-	0.0001	-	-	-	-	0.0003	0.0001	0.0001	0.0002		
<b>Somme</b>	3.71	3.68	3.72	3.71	3.72	3.72	3.79	3.87	3.77	3.86	3.85	3.67	3.67	3.66	3.69	3.72	3.78	3.85	3.88	3.87	3.87	3.86	3.83	3.91	3.87		
<b>Cr#</b>	0.70	0.70	0.70	0.69	0.69	0.69	0.74	0.74	0.75	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.75	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.77	0.77	0.76	0.76		
<b>Mg#</b>	0.41	0.44	0.40	0.41	0.40	0.39	0.38	0.32	0.40	0.32	0.32	0.47	0.46	0.45	0.44	0.44	0.39	0.33	0.28	0.31	0.30	0.32	0.34	0.26	0.31		

Cr# = Cr/(Cr+Al)

Mg# = Mg/(Mg+Fe<sup>2+</sup>)

n.a. = non analysé

b.d.l.= below detection limit

ANNEXE 2: Compositions en éléments majeurs des cœurs des spinelles des serpentinites d'Ait Ahmane Sud (Boutonnière de Bou Azzer, Maroc).

Echant.	AH02 (7 spinelles analysés)							AH03 (6 spinelles analysés)						AH04 (5 spinelles analysés)					AH07 (4 spinelles analysés)					AH08 (5 spinelles analysés)				
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	1	2	3	4	1	2	3	4	5	
<b>MgO</b>	12.81	12.95	13.08	12.79	13.19	12.91	12.83	9.89	12.31	13.85	10.98	11.23	10.97	12.83	12.76	12.55	13.16	13.44	13.84	12.78	11.96	12.42	9.83	9.29	9.62	9.61	10.05	
<b>MnO</b>	0.08	0.04	0.14	0.17	0.12	0.60	0.08	3.34	3.56	3.44	4.96	2.01	6.08	0.10	0.04	0.09	0.10	0.22	0.34	0.43	0.16	0.29	0.37	0.10	0.10	0.10	0.13	
<b>FeO</b>	17.00	17.17	16.69	17.13	16.94	17.62	17.13	16.15	11.91	9.72	12.70	15.22	11.09	16.38	16.54	16.79	16.18	15.48	16.83	17.06	17.65	17.90	20.14	19.88	21.09	20.74	20.37	
<b>NiO</b>	0.10	0.08	0.10	0.09	0.07	0.09	0.12	0.05	0.04	0.09	0.06	0.03	0.09	0.09	0.13	0.13	0.10	0.09	0.15	0.10	0.07	0.07	0.05	0.05	0.07	0.08	0.03	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	25.90	27.20	27.30	27.59	26.45	25.98	26.95	10.40	18.37	17.93	13.10	13.34	12.29	24.94	28.39	26.59	24.50	26.31	28.63	23.41	21.66	23.34	11.79	11.56	11.73	11.76	12.58	
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	42.32	41.24	41.16	40.64	41.49	41.44	41.00	58.04	51.15	52.47	55.79	55.71	56.65	43.27	39.99	41.32	44.18	41.98	38.20	43.60	46.62	43.29	55.90	53.52	55.10	55.52	54.72	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.00	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.	b.d.l.	b.d.l.	0.25	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.00	0.03	0.02	b.d.l.	0.02	0.01	0.03	0.04	0.03	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.05	0.02	0.01	0.06	
<b>ZnO</b>	0.22	0.22	0.21	0.21	0.15	0.27	0.22	0.29	0.54	0.53	0.42	0.31	0.93	0.12	0.20	0.20	0.17	0.21	0.22	0.24	0.11	0.25	0.13	0.17	0.33	0.17	0.12	
<b>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
<b>CaO</b>	0.00	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.09	b.d.l.	0.00	0.01	
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.02	0.01	0.02	b.d.l.	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.07	0.00	0.02	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.00	0.02	0.01	
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.00	0.01	0.01	b.d.l.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	b.d.l.	b.d.l.	0.00	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	
<b>F</b>	0.52	0.47	0.52	0.55	0.64	0.52	0.56	0.83	0.75	0.86	0.96	0.88	0.94	0.54	0.43	0.59	0.62	0.48	0.52	0.59	0.57	0.56	0.75	0.79	0.76	0.82	0.79	
<b>Cl</b>	0.00	0.01	0.00	b.d.l.	0.00	0.01	0.00	b.d.l.	0.01	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.00	b.d.l.	0.00	0.00	0.00	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
<b>Total</b>	98.76	99.22	99.05	98.94	98.84	99.25	98.71	98.72	98.37	98.61	98.64	98.40	98.73	98.07	98.33	98.06	98.76	98.02	98.56	98.00	98.61	97.94	98.69	95.47	98.52	98.50	98.53	
<i>Atomes d'Oxygène = 4</i>																												
<b>Si</b>	-	-	0.000	-	0.000	b.d.l.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.009	-	-	-	
<b>Ti</b>	0.000	0.001	0.000	-	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
<b>Al VI</b>	0.938	0.975	0.979	0.991	0.953	0.935	0.972	0.410	0.691	0.668	0.508	0.517	0.477	0.912	1.021	0.968	0.890	0.953	1.019	0.862	0.803	0.862	0.463	0.469	0.462	0.463	0.492	
<b>Cr</b>	1.028	0.992	0.990	0.980	1.003	1.001	0.992	1.537	1.292	1.312	1.451	1.448	1.477	1.061	0.965	1.009	1.077	1.020	0.913	1.077	1.161	1.072	1.472	1.457	1.456	1.467	1.436	
<b>Fe3+</b>	0.035	0.033	0.031	0.029	0.044	0.063	0.035	0.052	0.017	0.020	0.042	0.035	0.049	0.026	0.014	0.023	0.031	0.027	0.066	0.061	0.035	0.065	0.065	0.058	0.082	0.071	0.070	
<b>Fe2+</b>	0.401	0.404	0.393	0.407	0.389	0.387	0.403	0.401	0.302	0.237	0.308	0.384	0.259	0.399	0.408	0.410	0.386	0.371	0.359	0.385	0.430	0.404	0.496	0.514	0.507	0.509	0.496	
<b>FeT</b>	0.437	0.437	0.425	0.437	0.433	0.450	0.438	0.452	0.318	0.257	0.350	0.419	0.308	0.425	0.422	0.434	0.417	0.398	0.425	0.446	0.465	0.469	0.561	0.572	0.589	0.580	0.565	
<b>Mn2+</b>	0.002	0.001	0.003	0.004	0.003	0.016	0.002	0.095	0.096	0.092	0.138	0.056	0.169	0.003	0.001	0.002	0.003	0.006	0.009	0.011	0.004	0.008	0.010	0.003	0.003	0.003	0.004	
<b>Mg</b>	0.587	0.587	0.593	0.581	0.601	0.588	0.585	0.494	0.586	0.653	0.538	0.551	0.538	0.593	0.581	0.578	0.605	0.616	0.624	0.595	0.561	0.580	0.488	0.477	0.479	0.479	0.497	
<b>Zn</b>	0.005	0.005	0.005	0.005	0.003	0.006	0.005	0.007	0.013	0.012	0.010	0.008	0.022	0.003	0.004	0.005	0.004	0.005	0.005	0.006	0.003	0.006	0.003	0.004	0.008	0.004	0.003	
<b>Ni</b>	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.002	0.004	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	
<b>V</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
<b>Na</b>	0.001	0.001	0.001	-	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.004	0.000	0.001	0.001	-	-	-	0.001	0.000	0.000	0.001	0.004	0.000	0.002	0.000	
<b>Ca</b>	0.000	-	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-	0.001	0.000	0.000	0.000	-	0.000	-	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.003	-	0.000	0.000	
<b>K</b>	0.000	0.000	0.000	-	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-	-	0.000	-	-	-	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	
<b>Somme</b>	3.44	3.44	3.42	3.44	3.43	3.45	3.44	3.45	3.32	3.26	3.35	3.42	3.31	3.43	3.42	3.43	3.42	3.40	3.43	3.45	3.46	3.47	3.56	3.57	3.59	3.58	3.57	
<b>Cr#</b>	0.52	0.50	0.50	0.50	0.51	0.52	0.51	0.79	0.65	0.66	0.74	0.74	0.76	0.54	0.49	0.51	0.55	0.52	0.47	0.56	0.59	0.55	0.76	0.76	0.76	0.76	0.74	
<b>Mg#</b>	0.59	0.59	0.60	0.59	0.61	0.60	0.59	0.55	0.66	0.73	0.64	0.59	0.68	0.60	0.59	0.58	0.61	0.62	0.63	0.61	0.57	0.59	0.50	0.48	0.49	0.49	0.50	

Cr# = Cr/(Cr+Al)

Mg# = Mg/(Mg+Fe<sup>2+</sup>)

n.a. = non analysé

b.d.l.= below detection limit

**ANNEXE 3 : Concentrations en éléments majeurs et en éléments traces pour les serpentinites de Khzama (Boutonnière du Sirwa, Maroc)**

Echant.									Standards et blancs de chimie		
	SHO2	SHO3	SHO4	SHO5	SHO7	SHO8	SHO9	SH10	UBN (n=2)	BEN (n=2)	Blancs (n=2)
<i>Éléments majeurs en wt. % (XRF)</i>											
SiO <sub>2</sub>	39.77	40.25	38.35	38.16	39.7	39.13	37.54	40.03			
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.42	1.38	0.17	0.16	0.31	0.29	0.23	0.21			
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.24	0.63	0.46	0.57	0.6	1.13	0.62	0.78			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Total	6.46	9.68	11.97	12.26	8.51	9.39	11.71	8.03			
MnO	0.09	0.17	0.08	0.09	0.05	0.06	0.2	0.07			
MgO	40.32	37.98	38.53	38.08	40.02	39.01	38.35	39.64			
CaO	0.06	0.04	0.07	0.03	0.04	0.06	0.06	0.42			
Na <sub>2</sub> O	b.d.l.										
K <sub>2</sub> O	b.d.l.										
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	b.d.l.										
L.O.I.	12.67	11.28	11.83	11.71	12.46	12.29	12.10	12.17			
<b>Total</b>	<b>101.04</b>	<b>101.43</b>	<b>101.47</b>	<b>101.07</b>	<b>101.70</b>	<b>101.37</b>	<b>100.83</b>	<b>101.36</b>			
<i>Éléments traces en ppm (ICP-MS)</i>											
	<b>(ppb)</b>										
Li	0.2109	0.1878	0.2976	0.6225	1.1946	1.5750	0.6196	0.2586	20.89	9.25	1.896821
Be	0.0068	0.0070	0.0122	0.0054	0.0073	0.0102	0.0103	0.0031	0.0409	1.3270	0.061143
Sc	4.19	5.78	4.91	5.04	3.35	3.19	3.73	3.81	10.96	19.69	b.d.l.
Ti	28.80	64.25	19.77	14.34	21.38	24.34	18.03	15.68	455.46	11470.54	61.50378
V	25.87	36.69	19.63	20.52	16.41	16.58	22.69	22.18	59.46	198.68	9.207425
Cr	6846.87	3993.52	2796.10	3446.11	3202.64	5399.76	3796.36	4247.08	2145.50	309.28	435.7904
Co	132.32	104.70	128.92	104.40	12.55	106.11	107.98	89.50	91.66	54.23	5.060505
Ni	1599.97	1146.47	1072.00	1700.63	639.33	944.92	2275.75	1699.19	1774.00	234.90	143.8652
Cu	0.91	1.02	1.27	0.61	0.62	1.16	1.09	1.91	21.87	58.56	308.6959
Zn	69.07	95.45	40.71	31.05	52.62	79.93	76.94	42.23	81.07	110.32	3641.187
Ga	0.7736	1.3839	0.4615	0.4036	0.5284	0.5549	0.5558	0.4742	2.42	19.53	0.501872
As	50.63	14.87	28.41	51.19	267.26	121.47	377.80	31.17	7.71	2.92	6.01066
Rb	0.0220	0.0340	0.0215	0.0375	0.0247	0.0388	0.0219	0.0109	2.92	41.07	1.857376
Sr	1.2146	0.9067	0.6678	0.7312	1.0125	1.4499	1.1372	1.4917	7.19	1261.62	136.9444
Y	0.0960	0.1727	0.1116	0.0753	0.1016	0.1033	0.1338	0.0365	2.50	30.00	1.038215
Zr	0.3216	1.0896	0.1803	0.1500	0.2119	0.2009	0.1754	0.1105	3.08	223.83	7.624239
Nb	0.0249	0.0384	0.0139	0.0183	0.0134	0.0163	0.0149	0.0127	0.0533	105.0033	2.593412
Mo	0.1627	0.0732	0.2740	0.1102	0.1997	0.4028	0.2244	0.0915	0.3316	2.0699	2.940055
Cd	0.1367	0.0545	0.0455	0.0068	0.0073	1.6355	0.0058	0.0272	0.0577	0.3188	1.860085
Sn	0.0135	0.0194	0.0112	0.0331	0.0081	0.0133	0.0164	0.0062	0.2121	1.3951	16.25438
Sb	0.8763	0.3265	0.6898	1.2590	5.7862	4.2175	8.1384	1.2133	0.2908	0.1767	1.658384
Cs	0.0017	0.0023	0.0009	0.0037	0.0041	0.0027	0.0036	0.0017	10.67	0.68	0.193086
Ba	1.4272	0.8599	0.3518	0.8969	2.4337	1.3230	1.0486	0.7842	26.12	935.90	63.4484
La	0.0519	0.0570	0.0492	0.0402	0.0400	0.0649	0.1282	0.0406	0.3422	83.8245	1.144972
Ce	0.0869	0.1051	0.0925	0.0819	0.0842	0.1004	0.2483	0.0713	0.7899	142.9936	1.625809
Pr	0.0121	0.0131	0.0093	0.0101	0.0100	0.0158	0.0305	0.0081	0.1186	16.3090	0.159988
Nd	0.0470	0.0555	0.0368	0.0405	0.0417	0.0655	0.1343	0.0283	0.6069	63.3681	0.86492
Sm	0.0115	0.0140	0.0103	0.0110	0.0106	0.0147	0.0290	0.0050	0.2134	11.4711	0.177675
Eu	0.0081	0.0081	0.0148	0.0086	0.0108	0.0140	0.0197	0.0077	0.0822	3.5140	0.040317
Gd	0.0140	0.0181	0.0120	0.0120	0.0125	0.0160	0.0260	0.0039	0.3268	9.3130	0.271956
Tb	0.0022	0.0034	0.0022	0.0018	0.0021	0.0023	0.0035	0.0007	0.0637	1.2435	0.040538
Dy	0.0144	0.0224	0.0161	0.0125	0.0159	0.0152	0.0216	0.0052	0.4423	6.3227	0.201241
Ho	0.0033	0.0054	0.0036	0.0026	0.0037	0.0034	0.0040	0.0013	0.1015	1.0767	0.037827
Er	0.0096	0.0192	0.0125	0.0082	0.0121	0.0115	0.0125	0.0049	0.2930	2.4855	0.219732
Tm	0.0019	0.0039	0.0028	0.0015	0.0023	0.0020	0.0024	0.0009	0.0461	0.3078	0.024592
Yb	0.0154	0.0297	0.0221	0.0129	0.0174	0.0170	0.0212	0.0087	0.3161	1.8028	0.202923
Lu	0.0032	0.0056	0.0044	0.0025	0.0036	0.0030	0.0039	0.0018	0.0505	0.2467	0.040626
Hf	0.0129	0.0333	0.0080	0.0050	0.0085	0.0093	0.0078	0.0043	0.1368	5.4287	0.323679
Ta	0.0019	0.0031	0.0008	0.0013	0.0009	0.0008	0.0008	0.0011	0.0308	5.7122	0.221579
W	5.9327	0.9911	1.7497	3.5171	1.6422	1.5557	1.8869	3.4220	20.13	27.99	1.431213
Pb	13.8380	7.7884	2.3343	0.3368	4.2383	40.1759	0.1513	26.4461	10.69	3.25	32.3593
Th	0.0050	0.0027	0.0009	0.0023	0.0014	0.0009	0.0007	0.0007	0.0648	10.14	0.261495
U	0.0035	0.0082	0.0036	0.0036	0.0037	0.0040	0.0287	0.0027	0.0567	2.44	0.348835

b.d.l. : below detection limit

**ANNEXE 4 : Concentrations en éléments majeurs et en éléments traces pour les serpentinites du massif d'Ait Ahmane Sud (Boutonnière de Bou Azzer, Maroc). Les standards et les blancs sont les mêmes qu'en ANNEXE 3.**

Echant.	AH01a	AH01b	AH02	AH03	AH04	AH06	AH07	AH08	AH09a	AH09b	AH10
<i>Elements majeurs en wt. % (XRF)</i>											
SiO <sub>2</sub>	38.98	36.46	42.25	36.22	40.40	38.52	38.57	33.69	35.60	37.67	38.94
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.44	0.29	0.38	0.14	0.38	0.30	0.44	0.17	0.25	0.10	0.56
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35	0.36	0.36	0.51	0.44	0.39	0.36	0.31	0.28	0.10	0.38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Total	7.23	6.35	5.67	8.84	7.62	6.65	6.47	6.42	6.91	5.63	7.64
MnO	0.09	0.09	0.08	0.16	0.13	0.10	0.11	0.18	0.11	0.09	0.09
MgO	38.01	35.71	40.99	37.68	39.79	39.15	39.22	36.40	37.79	39.23	39.13
CaO	2.75	6.56	0.04	2.94	0.16	1.92	2.19	5.65	4.11	2.95	1.10
Na <sub>2</sub> O	b.d.l.										
K <sub>2</sub> O	b.d.l.										
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
L.O.I.	13.13	15.40	11.84	14.71	12.02	13.95	13.87	17.87	16.17	15.65	13.10
<b>Total</b>	<b>101.00</b>	<b>101.23</b>	<b>101.62</b>	<b>101.21</b>	<b>100.96</b>	<b>100.99</b>	<b>101.24</b>	<b>100.70</b>	<b>101.23</b>	<b>101.43</b>	<b>100.95</b>
<i>Éléments traces en ppm (ICP-MS)</i>											
Li	0.1817	0.1631	0.2743	0.2717	0.0676	0.1114	0.1334	0.2920	0.1419	0.1155	0.2113
Be	0.0180	0.0296	0.0568	0.0085	0.0109	0.0032	0.0011	0.0029	0.0013	0.0015	0.0015
Sc	6.99	6.86	4.46	3.31	7.60	6.23	7.44	3.52	2.92	3.61	7.45
Ti	41.70	10.53	8.67	3.52	7.75	12.11	17.26	25.45	7.54	3.92	24.07
V	24.08	19.73	23.83	15.69	28.04	27.84	25.51	13.48	20.13	15.32	28.99
Cr	2240.91	1771.72	2595.26	1996.07	2945.64	2369.96	2271.32	1591.40	1550.41	496.40	2050.34
Co	242.62	226.01	62.22	80.86	137.77	107.26	122.42	179.52	95.94	66.49	84.21
Ni	1892.64	1637.19	1744.38	3353.45	2156.63	3025.94	2534.96	2334.43	2866.95	2070.30	2627.80
Cu	1524.05	1379.76	6.61	3.92	2836.67	14.04	7.18	2644.25	18.32	6.22	3.14
Zn	80.22	57.43	71.45	73.73	84.28	60.70	75.29	39.02	66.96	55.69	66.66
Ga	0.5244	0.4094	1.0097	0.2418	0.5382	0.3222	0.5401	0.3292	0.3197	0.1779	0.4804
As	11.43	13.64	10.36	14.14	16.29	10.93	12.36	12.60	16.01	14.11	11.66
Rb	0.0638	0.0240	0.0320	0.0198	0.0151	0.0159	0.0207	0.0422	0.0202	0.0127	0.0167
Sr	7.84	12.60	1.18	12.92	1.83	7.64	5.22	13.67	12.47	9.38	5.15
Y	0.2126	0.0783	0.0584	0.0208	0.0418	0.0494	0.1211	0.1694	0.0260	0.0238	0.1056
Zr	0.2540	0.1198	0.0351	0.0511	0.0971	0.1266	0.1052	0.1961	0.0262	0.0130	0.1004
Nb	0.0149	0.0075	0.0201	0.0056	0.0768	0.0405	0.0073	0.0200	0.0055	0.0041	0.0166
Mo	0.1063	0.1026	0.1572	1.0235	0.2033	0.5893	0.3312	0.1836	0.6168	0.4403	0.7494
Cd	0.0062	0.0294	0.0063	0.0101	0.2654	0.0072	0.0082	0.0111	0.0113	0.0109	0.0091
Sn	0.0193	0.0239	0.0215	0.0215	0.0170	0.0112	0.0094	0.0239	0.0155	0.0087	0.0108
Sb	0.2944	0.3010	0.2868	0.3004	0.3255	0.2555	0.2543	0.3042	0.1946	0.1837	0.2652
Cs	0.0083	0.0055	0.0060	0.0025	0.0009	0.0021	0.0019	0.0040	0.0018	0.0015	0.0019
Ba	14.70	3.06	1.46	6.29	4.01	7.46	11.93	7.44	10.73	21.00	4.33
La	0.0454	0.0466	0.0484	0.1467	0.0800	0.0255	0.0102	0.0260	0.0088	0.0060	0.0215
Ce	0.0658	0.0452	0.0380	0.2579	0.2860	0.0529	0.0263	0.0535	0.0153	0.0092	0.0434
Pr	0.0080	0.0038	0.0084	0.0252	0.0418	0.0067	0.0045	0.0087	0.0018	0.0011	0.0062
Nd	0.0401	0.0155	0.0352	0.0795	0.1941	0.0349	0.0234	0.0482	0.0081	0.0049	0.0253
Sm	0.0150	0.0058	0.0070	0.0070	0.0329	0.0091	0.0102	0.0153	0.0021	0.0016	0.0101
Eu	0.0020	0.0031	0.0041	0.0103	0.0124	0.0026	0.0054	0.0078	0.0013	0.0013	0.0035
Gd	0.0254	0.0081	0.0084	0.0045	0.0194	0.0078	0.0135	0.0224	0.0021	0.0014	0.0144
Tb	0.0050	0.0014	0.0011	0.0003	0.0020	0.0013	0.0027	0.0034	0.0004	0.0003	0.0029
Dy	0.0359	0.0108	0.0057	0.0020	0.0091	0.0076	0.0184	0.0227	0.0028	0.0023	0.0178
Ho	0.0090	0.0027	0.0013	0.0006	0.0012	0.0020	0.0043	0.0054	0.0010	0.0007	0.0037
Er	0.0299	0.0099	0.0044	0.0024	0.0037	0.0071	0.0136	0.0169	0.0044	0.0038	0.0093
Tm	0.0048	0.0018	0.0008	0.0006	0.0008	0.0012	0.0022	0.0028	0.0009	0.0010	0.0015
Yb	0.0397	0.0168	0.0072	0.0056	0.0079	0.0111	0.0191	0.0212	0.0101	0.0095	0.0123
Lu	0.0074	0.0036	0.0015	0.0017	0.0021	0.0022	0.0038	0.0033	0.0024	0.0024	0.0026
Hf	0.0115	0.0050	0.0012	0.0020	0.0027	0.0050	0.0058	0.0130	0.0012	0.0006	0.0032
Ta	0.0031	0.0017	0.0008	0.0009	0.0014	0.0030	0.0008	0.0022	0.0008	0.0022	0.0008
W	12.24	7.05	4.57	5.22	3.08	2.30	2.24	6.71	3.36	15.34	2.45
Pb	1.3499	0.8890	0.5639	1.3913	10.3722	0.4934	1.6399	1.6148	3.3827	2.9811	2.1519
Th	0.0108	0.0019	0.0014	0.0019	0.0010	0.0027	0.0022	0.0048	0.0021	0.0011	0.0016
U	0.0157	0.0009	0.0401	0.0126	0.1354	0.0033	0.0198	0.0027	0.0642	0.0478	0.0273

b.d.l. : below detection limit

Annexe 5 : Compositions en éléments majeurs des auréoles d'altération des spinelles chromifères des serpentinites de l'Araguaia belt (Brésil)

Echant. Cible	QT20 4	QT20 5	QT20 35	QT20 36	QT31 14	QT31 15	QT31 41	QT37 3	QT37 34	QT46 3	QT46 4	QT46 7	QT46 13	QT46 16	QT55 20	QT55 24	QT55 25	QT55 16	QT71 20	QT71 23	QT71 25	QT71 22	QT71 24
MgO	9.00	6.43	8.51	7.25	5.66	15.77	6.01	5.91	5.01	1.07	0.42	2.12	3.84	0.33	4.89	5.75	5.04	7.00	8.02	16.74	15.74	11.43	6.66
MnO	3.64	3.41	3.68	3.54	4.20	0.15	4.30	4.03	4.20	0.03	0.05	0.09	0.08	0.08	3.27	3.13	3.14	3.53	3.35	2.03	2.38	3.10	2.25
FeO	38.04	41.86	38.51	40.24	42.87	14.09	43.41	42.72	43.26	84.80	87.29	76.00	65.73	84.02	43.72	42.85	43.76	46.44	39.64	31.14	26.27	34.73	54.53
NiO	0.07	0.01	0.05	0.04	b.d.l	0.15	0.05	0.04	0.01	0.23	0.12	0.10	0.05	0.16	b.d.l	0.07	b.d.l	0.04	0.14	0.24	0.15	0.15	0.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.30	2.72	2.22	2.41	2.16	36.43	1.51	2.65	2.34	0.11	b.d.l	2.55	1.58	0.49	2.48	1.93	1.88	1.87	6.51	2.07	6.55	1.96	0.95
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.87	27.99	27.57	28.68	31.93	32.65	31.23	30.92	30.75	2.61	0.38	8.22	2.52	4.79	32.82	31.51	31.25	25.79	23.90	18.75	22.31	24.38	15.76
SiO <sub>2</sub>	8.57	5.80	8.05	7.00	5.15	0.00	5.26	5.01	5.10	1.67	0.55	1.60	5.01	0.43	3.79	4.77	4.25	6.10	6.94	17.26	14.96	11.59	6.89
TiO <sub>2</sub>	0.09	0.04	0.14	0.09	0.22	0.09	0.20	0.03	0.01	0.03	0.04	0.10	0.06	0.04	0.01	0.06	0.05	0.12	0.36	0.27	0.47	0.46	0.19
ZnO	0.82	0.86	0.79	0.79	1.01	0.21	0.81	0.83	0.90	0.09	0.00	0.05	0.34	0.08	1.15	1.33	1.50	0.89	0.82	0.56	0.90	0.91	0.47
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.a.																						
CaO	0.04	0.01	0.02	0.05	0.03	0.03	0.05	0.03	0.02	0.04	0.00	0.02	2.16	0.01	0.01	0.04	0.02	0.01	0.03	0.07	0.04	0.06	0.04
Na <sub>2</sub> O	b.d.l	0.06	0.08	0.05	0.04	0.02	0.06	0.04	0.06	0.08	0.01	b.d.l	2.56	0.01	0.04	0.10	0.06	0.06	0.04	0.04	0.06	0.07	0.02
K <sub>2</sub> O	b.d.l	b.d.l	b.d.l	0.00	0.01	b.d.l	b.d.l	0.00	b.d.l	b.d.l	0.00	b.d.l	0.46	b.d.l	b.d.l	0.01	b.d.l	b.d.l	b.d.l	0.01	b.d.l	b.d.l	b.d.l
F	0.22	0.21	0.27	0.33	0.30	0.30	0.44	0.38	0.41	b.d.l	b.d.l	b.d.l	0.07	b.d.l	0.25	0.42	0.36	0.28	0.20	0.10	0.19	0.29	0.08
Cl	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	b.d.l	b.d.l	0.01	0.01	0.01	b.d.l	0.01	1.03	b.d.l	0.01	0.01	0.01	0.03	0.06	0.01	0.03	0.02	0.02
<b>Total</b>	<b>89.57</b>	<b>89.33</b>	<b>89.79</b>	<b>90.35</b>	<b>93.45</b>	<b>99.75</b>	<b>93.14</b>	<b>92.43</b>	<b>91.88</b>	<b>90.74</b>	<b>88.87</b>	<b>90.84</b>	<b>85.20</b>	<b>90.42</b>	<b>92.31</b>	<b>91.79</b>	<b>91.16</b>	<b>92.03</b>	<b>89.90</b>	<b>89.24</b>	<b>89.94</b>	<b>89.00</b>	<b>88.09</b>

Atomes d'oxygène = 4

Si	0.31535	0.21934	0.2971	0.26031	0.18913	2.9E-05	0.19378	0.18529	0.19123	0.06536	0.02213	0.06155	0.19382	0.01691	0.14178	0.17822	0.16121	0.2237	0.25264	0.58772	0.50451	0.41834	0.26287
Ti	0.00235	0.00122	0.0038	0.0026	0.00607	0.00188	0.00561	0.00069	0.00014	0.00073	0.00133	0.00283	0.00165	0.00107	0.00014	0.0016	0.00142	0.00333	0.0097	0.0069	0.01178	0.01233	0.00536
Al VI	0.09978	0.12112	0.09627	0.10557	0.09311	1.23153	0.06524	0.11512	0.10323	0.00487	b.d.l	0.11519	0.07176	0.02265	0.10931	0.08495	0.08379	0.08069	0.27877	0.08292	0.26002	0.0832	0.04261
Cr	0.78089	0.83583	0.80334	0.84158	0.9258	0.7406	0.90778	0.90194	0.90951	0.0804	0.01204	0.24975	0.07688	0.14985	0.97024	0.93018	0.9357	0.74726	0.68671	0.50415	0.59403	0.69474	0.475
Fe3+	0.48392	0.60624	0.50453	0.53046	0.59386	0.02501	0.63212	0.6137	0.60915	1.78844	1.94223	1.5063	1.671	1.79199	0.63965	0.63302	0.65959	0.72197	0.5125	0.22654	0.11756	0.36553	0.9477
Fe2+	0.68552	0.71593	0.6826	0.71865	0.72082	0.31319	0.70272	0.70463	0.74424	0.97964	0.99036	0.93521	0.45067	0.98711	0.72754	0.70506	0.72616	0.70119	0.69223	0.65895	0.62221	0.68154	0.79049
FeT	1.16945	1.32217	1.18713	1.24911	1.31468	0.33819	1.33483	1.31833	1.35339	2.76809	2.93259	2.44151	2.12167	2.7791	1.36719	1.33808	1.38575	1.42315	1.20473	0.88549	0.73977	1.04707	1.73819
Mn2+	0.11342	0.10915	0.11482	0.11142	0.13044	0.0037	0.13399	0.12597	0.13308	0.00093	0.0016	0.00283	0.00245	0.00258	0.10347	0.09911	0.10077	0.10959	0.10305	0.05847	0.06782	0.09456	0.07274
Mg	0.49297	0.36221	0.46766	0.40117	0.30919	0.67457	0.32957	0.32494	0.2793	0.06228	0.02516	0.12114	0.22077	0.01958	0.27259	0.32001	0.28433	0.38255	0.43455	0.84845	0.79019	0.61408	0.37824
Zn	0.02236	0.02403	0.02155	0.02159	0.02726	0.00445	0.02201	0.02266	0.02472	0.00262	0.00012	0.0015	0.0096	0.00225	0.03174	0.03652	0.0419	0.02413	0.02189	0.01406	0.0223	0.02416	0.01317
Ni	0.00198	0.00015	0.00157	0.00119	-	0.00335	0.00142	0.00131	0.00015	0.00732	0.00385	0.003	0.00152	0.00512	-	0.00207	-	0.00127	0.00395	0.00656	0.00393	0.00426	0.00825
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	0	0.00432	0.00593	0.00338	0.00292	0.00095	0.00392	0.00265	0.00464	0.0059	0.00101	-	0.19145	0.00046	0.00305	0.00746	0.00433	0.00398	0.00268	0.00244	0.00418	0.00482	0.00177
Ca	0.00146	0.00045	0.00083	0.00203	0.00118	0.00077	0.00185	0.00103	0.0006	0.00151	-	0.0007	0.08925	0.00042	0.00048	0.00148	0.00081	0.00035	0.00132	0.00244	0.00148	0.00243	0.0018
K	-	-	-	4E-05	0.00024	-	-	8E-05	-	-	0.00018	-	0.01915	-	-	0.00033	-	-	-	0.00041	-	-	-
<b>Somme</b>	<b>4.17</b>	<b>4.32</b>	<b>4.19</b>	<b>4.25</b>	<b>4.31</b>	<b>3.34</b>	<b>4.33</b>	<b>4.32</b>	<b>4.35</b>	<b>5.77</b>	<b>5.93</b>	<b>5.44</b>	<b>5.12</b>	<b>5.78</b>	<b>4.37</b>	<b>4.34</b>	<b>4.39</b>	<b>4.42</b>	<b>4.20</b>	<b>3.89</b>	<b>3.74</b>	<b>4.05</b>	<b>4.74</b>
<b>Cr#</b>	<b>0.89</b>	<b>0.87</b>	<b>0.89</b>	<b>0.89</b>	<b>0.91</b>	<b>0.38</b>	<b>0.93</b>	<b>0.89</b>	<b>0.90</b>	<b>0.94</b>	<b>1.00</b>	<b>0.68</b>	<b>0.52</b>	<b>0.87</b>	<b>0.90</b>	<b>0.92</b>	<b>0.92</b>	<b>0.90</b>	<b>0.71</b>	<b>0.86</b>	<b>0.70</b>	<b>0.89</b>	<b>0.92</b>
<b>Mg#</b>	<b>0.42</b>	<b>0.34</b>	<b>0.41</b>	<b>0.36</b>	<b>0.30</b>	<b>0.68</b>	<b>0.32</b>	<b>0.32</b>	<b>0.27</b>	<b>0.06</b>	<b>0.02</b>	<b>0.11</b>	<b>0.33</b>	<b>0.02</b>	<b>0.27</b>	<b>0.31</b>	<b>0.28</b>	<b>0.35</b>	<b>0.39</b>	<b>0.56</b>	<b>0.56</b>	<b>0.47</b>	<b>0.32</b>

Cr# = Cr/(Cr+Al)

Mg# = Mg/(Mg+Fe2+)

n.a. = non analysé

b.d.l.= below detection limit

(continue page suivante)

## Annexe 5 : suite

Sample	QT72	QT72	QT72	QT76	QT78a	QT78a	QT78a	QT78a	QT79	QT79	QT80	QT80	QT80	QT80	QT80	QT80							
Cible	4	5	1	-	-	-	-	-	-	-	-	21	22	26	27	18	19	-	-	-	-	-	-
<b>MgO</b>	15.25	13.73	12.29	4.84	4.29	0.20	0.15	0.11	0.16	0.12	0.29	4.67	3.99	4.71	3.93	5.06	3.46	9.93	8.27	12.26	12.36	14.23	14.33
<b>MnO</b>	0.01	0.21	1.93	3.88	4.03	0.06	0.11	0.08	0.12	0.11	0.07	9.04	9.45	8.91	9.19	3.75	4.02	4.53	4.81	4.35	4.48	3.61	4.01
<b>FeO</b>	12.82	14.42	34.75	46.25	50.37	86.66	92.20	90.25	90.51	90.51	90.48	41.69	42.07	41.93	43.38	42.81	45.61	40.37	43.15	35.23	35.84	35.51	34.66
<b>NiO</b>	0.13	0.14	0.18	0.22	0.32	0.36	0.40	0.45	0.48	0.36	0.39	0.04	0.23	0.05	0.21	0.17	0.18	0.20	0.22	0.20	0.19	0.16	0.28
<b>Al2O3</b>	28.93	26.89	1.42	6.09	5.14	0.04	0.02	b.d.l	0.04	0.01	b.d.l	3.44	3.30	3.41	3.33	5.93	7.11	1.08	0.98	1.85	1.75	1.96	1.96
<b>Cr2O3</b>	41.74	40.71	24.10	25.47	26.08	0.00	0.00	b.d.l	0.45	0.16	0.27	30.40	30.86	30.49	31.04	31.00	31.02	26.29	27.11	25.59	25.44	23.01	22.72
<b>SiO2</b>	b.d.l	0.05	13.60	4.29	2.91	0.15	0.05	0.08	0.08	0.12	0.28	3.13	2.07	2.69	2.06	3.62	1.89	9.21	7.76	11.89	11.13	13.01	13.44
<b>TiO2</b>	0.07	0.11	0.20	0.14	0.16	0.12	0.09	0.02	0.07	0.04	0.03	0.00	0.02	0.03	0.03	0.08	0.06	0.14	0.14	0.16	0.14	0.15	0.16
<b>ZnO</b>	0.17	0.30	0.70	0.95	0.84	b.d.l	0.07	b.d.l	b.d.l	0.02	b.d.l	0.73	0.65	0.73	0.64	0.91	0.99	0.62	0.72	0.63	0.63	0.41	0.48
<b>V2O3</b>	n.a.	n.a.	n.a.	0.07	0.12	0.05	0.04	0.00	0.00	0.07	0.05	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.02	0.08	0.08	0.03	0.03	0.04	0.06
<b>CaO</b>	0.01	0.05	0.03	n.a.	0.03	0.04	0.03	0.06	0.04	0.02	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.							
<b>Na2O</b>	b.d.l	0.02	0.03	n.a.	0.09	0.08	0.09	0.02	0.04	0.05	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.							
<b>K2O</b>	0.01	b.d.l	0.02	n.a.	0.01	b.d.l	0.01	0.00	0.01	b.d.l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.							
<b>F</b>	0.52	0.47	0.24	n.a.	0.29	0.52	0.28	0.36	0.33	0.33	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.							
<b>Cl</b>	0.00	b.d.l	0.01	n.a.	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.							
<b>Total</b>	99.45	96.89	89.39	92.23	94.30	87.66	93.14	91.02	91.91	91.54	91.85	93.45	93.08	93.24	94.10	93.62	94.60	92.43	93.29	92.29	91.99	92.12	92.13

## Atomes d'oxygène = 4

<b>Si</b>	-	0.00161	0.48485	0.15756	0.10566	0.0063	0.00193	0.003	0.00301	0.00467	0.01081	0.11533	0.07722	0.09944	0.07608	0.13149	0.06883	0.32742	0.27802	0.41226	0.38769	0.4437	0.45737
<b>Ti</b>	0.00159	0.00249	0.00522	0.0038	0.00426	0.00356	0.00258	0.00071	0.00196	0.00124	0.001	2.8E-05	0.00067	0.00086	0.00078	0.0021	0.00161	0.00374	0.0038	0.00414	0.00369	0.00384	0.00399
<b>Al VI</b>	1.0138	0.97836	0.05963	0.26298	0.21962	0.00188	0.00073	-	0.00179	0.00037	-	0.14935	0.14528	0.14818	0.14475	0.25379	0.30448	0.04532	0.04125	0.07551	0.0715	0.07843	0.07828
<b>Cr</b>	0.9815	0.99416	0.67808	0.73793	0.74805	3.2E-05	6.1E-05	-	0.0139	0.0048	0.00822	0.885	0.91061	0.89005	0.90686	0.88954	0.8915	0.73829	0.7673	0.70046	0.69953	0.61946	0.61046
<b>Fe3+</b>	0.00181	0.02067	0.28464	0.67605	0.81208	1.97702	1.98903	1.99249	1.97436	1.98198	1.96674	0.74139	0.79418	0.76758	0.79594	0.59271	0.66629	0.55426	0.62692	0.39299	0.44551	0.406	0.38777
<b>Fe2+</b>	0.31717	0.35171	0.7496	0.74121	0.71607	0.98272	0.97748	0.97916	0.97656	0.98098	0.9805	0.54219	0.51884	0.52719	0.54458	0.70691	0.72026	0.64468	0.66481	0.62708	0.59668	0.60515	0.59722
<b>FeT</b>	0.31899	0.37237	1.03423	1.41725	1.52815	2.95974	2.96651	2.97165	2.95092	2.96296	2.94724	1.28359	1.31303	1.29477	1.34052	1.29963	1.38656	1.19894	1.29173	1.02007	1.04219	1.01115	0.98499
<b>Mn2+</b>	0.00023	0.00544	0.05834	0.12036	0.12388	0.00215	0.00365	0.00264	0.00383	0.00355	0.00224	0.28192	0.29897	0.27893	0.28769	0.11537	0.12384	0.13622	0.14599	0.12767	0.13195	0.10426	0.11538
<b>Mg</b>	0.67617	0.63221	0.65244	0.26463	0.23185	0.01236	0.00866	0.00669	0.00924	0.00689	0.01667	0.25625	0.22214	0.2591	0.21629	0.27408	0.18762	0.52555	0.44163	0.63299	0.64073	0.72263	0.72589
<b>Zn</b>	0.00382	0.00677	0.01847	0.02559	0.02255	-	0.0021	-	-	0.00055	-	0.01987	0.01777	0.01987	0.01735	0.0243	0.02656	0.01625	0.01889	0.01608	0.01612	0.01033	0.01214
<b>Ni</b>	0.00321	0.00355	0.00507	0.00634	0.00925	0.01192	0.01244	0.01413	0.01508	0.01146	0.01222	0.00113	0.00684	0.00137	0.00612	0.00496	0.00512	0.00557	0.00631	0.00563	0.00523	0.00444	0.00774
<b>V</b>	-	-	-	0.00194	0.00358	0.0017	0.00126	9.5E-05	9.4E-05	0.00229	0.00144	-	-	-	-	-	-	0.00057	0.00235	0.00094	0.0007	0.00104	0.0015
<b>Na</b>	-	0.00138	0.00186	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00607	0.00586	0.00609	0.00115	0.00303	0.00317	-	-	-	-	-	-
<b>Ca</b>	0.00041	0.00165	0.00118	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00107	0.0016	0.00103	0.0023	0.00152	0.0007	-	-	-	-	-	-
<b>K</b>	0.00029	-	0.00062	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0004	-	0.00032	0.00012	0.0002	-	-	-	-	-	-	-
<b>Somme</b>	3.32	3.37	4.03	4.42	4.52	5.96	5.97	5.97	5.95	5.96	5.95	4.28	4.31	4.29	4.34	4.30	4.39	4.20	4.29	4.02	4.04	4.01	3.98
<b>Cr#</b>	0.49	0.50	0.92	0.74	0.77	0.02	0.08	0.00	0.89	0.93	1.00	0.86	0.86	0.86	0.86	0.78	0.75	0.94	0.95	0.90	0.91	0.89	0.89
<b>Mg#</b>	0.68	0.64	0.47	0.26	0.24	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.32	0.30	0.33	0.28	0.28	0.21	0.45	0.40	0.50	0.52	0.54	0.55

**Annexe 6 : Compositions en éléments majeurs des auréoles d'altération des spinelles chromifères des serpentinites de Khzama (Maroc)**

Echant.	SH02	SH02	SH02	SH02	SH02	SH05b	SH05b	SH05b	SH05b	SH05b	SH08	SH08	SH08	SH08	SH08	SH08	SH10						
Cible	4	9	17	15	16	6	5	13	14	15	3	9	7	12	18	17	9	8	7	6	12	19	18
<b>MgO</b>	4.65	1.17	1.06	3.21	1.77	1.01	0.98	0.73	0.74	2.45	34.77	0.37	6.26	0.08	11.19	5.98	0.49	1.11	0.51	0.37	0.29	0.33	0.26
<b>MnO</b>	6.07	0.97	1.20	7.03	1.22	1.13	0.63	0.50	0.52	1.17	0.04	0.12	0.26	0.25	0.16	0.16	0.49	3.16	0.56	0.45	0.26	0.30	0.25
<b>FeO</b>	49.24	85.07	84.62	63.40	81.48	81.85	84.91	86.99	87.14	70.54	7.58	86.04	25.03	85.41	68.15	74.70	86.43	73.20	85.09	86.63	89.15	88.53	87.78
<b>NiO</b>	0.51	0.69	0.76	0.76	0.70	0.88	0.75	0.52	0.46	0.74	0.11	0.55	0.09	0.48	0.34	0.35	0.54	0.66	0.61	0.51	0.60	0.29	0.65
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.93	0.02	b.d.l	0.23	0.14	0.67	0.18	0.02	b.d.l	3.21	5.77	0.16	12.19	0.02	1.07	0.60	0.01	0.16	0.07	0.03	b.d.l	0.04	b.d.l
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	29.48	1.26	1.64	17.84	1.79	4.85	1.39	0.98	0.55	12.93	1.90	1.37	48.02	2.47	1.47	1.14	2.33	13.32	3.61	2.03	0.79	1.53	1.49
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.11	0.10	0.28	b.d.l	0.99	0.13	0.45	0.06	0.06	0.13	34.45	0.59	0.21	0.15	9.92	5.38	0.01	0.02	b.d.l	0.06	0.06	0.09	0.06
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.15	0.03	0.03	0.18	0.06	0.02	0.05	0.02	0.04	0.05	0.02	b.d.l	0.19	0.03	0.00	b.d.l	0.01	0.07	0.03	0.01	0.00	b.d.l	0.03
<b>ZnO</b>	0.20	0.01	0.03	0.08	b.d.l	0.16	b.d.l	b.d.l	0.01	0.26	0.09	0.01	0.18	0.08	b.d.l	0.17	b.d.l	0.20	0.02	0.08	0.08	b.d.l	0.07
<b>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>																							
<b>CaO</b>	0.008	0.015	0.001	0.003	0.022	0.014	0.024	0.012	b.d.l	0.009	0.116	0.083	0.057	b.d.l	0.168	0.896	0.005	0.025	0.032	0.010	b.d.l	0.020	0.025
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.040	0.020	0.019	0.015	0.016	0.026	0.019	0.006	b.d.l	0.049	0.003	b.d.l	0.037	0.069	0.003	0.030	b.d.l	0.045	b.d.l	b.d.l	b.d.l	0.037	0.023
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.004	b.d.l	b.d.l	0.003	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	0.002	0.010	0.014	0.010	0.008	0.010	0.008	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	0.016	0.015	0.003	0.013
<b>F</b>	0.314	b.d.l	0.001	0.043	b.d.l	0.025	b.d.l	b.d.l	b.d.l	0.149	0.059	b.d.l	0.667	b.d.l	b.d.l	b.d.l	0.016	0.041	b.d.l	b.d.l	b.d.l	0.064	b.d.l
<b>Cl</b>	b.d.l	0.009	b.d.l	b.d.l	0.006	b.d.l	0.005	0.010	0.003	0.018	0.023	b.d.l	0.001	0.009	0.006	0.018	0.007	0.014	0.009	0.006	b.d.l	b.d.l	b.d.l
<b>Total</b>	94.57	89.35	89.64	92.78	88.20	90.74	89.38	89.86	89.52	91.64	84.91	89.29	92.91	89.05	92.48	89.41	90.33	92.01	90.54	90.18	91.24	91.20	90.65

*Atomes d'oxygène = 4*

<b>Si</b>	0.0040	0.0038	0.0110	-	0.0397	0.0049	0.0180	0.0025	0.0023	0.0050	1.0215	0.0235	0.0074	0.0059	0.3439	0.2022	0.0006	0.0006	-	0.0022	0.0025	0.0037	0.0024
<b>Ti</b>	0.0040	0.0008	0.0008	0.0052	0.0017	0.0006	0.0013	0.0006	0.0011	0.0013	0.0005	-	0.0050	0.0008	0.0001	-	0.0003	0.0021	0.0008	0.0003	0.0001	-	0.0010
<b>Al VI</b>	0.1691	0.0010	-	0.0102	0.0065	0.0307	0.0084	0.0010	-	0.1441	0.2013	0.0075	0.5158	0.0007	0.0438	0.0264	0.0003	0.0075	0.0034	0.0012	-	0.0016	-
<b>Cr</b>	0.8520	0.0396	0.0516	0.5359	0.0567	0.1502	0.0436	0.0308	0.0174	0.3895	0.0444	0.0432	1.3640	0.0787	0.0401	0.0339	0.0730	0.4096	0.1127	0.0636	0.0245	0.0476	0.0465
<b>Fe3+</b>	0.9659	1.9518	1.9263	1.4448	1.8552	1.8099	1.9106	1.9624	1.9758	1.4578	-0.2890	1.9027	0.0982	1.9131	1.2287	1.5376	1.9250	1.5808	1.8824	1.9310	1.9709	1.9464	1.9491
<b>Fe2+</b>	0.5394	0.8764	0.8806	0.5690	0.8685	0.8722	0.9123	0.9248	0.9270	0.7906	0.4766	0.9751	0.6538	0.9637	0.7449	0.8071	0.9379	0.7998	0.9305	0.9454	0.9548	0.9590	0.9514
<b>FeT</b>	1.5053	2.8282	2.8069	2.0139	2.7237	2.6822	2.8229	2.8872	2.9028	2.2484	0.1876	2.8778	0.7520	2.8768	1.9736	2.3447	2.8630	2.3807	2.8129	2.8764	2.9257	2.9054	2.9005
<b>Mn2+</b>	0.1881	0.0327	0.0405	0.2263	0.0414	0.0374	0.0211	0.0169	0.0176	0.0377	0.0010	0.0040	0.0078	0.0086	0.0046	0.0051	0.0165	0.1040	0.0188	0.0150	0.0085	0.0098	0.0082
<b>Mg</b>	0.2536	0.0695	0.0626	0.1818	0.1057	0.0591	0.0580	0.0434	0.0438	0.1395	1.5348	0.0221	0.3354	0.0047	0.5778	0.3344	0.0289	0.0646	0.0302	0.0217	0.0167	0.0190	0.0153
<b>Zn</b>	0.0055	0.0002	0.0010	0.0023	-	0.0047	-	-	0.0002	0.0074	0.0020	0.0002	0.0048	0.0023	0.0000	0.0047	0.0000	0.0057	0.0006	0.0024	0.0024	-	0.0021
<b>Ni</b>	0.0151	0.0219	0.0242	0.0232	0.0224	0.0276	0.0241	0.0166	0.0147	0.0228	0.0026	0.0177	0.0026	0.0156	0.0095	0.0105	0.0173	0.0206	0.0193	0.0162	0.0189	0.0091	0.0206
<b>V</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Na</b>	0.0028	0.0015	0.0015	0.0011	0.0012	0.0020	0.0015	0.0005	-	0.0036	0.0002	-	0.0026	0.0054	0.0002	0.0022	-	0.0034	-	-	-	0.0028	0.0018
<b>Ca</b>	0.0003	0.0006	0.0000	0.0001	0.0009	0.0006	0.0010	0.0005	-	0.0004	0.0037	0.0036	0.0022	-	0.0062	0.0360	0.0002	0.0010	0.0014	0.0004	-	0.0008	0.0011
<b>K</b>	0.0002	-	-	0.0001	-	-	-	-	0.0001	0.0004	0.0005	0.0004	0.0003	0.0004	0.0003	-	-	-	-	0.0007	0.0006	0.0001	0.0006
<b>Somme</b>	4.51	5.83	5.81	5.01	5.72	5.68	5.82	5.89	5.90	5.25	3.19	5.88	3.75	5.88	4.97	5.34	5.86	5.38	5.81	5.88	5.93	5.91	5.90
<b>Cr#</b>	0.83	0.97	1.00	0.98	0.90	0.83	0.84	0.97	1.00	0.73	0.18	0.85	0.73	0.99	0.48	0.56	1.00	0.98	0.97	0.98	1.00	0.97	1.00
<b>Mg#</b>	0.32	0.07	0.07	0.24	0.11	0.06	0.06	0.04	0.05	0.15	0.76	0.02	0.34	0.00	0.44	0.29	0.03	0.07	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02

Cr# = Cr/(Cr+Al)

Mg# = Mg/(Mg+Fe2+)

n.a. = non analysé

b.d.l.= below detection limit

**Annexe 7 : Compositions en éléments majeurs des auréoles d'altération des spinelles chromifères des serpentinites de Aït Ahmane Sud (Maroc)**

Echant. Cible	AH02 4	AH02 10	AH02 9	AH02 13	AH02 16	AH02 19	AH03 4	AH03 9	AH03 10	AH03 15	AH03 16	AH03 19	AH04 5	AH04 6	AH04 4	AH04 9	AH04 10	AH04 13	AH04 14	AH04 15	AH04 18	AH04 19	AH07 3
<b>MgO</b>	0.99	0.81	0.21	0.17	0.16	0.09	1.41	2.76	0.12	0.80	1.15	1.00	0.93	5.83	1.88	3.11	1.59	1.56	1.00	5.86	4.87	1.28	7.37
<b>MnO</b>	8.43	7.27	0.03	0.06	b.d.l.	0.02	5.72	5.07	0.56	3.72	3.90	2.68	1.68	7.77	1.42	11.79	0.96	1.08	1.30	7.82	8.71	1.13	5.11
<b>FeO</b>	46.95	55.42	84.77	84.24	85.06	83.93	55.67	57.69	81.65	60.36	60.30	66.85	78.43	43.42	80.09	48.29	74.40	80.67	75.23	44.89	46.32	76.20	44.22
<b>NiO</b>	0.81	1.72	0.55	0.59	0.47	0.49	8.41	4.96	1.46	7.80	8.38	4.53	4.21	0.55	2.35	0.93	10.54	5.59	11.99	0.83	0.56	10.05	0.81
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.79	0.37	0.03	0.02	0.02	0.01	0.34	2.54	0.02	0.04	0.11	0.17	0.00	2.13	0.99	0.25	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	2.35	1.34	0.02	0.51
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	33.57	25.18	1.17	1.56	0.09	0.22	18.57	18.16	3.13	16.21	15.26	13.12	2.13	31.79	1.31	26.54	1.12	0.02	0.27	30.74	29.94	0.28	34.36
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.30	0.37	0.21	0.03	0.18	0.15	0.07	0.12	0.04	0.20	0.30	0.49	0.07	0.21	1.41	0.03	0.11	0.01	0.07	0.09	0.03	0.03	b.d.l.
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.00	0.03	0.03	0.04	0.01	0.05	0.01	0.01	0.04	0.06	b.d.l.	b.d.l.	0.03	0.00	0.01	0.05
<b>ZnO</b>	1.37	0.58	b.d.l.	0.03	0.07	0.05	1.31	1.41	0.07	1.23	1.08	0.88	0.16	0.84	0.04	0.96	0.02	0.09	0.03	0.74	0.70	b.d.l.	0.62
<b>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
<b>CaO</b>	b.d.l.	b.d.l.	0.041	0.017	0.015	0.029	0.270	0.036	0.066	0.299	0.021	0.010	0.007	0.014	0.035	b.d.l.	0.028	0.007	0.018	0.033	0.013	0.002	0.039
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.046	0.057	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.031	0.040	0.090	b.d.l.	0.082	0.066	0.007	0.004	0.004	b.d.l.	0.032	0.032	0.007	b.d.l.	b.d.l.	0.057	0.005	0.038
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.003	0.004	b.d.l.	0.018	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.003	b.d.l.	b.d.l.	0.002	b.d.l.	0.002	0.007	b.d.l.	0.004	b.d.l.	0.010	0.011	b.d.l.	b.d.l.	0.007
<b>F</b>	0.484	0.300	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.150	0.178	b.d.l.	0.156	0.079	0.114	b.d.l.	0.463	0.008	0.286	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.307	0.127	b.d.l.	0.416
<b>Cl</b>	0.004	0.018	0.024	0.116	0.038	0.013	0.019	0.003	0.060	b.d.l.	0.009	0.020	b.d.l.	0.007	b.d.l.	b.d.l.	0.046	0.004	b.d.l.	0.006	0.002	0.009	b.d.l.
<b>Total</b>	93.55	91.98	87.03	86.85	86.09	85.04	91.94	92.94	87.18	90.86	90.67	89.83	87.66	92.85	89.55	92.13	88.89	89.04	89.90	93.57	92.61	89.00	93.37
<i>Atomes d'oxygène = 4</i>																							
<b>Si</b>	0.0118	0.0146	0.0085	0.0014	0.0075	0.0062	0.0029	0.0044	0.0017	0.0078	0.0118	0.0196	0.0027	0.0079	0.0554	0.0010	0.0044	0.0005	0.0026	0.0034	0.0013	0.0010	-
<b>Ti</b>	0.0002	0.0004	0.0002	0.0006	0.0003	0.0007	0.0007	0.0001	0.0008	0.0009	0.0012	0.0003	0.0016	0.0003	0.0003	0.0012	0.0017	-	-	0.0009	-	0.0002	0.0014
<b>Al VI</b>	0.0359	0.0173	0.0012	0.0008	0.0010	0.0004	0.0156	0.1129	0.0012	0.0018	0.0052	0.0082	0.0001	0.0936	0.0458	0.0112	-	-	-	0.1022	0.0594	0.0009	0.0219
<b>Cr</b>	1.0284	0.7819	0.0381	0.0509	0.0028	0.0072	0.5738	0.5426	0.1020	0.5089	0.4785	0.4146	0.0684	0.9361	0.0406	0.8084	0.0353	0.0008	0.0085	0.8963	0.8905	0.0089	1.0021
<b>Fe3+</b>	0.9153	1.1752	1.9433	1.9451	1.9806	1.9812	1.4065	1.3421	1.8919	1.4783	1.4954	1.5380	1.9232	0.9543	1.8024	1.1785	1.9552	1.9987	1.9867	0.9935	1.0516	1.9880	0.9761
<b>Fe2+</b>	0.6062	0.6454	0.9745	0.9661	0.9796	0.9758	0.4127	0.4815	0.9223	0.5259	0.5040	0.6964	0.7465	0.3980	0.8218	0.3777	0.5326	0.6886	0.5139	0.3909	0.4055	0.5622	0.3881
<b>FeT</b>	1.5215	1.8207	2.9178	2.9113	2.9602	2.9571	1.8192	1.8236	2.8142	2.0041	1.9994	2.2343	2.6697	1.3523	2.6243	1.5562	2.4878	2.6874	2.5006	1.3844	1.4571	2.5502	1.3642
<b>Mn2+</b>	0.2768	0.2421	0.0012	0.0022	-	0.0008	0.1894	0.1624	0.0196	0.1251	0.1310	0.0906	0.0578	0.2454	0.0471	0.3851	0.0326	0.0365	0.0437	0.2442	0.2777	0.0384	0.1597
<b>Mg</b>	0.0574	0.0472	0.0131	0.0107	0.0098	0.0058	0.0820	0.1557	0.0071	0.0472	0.0679	0.0598	0.0564	0.3238	0.1097	0.1786	0.0948	0.0924	0.0592	0.3223	0.2730	0.0763	0.4052
<b>Zn</b>	0.0393	0.0168	0.0000	0.0009	0.0022	0.0014	0.0379	0.0395	0.0020	0.0361	0.0316	0.0259	0.0048	0.0232	0.0011	0.0272	0.0006	0.0026	0.0009	0.0200	0.0195	-	0.0168
<b>Ni</b>	0.0252	0.0545	0.0181	0.0196	0.0156	0.0166	0.2642	0.1507	0.0482	0.2490	0.2673	0.1456	0.1378	0.0165	0.0740	0.0287	0.3389	0.1790	0.3832	0.0245	0.0168	0.3235	0.0241
<b>V</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Na</b>	0.0035	0.0043	-	-	-	0.0025	0.0030	0.0066	-	0.0063	0.0051	0.0005	0.0003	0.0003	-	0.0024	0.0025	0.0005	-	-	0.0042	0.0004	0.0027
<b>Ca</b>	-	-	0.0018	0.0008	0.0007	0.0013	0.0113	0.0015	0.0029	0.0127	0.0009	0.0004	0.0003	0.0006	0.0015	-	0.0012	0.0003	0.0008	0.0013	0.0005	0.0001	0.0015
<b>K</b>	0.0001	0.0002	-	0.0008	-	-	-	-	0.0001	-	-	0.0001	-	0.0001	0.0003	-	0.0002	-	0.0004	0.0004	-	-	0.0003
<b>Somme</b>	4.52	4.82	5.92	5.91	5.96	5.96	4.82	4.82	5.81	5.00	5.00	5.23	5.67	4.35	5.62	4.56	5.49	5.69	5.50	4.38	4.46	5.55	4.36
<b>Cr#</b>	0.97	0.98	0.97	0.98	0.73	0.95	0.97	0.83	0.99	1.00	0.99	0.98	1.00	0.91	0.47	0.99	1.00	1.00	1.00	0.90	0.94	0.91	0.98
<b>Mg#</b>	0.09	0.07	0.01	0.01	0.01	0.01	0.17	0.24	0.01	0.08	0.12	0.08	0.07	0.45	0.12	0.32	0.15	0.12	0.10	0.45	0.40	0.12	0.51

Cr# = Cr/(Cr+Al)

Mg# = Mg/(Mg+Fe2+)

n.a. = non analysé

b.d.l.= below detection limit

(continue page suivante)

## Annexe 7 : suite

Echant.	AH07	AH07	AH07	AH07	AH07	AH08						
Cible	7	8	11	12	17	3	4	7	11	12	15	16
MgO	4.92	1.61	b.d.l.	0.30	0.03	1.19	0.52	0.28	1.23	0.85	0.54	0.92
MnO	12.62	2.03	0.97	0.37	b.d.l.	1.22	0.78	0.72	9.78	1.00	0.90	1.18
FeO	40.62	75.89	79.24	82.81	86.94	78.49	83.61	82.41	61.93	81.51	82.73	85.71
NiO	1.91	8.47	7.13	2.45	0.06	6.21	4.66	5.35	0.91	4.88	4.20	0.83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.75	0.05	0.05	b.d.l.	0.03	0.02	b.d.l.	0.00	0.08	0.04	0.01	0.04
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.75	1.99	1.01	0.52	0.09	3.91	0.50	0.74	18.62	1.61	2.37	0.90
SiO <sub>2</sub>	0.42	0.14	0.06	0.18	0.02	0.17	0.12	0.04	0.04	0.13	b.d.l.	0.07
TiO <sub>2</sub>	0.07	b.d.l.	b.d.l.	0.00	0.07	0.03	0.00	0.02	0.04	b.d.l.	0.01	b.d.l.
ZnO	1.17	0.14	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.05	b.d.l.	b.d.l.	0.26	0.10	0.16	0.13
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.a											
CaO	0.040	0.131	0.055	0.022	0.038	0.004	0.017	0.044	0.024	0.043	b.d.l.	0.124
Na <sub>2</sub> O	0.067	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.045	0.041	b.d.l.	0.034	b.d.l.	0.030	0.005
K <sub>2</sub> O	0.002	b.d.l.	b.d.l.	0.013	b.d.l.	0.005	0.015	0.006	0.005	b.d.l.	b.d.l.	0.011
F	0.354	b.d.l.	0.007	b.d.l.	b.d.l.	0.037	b.d.l.	b.d.l.	0.186	0.006	b.d.l.	b.d.l.
Cl	b.d.l.	0.001	0.024	b.d.l.	b.d.l.	0.019	0.001	b.d.l.	0.004	0.005	0.013	b.d.l.
<b>Total</b>	<b>93.55</b>	<b>90.44</b>	<b>89.60</b>	<b>86.67</b>	<b>87.28</b>	<b>91.38</b>	<b>90.25</b>	<b>89.61</b>	<b>93.05</b>	<b>90.18</b>	<b>90.96</b>	<b>89.91</b>

## Atomes d'oxygène = 4

Si	0.0158	0.0055	0.0024	0.0072	0.0009	0.0068	0.0047	0.0016	0.0014	0.0051	-	0.0027
Ti	0.0020	-	-	0.0000	0.0022	0.0009	-	0.0005	0.0010	-	0.0002	-
Al VI	0.0331	0.0023	0.0025	-	0.0013	0.0010	-	0.0000	0.0035	0.0021	0.0005	0.0019
Cr	0.9088	0.0617	0.0318	0.0170	0.0029	0.1206	0.0156	0.0235	0.5676	0.0504	0.0738	0.0281
Fe3+	1.0275	1.9251	1.9609	1.9691	1.9896	1.8666	1.9789	1.9726	1.4268	1.9374	1.9276	1.9655
Fe2+	0.2423	0.5667	0.6761	0.8919	0.9978	0.6946	0.7911	0.7862	0.5701	0.7610	0.7962	0.8719
FeT	1.2697	2.4918	2.6370	2.8610	2.9874	2.5612	2.7700	2.7588	1.9969	2.6984	2.7238	2.8375
Mn2+	0.3999	0.0676	0.0326	0.0130	-	0.0402	0.0263	0.0245	0.3195	0.0337	0.0301	0.0395
Mg	0.2743	0.0941	0.0631	0.0187	0.0015	0.0693	0.0305	0.0167	0.0709	0.0502	0.0319	0.0542
Zn	0.0323	0.0041	-	-	-	0.0014	-	-	0.0073	0.0030	0.0046	0.0038
Ni	0.0575	0.2674	0.2283	0.0815	0.0021	0.1948	0.1484	0.1723	0.0281	0.1553	0.1329	0.0263
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	0.0049	-	-	-	-	0.0034	0.0031	-	0.0025	-	0.0023	0.0004
Ca	0.0016	0.0055	0.0023	0.0010	0.0017	0.0002	0.0007	0.0019	0.0010	0.0018	-	0.0053
K	0.0001	-	-	0.0006	-	0.0002	0.0006	0.0003	0.0002	-	-	0.0005
<b>Somme</b>	<b>4.27</b>	<b>5.49</b>	<b>5.64</b>	<b>5.86</b>	<b>5.99</b>	<b>5.56</b>	<b>5.77</b>	<b>5.76</b>	<b>5.00</b>	<b>5.70</b>	<b>5.72</b>	<b>5.84</b>
<b>Cr#</b>	<b>0.96</b>	<b>0.96</b>	<b>0.93</b>	<b>1.00</b>	<b>0.69</b>	<b>0.99</b>	<b>1.00</b>	<b>1.00</b>	<b>0.99</b>	<b>0.96</b>	<b>0.99</b>	<b>0.94</b>
<b>Mg#</b>	<b>0.53</b>	<b>0.14</b>	<b>0.09</b>	<b>0.02</b>	<b>0.00</b>	<b>0.09</b>	<b>0.04</b>	<b>0.02</b>	<b>0.11</b>	<b>0.06</b>	<b>0.04</b>	<b>0.06</b>

**Annexe 8 :** Compositions en éléments majeurs des auréoles d'altération des spinelles chromifères des serpentinites de Aït Ahmane Nord (Maroc)

Echant.	AH14																		
Cible	C3-1	C3-2	C3-9	C3-10	C3-21	Cr3-21	C5-13	C5-14	C5-27	C5-28	C5-29	C5-30	C5-31	C5-32	C5-33	CMz-6	CMz-7	CMz-8	CMz-9
<b>MgO</b>	3.08	3.52	3.27	2.76	3.12	2.90	3.25	3.39	2.95	2.97	2.82	2.45	2.39	2.36	2.79	4.44	3.74	5.07	4.54
<b>MnO</b>	0.67	0.71	0.73	0.62	0.56	0.60	0.62	0.66	0.63	0.46	0.44	0.46	0.47	0.37	0.47	0.57	0.49	0.50	0.60
<b>FeO<sub>T</sub></b>	64.85	60.26	62.16	68.38	62.68	66.89	64.46	60.54	64.54	66.88	68.32	72.22	73.25	73.46	70.32	57.51	63.59	50.57	55.06
<b>NiO</b>	0.30	0.29	0.27	0.29	0.30	0.34	0.23	0.26	0.31	0.37	0.36	0.37	0.35	0.40	0.42	0.47	0.56	0.36	0.49
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.16	1.56	0.60	0.34	1.15	0.46	0.40	0.63	0.84	0.72	0.61	0.45	0.38	0.37	0.43	4.94	3.69	5.18	4.84
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	28.50	32.81	31.35	25.12	30.85	28.32	30.77	34.50	30.50	28.44	26.96	23.95	23.19	23.04	24.95	32.32	26.99	37.28	33.81
<b>SiO<sub>2</sub></b>	b.d.l.	0.03	0.04	0.05	0.01	0.01	0.04	b.d.l.	b.d.l.	0.04	b.d.l.	0.04	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	b.d.l.	0.04
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.04	0.05	0.04	0.04	0.02	0.05	0.04	0.04	0.06	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04	0.03	0.05	0.02	0.05
<b>ZnO</b>	0.20	0.19	0.26	0.10	0.12	0.18	0.10	0.17	0.06	0.15	0.12	0.12	0.19	0.15	0.26	0.22	0.21	0.17	0.11
<b>total</b>	98.49	99.13	98.45	97.40	98.51	99.41	99.68	99.92	99.58	99.69	99.32	99.74	99.93	99.80	99.29	100.03	98.77	98.80	99.05
<b>Si</b>	-	0.0010	0.0013	0.0017	0.0002	0.0002	0.0016	-	-	0.0014	-	0.0015	0.0007	0.0004	0.0012	0.0002	0.0007	-	0.0014
<b>Ti</b>	0.0011	0.0012	0.0012	0.0011	0.0006	0.0013	0.0010	0.0010	0.0017	0.0010	0.0015	0.0012	0.0010	0.0013	0.0011	0.0007	0.0013	0.0006	0.0015
<b>Al</b>	0.0508	0.0675	0.0265	0.0151	0.0506	0.0201	0.0175	0.0274	0.0367	0.0315	0.0267	0.0199	0.0165	0.0161	0.0190	0.2070	0.1586	0.2179	0.2043
<b>Cr</b>	0.8406	0.9546	0.9255	0.7555	0.9085	0.8322	0.8993	1.0017	0.8917	0.8313	0.7929	0.7051	0.6826	0.6788	0.7352	0.9084	0.7780	1.0526	0.9579
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	1.1064	0.9733	1.0430	1.2237	1.0392	1.1446	1.0780	0.9689	1.0682	1.1324	1.1774	1.2697	1.2974	1.3018	1.2411	0.8828	1.0594	0.7282	0.8322
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.7940	0.7731	0.7821	0.8148	0.7977	0.8068	0.7944	0.7826	0.8087	0.8094	0.8171	0.8376	0.8385	0.8429	0.8128	0.7290	0.7616	0.7010	0.7251
<b>Mn</b>	0.0213	0.0222	0.0232	0.0198	0.0177	0.0190	0.0193	0.0204	0.0197	0.0144	0.0137	0.0144	0.0148	0.0118	0.0148	0.0171	0.0150	0.0152	0.0182
<b>Mg</b>	0.1712	0.1933	0.1820	0.1563	0.1732	0.1608	0.1791	0.1858	0.1624	0.1634	0.1565	0.1360	0.1328	0.1309	0.1551	0.2355	0.2034	0.2697	0.2425
<b>Zn</b>	0.0056	0.0052	0.0072	0.0029	0.0033	0.0049	0.0028	0.0046	0.0016	0.0041	0.0033	0.0034	0.0053	0.0040	0.0070	0.0058	0.0055	0.0045	0.0030
<b>Ni</b>	0.0090	0.0085	0.0080	0.0090	0.0090	0.0101	0.0069	0.0077	0.0093	0.0110	0.0108	0.0112	0.0103	0.0121	0.0126	0.0135	0.0165	0.0103	0.0140
<b>tot. Cat.</b>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
<b>Tot. Oxy.</b>	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<b>Cr#</b>	0.94	0.93	0.97	0.98	0.95	0.98	0.98	0.97	0.96	0.96	0.97	0.97	0.98	0.98	0.97	0.81	0.83	0.83	0.82
<b>Mg#</b>	0.18	0.20	0.19	0.16	0.18	0.17	0.18	0.19	0.17	0.17	0.16	0.14	0.14	0.13	0.16	0.24	0.21	0.28	0.25

Cr# = Cr/(Cr+Al)

Mg# = Mg/(Mg+Fe2+)

n.a. = non analysé

b.d.l.= below detection limit

(continue page suivante)

## Annexe 8 : Suite

Echant.	AH14																		
Cible	CMz-10	CMz-11	CMz-12	CMz-13	CMz-14	Crx-7	Crx-8	Crx-9	Crx-10	Crx-11	Crx-12	Crx-13	C5b-44	C5b-45	C5b-56	C5b-57	C5b-58	C5b-59	C5b-60
<b>MgO</b>	5.03	3.86	5.85	6.01	5.49	3.68	3.49	3.11	3.02	2.96	4.40	2.61	2.67	2.62	4.31	3.77	3.08	2.82	2.82
<b>MnO</b>	0.61	0.55	0.51	0.54	0.45	0.60	0.57	0.54	0.42	0.65	0.85	0.55	0.50	0.62	0.60	0.65	0.58	0.51	0.47
<b>FeO<sub>T</sub></b>	53.63	62.27	46.06	45.96	51.50	54.07	58.03	64.06	64.41	63.43	47.20	73.70	69.28	69.54	52.21	58.21	63.23	67.80	69.85
<b>NiO</b>	0.36	0.55	0.19	0.25	0.26	0.30	0.28	0.42	0.46	0.34	0.19	0.42	0.36	0.28	0.24	0.28	0.23	0.35	0.35
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5.75	3.94	6.18	6.11	5.09	1.90	1.37	1.09	0.98	1.11	3.59	0.19	0.40	0.33	4.90	2.19	1.09	0.60	0.46
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	34.15	27.51	40.10	40.22	36.42	38.71	35.29	30.71	29.64	30.62	43.05	22.27	25.73	25.69	37.36	35.05	31.62	27.19	25.33
<b>SiO<sub>2</sub></b>	b.d.l.	b.d.l.	0.23	0.01	b.d.l.	0.02	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.03	0.02	0.02	b.d.l.	0.07	0.02	0.03	0.06	0.06	0.32
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.02	0.03	0.04	0.04	0.00	0.02	0.02	0.05	0.02	0.05	0.04	0.05	0.04
<b>ZnO</b>	0.32	0.15	0.17	0.28	0.12	0.24	0.10	0.14	0.20	0.13	0.40	0.12	0.25	0.11	0.27	0.08	0.18	0.14	0.12
<b>total</b>	99.51	98.31	99.14	99.18	99.11	99.27	98.86	99.67	98.70	98.97	99.50	99.48	98.85	99.01	99.69	100.03	99.87	99.17	99.40
<b>Si</b>	-	-	0.0082	0.0004	-	0.0008	-	-	-	0.0011	0.0006	0.0006	-	0.0025	0.0007	0.0010	0.0021	0.0023	0.0118
<b>Ti</b>	0.0009	0.0010	0.0009	0.0012	0.0012	0.0010	0.0006	0.0008	0.0012	0.0011	0.0001	0.0006	0.0006	0.0014	0.0005	0.0013	0.0011	0.0013	0.0010
<b>Al</b>	0.2401	0.1698	0.2563	0.2533	0.2134	0.0819	0.0595	0.0472	0.0429	0.0487	0.1519	0.0084	0.0178	0.0144	0.2063	0.0934	0.0473	0.0264	0.0200
<b>Cr</b>	0.9567	0.7946	1.1154	1.1181	1.0237	1.1183	1.0298	0.8939	0.8722	0.8987	1.2221	0.6578	0.7626	0.7609	1.0545	1.0049	0.9196	0.8007	0.7447
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.8014	1.0335	0.6100	0.6254	0.7605	0.7961	0.9096	1.0574	1.0824	1.0482	0.6245	1.3314	1.2184	1.2170	0.7368	0.8970	1.0268	1.1658	1.2097
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.6986	0.7541	0.6773	0.6564	0.6863	0.7676	0.7801	0.7974	0.8017	0.8042	0.7233	0.8226	0.8180	0.8266	0.7398	0.7684	0.8044	0.8167	0.8280
<b>Mn</b>	0.0183	0.0169	0.0152	0.0160	0.0134	0.0185	0.0177	0.0168	0.0131	0.0204	0.0258	0.0172	0.0158	0.0195	0.0181	0.0200	0.0179	0.0160	0.0148
<b>Mg</b>	0.2654	0.2100	0.3066	0.3150	0.2908	0.2006	0.1918	0.1705	0.1675	0.1638	0.2356	0.1456	0.1493	0.1463	0.2295	0.2037	0.1691	0.1566	0.1563
<b>Zn</b>	0.0083	0.0040	0.0045	0.0071	0.0032	0.0064	0.0028	0.0037	0.0054	0.0036	0.0105	0.0033	0.0068	0.0030	0.0070	0.0021	0.0048	0.0039	0.0034
<b>Ni</b>	0.0104	0.0161	0.0055	0.0071	0.0076	0.0088	0.0082	0.0124	0.0136	0.0101	0.0056	0.0125	0.0108	0.0084	0.0068	0.0081	0.0068	0.0104	0.0103
<b>tot. Cat.</b>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
<b>Tot. Oxy.</b>	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<b>Cr#</b>	0.80	0.82	0.81	0.82	0.83	0.93	0.95	0.95	0.95	0.95	0.89	0.99	0.98	0.98	0.84	0.91	0.95	0.97	0.97
<b>Mg#</b>	0.28	0.22	0.31	0.32	0.30	0.21	0.20	0.18	0.17	0.17	0.25	0.15	0.15	0.15	0.24	0.21	0.17	0.16	0.16

(continue page suivante)

Annexe 8 : Suite

Echant.	AH14	AA0101F																		
Cible	C5b-61	Cr6-5	Cr6-6	Cr6-7	Cr6-8	Cr6-9	Cr6-10	C7-3	C7-4	C7-5	C7-6	C7-7	C7-13	C7-14	C7-15	C7-16	C7-17	C7-18	C7-19	
<b>MgO</b>	2.69	3.40	4.43	2.20	2.03	2.06	1.93	3.37	2.89	2.33	2.01	1.76	2.91	2.44	1.79	1.64	2.16	2.32	4.09	
<b>MnO</b>	0.66	0.90	0.52	0.28	0.29	0.33	0.28	0.89	0.76	0.51	0.46	0.28	0.76	0.46	0.22	0.33	0.34	0.43	1.09	
<b>Fe<sub>T</sub></b>	68.71	64.74	74.18	81.67	85.05	84.08	85.48	66.66	72.63	78.41	83.36	86.80	71.35	79.44	86.21	87.14	85.13	81.51	57.12	
<b>NiO</b>	0.37	0.50	0.64	0.82	0.84	0.93	0.91	0.48	0.53	0.68	0.78	0.79	0.56	0.73	0.75	0.81	0.72	0.72	0.35	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.46	0.31	0.17	0.09	0.04	0.04	0.09	0.15	0.13	0.08	0.06	0.05	0.17	0.07	0.04	0.03	0.04	0.04	0.26	
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	26.34	28.58	17.76	13.95	11.81	12.04	10.94	27.07	22.37	17.29	13.35	10.70	23.76	16.14	11.22	10.17	11.53	14.68	36.09	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	b.d.l.	b.d.l.	2.62	b.d.l.	0.01	0.00	b.d.l.	0.06	b.d.l.	0.01	0.08	0.02	0.06	0.41	b.d.l.	0.15	0.50	0.03	b.d.l.	
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.05	0.01	0.01	b.d.l.	0.01	0.02	b.d.l.	0.02	0.01	b.d.l.	0.01	0.03	0.03	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	
<b>ZnO</b>	0.11	0.22	0.03	0.04	0.02	0.06	0.00	0.26	0.14	0.10	0.11	b.d.l.	0.10	b.d.l.	0.06	0.06	b.d.l.	0.13	0.18	
<b>total</b>	99.01	98.16	99.71	98.22	99.26	98.63	98.71	98.47	98.93	98.72	99.43	99.65	99.14	98.97	99.54	99.53	99.71	99.15	98.85	
<b>Si</b>	-	-	0.0952	-	0.0004	0.0000	-	0.0022	-	0.0003	0.0030	0.0009	0.0024	0.0155	-	0.0057	0.0187	0.0010	-	
<b>Ti</b>	0.0015	0.0001	0.0002	-	0.0003	0.0007	-	0.0005	0.0002	-	0.0003	0.0008	0.0008	0.0002	0.0002	0.0000	0.0004	0.0004	0.0005	
<b>Al</b>	0.0201	0.0138	0.0072	0.0042	0.0016	0.0018	0.0038	0.0066	0.0055	0.0037	0.0024	0.0023	0.0074	0.0033	0.0016	0.0015	0.0017	0.0018	0.0114	
<b>Cr</b>	0.7785	0.8462	0.5104	0.4189	0.3517	0.3605	0.3278	0.8003	0.6624	0.5157	0.3969	0.3185	0.7010	0.4791	0.3343	0.3032	0.3413	0.4365	1.0537	
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	1.1984	1.1397	1.2916	1.5770	1.6453	1.6362	1.6684	1.1876	1.3316	1.4799	1.5941	1.6758	1.2853	1.4862	1.6638	1.6840	1.6188	1.5588	0.9337	
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.8165	0.7610	0.8198	0.8406	0.8511	0.8441	0.8544	0.7649	0.7951	0.8298	0.8496	0.8699	0.7978	0.8427	0.8681	0.8767	0.8662	0.8321	0.7261	
<b>Mn</b>	0.0208	0.0286	0.0159	0.0089	0.0093	0.0106	0.0089	0.0281	0.0240	0.0162	0.0145	0.0090	0.0239	0.0145	0.0072	0.0105	0.0107	0.0138	0.0342	
<b>Mg</b>	0.1500	0.1896	0.2399	0.1243	0.1142	0.1162	0.1090	0.1881	0.1614	0.1309	0.1125	0.0989	0.1620	0.1363	0.1005	0.0924	0.1204	0.1299	0.2251	
<b>Zn</b>	0.0029	0.0060	0.0009	0.0011	0.0007	0.0016	-	0.0071	0.0039	0.0028	0.0030	-	0.0028	-	0.0017	0.0017	0.0000	0.0037	0.0049	
<b>Ni</b>	0.0112	0.0150	0.0188	0.0251	0.0254	0.0283	0.0278	0.0145	0.0158	0.0206	0.0237	0.0239	0.0167	0.0222	0.0227	0.0244	0.0217	0.0219	0.0103	
<b>tot. Cat.</b>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
<b>Tot. Oxy.</b>	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
<b>Cr#</b>	0.97	0.98	0.99	0.99	1.00	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	
<b>Mg#</b>	0.16	0.20	0.23	0.13	0.12	0.12	0.11	0.20	0.17	0.14	0.12	0.10	0.17	0.14	0.10	0.10	0.12	0.14	0.24	

(continue page suivante)

Annexe 8 : Suite

Echant.	AA0101F	AA0101E																	
Cible	C7-20	C3-2	C3-3	C3-4	C3-5	C3-6	C3-7	C3-14	C3-15	C3-18	C3-19	C3-20	C3-21	C3-22	C3-27	C3-28	C3-29	C3-30	Cr3-5
<b>MgO</b>	1.96	2.98	2.06	4.57	4.85	4.66	2.50	2.50	2.27	4.25	3.87	3.57	2.82	0.91	4.30	3.85	2.22	2.24	2.22
<b>MnO</b>	0.53	0.63	0.33	1.02	1.01	0.94	0.40	2.25	0.46	0.85	0.81	0.72	0.82	3.38	0.86	0.83	0.38	0.44	0.35
<b>Fe<sub>T</sub></b>	82.10	73.26	84.79	48.41	48.47	56.26	82.51	65.72	81.89	57.73	63.57	67.54	74.31	80.16	56.13	64.95	83.03	82.00	78.93
<b>NiO</b>	0.66	0.57	0.88	0.25	0.17	0.35	0.74	0.58	0.71	0.42	0.49	0.58	0.70	0.87	0.42	0.57	0.75	0.79	0.71
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.08	0.17	0.07	1.65	1.25	0.37	0.07	0.43	0.08	1.10	0.63	0.42	0.19	0.11	1.35	0.44	0.05	0.12	0.07
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13.80	21.51	11.78	42.90	43.00	36.33	13.56	27.04	14.47	34.90	30.23	27.11	21.27	14.47	36.25	28.77	13.40	14.76	16.68
<b>SiO<sub>2</sub></b>	b.d.l.	0.04	0.03	0.02	0.00	b.d.l.	0.01	0.05	b.d.l.	0.03	b.d.l.	0.07	0.06	0.04	b.d.l.	0.06	b.d.l.	b.d.l.	0.04
<b>TiO<sub>2</sub></b>	b.d.l.	0.01	0.02	0.01	0.00	b.d.l.	0.01	0.02	b.d.l.	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.00	b.d.l.	0.01	0.01	0.00
<b>ZnO</b>	b.d.l.	0.18	0.11	0.22	0.22	0.30	b.d.l.	0.24	0.15	0.19	0.14	0.03	0.12	0.42	0.22	0.21	0.12	0.06	0.27
<b>total</b>	98.48	98.78	99.17	98.79	98.81	98.86	99.07	98.25	99.33	99.07	99.25	99.46	99.62	99.51	99.11	99.09	99.21	99.63	98.56
<b>Si</b>	-	0.0014	0.0010	0.0008	0.0001	-	0.0005	0.0018	-	0.0010	-	0.0024	0.0024	0.0014	-	0.0022	-	-	0.0016
<b>Ti</b>	-	0.0002	0.0005	0.0003	0.0001	-	0.0003	0.0007	-	0.0004	0.0004	0.0005	0.0004	0.0005	0.0000	-	0.0003	0.0003	0.0001
<b>Al</b>	0.0037	0.0073	0.0029	0.0710	0.0538	0.0158	0.0032	0.0190	0.0037	0.0475	0.0271	0.0182	0.0085	0.0047	0.0582	0.0189	0.0024	0.0051	0.0029
<b>Cr</b>	0.4146	0.6373	0.3508	1.2361	1.2401	1.0557	0.4032	0.8044	0.4298	1.0109	0.8802	0.7907	0.6249	0.4327	1.0471	0.8397	0.3989	0.4369	0.4990
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	1.5818	1.3522	1.6433	0.6907	0.7056	0.9285	1.5921	1.1717	1.5665	0.9388	1.0919	1.1853	1.3611	1.5587	0.8946	1.1370	1.5982	1.5573	1.4947
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.8515	0.7929	0.8454	0.7079	0.6945	0.6971	0.8253	0.7661	0.8325	0.7254	0.7445	0.7665	0.7963	0.8041	0.7208	0.7419	0.8376	0.8360	0.8363
<b>Mn</b>	0.0172	0.0201	0.0105	0.0314	0.0313	0.0293	0.0128	0.0718	0.0146	0.0263	0.0253	0.0223	0.0258	0.1084	0.0267	0.0258	0.0120	0.0139	0.0113
<b>Mg</b>	0.1113	0.1666	0.1157	0.2485	0.2635	0.2554	0.1403	0.1403	0.1273	0.2322	0.2124	0.1962	0.1564	0.0512	0.2342	0.2118	0.1248	0.1250	0.1250
<b>Zn</b>	0.0000	0.0049	0.0031	0.0058	0.0059	0.0080	0.0000	0.0067	0.0043	0.0052	0.0038	0.0007	0.0032	0.0118	0.0059	0.0056	0.0032	0.0017	0.0075
<b>Ni</b>	0.0201	0.0171	0.0268	0.0074	0.0050	0.0103	0.0223	0.0175	0.0213	0.0122	0.0145	0.0171	0.0210	0.0264	0.0124	0.0170	0.0227	0.0236	0.0216
<b>tot. Cat.</b>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
<b>Tot. Oxy.</b>	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<b>Cr#</b>	0.99	0.99	0.99	0.95	0.96	0.99	0.99	0.98	0.99	0.96	0.97	0.98	0.99	0.99	0.95	0.98	0.99	0.99	0.99
<b>Mg#</b>	0.12	0.17	0.12	0.26	0.28	0.27	0.15	0.15	0.13	0.24	0.22	0.20	0.16	0.06	0.25	0.22	0.13	0.13	0.13

(continue page suivante)

Annexe 8 : Suite

Echant.	AA0101E																		
Cible	Cr3-6	Cr3-7	Cr4-46	Cr4-47	Cr4-48	Cr4-49	Cr4-50	Cr4-51	Cr4-54	Cr4-55	Cr4-57	Cr4-59	Cr4-60	Cr4-61	Cr4-62	Cr4-63	Cr4-64	Cr4-65	Cr4-66
<b>MgO</b>	3.38	3.65	1.63	2.37	2.39	2.34	2.18	1.86	1.42	1.34	1.51	2.60	3.15	3.34	3.14	2.83	2.58	2.45	2.24
<b>MnO</b>	0.70	0.77	1.48	0.45	0.48	0.48	0.49	0.65	1.44	1.98	2.04	0.70	0.67	0.63	0.62	0.54	0.47	0.36	0.39
<b>Fe<sub>T</sub></b>	63.97	60.51	80.68	79.42	79.40	79.12	80.93	82.36	81.84	80.35	78.54	72.51	70.01	70.21	72.12	75.38	78.72	80.73	82.40
<b>NiO</b>	0.38	0.40	0.71	0.64	0.60	0.61	0.66	0.64	0.71	0.60	0.71	0.47	0.56	0.43	0.49	0.56	0.67	0.60	0.69
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.27	0.45	0.16	0.17	0.20	0.23	0.15	0.17	0.19	0.17	0.18	0.26	0.26	0.26	0.27	0.17	0.13	0.14	0.13
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	30.03	32.82	14.71	15.90	16.41	16.22	15.43	13.80	13.57	14.47	15.78	21.89	24.33	24.64	22.87	20.18	17.73	15.47	13.57
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.01	0.00	b.d.l.	0.04	b.d.l.	0.03	b.d.l.	0.01	0.00	b.d.l.	b.d.l.	0.01	0.02	0.04	b.d.l.	0.02	0.03	0.02	0.02
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.02	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.02	b.d.l.	0.03	0.01	b.d.l.	b.d.l.	0.02	0.00	0.01	0.01	0.03	0.00	0.01	0.02
<b>ZnO</b>	0.31	0.35	0.03	0.05	0.10	0.08	0.00	0.02	0.08	b.d.l.	0.16	0.04	0.14	0.09	0.19	0.22	0.08	0.06	0.09
<b>total</b>	98.70	98.56	98.68	98.39	98.98	98.51	99.19	98.89	98.55	98.31	98.20	98.04	98.58	99.21	99.22	99.36	99.75	99.22	98.85
<b>Si</b>	0.0003	0.0001	-	0.0014	-	0.0009	-	0.0004	0.0001	-	-	0.0005	0.0006	0.0013	-	0.0006	0.0012	0.0006	0.0009
<b>Ti</b>	0.0006	0.0001	-	-	-	0.0006	-	0.0008	0.0004	-	-	0.0007	0.0001	0.0002	0.0004	0.0007	0.0001	0.0001	0.0006
<b>Al</b>	0.0119	0.0199	0.0072	0.0076	0.0087	0.0103	0.0067	0.0076	0.0083	0.0075	0.0082	0.0117	0.0114	0.0113	0.0117	0.0074	0.0059	0.0063	0.0057
<b>Cr</b>	0.8853	0.9644	0.4415	0.4760	0.4885	0.4850	0.4590	0.4130	0.4086	0.4375	0.4761	0.6553	0.7201	0.7244	0.6735	0.5956	0.5226	0.4594	0.4051
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	1.1010	1.0151	1.5513	1.5136	1.5028	1.5017	1.5343	1.5769	1.5820	1.5550	1.5158	1.3307	1.2671	1.2613	1.3141	1.3943	1.4690	1.5329	1.5863
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.7708	0.7525	0.8379	0.8324	0.8300	0.8337	0.8416	0.8556	0.8493	0.8414	0.8219	0.8169	0.7831	0.7815	0.7865	0.8036	0.8213	0.8325	0.8397
<b>Mn</b>	0.0221	0.0242	0.0476	0.0143	0.0152	0.0153	0.0157	0.0208	0.0466	0.0642	0.0661	0.0225	0.0213	0.0198	0.0197	0.0172	0.0149	0.0115	0.0124
<b>Mg</b>	0.1880	0.2020	0.0920	0.1338	0.1339	0.1319	0.1225	0.1049	0.0805	0.0761	0.0857	0.1465	0.1757	0.1849	0.1745	0.1577	0.1431	0.1370	0.1260
<b>Zn</b>	0.0086	0.0096	0.0008	0.0015	0.0028	0.0021	0.0001	0.0005	0.0024	-	0.0044	0.0011	0.0038	0.0024	0.0052	0.0060	0.0021	0.0017	0.0024
<b>Ni</b>	0.0115	0.0120	0.0217	0.0194	0.0181	0.0186	0.0200	0.0195	0.0218	0.0183	0.0219	0.0142	0.0167	0.0130	0.0146	0.0169	0.0199	0.0180	0.0209
<b>tot. Cat.</b>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
<b>Tot. Oxy.</b>	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<b>Cr#</b>	0.99	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.99	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.99	0.99	0.99	0.99
<b>Mg#</b>	0.20	0.21	0.10	0.14	0.14	0.14	0.13	0.11	0.09	0.08	0.09	0.15	0.18	0.19	0.18	0.16	0.15	0.14	0.13

(continue page suivante)

Annexe 8 : Suite

Echant.	AA0101E	AA0101E	AA0101E	AA0101E	AA0101E	AA0101E
Cible	Cr4-68	Cr4-69	Cr4-70	Cr4-72	Cr4-73	Cr4-74
<b>MgO</b>	1.47	1.46	1.56	1.19	1.34	1.20
<b>MnO</b>	0.90	0.82	0.40	1.23	0.83	1.26
<b>FeO<sub>T</sub></b>	85.13	85.82	85.98	85.76	86.05	85.88
<b>NiO</b>	0.67	0.61	0.58	0.59	0.71	0.69
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.06	0.05	0.08	0.07	0.04	0.04
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11.06	10.50	10.34	9.98	9.68	9.76
<b>SiO<sub>2</sub></b>	b.d.l.	0.03	b.d.l.	b.d.l.	0.02	0.04
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.01	0.01	0.00	b.d.l.	0.01	0.02
<b>ZnO</b>	0.08	0.10	0.00	0.08	0.01	0.05
<b>total</b>	98.70	98.79	98.36	98.30	97.98	98.25
<b>Si</b>	-	0.0010	-	-	0.0009	0.0016
<b>Ti</b>	0.0002	0.0003	0.0001	-	0.0002	0.0005
<b>Al</b>	0.0025	0.0023	0.0034	0.0032	0.0016	0.0016
<b>Cr</b>	0.3333	0.3166	0.3127	0.3029	0.2942	0.2962
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	1.6637	1.6785	1.6837	1.6939	1.7020	1.6980
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	0.8647	0.8706	0.8801	0.8716	0.8748	0.8694
<b>Mn</b>	0.0290	0.0263	0.0131	0.0399	0.0271	0.0409
<b>Mg</b>	0.0838	0.0830	0.0891	0.0680	0.0768	0.0689
<b>Zn</b>	0.0023	0.0027	0.0001	0.0021	0.0004	0.0015
<b>Ni</b>	0.0204	0.0187	0.0178	0.0183	0.0220	0.0213
<b>tot. Cat.</b>	3	3	3	3	3	3
<b>Tot. Oxy.</b>	4	4	4	4	4	4
<b>Cr#</b>	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
<b>Mg#</b>	0.09	0.09	0.09	0.07	0.08	0.07

**Annexe 9 : Données magnétiques pour les serpentinites de l'Araguaia belt (Brésil)**

Echantil.	Localité	Masse (g)	K (m3/kg) 10 <sup>6</sup>	Mr (Am <sup>2</sup> /kg)	Ms (Am <sup>2</sup> /kg)	Hcr (T)	Hc (T)	Mr/Ms -	Hcr/Hc -	m (wt. %)
QT08	Manuel	0.346	13.86	0.22	1.49	0.014	0.008	0.149	1.809	1.62
QT09	Manuel	0.377	2.83	0.01	0.32	0.013	0.003	0.041	3.807	0.35
QT10	Manuel	0.276	3.51	0.08	0.41	0.030	0.017	0.205	1.818	0.44
QT11	Manuel	0.295	7.75	0.13	0.98	0.035	0.014	0.130	2.511	1.07
QT12b	Manuel	0.303	4.52	0.04	0.52	0.027	0.008	0.080	3.582	0.57
QT12c	Manuel	0.280	16.13	0.12	2.16	0.014	0.005	0.054	2.623	2.35
QT13a	Manuel	0.325	23.39	0.70	2.65	0.031	0.019	0.266	1.623	2.88
QT13c	Manuel	0.284	9.69	0.21	1.20	0.031	0.016	0.175	1.928	1.31
QT13d	Manuel	0.298	2.45	0.03	0.28	0.024	0.009	0.100	2.781	0.30
QT18	Atoleiro	0.282	17.25	0.69	2.16	0.069	0.036	0.321	1.946	2.35
QT20	Atoleiro	0.228	37.00	0.45	4.12	0.014	0.007	0.108	1.972	4.48
QT22	Atoleiro	0.267	7.57	0.16	0.88	0.018	0.011	0.178	1.635	0.96
QT23	Atoleiro	0.111	18.51	0.61	2.25	0.043	0.024	0.273	1.753	2.44
QT27	Atoleiro	0.346	9.71	0.22	1.27	0.028	0.015	0.173	1.869	1.38
QT28	Atoleiro	0.217	21.84	0.15	2.81	0.018	0.005	0.054	3.471	3.05
QT30	Atoleiro	0.185	4.95	0.10	0.58	0.023	0.013	0.165	1.805	0.63
QT31	Atoleiro	0.265	8.07	0.08	1.14	0.027	0.009	0.068	3.148	1.24
QT32	Atoleiro	0.336	4.76	0.03	0.61	0.024	0.006	0.057	3.837	0.66
QT33	Atoleiro	0.234	0.73	0.02	0.10	0.099	0.025	0.177	4.027	0.11
QT34	Chicao	0.222	17.13	0.30	2.40	0.031	0.013	0.125	2.352	2.61
QT35	Chicao	0.288	14.05	0.26	1.84	0.031	0.014	0.143	2.274	2.00
QT37	Chicao	0.344	12.35	0.05	1.49	0.011	0.003	0.037	3.662	1.62
QT38	Chicao	0.271	35.67	0.18	4.05	0.013	0.004	0.045	3.479	4.40
QT39	Chicao	0.328	14.08	0.10	1.57	0.010	0.004	0.065	2.361	1.71
QT40	Chicao	0.150	21.55	0.16	3.13	0.037	0.007	0.050	4.924	3.40
QT41	Chicao	0.360	6.62	0.09	0.88	0.044	0.012	0.103	3.598	0.96
QT42	Chicao	0.306	6.38	0.10	0.90	0.036	0.013	0.106	2.862	0.98
QT43	Chicao	0.309	12.31	0.21	1.43	0.024	0.012	0.144	1.975	1.56
QT44	Chicao	0.400	1.54	0.02	0.23	0.043	0.013	0.100	3.338	0.25
QT46	Bananal	0.275	14.00	0.17	1.71	0.014	0.007	0.099	1.966	1.86
QT51	Bananal	0.377	8.70	0.24	1.06	0.042	0.022	0.229	1.909	1.15
QT54	Bananal	0.188	10.32	0.30	1.29	0.040	0.022	0.235	1.849	1.40
QT55	Bananal	0.361	12.97	0.42	1.68	0.042	0.024	0.251	1.738	1.82
QT57	Bananal	0.215	0.41	0.02	0.05	0.081	0.044	0.434	1.818	0.06
QT58	Bananal	0.250	13.38	0.43	1.69	0.040	0.023	0.254	1.717	1.84
QT59	Bananal	0.317	3.81	0.03	0.50	0.013	0.005	0.060	2.583	0.54
QT62	Cana Brava	0.162	6.50	0.18	0.78	0.035	0.020	0.238	1.766	0.84
QT65	Cana Brava	0.273	2.86	0.05	0.36	0.035	0.012	0.131	2.876	0.39
QT66	Cana Brava	0.460	14.81	0.45	1.71	0.035	0.021	0.263	1.674	1.86
QT67	Cana Brava	0.298	6.30	0.04	0.74	0.015	0.005	0.061	2.807	0.80
QT68	SQT	0.356	8.71	0.08	1.08	0.021	0.008	0.078	2.598	1.18
QT69	SQT	0.294	3.88	0.07	0.43	0.025	0.012	0.155	2.044	0.47
QT70	SQT	0.370	37.94	0.32	4.40	0.015	0.006	0.073	2.643	4.79
QT71	SQT	0.317	2.61	0.07	0.29	0.044	0.022	0.233	1.981	0.32
QT72	SQT	0.365	9.75	0.11	1.05	0.023	0.009	0.106	2.648	1.14
QT73	SQT	0.349	10.98	0.14	1.24	0.023	0.009	0.110	2.564	1.34
QT74	SQT	0.281	10.06	0.09	1.11	0.014	0.005	0.083	2.576	1.20
QT78	SQT	0.304	26.01	0.43	2.92	0.016	0.010	0.149	1.707	3.17
QT75	SQT	0.311	29.66	0.12	3.49	0.014	0.004	0.034	3.944	3.80
QT76	SQT	0.297	13.32	0.21	1.50	0.031	0.012	0.141	2.664	1.63
QT77	SQT	0.302	31.97	0.24	3.78	0.016	0.006	0.064	2.769	4.11
QT78b	SQT	0.467	18.27	0.23	2.13	0.021	0.009	0.106	2.211	2.32
QT79	SQT	0.294	24.81	0.56	2.93	0.036	0.018	0.190	1.933	3.18
QT80	SQT	0.335	33.24	0.31	3.95	0.014	0.006	0.079	2.229	4.29
QT15	SQT	0.325	11.54	0.18	1.42	0.025	0.011	0.125	2.406	1.55
MA28b	MDA	0.271	13.11	0.32	1.56	0.047	0.020	0.205	2.322	1.70

Manuel / Atoleiro / Chicao / Bananal / Cana Brava sont les profils sur Serra do Quatipuru  
SQT correspond à Serra do Tapa / MDA correspond à Morro do Agostinho

**Annexe 10** : Données magnétiques des serpentinites des ophiolites de Khzama et d'Aït Ahmane (Maroc)

Echant.	Localité	Masse (g)	K (m3/kg) 10 <sup>6</sup>	Mr (Am <sup>2</sup> /kg)	Ms (Am <sup>2</sup> /kg)	Hcr (T)	Hc (T)	Mr/Ms -	Hcr/Hc -	m (wt. %)
SH01	Khzama	0.100	46.55	0.44	6.10	0.011	0.005	0.072	2.163	6.63
SH02	Khzama	0.191	17.73	0.15	2.11	0.011	0.005	0.072	2.241	2.30
SH03	Khzama	0.056	29.66	0.25	3.45	0.015	0.005	0.072	2.846	3.75
SH04	Khzama	0.117	69.06	0.55	8.09	0.014	0.004	0.068	3.248	8.79
SH05	Khzama	0.108	72.88	0.42	8.56	0.011	0.003	0.049	3.391	9.31
SH06	Khzama	0.122	16.06	0.07	1.89	0.011	0.003	0.037	4.009	2.06
SH07	Khzama	0.153	24.93	0.20	3.29	0.028	0.007	0.060	4.208	3.58
SH08	Khzama	0.069	31.86	0.30	4.21	0.030	0.008	0.071	3.932	4.57
SH09	Khzama	0.080	66.84	0.43	7.50	0.007	0.003	0.058	2.219	8.15
SH10	Khzama	0.130	22.54	0.12	2.88	0.014	0.003	0.042	3.907	3.13
AH01a	AH Sud	0.148	31.95	0.18	3.82	0.010	0.004	0.048	2.968	4.15
AH01b	AH Sud	0.154	25.27	0.11	3.14	0.015	0.004	0.036	3.966	3.42
AH02	AH Sud	0.128	2.42	0.04	0.25	0.020	0.010	0.181	1.967	0.27
AH03	AH Sud	0.188	6.96	0.13	0.70	0.017	0.010	0.181	1.725	0.76
AH04	AH Sud	0.070	34.27	0.15	4.14	0.011	0.003	0.035	3.223	4.50
AH05	AH Sud	0.121	52.57	0.22	6.26	0.010	0.003	0.036	3.258	6.81
AH06	AH Sud	0.198	24.48	0.23	2.66	0.014	0.006	0.085	2.222	2.89
AH07	AH Sud	0.188	14.09	0.14	1.44	0.019	0.008	0.100	2.500	1.57
AH08	AH Sud	0.117	38.07	0.17	4.41	0.011	0.004	0.039	2.954	4.79
AH09a	AH Sud	0.158	4.88	0.09	0.46	0.021	0.013	0.201	1.638	0.50
AH09b	AH Sud	0.131	12.24	0.24	1.15	0.028	0.016	0.209	1.767	1.25
AH10	AH Sud	0.236	13.51	0.35	1.28	0.024	0.016	0.269	1.530	1.39
MH01a	AH Nord	0.106	24.94	0.10	3.09	0.020	0.004	0.031	5.134	3.35
MH01b	AH Nord	0.100	36.88	0.17	4.21	0.013	0.004	0.040	3.632	4.58
MH01c	AH Nord	0.093	19.63	0.09	2.19	0.014	0.004	0.040	3.878	2.38
MH01d	AH Nord	0.060	12.13	0.04	1.53	0.021	0.004	0.027	5.860	1.66
MH01e	AH Nord	0.105	35.50	0.15	3.58	0.012	0.003	0.041	3.826	3.89
MH01e	AH Nord	0.104	26.40	0.11	3.01	0.014	0.004	0.038	3.884	3.27
MH01f	AH Nord	0.104	17.25	0.06	2.09	0.019	0.004	0.031	5.105	2.27
AA0101B4	AH Nord	0.872	22.98	0.07	2.21	0.016	0.003	0.029	5.103	2.40
AA0101C4	AH Nord	0.567	15.36	0.05	1.95	0.018	0.003	0.023	6.500	2.12
AA0101D2	AH Nord	0.815	16.99	0.04	1.35	0.018	0.003	0.030	5.198	1.47
AA0101D3	AH Nord	0.765	21.80	0.06	1.77	0.015	0.003	0.033	4.630	1.92
AA0101D4	AH Nord	0.572	16.85	0.05	1.47	0.015	0.003	0.032	4.545	1.60
AA0101E2	AH Nord	0.599	18.99	0.06	2.40	0.019	0.003	0.027	5.765	2.60
AA0101E4	AH Nord	0.794	19.78	0.06	1.98	0.015	0.003	0.031	4.618	2.15
AA0101G2	AH Nord	0.904	9.22	0.02	0.53	0.016	0.003	0.035	4.564	0.58
AA0101G3	AH Nord	0.394	12.75	0.06	2.24	0.022	0.004	0.027	6.092	2.44
AA0101G4	AH Nord	0.616	28.42	0.11	3.20	0.015	0.004	0.036	4.245	3.48
AA0101I1	AH Nord	0.696	10.91	0.03	1.03	0.015	0.003	0.030	5.066	1.12
AA0101I2	AH Nord	0.622	13.05	0.03	0.89	0.015	0.003	0.030	5.133	0.97
AA0101I3	AH Nord	0.310	12.87	0.04	1.43	0.020	0.003	0.026	5.908	1.55
AA02	AH Nord	0.258	59.96	0.35	7.23	0.011	0.003	0.049	3.228	7.86
AH14a	AH Nord	0.229	26.10	0.40	3.15	0.025	0.012	0.128	2.078	3.43
AH14b	AH Nord	0.251	-	1.28	9.32	0.026	0.013	0.137	1.995	-
AH15	AH Nord	0.162	31.40	0.18	3.72	0.015	0.005	0.047	2.963	4.04
AH18	AH Nord	0.140	33.81	0.84	4.15	0.037	0.017	0.203	2.209	4.51
AH19a	AH Nord	0.150	30.18	0.14	3.74	0.015	0.004	0.039	3.691	4.06
AH19b	AH Nord	0.183	34.12	0.28	4.11	0.021	0.007	0.067	2.953	4.47
AH21	AH Nord	0.140	53.39	0.22	6.48	0.014	0.003	0.034	4.163	7.04
AH22	AH Nord	0.124	27.29	0.13	3.61	0.015	0.004	0.036	3.699	3.92
AH24	AH Nord	0.124	22.59	0.10	2.77	0.017	0.004	0.038	4.022	3.01
L69	AH Nord	0.136	47.96	1.01	6.09	0.031	0.013	0.166	2.383	6.62